

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 25, № 6, 2025

ISSN 1680-0613

УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Журнал основан в декабре 2000 г.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство ПИ № ФС77-28319 от 15 июня 2007 года

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.

Журнал принимает публикации и статьи по специальностям: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.4. Физическая химия (химические науки), 1.4.6. Электрохимия (химические науки), 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки), 1.5.4. Биохимия (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (биологические науки), 1.5.6. Биотехнология (химические науки)

Индексируется:

Scopus, РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

При перепечатке ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы» обязательна

Адрес редакции, издателя:
394018, Воронеж, Университетская пл., 1,
Воронежский государственный
университет
Тел. (473) 220-89-32.
E-mail: journal@chem.vsu.ru
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

В.Ф. Селеменев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

А.К. Буряк, член-корреспондент РАН (ИФХЭ РАН, Москва)

О.Б. Рудаков, д-р хим.наук, проф. (ВГТУ, Воронеж)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

О.В. Бобрешова, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

Е.В. Бутырская, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

В.И. Васильева, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

А.М. Долгоносков, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. (ГЕОХИ РАН, Москва)

В.И. Дейнека, д-р хим.наук, проф. (НИУ «БелГУ», Белгород)

А.Н. Зяблов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

Т.В. Елисеева, канд. хим.наук, доц. (Воронеж)

С.И. Карпов, д-р хим.наук, доц. (Воронеж)

Т.А. Кравченко, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

С.Н. Ланин, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)

В.П. Мешалкин, академик РАН, д-р техн.наук, проф. (РХТУ, Москва)

В.М. Мухин, д-р техн.наук, проф. (НПО «Неорганика», Электросталь)

Б.Ф. Мясоедов, академик РАН, д-р хим.наук, проф. (ИФЭХ РАН, Москва)

П.Н. Нестеренко, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)

И.А. Платонов, д-р техн.наук, проф. (СГАУ, Самара)

Т.Н. Попова, д-р биол.наук, проф. (Воронеж)

SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University, Bethlehem, U.S.A)

С.М. Староверов, д-р хим.наук (МГУ, Москва)

И.Г. Тананаев, член-корреспондент РАН, д-р хим.наук, проф. (ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты)

Х.Т. Троров, д-р хим.наук, проф (СамГУ, Самарканд, Узбекистан)

Р.Х. Хамизов, член-корреспондент РАН (ГЕОХИ РАН, Москва)

В.Ю. Хохлов, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

Х.С. Шихалиев, д-р хим.наук, проф. (Воронеж)

О.А. Шпигун, член-корреспондент РАН, д-р хим.наук, проф. (МГУ, Москва)

Ответственные секретари:

И.В. Воронюк, канд. хим.наук, доц. (Воронеж)

Л.Н. Коломиец, канд.хим.наук, Е.В. Рыбакова (ИФЭХ РАН, Москва)

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons "Attribution" («Атрибуция») 4.0



©Воронежский государственный университет, 2025

SORBTSIONNYE I KHROMATOGRAFICHESKIE PROTSESSY (SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES)

Scientific journal
Published 6 times per year

Volume 25, No 6, 2025

ISSN 1680-0613

FOUNDER:

Voronezh State University

Journal was founded in December 2000

Journal has been registered by Federal Service for Supervision for Compliance with the Law in the Sphere of Mass Communications and Cultural Heritage Protection. Certificate PI № FS 77-28319 from 15 June 2007.

The journal is included in the List of Russian Peer-Reviewed Scientific Journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Russian Ministry of Education and Science that publishes dissertation abstracts submitted as partial fulfillment of the requirements for the degrees of Candidate and Doctor Sciences.

The journal accepts publications and articles on specialties: 1.4.1. Non-organic chemistry (chemical sciences), 1.4.2. Analytical Chemistry (Chemical sciences), 1.4.4. Physical Chemistry (Chemical Sciences), 1.4.6. Electrochemistry (Chemical sciences), 1.4.7. High Molecular Compounds (Chemical sciences), 1.4.9. Bioorganic Chemistry (Chemical sciences), 1.4.10. Colloidal Chemistry (chemical sciences), 1.5.4. Biochemistry (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (biological sciences), 1.5.6. Biotechnology (Chemical sciences)

Journal is indexed: Russian Scientific Index Citations, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Editorial Board Office, Publisher:
1, Universitetskaya pl., 394018,
Voronezh, Russian Federation
Phone number +7 (473) 220-89-32.

E-mail: journal@chem.vsu.ru
<http://www.sorpchrom.vsu.ru>

EDITOR-IN-CHIEF:

V.F. Selemenev, Prof., Dr.Sc. (Voronezh)

DEPURY-EDITORS-IN-CHIEF:

A.K. Buryak, corresponding member of the RAS
(IPCE RAS, Moscow)

O.B. Rudakov, Dr.Sc., Prof. (VSTU, Voronezh)

EDITORIAL BOARD:

O.V. Bobreshova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

E.V. Butyrskaya, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

V.I. Vasil'eva, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

A.M. Dolgonosov, Leading scientific researcher
(GEOKHI RAS, Moscow)

V.I. Deineka, Dr.Sc., Prof., (Belgorod State National
Research University, Belgorod)

A.N. Zyablov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

T.V. Eliseeva, Ph.D. (Voronezh)

S.I. Karpov, Dr. Sc., Assoc. Prof. (Voronezh)

T.A. Kravchenko, Dr. Sc., Prof. (Voronezh)

S.N. Lanin, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

V.P. Meshalkin, Academician of the RAS, Dr.Sc., Prof.
(MUCTR, Moscow)

V.M. Mukhin, Dr.Sc., Prof. (SPA «Neorganika», Electoslal')

B.F. Myasoedov, Academician of the RAS, Dr.Sc., Prof.
(IPEC RAS, Moscow)

P.N. Nesterenko, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

I.A. Platonov, Dr.Sc., Prof. (SSAU, Samara)

T.N. Popova, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

SenGupta Arup, Ph.D., prof. (Lehigh University, Bethlehem, U.S.A)

S.M. Staroverov, Dr.Sc., Prof. (MSU, Moscow)

I.G. Tananaev, corresponding member of the RAS, Dr.Sc., Prof.
(FRC KSC RAS, Apatity)

Kh.T. Trobov, Dr.Sc., Prof. (Samarkand State University,
Samarkand, Uzbekistan)

R.Kh. Khamizov, corresponding member of the RAS
(GEOKHI RAS, Moscow)

V.Yu. Khokhlov, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

Kh.S. Shikaliev, Dr.Sc., Prof. (Voronezh)

O.A. Shpigun, corresponding member of the RAS
(MSU, Moscow)

Responsible secretaries:

I.V. Voronyuk, Ph.D. (Voronezh)

L.N. Kolomietz, Ph.D., E.V. Rybakova (IPCE RAS, Moscow)

When reprinting the materials, a reference to the Sorbtsionnye
i khromatograficheskie protsessy must be cited

All the material of the journal are available under Creative
Commons Attribution' 4.0 license



© Voronezh State University, 2025

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2025, Том 25, № 6



Выходит 6 раз в год

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Платонов В.И., Муханова И.М., Колесниченко Д.Л., Рябов К.Е. Хромато-десорбционный способ получения потоков газов с заданным содержанием галогенорганических соединений	812-825	Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Platonov V.I., Mukhanova I.M., Kolesnichenko D.L., Ryabov K.E. Chromato-desorption method for obtaining gas streams with a given content of organohalogen compounds
Платонов В.И., Троц Н.М., Платонова С.А., Ворон С.В., Бокова А.А., Курепов А.А. Верификация модели DNDC для оценки эмиссии углекислого газа на сельскохозяйственных полях с использованием метода газовой хроматографии	826-838	Platonov V.I., Trots N.M., Platonova S.A., Voron S.V., Bokova A.A., Kurepov A.A. Verification of the DNDC model for estimating carbon dioxide emissions from agricultural fields using gas chromatography
Козлов И.А., Мамонов В.А. Исследования и разработка метода ремедиации повреждённых почв сорбентами	839-844	Kozlov I.A., Mamonov V.A. Research and development of a method for the remediation of damaged soils using
Мешалкин В.П., Полунина И.А., Буряк А.К. Анализ методов и приемов утилизации несимметричного диметилгидразина	845-856	Meshalkin V.P., Polunina I.A., Buryak A.K. Analysis of methods and techniques for disposal of unsymmetrical dimethylhydrazine
Толочилин Н.А., Салманидина О.В., Онучак Л.А., Епифанова А.И., Куркин В.А. Парофазный газохроматографический анализ мелиссы лекарственной	857-867	Tolochilin N.A., Salmanidina O.V., Onuchak L.A., Epifanova A.I., Kurkin V.A. Headspace gas chromatographic analysis of lemon balm
Бардыш А.В., Трошкина И.Д., Расулова С.Н., Адинаев Х.Ф., Гуро В.П. Сорбционное извлечение рения углеродным композитом из растворов азотнокислого выщелачивания промпродукта переработки медно-молибденовых сульфидных руд	868-878	Bardysh A.V., Troshkina I.D., Rasulova S.N., Adinaev Kh.F., Guro V.P. Sorption of rhenium by carbon composite from nitric acid leaching solution of product of copper-molybdenum sulfide ore processing
Колесникова Т.С., Горбунова М.О., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А. Определение иодид-ионов с использованием реактивной индикаторной бумаги, модифицированной нанокompозитам на основе циннамата серебра	879-893	Kolesnikova T.S., Gorbunova M.O., Uflyand I.E., Zhinzhiro V.A. Determination of iodide ions using reactive indicator paper modified with silver cinnamate-based nanocomposites
Бирюкова А.С., Блинова И.П., Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Антоцианы красного лука: источник уникального для растений цианидин-3-ламинарибиозида	894-900	Biryukova A.S., Blinova I.P., Deineka V.I., Deineka L.A. Red onion anthocyanins: a source of cyanidin-3-laminaribioside unique to plants

<p>Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Решетов И.Е., Борисов Я.Д. Извлечение микропластиков из водных сред с применением магнитных углей, модифицированных обращенной фазой</p> <p>Блинова И.П., Дейнека В.И., Селеменев В.Ф., Блинов Д.Н., Дейнека Л.А., Нгуен А.В. Растительные источники производных пеларгонидина для идентификации антоцианов</p>	<p>901-910</p> <p>911-919</p>	<p>Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Reshetov I.E., Borisov Ya.D. Extraction of microplastics from aquatic environments using reversed-phase modified magnetic carbons</p> <p>Blinova I.P., Deineka V.I., Selemenov V.F., Blinov D.N., Deineka L.A., Nguyen A.V. Plant sources of pelargonidin derivatives for anthocyanin identification</p>
<p>Подолina Е.А., Синельникова Н.Г., Мухин В.М., Ханина М.А. Адсорбционно-хроматографическое определение фенолов в водных растворах</p> <p>Белозерова А.А., Ординарцев Д.П., Печищева Н.В., Эстемирова С.Х., Черепанова Л.А., Шуняев К.Ю. Сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III)</p>	<p>920-929</p> <p>930-941</p>	<p>Podolina E.A., Sinelnikova N.G., Mukhin V.M., Khanina M.A. Adsorption-chromatographic determination of phenols in aqueous solutions</p> <p>Belozerova A.A., Ordinartsev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh., Cherepanova L.A., Shunyaev K.Yu. Sorption properties of modified montmorillonite for Sb (III) ions</p>
<p>Комротов И.С., Челноков В.В., Нифталиев С.И. Идентификация методом ВЭЖХ-МС маркеров нефти – индикаторов биодegradации</p>	<p>942-950</p>	<p>Komrotov I.S., Chelnokov V.V., Niftaliev S.I. Identification of oil markers – indicators of biodegradation by HPLC-MS</p>
<p>Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Скорлукханова А.В., Королева В.А., Холявка М.Г., Артюхов В.Г. Исследование особенностей процессов сорбции и десорбции ионов кальция на гидрогелях N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана</p>	<p>951-962</p>	<p>Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Skorlukhanova A.V., Koroleva V.A., Holyavka M.G., Artyukhov V.G. Study of the Features of Calcium Ion Sorption and Desorption Processes on N-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium Chitosan Hydrogels</p>
<p>Крыльский Е.Д., Попова Т.Н., Щербакова О.А., Веревкин А.Н. Сорбция апоптоз-индуцирующего фактора на поливинилиденфторидной мембране для определения его содержания в сердце крыс с диклофенак-индуцированным повреждением миокарда</p> <p>Федорин Д.Н., Хомутова А.Е., Хомутова Е.В., Епринцев А.Т. Применение модифицированного SEPHADEX^R в качестве аффинного сорбента для выделения микроРНК775А</p>	<p>963-971</p> <p>972-980</p>	<p>Kryl'skii E.D., Popova T.N., Scherbakova O.A., Verevkin A.N. Sorption of apoptosis-inducing factor on a polyvinylidene fluoride membrane to determine its content in the heart of rats with diclofenac-induced myocardial injury</p> <p>Fedorin D.N., Khomutova A.E., Khomutova E.V., Eprintsev A.T. Application of Modified SEPHADEX^R as an Affinity Sorbent for Isolation of MicroRNA775A</p>
<p>Персоналии</p>	<p>981-983</p>	<p>Persons</p>



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 54.062

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13473

Хромато-десорбционный способ получения потоков газов с заданным содержанием галогенорганических соединений

**Игорь Артемьевич Платонов[✉], Ирина Николаевна Колесниченко,
Владимир Игоревич Платонов, Ирина Михайловна Муханова,
Дмитрий Леонидович Колесниченко, Кирилл Евгеньевич Рябов**

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
Самара, Россия, pia@ssau.ru[✉]

Аннотация. В работе показана возможность применение хромато-десорбционных систем для получения калибровочных смесей в этом случае является перспективным методом для получения ГОС в диапазоне менее 10 ppm. Выявлено, что буферная ёмкость в значительной степени определяется градиентом концентрации в начальной части системы, при этом градиент концентрации может быть обеспечен не только количеством нанесенного аналита, но и геометрическими особенностями системы: для цилиндрической секционной системы, используемой в динамическом режиме, буферная ёмкость формируется за счет разности масс сорбента, что по эффективности аналогично 25% градиенту концентрации в начальной части системы при равной массе аналита и сорбента.

ХДС инъекционного типа, эксплуатируемые в дискретном режиме, показывают большую эффективность (больше стабильность поддержания квазипостоянства концентрации и меньшее СКО квазипостоянной концентрации) – чем меньше разница между диаметром системы и выходным патрубком, что обусловлено формированием мертвого объема в пристеночном пространстве, за счет чего перераспределение аналита происходит медленнее и неравномерно, что в свою очередь определяет эффективность подпитки аналита на последней теоретической тарелке, отвечающей за концентрацию на выходе из системы. В таких системах оптимальным является не более, чем двукратное превышение диаметра трубчатой проточной системы и выходного патрубка является.

В ХДС конусообразной формы с постепенным сужением имеет место сглаживание эффекта пристеночной мертвой зоны. При этом в случае миниатюрных размеров система может эксплуатироваться в режиме обратной продувки: в этом случае влияние буферной зоны проявляется медленнее, ресурс системы увеличивается (6-8 дискретных вводов на 1 ступени квазипостоянства), но значительно ухудшается стабильность на 2 ступени (СКО возрастает до 25-35%).

Апробация предложенных подходов при выполнении количественного определения ГОС по методике «введено-найдено» на примере четыреххлористого углерода (в диапазоне концентраций 8-1 ppm) показала эффективность применения хромато-десорбционных систем в динамическом режиме и инъекционных систем в дискретном режиме с автоматическим дозированием. Отклонение от опорного значения не превышает 20-24%. Аналогичные зависимости были получены для фторорганического соединения перфтор-1,3-диметилциклогексан (для диапазона концентраций от 1 до 0.1 ppm).

Ключевые слова: газовая хроматография, летучие галогенорганические соединения, хромато-десорбционные системы, микрофлюидные системы.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FSSS-2024-0022 (регистрационный номер: 1023112900147-4 от 31.01.24).

Для цитирования: Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Платонов В.И., Муханова И.М., Колесниченко Д.Л., Рябов К.Е. Хромато-десорбционный способ получения потоков газов с заданным содержанием галогенорганических соединений // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 812-825. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13473>



Original article

Chromato-desorption method for obtaining gas streams with a given content of organohalogen compounds

Igor A. Platonov[✉], Irina N. Kolesnichenko, Vladimir I. Platonov, Irina M. Mukhanova, Dmitry L. Kolesnichenko, Kirill E. Ryabov

Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation, pia@ssau.ru[✉]

Abstract. The paper shows the possibility of using chromato-desorption systems to obtain calibration mixtures in this case, it is a promising method for obtaining GOS in the range of less than 10 ppm. It is revealed that the buffer capacity is largely determined by the concentration gradient in the initial part of the system, while the concentration gradient can be provided not only by the amount of analyte applied, but also by the geometric features of the system: for a cylindrical sectional system used in dynamic mode, the buffer capacity is formed due to the difference in the mass of the sorbent, which is similar in efficiency to 25% the concentration gradient in the initial part of the system at an equal mass of analyte and sorbent.

Injection-type CDCs operated in discrete mode show greater efficiency (the greater the stability of maintaining quasi-constant concentration and the lower the quasi-constant concentration) - the smaller the difference between the diameter of the system and the outlet pipe, which is due to the formation of a dead volume in the wall space, due to which the redistribution of the analyte occurs more slowly and unevenly, which in turn determines the effectiveness the analyte is replenished on the last theoretical plate, which is responsible for concentration at the exit of the system. In such systems, it is optimal to exceed no more than twice the diameter of the tubular flow system and the outlet pipe.

In a cone-shaped CD with a gradual narrowing, the effect of the wall dead zone is smoothed out. At the same time, in the case of miniature sizes, the system can be operated in the backwash mode: in this case, the effect of the buffer zone manifests itself more slowly, the system resource increases (6-8 discrete inputs at 1 stage of quasi-stability), but stability deteriorates significantly at 2 stages (COE increases to 25-35%).

The testing of the proposed approaches for the quantitative determination of GOS using the "introduced-found" method using the example of carbon tetrachloride (in the concentration range of 8-1 ppm) has shown the effectiveness of chromato-desorption systems in dynamic mode and injection systems in discrete mode with automatic dosing. The deviation from the reference value does not exceed 20-24%. Similar dependences were obtained for the organofluorine compound perfluoro3-dimethylcyclohexane (for the concentration range from 1 to 0.1 ppm).

Keywords: gas chromatography, volatile organohalogen compounds, chromato-desorption systems, microfluidic systems.

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project FSSS-2024-0022 (registration number: 1023112900147-4 dated 31.01.24).

For citation: Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Platonov V.I., Mukhanova I.M., Kolesnichenko D.L., Ryabov K.E. Chromato-desorption method for obtaining gas streams with a given content of organohalogen compounds. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2025. 25(6): 812-825. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13473>

Введение

Одним из распространенных загрязнителей окружающей среды являются галогенорганические соединения (ГОС), изучение их содержания и распределения в различных природных объектах, в том числе в почвах агроэкосистем и природных почвенных экосистем, водных системах, имеет важное значение в рамках взаимосвязи «почва – вода – растение – жи-

вотные – человек», и является актуальным как с экологической стороны, так и с почвенно-агрохимической, а также с точки зрения анализа источников попадания и путей миграции [1]. Согласно исследованиям перемещения галогенорганических соединений [2] лишь 20-65% хлорорганических соединений остаются в местах их применения, в то время как остальные мигрируют на большие рас-

стояния. Возможными путями распространения загрязнителей могут быть атмосферный перенос, океанические течения, поверхностный сток, выщелачивание почв через поверхностные воды, зоомиграцию. Источники поступления ГОС довольно разнообразны и чаще всего имеют антропогенный характер: топливо, сырая нефть и разработка нефтяных месторождений, методы хлорирования в системах очистки и водоподготовки, сточные воды, предприятия органического синтеза, гидролизные, целлюлозно-бумажные, деревообрабатывающие, коксохимические, лакокрасочные, фармацевтические производства и т.д. [3]. Так, одной из возможных причин попадания галогенорганических соединений, в частности хлорбензола, в питьевую воду является использование для хранения новых емкостей из поликарбоната [4, 5]. Трудности аналитического контроля галогенорганических соединений заключаются в том, что для особо токсичных загрязнителей установлены низкие предельно допустимые концентрации (ПДК) (порядка 10^{-7} - $10^{-9}\%$). Для количественного определения ГОС в объектах окружающей среды и техногенных объектах используют стандартные жидкие и газовые растворы, при этом наиболее востребованным по точности является метод газовой хроматографии. В серийных аналитических измерениях наиболее часто применяется парофазный анализ, при определении хлорированных фенолов используют предконцентрирование методом твердофазной экстракции. В работе [6] приведен подробный обзор методов и подходов к анализу ГОС в воде. В таблице 1 представлены наиболее широко применяемые в отечественной практике методики количественного определения ГОС в нефти и нефтепродуктах. Для количественного индивидуального определения ГОС как в природных так и техногенных объектах с содер-

жением ниже 10 ppm наиболее целесообразными являются методы газовой хроматографии с селективным детектором электронного захвата.

Использование метода газовой хроматографии позволяет определять индивидуальные соединения ГОС и тем самым устанавливать вероятные источники попадания, а также снижать предел детектирования галогенорганических соединений до концентраций менее 0.1 мкг/дм³ [22]. При этом определяющим фактором является возможность проведения калибровки в идентичных условиях и наличие соответствующих стандартных калибровочных растворов – стандартные жидкие растворы и стандартные газовые смеси (СГС). Коммерчески доступные газовые смеси с низкими содержаниями ГОС ограничены по ассортименту аналитов, что значительно сужает аналитические возможности количественного определения индивидуальных соединений, а гравиметрический и объемметрический методы получения газовых смесей с известным составом требуют сложного оборудования и высококвалифицированного труда, что также ограничивает их для широкого применения особенно во внелабораторных условиях.

Одним из перспективных и развивающихся способов создания СГС является хромато-десорбционный способ. Среди его преимуществ стоит выделить универсальность, высокую производительность и возможность приготовления многокомпонентных газовых смесей в одном цикле эксплуатации [23]. Использование хромато-десорбционных систем для создания стандартных сред позволяет уменьшить расход вредных органических растворителей, сократить финансовые затраты и снизить экологическую нагрузку, что соответствует требованиям «зеленой» аналитической химии.

Известно, что на ресурс ХДС и механизм формирования буферной емкости

Таблица 1. Наиболее широко применяемые в практике методики определения ГОС в нефти и нефтепродуктах

Table 1. The most widely used methods in practice for determining GOS in oil and petroleum products

Источник	Тип пробоподготовки	Анализ	Диапазон концентраций
[7]	Метод А (индикаторное титрование): Экстракция хлористых солей водой	Титрование водной вытяжки раствором азотнокислого серебра	1.0-более 1000 мг/дм ³ . При содержании хлористых солей до 10 мг/дм ³ расхождение между двумя результатами не должно превышать 1.5 мг/дм ³ ; от 10 до 50 – не более 3.0 мг/дм ³ ; 50-200 – 6 мг/дм ³ ; 200-1000 – 25 мг/дм ³ ; более 1000 – не более 4% от среднего значения
	Метод Б (Определение хлористых солей в нефти потенциометрическим титрованием): Добавление к пробе нефти органического растворителя (толуол + изопропиловый спирт)	Потенциометрическое титрование нефти раствором азотнокислого серебра	5-более 2000 мг/дм ³ . При содержании хлористых солей до 50 мг/дм ³ расхождение между двумя результатами не должно превышать 3 мг/дм ³ ; при 50-100 – не более 7 мг/дм ³ ; 100-200 – 12 мг/дм ³ ; 200-500 – 27 мг/дм ³ ; 500-1000 – 50 мг/дм ³ ; 1000-2000 – 100 мг/дм ³ ; более 2000 – не более 6% значения меньшего результата
[8]	Смешение пробы нефти с ксилолом, разбавление пробы смешанным спиртовым растворителем	Измерение проводимости раствора нефти в смешанном спиртовом растворителе при воздействии электростатического напряжения	0-500 мг/кг Повторяемость при нормальном и правильном проведения метода испытания только в одном случае из двадцати может превысить значение $0.3401X^{0.75}$, где X – среднее значение двух результатов испытаний, мг/кг
[9]	Метод А: перегонка нефти для получения нефти; смешивание нефти с толуолом и бифенилом натрия, разделение водной и неводной фаз, упаривание водной фазы и добавление к ней ацетона.	Потенциометрическое титрование раствором нитрата серебра с концентрацией 0.01 моль/дм ³	Для методов А и Б предел чувствительности 1 ppm (мкг/г). Расхождение последовательных результатов измерения не должно превышать следующего значения больше чем в одном случае из 20 для метода А: $r=0.3X^{0.64}$. Для метода Б: $r=0.7X^{0.6}$ Метод В: 5-50 ppm. Расхождение между результатами может превышать 1ю3 ppm только в одном случае из 20.



	Метод Б: перегонка нефти для выделения нефти, введение нефти в поток газа, содержащего 80 % кислорода и 20 % инертного газа. Сжигание пробы при температуре 800°C	Кулонометрическое титрование осушенного газа в титрационной ячейке	
	Метод В: введение в отогнанную нефть внутреннего стандарта Вi с концентрацией 500 ppm	Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия	
[10]	Пробоподготовка аналогична методу В (ГОСТ Р 33342-2015)	Дисперсионно-волновая рентгенофлуоресцентная спектрометрия	5-50 ppm
[11]	Жидкостная экстракция для перевода ХОС из химического реагента в органический растворитель (например, гексан)	Газовая хроматография с масс-селективным детектированием	0.10-1000 ppm
[12]	Выделение нефти путем перегонки нефти	Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии	1.5-2000 ppm ОСКО: 1.5-2.5 ppm – 15% 2.5-10.0 – 8.0% 10.0-200.0 – 1.0 % 200-2000 – 0.5%
[3]	Смешивание нефти с растворителем, в качестве которого выбран эталонный изооктан	Метод газовой хроматографии с детектором электронного захвата	Предел обнаружения ХОС составляет 0.1-0.3 ppm
[13]	1 - перегонка пробы реагента с моделью нефти или товарной нефтью для получения нефти. Модель нефти: 25 %-раствор авиационного керосина в минеральном масле. ГОС определяют в нефти. 2 - экстракция ГОС из пробы в изооктан	Рентгенофлуоресцентный метод	-



[14]	Экстракция ГОС из химических реагентов	Метод газовой хроматографии с ЭЗД	1.0-10000.0 ppm. Пределы относительной погрешности измерений +/- 25%.
[15]	Предварительное концентрирование и отгонка ГОС	Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара на детекторах ПИД и ЭЗД	Хлорбензол: с использованием ПИД без концентрирования 6-100 ppm. С концентрированием равновесного пара 0.3-20 ppm. Данные по определению хлорбензола с использованием ЭЗД не приведены. Точность (границы погрешности) без концентрирования пробы (хлорбензол): 2.6+0.041X. Точность с концентрированием пробы (хлорбензол): 0.56X (0.3-2 ppm); 0.35X (2.0-20 ppm).
[16]	Не требуется предварительная пробоподготовка	Хроматографический анализ паровой фазы нефти	10 ppb (0.01 ppm)-10 ppm. Повторяемость от 5% для четыреххлористого углерода до 25% для тетрахлорэтилена. Воспроизводимость: 20-30%
[17]	Экстракция хлорорганических соединений из нефти парами инертного газа	Метод двумерной газовой хроматографии	-
[18]	Введение в пробу раствора бифенила натрия и комплекса дифенилкарбазола с ртутью для образования окрашенного соединения	Спектрофотометрический метод	1-1000 ppm
[19]	Выделение нефти и ее сжигание в среде кислорода, добавление в продукты сжигания ацетона и азотной кислоты	Кулонометрическое титрование раствором нитрата серебра	-
[20]	Разделение пробы на полярную и неполярную фазы, извлечение ХОС в неполярную фазу	Анализ неполярной фазы методами РФА и газовой хроматографии	Предел обнаружения ХОС для метода РФА – менее 1.0 ppm; для метода газовой хроматографии – менее 0.1 ppm
[21]	Перегонка нефтяной смеси для разделения фракций	Определение методом РФА галогенорганических соединений в каждой фракции и кубовом остатке	-

[23, 24] влияют не только температура, объем и скорость пропускания газа, но и в значительной степени градиент концентрации в начальной части системы, при этом градиент концентрации может быть

обеспечен не только количеством нанесенного аналита, но и геометрическими особенностями системы. В работе [25] представлен вариант для цилиндрической секционной системы, используемой в динамическом режиме, при этом буферная емкость формируется за счет разности масс сорбента. Однако, в случае с дискретным режимом работы ХДС применение таких систем сопряжено с рядом сложностей, связанных с наличием мертвых зон при переходе от секции к секции, что особенно заметно при малых геометрических размерах систем.

Целью настоящей работы было изучение возможности получения газовых смесей ГОС с использованием хромато-десорбционного способа и оптимизация режима работы для получения газовых смесей с низким содержанием ГОС (менее 10 ppm).

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили с использованием газового хроматографа «Кристал-люкс-4000М» (ООО «НПФ «МетаХром»)) с детектором электронного захвата и кварцевой капиллярной колонкой TRB-5 (длина: 60 м; внутренний диаметр: 0.32 мм; толщина пленки неподвижной фазы (95% диметил-(5%) дифенилполисилоксан): 0.5 мкм). В качестве газа-носителя использовался азот особой чистоты (осч «Linde») с расходом 1.5 см³/мин. Температура детектора составляла 290°C, испарителя – 220°C. Для наиболее эффективного разделения компонентов был применен режим программирования температуры термостата колонки от 80 до 250°C с шагом повышения 15°C/мин.

Изучалась возможность получения потоков газов, содержащих летучие галогенорганические соединения, с использованием хромато-десорбционного способа в непрерывном динамическом режиме и в дискретном режиме. Принцип работы основан на равновесном насыщении ЛОС потока инертного газа при его прохождении через трубчатую проточную систему,

заполненную сорбентом с нанесенной на него малолетучей жидкостью, содержащей известное количество анализируемых веществ. Процесс получения стационарных потоков микроконцентраций ГОС проводят в две стадии:

1) хромато-сорбционная – приготовление сорбента, заполнение и насыщение сорбента в трубчатом проточном контейнере ЛОС до равновесных значений или до «проскока» при температуре насыщения $T_{нас}$, превышающей рабочие температуры устройства;

2) хромато-десорбционная – равновесная десорбция ЛОС при температуре $T_{дес}$, равной или ниже $T_{нас}$.

Варьируя температуру десорбции, регулируя величину константы распределения ЛОС в системе «жидкость-газ» или «газ-адсорбент», можно получать потоки газа, содержащие заданное количество ЛОС.

В случае динамического режима использования, хромато-десорбционная система (ХДС) соединяется с регулятором расхода газа и помещается в термостат. Предварительно ХДС заполняется носителем с известным количеством ГОС. Насыщение осуществляется до проскока. Трубчатая проточная система имела следующие геометрические размеры: длина $l=220$ мм, внутренний диаметр $d_{вн}=25$ мм. Градиент концентрации создавался аналогично описанному в [26] первая порция сорбента имела 25% избыток аналита по сравнению с последующими. Расход инертного газа через систему 10 см³/мин.

В случае дискретного режима использовалось микросистемы (ХДМС) инъекционного типа [27] и ХДМС с обратной продувкой. Насыщение осуществляли капельным методом, путем внесения известного количества аналита в начальную часть системы. Предподготовку осуществляли путем дискретного продувания порций инертного газа (по 1 см³) с чередованием этапов экспонирования при 25°C в течении 5 минут. Общий объем пропущенного газа при предподготовке



зависит от ожидаемой концентрации на выходе из системы.

Особенности хромато-десорбционного способа, аппаратного оформления подробно представлены в работах [28]. Закономерности хромато-десорбционного способа описаны в рамках теории метода адсорбционного равновесного концентрирования [29,30].

Обсуждение результатов

В таблице 2 представлены характеристики исследуемых систем, особенности режима и данные о значениях концентрации аналита на выходе из системы.

Как видно из представленных данных в случае динамической реализации процесса в трубчатых системах 1 и 2 имеет место схожая производительность ХДС (одинаковое число ступеней квазипостоянства с заданной концентрацией 10-5 ppm и схожие значения погрешности поддержания концентрации в рамках каждого периода квазипостоянства, СКО составило 10-12%). Данные системы характеризуются большим ресурсом (от 6 до 0.5 часов) получения потоков газа ГОС. Применение систем данной конфигурации целесообразно в лабораторных условиях при наличии стационарного прибора и системы подготовки газа, поскольку система эксплуатируется в динамическом режиме и предподготовка требует осуществления непрерывного пропускания газа. При этом увеличивая температуру десорбции можно влиять на выходную концентрацию аналита.

Системы 3-5 эксплуатируются в дискретном режиме, при общей массе сорбента отличаются геометрическими характеристиками – чем меньше разница между диаметром системы и выходным патрубком, тем больше стабильность поддержания квазипостоянства концентрации. Так для системы 3 СКО на 1 ступени составляет 25%, а для системы 5-17%. Такое отличие обусловлено формированием мертвого объема в пристеночном пространстве, поток в пристеночном

слое сорбента при ручном дискретном дозировании нельзя характеризовать как ламинарный, за счет чего перераспределение аналита происходит медленнее и неравномерно, что в свою очередь определяет эффективность подпитки аналита на последней теоретической тарелке, отвечающей за концентрацию на выходе из системы. На рисунке 1 представлена схема, иллюстрирующая механизм распределения буферной зоны в условиях различных геометрических характеристик ХДС.

Системы 6 и 7 отличаются конусообразным исполнением с постепенным сужением, что сглаживает эффект пристеночной мертвой зоны. При этом системы эксплуатируются в режиме обратной продувки: в этом случае влияние буферной зоны проявляется медленнее, в силу того что продувание системы осуществляется с помощью компрессора (система 7) или в ручном режиме (система 6), таким образом ресурс системы увеличивается (6-8 дискретных вводов на 1 ступени квазипостоянства), но значительно ухудшается стабильность на 2 ступени (СКО 25-35%).

Предложенные подходы были апробированы при выполнении количественного определения ГОС по методике «введено-найдено» с использованием для калибровки конфигурации и режима как в системах 2, 5, 7, при этом для построения калибровки использовались по 3 разные системы на каждый калибровочный уровень, система 7 использовалась только по ступени 1, варьирование концентрации осуществляли уменьшением вносимого аналита при насыщении. Как видно из рисунка 2 отклонение от опорного значения (известного внесенного количества) для систем 2 и 7 для концентрации четыреххлористого углерода 8 ppm составляют сходные значения (20.8 и 21.2%), а для системы 5 – 23.2%, для концентрации 5 ppm для всех систем составило порядка 22-24%, для концентрации 1 ppm для системы 2 – 23.6%, для системы 5 – 29.8%,

Таблица 2. Характеристики исследуемых ХДС для получения ГОС (на примере четыреххлористого углерода)

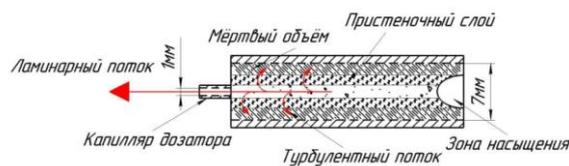
Table 2. Characteristics of the studied CDCs for the production of GOS (using the example of carbon tetrachloride)

№ системы	Характеристики системы	Пред-подготовка	Среднее значение концентрации аналита на выходе, $C_{\text{ср}}$ ppm	Период квази-постоянства	СКО, %
1	Цилиндрическая трубчатая система: $l=220$ мм, $d_{\text{вн}}=25$ мм; избыток аналита 25 % (первая секция)	10 см ³ /мин, 30 мин при 25°C в динамическом режиме	1 ступень – 10 ppm 2 ступень – 6 ppm 3 ступень – 4 ppm	1 ступень – 6 ч 2 ступень – 2 ч 3 ступень – 0.5 ч	1 ступень – 10 2 ступень – 10 3 ступень – 12
2	Цилиндрическая трубчатая двухсекционная система: 1 секция - $l=50$ мм, $d_{\text{вн}}=25$ мм; 2 секция - $l=170$ мм, $d_{\text{вн}}=10$ мм		1 ступень – 10 ppm 2 ступень – 6 ppm 3 ступень – 4 ppm	1 ступень – 6 ч 2 ступень – 2 ч 3 ступень – 0.5 ч	1 ступень – 10 2 ступень – 11 3 ступень – 12
3	Инъекционная ХДМС, $l=50$ мм, $d_{\text{вн}1}=10$ мм, $d_{\text{вн}2}=1$ мм	Общий объем инертного газа 10 см ³ в дискретном режиме	1 ступень – 5 ppm 2 ступень – 3 ppm	1 ступень – 4 дискретных ввода 2 ступень – 3 дискретных ввода	1 ступень – 25 2 ступень – 28
4	Инъекционная ХДМС, $l=50$ мм, $d_{\text{вн}1}=7$ мм, $d_{\text{вн}2}=1$ мм*				1 ступень – 22 2 ступень – 25
5	Инъекционная ХДМС, $l=50$ мм, $d_{\text{вн}1}=5$ мм, $d_{\text{вн}2}=3$ мм*	Общий объем инертного газа 8 см ³ в дискретном режиме			1 ступень – 17 2 ступень – 20
6	Инъекционная конусообразная с обратным отбором ХДМС, $l=10$ мм, $d_{\text{вн}1}=10$ мм, $d_{\text{вн}2}=1$ мм* Ручной ввод	Общий объем инертного газа 3 см ³ в дискретном режиме	1 ступень – 5 ppm 2 ступень – 3 ppm	1 ступень – 6 дискретных вводов 2 ступень – 3 дискретных ввода	1 ступень – 15 2 ступень – 35
7	Инъекционная конусообразная с обратным отбором ХДМС, $l=10$ мм, $d_{\text{вн}1}=10$ мм, $d_{\text{вн}2}=1$ мм* автоматическое дозирование	Общий объем инертного газа 3 см ³ в дискретном режиме при автоматическом дозировании	1 ступень – 5 ppm 2 ступень – 3 ppm	1 ступень – 8 дискретных вводов 2 ступень – 2 дискретных ввода	1 ступень – 13 2 ступень – 20

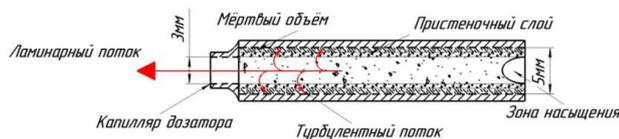
*диаметр выходного патрубка

для системы 7-22.8%. Таким образом системы 2 и 7 наиболее целесообразны для

применения, что объясняется кроме механизмов перераспределения аналита в системе при получении потока газа также



а – инъекционная система с разницей входного и выходного патрубков более 2 раз



б – инъекционная система с разницей входного и выходного патрубков менее 2 раз

Рис. 1. Схематичная иллюстрирующая механизма распределения буферной зоны в условиях различных геометрических характеристик ХДС для систем 4 и 5 (таблица 2)

Fig. 1. is a schematic illustrating the mechanism of buffer zone distribution under conditions of different geometric characteristics of CDCs for systems 4 and 5 (Table 2)

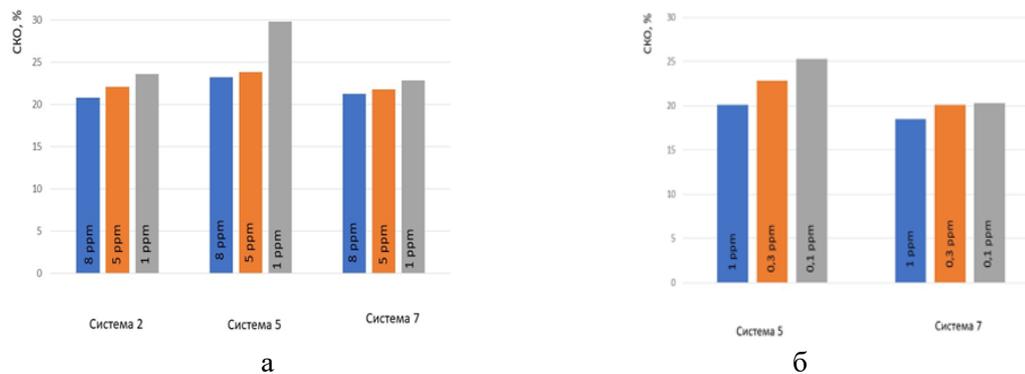


Рис. 2. Оценка среднего квадратического отклонения результата измерения методом «введено-найдено» при использовании систем 2, 5, 7 для калибровки при количественном определении ГОС методом газовой хроматографии: а – четыреххлористый углерод;

б – перфтор-1,3-диметилциклогексан

Fig. 2. Estimation of the mean square deviation of the measurement result by the "entered-found" method when using systems 2, 5, 7 for calibration in the quantitative determination of GOS by gas chromatography: a – carbon tetrachloride; b – perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane

и возможностью автоматизации процесса, что в значительной мере проявляется в области низких концентраций. Аналогичные зависимости были получены для фторорганического соединения перфтор-1,3-диметилциклогексан – для диапазона концентраций от 1 до 0.1 ppm SKO не превышает 20.3% для системы 7, для системы 5-25%. Система 2 в данном случае была исключена ввиду значительного холостого режима работы, поскольку для получения многоточечной калибровки необходимо динамическое продувание в течение 8 и более часов, что

не соответствует требованиям экологичности.

Закключение

Современные газохроматографические приборы демонстрируют высокие аналитические качества с точки зрения чувствительности, селективности и экспрессности анализа. Внедрение МЭМС-технологий для изготовления систем детектирования, разделения, управления потоками газа обеспечивают миниатюризацию газохроматографических аналитических комплексов и расширение воз-

возможности их применения для внелабораторного анализа, обеспечение которого требует также возможности калибровки в полевых условиях, отвечающих метрологическим требованиям и требованиям портативности, простоте функционирования и экологичности. Применение хромато-десорбционных систем для получения калибровочных смесей в этом случае является перспективным методом для получения ГОС в диапазоне менее 10 ppm.

Ресурс и производительность хромато-десорбционных систем определяется не только режимом эксплуатации: температура, расход газа, условия насыщения и предподготовки, но и механизмом формирования буферной ёмкости. В работе показано, что буферной ёмкости в значительной степени определяется градиентом концентрации в начальной части системы, при этом градиент концентрации может быть обеспечен не только количеством нанесенного анализа, но и геометрическими особенностями системы: для цилиндрической секционной системы, используемой в динамическом режиме, буферная ёмкость формируется за счет разности масс сорбента, что по эффективности аналогично 25% градиенту концентрации в начальной части системы при равной массе анализа и сорбента. Применение систем данной конфигурации целесообразно в лабораторных условиях при наличии стационарной системы подготовки газа и термостата, увеличивая температуру десорбции можно влиять на выходную концентрацию анализа. Однако имеет место продолжительный период холостой работы, поскольку для получения многоточечной калибровки необходимо динамическое продувание в течение 8 и более часов, что не соответствует требованиям экологичности. для внелабораторных условий большую пригодность демонстрируют

ХДС инъекционного типа, эксплуатируемые в дискретном режиме, показывают большую эффективность (больше

стабильность поддержания квазипостоянства концентрации и меньшее СКО квазипостоянной концентрации) – чем меньше разница между диаметром системы и выходным патрубком, что обусловлено формированием мертвого объема в пристеночном пространстве, за счет чего перераспределение анализа происходит медленнее и неравномерно, что в свою очередь определяет эффективность подпитки анализа на последней теоретической тарелке, отвечающей за концентрацию на выходе из системы. В таких системах оптимальным является не более, чем двукратное превышение диаметра трубчатой проточной системы и выходного патрубка является.

В ХДС конусообразной формы с постепенным сужением имеет место сглаживание эффекта пристеночной мертвой зоны. При этом в случае миниатюрных размеров система может эксплуатироваться в режиме обратной продувки: в этом случае влияние буферной зоны проявляется медленнее, ресурс системы увеличивается (6-8 дискретных вводов на 1 ступени квазипостоянства), но значительно ухудшается стабильность на 2 ступени (СКО возрастает до 25-35%).

Апробация предложенных подходов при выполнении количественного определения ГОС по методике «введено-найдено» на примере четыреххлористого углерода (в диапазоне концентраций 8-1 ppm) показала эффективность применения хромато-десорбционных систем в динамическом режиме и инъекционных систем в дискретном режиме с автоматическим дозированием. Отклонение от опорного значения не превышает 20-24%. Аналогичные зависимости были получены для фторорганического соединения перфтор-1,3-диметилциклогексан (для диапазона концентраций от 1 до 0,1 ppm). Таким образом применение хромато-десорбционных систем для получения газовых смесей известного состава целесообразно, при выборе конфигурации для повышения эффективности необходимо



учитывать не только факторы производительности систем, но и их геометрические характеристики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы/References

1. Konarbayeva G.A., Yakimenko V.N. *Bulletin of Tomsk State University. Biology*. 2012; 4(20): 21-35. (In Russ.)
2. Tsygankov V.Y. Abstracts of the X All-Russian scientific and practical conference of young scientists on problems of aquatic ecosystems, within the framework of the Year of Ecology in Of the Russian Federation. 2017: 242-247. (In Russ.)
3. Podlesnova E.V., Botin A.A., Dmitrieva A.A. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssy*. 2019; 19(5): 581-587. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2019.19/1173>
4. Sotnikov E.E., Zagainov V.F., Mikhailova R.I. *Hygiene and Sanitation*. 2014; 93(2): 92-96. (In Russ.)
5. Chebotkova D.V., Krymskaya T.P., Kapelko I.M. *Health risk analysis-2023*. 2023: 128-132. (In Russ.)
6. Kirichenko V.E., Pervova M.G., Pashkevich K.I. *Russian Chemical Engineering. D.I. Mendeleev University*. 2002; 46(4): 18-27. (In Russ.)
7. GOST 21534-76. Oil. Methods for the determination of chloride salts. Introduction. M.: Publishing House of Standards, 1977. 12 p. (In Russ.)
8. GOST 33703-2015. Oil. Determination of salts by electrometric method. M.: Standartinform, 2019. 14 p. (In Russ.)
9. GOST R 52247-2021. Oil. Methods for the determination of organochlorine compounds (modified version) Moscow: Russian Institute of Standardization, 2023. 41 p. (In Russ.)
10. ST RK ISO 15597-2011. Oil and petroleum products. Determination of chlorine and bromine content. Dispersion-wave X-ray fluorescence 46 spectrometry. Republic of Kazakhstan: Ministry of Industry and New Technologies, 2011. – 15 p. (In Russ.)
11. Methodology for measuring the mass fraction of volatile organochlorine compounds in chemical reagents by gas chromatography with mass selective detection [Electronic resource]: measurement methodology / FGIS "Arshin". - 2016. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298727> (date of request: 09/29/2025). (In Russ.)
12. Determination of the content of organic chlorides in oilfield reagents, oil, petroleum products and oilfield liquids by X-ray fluorescence spectrometry [Electronic resource]: measurement methodology / FGIS "Arshin". – 2020. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1400902> (accessed 29.09.2025). (In Russ.)
13. Grigoriev A.V., Levanova O.V., Tyumentsev M.S. *The world of petroleum products. Bulletin of Oil Companies*. 2021; 1: 6-11. (In Russ.)
14. Methodology for measuring the mass concentration of volatile organic compounds in chemical reagents used in oil production by capillary gas chromatography [Electronic resource]: measurement methodology / NPF Metachrome LLC. – 2016. – URL: <https://www.meta-chrom.ru/usage/chemical/lhos-oil-products/> (date of access: 09/29/2025). (In Russ.)
15. Measurement of the mass concentration of volatile chlorinated hydrocarbons in samples of natural and treated wastewater [Electronic resource]: measurement methodology / FGIS "Arshin". – 2018. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/297929> (date of access: 09/29/2025).
16. Li X., Ma R., Ding L. *Bulletin of Korean chemical society*. 2018; 39(4): 524-529.
17. Pat. 2748390 Russian Federation, IPC G01N30/02. Method for the determination of organochlorine compounds in petroleum and petroleum products by chromatographic method [Text] / O.A. Kanishchev, E.V. Kirillova, Yu.F. Klochkov, T.I. Kondelinskaya; applicant and patent holder Federal State Unitary Enterprise Smolensk Production Association Analytpribor. – No. 2020127184; application no. 08/13/2020; published 05/25/2021, Bul. no. 5. – 14 p. (In Russ.)
18. Pat. 27421559 Russian Federation, IPC G01N33/22. Method for the determination of organochlorine compounds in oil [Text] / A.V.



Khachkovsky, Ya.E. Ermolaev, M.A. Gavrilenko; applicant and patent holder Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "National Research Tomsk University". – No. 2020105028; application no. 02/04/2020; published 05/20/2020, Bul. no. 14. – 10 p. (In Russ.)

19. Pat. 2243552 Russian Federation, IPC G01N31/16 27/48 33/26. Method for the determination of organochlorine compounds in oil [Text] / O.V. Sennikova, V.M. Borodina, T.I. Plotnikova, N.V. Sedova; applicant and patent holder: Surgutneftegaz Open Joint Stock Company. – No. 2002124080/04; application no. 10.07.2004; publ. 27.12.2004, Bul. no. 3. – 4 p. (In Russ.)

20. Pat. 2790059 Russian Federation, IPC G01N1/28. A method for preparing samples of oilfield chemical reagents for the determination of organochlorine compounds [Text] / I.I. Zanozina, M.V. Babintseva, N.E. Volkova, I.Yu. Zanozin, I.V. Spiridonova, D.G. Tabachnaya, A.K. Karpukhin; applicant and patent holder: Public Joint Stock Company Rosneft Oil Company (PJSC NK Rosneft). – No. 2022112883; application no. 05/13/2022; published 02/14/2023, Bul. no. 5. – 11 p.

21. Pat. 2763683 Russian Federation, IPC G01N1/28. Method for determining the content of organochlorine compounds and organically bound chlorine in chemical reagents and evaluating the effect of chemical reagents on the formation of organochlorine compounds and organically bound chlorine in oil [Text] / A.V. Frolova, A.E. Lestev, P.A. Bogomolov, G.D. Rizvanova; applicant and patent holder: Limited Liability Company "GCC Neftepromchem". – No. 2021112768; application no. 30.04.2021; published on 12/30/2021, Byul. no. 1. – 9 p. (In Russ.)

22. Dmitrieva M.T., Khristova V. *Hygiene and sanitation*. 1991; 3: 85-86. (In Russ.)

23. Platonov, I. A., Kolesnichenko, I. N., Bryksin, A. S., Novikova, E. A., Sukhanova, I. M., & Kolesnichenko, D. L. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*, 2025: 24(6); 858-884. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12565> (In Russ.)

24 Kolesnichenko I.N., Anikina M.A., Platonov I.A. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy*. 2020; 20(4): 426-433. (In Russ.)

25 Pat. 2324174 Russian Federation, IPC G01N30/06 A method for obtaining a gas stream with constant concentrations of volatile components and a device for its implementation [Text] / V.G. Berezkin, I.A. Platonov, Yu.I. Arutyunov, I.N. Smygina, N.V. Nikitchenko; applicant and patent holder: State Educational Institution of Higher Education Samara State University of Higher Professional Education. – No. 2006128706/28; application No. 07.08.2006, published on 10.05.2008, Bul. No. 13. – 7 p. (In Russ.)

26 Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N. *News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology series*. 2007; 50(8): 22-24. (In Russ.)

27 Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Pavlova L.V., Lobanova M.S., Mikheenkova A.E. *Measuring technology*. 2017; 8: 67-70. (In Russ.)

28. Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvina L.N., Kolesnichenko I.N. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018; 73(2): 83-105.

29. Vitenberg A.G., Konopelko L.A. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011; 66(5): 452-472.

30. Vitenberg, A.G. *Russian Chemical Journal*, 2003; 47(1): 7. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – д.т.н., профессор, заведующей кафедрой химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, pia@ssau.ru

И.Н. Колесниченко – к.х.н., доцент, доцент кафедры химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, irniks@mail.ru

В.И. Платонов – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, заведующий научно-исследовательской лабораторией климатических исследований, Самар-

I.A. Platonov – Head of the Department of Chemistry, Professor, Doctor of Technical Sciences, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, pia@ssau.ru

I.N. Kolesnichenko – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, irniks@mail.ru

V.I. Platonov – candidate of chemical sciences, associate professor, Head of the Department of Ecology and Life Safety, Head of the Climate Research Laboratory, Samara University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru



ский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия, rovvv@yandex.ru

И.М. Муханова – к.х.н., доцент, Доцент кафедры химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, mim042004@mail.ru

Д.Л. Колесниченко – аспирант кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, kodi8@yandex.ru

К.Е. Рябов – магистрант, Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия, vector1003@mail.ru

I.M. Mukhanova – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, mim042004@mail.ru

D.L. Kolesnichenko – postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, kodi8@yandex.ru

K.E. Rybov – master's student, Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, vector1003@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14.10.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.

The article was submitted 14.10.2025; approved after reviewing 05.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13474

Верификация модели DNDC для оценки эмиссии углекислого газа на сельскохозяйственных полях с использованием метода газовой хроматографии

**Владимир Игоревич Платонов¹✉, Наталья Михайловна Троц²,
Светлана Александровна Платонова¹, Сергей Владимирович Ворон³,
Анна Алексеевна Бокова², Алексей Александрович Курепов¹**

¹Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия, govvv@yandex.ru✉

²Самарский государственный аграрный университет, Кинель, Россия

³Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Самарской области, Самара, Россия

Аннотация. Впервые исследована и верифицирована эмиссия парникового газа CO₂, на двух тестовых сельскохозяйственных полях с различным способом обработки почвы (no-till, традиционная отвальная вспашка) газохроматографическим методом с использованием планарных микрофлюидных систем и имитационной модели DNDC на территории Самарской области. Показано, что разработанная аналитическая система на основе планарной микрофлюидной газовой хроматографии может успешно применяться для прямого газохроматографического измерения эмиссии парниковых газов и способствует упрощению аналитического комплекса и сокращению времени анализа. Показано, что значения эмиссии CO₂, полученные с использованием имитационной модели DNDC хорошо согласуются с экспериментальными при корректировке внутренних параметров программы. Лучшая сходимость данных наблюдается для сельскохозяйственного поля с использованием традиционной обработки почвы, тогда как моделирование потоков парниковых газов на полях с нулевой обработкой, вероятно, можно улучшить путем введения дополнительных корректировочных коэффициентов. После параметризации и верификации модели DNDC расчет выбросов углекислого газа за 2024 год показал, что применение no-till технологии приводит к небольшому увеличению суммарного потока углекислого газа в 1.1 раза по сравнению с полем с традиционной обработкой почвы, что объясняется повышенной активностью и количеством почвенных микроорганизмов в почве при использовании no-till технологии и является вполне закономерным для данного типа почв. Кроме того, разница в эмиссии из почвы на двух тестовых полях нивелируется (около 2 т С/га) при учете суммарных выбросов углекислого газа (почвенное дыхание, работа сельскохозяйственной техники и т.д.), которые показывают значительное увеличение общего потока CO₂ для поля с традиционной обработкой (порядка 9.77 т С/га для традиционной вспашки по сравнению с 2.5 т С/га при использовании технологии no-till). Таким образом, использование no-till технологии приводит к общему снижению потоков CO₂ за счет снижения сжигания топлива при работе сельскохозяйственной техники и применении природосберегающих практик. Моделирование с использованием DNDC показало, что нулевая обработка почвы характеризуется в 2 раза большим содержанием почвенных микроорганизмов, а общее содержание органического углерода в почве на конец года для поля с no-till выше в 1.3 раза по сравнению с традиционно обрабатываемым полем, что способствует сохранению здоровья и увеличению плодородия почвы.

Ключевые слова: парниковые газы, газовая хроматография, эмиссия, DNDC, моделирование, no-till, традиционная вспашка, микрофлюидные системы.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FSSS-2024-0022 (регистрационный номер: 1023112900147-4 от 31.01.24).

Для цитирования: Платонов В.И., Троц Н.М., Платонова С.А., Ворон С.В., Бокова А.А., Курепов А.А. Верификация модели DNDC для оценки эмиссии углекислого газа на сельскохозяйственных полях с



Original article

Verification of the DNDC model for estimating carbon dioxide emissions from agricultural fields using gas chromatography

Vladimir I. Platonov¹✉, Natalya M. Trots², Svetlana A. Platonova¹,
Sergey V. Voron³, Anna A. Bokova², Alexey A. Kurepov¹

¹Samara National Research University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru✉

²Samara State Agrarian University, Kinel, Russian Federation

³Federal State Budgetary Institution "Forensic Institution of the Federal Fire Service "Fire Testing Laboratory" for the Samara Region", Samara, Russian Federation

Abstract. For the first time, the emission of greenhouse gas CO₂ was investigated and verified in two test agricultural fields with different tillage methods (no-till, traditional dump plowing) using the gas chromatographic method using planar microfluidic systems and a DNDC simulation model in the Samara region. It is shown that the developed analytical system based on planar microfluidic gas chromatography can be successfully used for direct gas chromatographic measurement of greenhouse gas emissions and helps simplify the analytical complex and reduce the analysis time. It is shown that the CO₂ emission values obtained using the DNDC simulation model are in good agreement with the experimental values when adjusting the internal parameters of the program. The best convergence of data is observed for an agricultural field using traditional tillage, while modeling greenhouse gas fluxes in fields with zero tillage can probably be improved by introducing additional adjustment coefficients. After parameterization and verification of the DNDC model, the calculation of carbon dioxide emissions for 2024 showed that the use of no-till technology leads to a slight increase in the total carbon dioxide flux by 1.1 times compared to the field with traditional tillage, which is explained by the increased activity and number of soil microorganisms in the soil when using no-till technology and is quite natural for this type of soil. In addition, the difference in soil emissions from the two test fields is offset (about 2 t/ha) when taking into account total carbon dioxide emissions (soil respiration, agricultural machinery, etc.), which show a significant increase in the total CO₂ flux for a field with traditional cultivation (about 9.77 t/ha for traditional plowing compared to 2.5 t/ha when using no-till technology). Thus, the use of no-till technology leads to an overall reduction in CO₂ fluxes by reducing fuel combustion during the operation of agricultural machinery and the application of environmentally friendly practices. Modeling using DNDC showed that zero tillage is characterized by a 2-fold higher content of soil microorganisms, and the total organic carbon content in the soil at the end of the year for a field with no-till is 1.3 times higher than in a traditionally cultivated field, which contributes to maintaining health and increasing soil fertility.

Keywords: greenhouse gases, gas chromatography, emission, DNDC, modeling, no-till, traditional plowing, microfluidic systems.

Acknowledgments: the study was supported by the Ministry Education and Science of the Russian Federation under project FSSS-2024-0022 (Registration number: 1023112900147-4, 31.01.24)

For citation: Platonov V.I., Trots N.M., Platonova S.A., Voron S.V., Bokova A.A., Kurepov A.A. Verification of the DNDC model for estimating carbon dioxide emissions from agricultural fields using gas chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(6): 826-838.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13474>

Введение

Изменение содержания парниковых газов (ПГ) в атмосфере существенно влияет на температуру земной поверхности, поэтому изучение способов измерения и управления накоплением ПГ может способствовать стабилизации климата [1, 2].

Сельскохозяйственная деятельность является одним из самых мощных антропогенных источников CO₂ для атмосферы. Управление агроэкосистемами играет важную роль в глобальном углеродном цикле, при этом тип почвы и растительности, а также направление и интенсивность антропогенного воздействия являются одними из основных факторов,

определяющих пространственную изменчивость потоков газов из почв [3-6]. Поэтому возникает необходимость разработки стратегии измерения и снижения эмиссии парниковых газов в результате сельскохозяйственного землепользования [7].

Так, в работах [8, 9] показано, что традиционная отвальная обработка почвы (conventional tillage, CT) вызывает эрозию почвы, что ведет к потере углерода из почвы через выбросы CO₂ и выщелачивание, а также способствует потере микробиологического разнообразия. На сегодняшний день постоянно ведется поиск новых технологических подходов при производстве сельскохозяйственной продукции для предотвращения негативного влияния на почву традиционно используемых агрономических практик. Одним из таких подходов является внедрение ресурсосберегающих технологий, таких как no-till (нулевая обработка почвы, NT). Применение технологии no-till может способствовать получению высокого урожая при снижении затрат на производство за счет меньших затрат топлива и труда [10]. Кроме того, показано [11-13], что использование no-till технологии увеличивает запасы углерода в почве.

Тем не менее, существуют расхождения во влиянии способа обработки почвы на выбросы парниковых газов. В литературе представлены работы, по результатам которых наблюдалось уменьшение эмиссии CO₂ из почв с no-till технологией по сравнению с традиционной вспашкой [13-16]. Несколько исследований *in situ* обнаружили, что эмиссия CO₂, измеренная на полях с нулевой и традиционной обработками почвы сопоставимы [17,18]. Однако в [19] обнаружили более высокие выбросы CO₂ на полях с no-till по сравнению с традиционно обработанными почвами (на 13%). Авторы [20] показали, что в центральном Китае нулевая обработка почвы увеличила выбросы CO₂ из почвы на 22-40% по сравнению с традиционной

обработкой. Это было связано с повышенным разложением пожнивных остатков и повышенной влажностью почвы на полях с no-till технологией. Повышенная влажность почвы при нулевой обработке почвы может способствовать увеличению эмиссии CO₂, что связано с возрастанием микробиологической активности [21]. Авторы [22] подчеркивают важность включения информации о почвенных факторах, таких как текстура, стабильность агрегатов и содержание органического углерода, в глобальные модели углеродного цикла. Так, в работах [19, 20] наблюдалось увеличение эмиссии углекислого газа из почвы при нулевой обработке по сравнению с традиционной отвальной вспашкой на сельскохозяйственных полях с большим содержанием глины (22-47%) и меньшим содержанием фракции песка (3-9%).

Таким образом, изменение выбросов ПГ в зависимости от способа обработки может быть различным (CT>NT, CT<NT, CT=NT) и зависит от физико-химических свойств почвы, таких как текстура почвы, pH и соотношение C:N, содержания углерода в почве, климатических условий и севооборота, а также продолжительности практики обработки почвы. Поэтому вопрос о влиянии отказа от обработки почвы на выбросы парниковых газов в конкретных климатических условиях является важным и требует детального изучения.

Как правило, для оценки эмиссии парниковых газов проводят отбор проб из паровой фазы с использованием метода статической закрытой камеры. Затем пробы герметизируют и транспортируют в лабораторию для анализа [3]. Это является довольно трудоемким и длительным процессом. Когда как разработка и применение портативных комплексов позволяет сократить время анализа и измерять газовые потоки непосредственно в полевых условиях (*in situ*), что в свою очередь спо-

Таблица 1. Название и характеристика исследуемого участка
Table 1. Name and characteristics of the studied area

Поле	Описание
A802	No-till, возделываемая культура – яровая пшеница, без полива, удобрения – аммиачная селитра 150 кг/га (1 мая)
A802_Сосед	Традиционная вспашка, возделываемая культура – яровая пшеница, без полива, удобрения – аммиачная селитра 100 кг/га (1 мая)

способствует снижению погрешностей эксперимента и экономически облегчает мониторинг эмиссии парниковых газов. Поэтому разработка портативных комплексов для исследования эмиссии ПГ является актуальной и востребованной.

Помимо экспериментального мониторинга эмиссии ПГ для круглогодичного исследования циклов углерода и азота широко используют имитационное моделирование. В настоящее время международное признание получила модель DNDC (DeNitrification – DeComposition) – процессно-ориентированная имитационная модель, созданная для оценки динамики основных биогенных парниковых газов в почвах сельскохозяйственного назначения в зависимости от климатических условий, состава почвы, а также сельскохозяйственной практики на выбранной территории. Эта модель широко и успешно применяется в мире и показала хорошие результаты при моделировании потоков углерода и азота [23-25].

Однако, чтобы имитационная модель DNDC наиболее точно отражала биогеохимический цикл углерода в конкретном регионе, ее необходимо настроить в соответствии с географическими условиями местности [26, 27].

Поэтому целью данной работы являлось измерение эмиссии углекислого газа с использованием специально разработанного аналитического комплекса на базе портативного хроматографа “ПИА” (ООО «НПФ МЭМС», г. Самара) и верификация имитационной модели DNDC для оценки выбросов ПГ на сельскохозяйственных полях с различным способом обработки почвы (no-till и традиционная вспашка).

Экспериментальная часть

Опыт закладывался на территории карбонового полигона в ООО «Орловка-АИЦ» Самарской области. Координаты исследуемой территории: 53°81' северной широты и 51° 90' восточной долготы. Климат региона – континентальный. Средняя температура воздуха наиболее теплого месяца (июль): +19 - +22°C, самого холодного (январь): -13.5-14.0°C. Количество атмосферных осадков колеблется от 200 до 600 мм. Средняя температура вегетационного периода 18.38-19.52 °C, среднее количество осадков, приходящееся на вегетационный период 32-69 мм. Название опытов и маркировка полей указаны в таблице 1. Технология no-till на поле A802 реализуется в течение 8 лет, ранее данный участок обрабатывался с использованием традиционной отвальной вспашки.

На рис.1 представлен снимок, полученный для исследуемых агроландшафтов 17.07.2024 с указанием расположения исследуемых участков и их названия.

Почвенный покров – чернозем типичный мало- и среднегумусный среднемогучный слабосмытый легкоглинистый, категория земель – земли сельскохозяйственного назначения. Согласно единому государственному реестру почвенных ресурсов России гранулометрический состав почвы (чернозем типичный, Самарская область) характеризуется содержанием частиц <0.001мм – 26% (пыль), <0.01мм – 71% (глина), >0.01мм – 3% (песок) [28].

Для экспериментального измерения потоков углекислого газа использовали



Рис. 1. Снимок исследуемых агроландшафтов А802 (no-till) и А 802_Сосед (традиционная вспашка) от 17.07.2024.

Fig. 1. A snapshot of the studied agricultural landscapes A802 (no-till) and A 802_COST (traditional plowing) from 07/17/2024



Рис. 2. Мобильный аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара.

Fig. 2. Mobile analytical complex based on the portable chromatograph "PIA" manufactured by NPF MEMS LLC, Samara.

аналитический комплекс на базе портативного газового хроматографа «ПИА» (рис. 2).

Для анализа углекислого газа в почвенном воздухе использовали микродетектор по теплопроводности и планарную газохроматографическую колонку с адсорбентом «Рогарак Q». Габариты разработанного и изготовленного хроматографа 24×15×90 см, вес хроматографа – 1.5 кг, габариты разработанного комплекса вместе со всей необходимой для полевых работ периферией: 40×20×40 см, вес – 10 кг, время автономной работы – 20 часов, предел определения по CO₂ – 0.0005‰.

Для проведения калибровок средств измерений, а также контроля метрологических характеристик был использован ГСО 10606-2015. Для построения абсолютных градуировочных зависимостей была использована поверочная газовая смесь ПГС CO₂ в гелии 508 ppm. Среднеквадратичное отклонение для углекислого газа составило 0.2% (что соответствует величине 1.32 ppm). На рис. 3 представлена типовая хроматограмма определения углекислого газа, полученная на аналитическом комплексе.

Для расчёта пределов детектирования использовали формулу:

$$c = \frac{3 \times \Delta x}{\bar{A}}, \quad (1)$$

где \bar{A} – среднее арифметическое значение площади хроматографического пика, $B \cdot c$; Δx – шум детектора, F ; C – расход газа-носителя на выходе колонки, см³/с.

Расчёт СКО производили по формуле:

$$s_g = \sqrt{\frac{\sum_1^n (g_{pr} - \bar{g}_{pr})^2}{n(n-1)}}, \quad (2)$$

где g_{pr} – значение высоты, площади или времени удерживания вещества в выборке; \bar{g}_{pr} – среднее арифметическое значение измеряемых величин; N – количество измерений.

Расчет скорости эмиссии CO₂ из почвы производили по формуле:

$$E_{CO_2} = (C_2 - C_1) \times H / \tau, \quad (3)$$

где E_{CO_2} – скорость эмиссии CO₂, мг С/м² час; C_2 и C_1 – конечная и начальная концентрации CO₂ внутри закрытой динамической камеры, мг С/м³; H – высота камеры над поверхностью почвы, м; τ – продолжительность насыщения внутреннего объема камеры, час.

Учитывая измерение концентрации газа в ppm, получаем следующую формулу для расчета (основанную на использовании уравнения Менделеева-Клапейрона):



Рис. 3. Типовая хроматограмма определения углекислого газа (концентрация 541 ppm). Хроматографическая колонка сечением 1 x 1 мм, длиной 2 м, заполненная Porapak N с зернением 80/100 меш; температурный режим термостата колонок - изотермический; рабочая температура термостата колонок 70-90°C; тип газа-носителя – гелий ($\geq 99.99\%$); расход газа-носителя 10-12 см³/мин; тип детектора - ДТП; объём дозы 300 мкл; время анализа 2 мин.
 Fig. 3. Typical chromatogram of carbon dioxide determination (concentration 541 ppm). Chromatographic column with a cross-section of 1 x 1 mm, 2 m long, filled with Porapak N with a grain size of 80/100 mesh; the temperature regime of the column thermostat is isothermal; the operating temperature of the column thermostat is 70-90°C; the type of carrier gas is helium ($\geq 99.99\%$); the flow rate of the carrier gas is 10-12 cm³/min; the type of detector - DTP; dose volume 300 μ l; analysis time 2 min.

$$E_{CO_2} = \frac{M_{CO_2} \times V \times (C_2 - C_1) \times P}{R \times (273 + T) \times S \times \tau \times 10^6}, \quad (4)$$

где E_{CO_2} – значение эмиссии CO₂ из почвы, г CO₂/м² час; M_{CO_2} – молярная масса CO₂, г/моль; V – объём камеры (дм³), включая соединительные шланги, микронасос и корпус датчика; $(C_2 - C_1)$ – изменение концентрации CO₂ в камере в течение интервала измерения (ppm); P – давление, атм; R – универсальная газовая постоянная (0.0821 дм³ атм/моль К); T – средняя температура воздуха внутри камеры во время измерения (°C); S – площадь основания камеры, м²; τ – продолжительность насыщения внутреннего объёма камеры, час; 10^6 – коэффициент для перевода ppm в безразмерные доли.

Пробоотбор проводился методом закрытой динамической камеры (цилиндрическая непрозрачная ПВХ-труба объёмом 1300 см³ с герметичной крышкой), которую располагали на выбранном участке ровной местности для каждого исследуемого поля. Из каждой камеры в равные промежутки времени газ автоматически откачивался внешним компрессором под управлением программного обеспечения хроматографа, и подавался на ввод пробы

в хроматограф. Выход пробы из хроматографа направлен обратно в камеру, образуя тем самым закрытую циклическую систему.

Метеорологические данные были взяты из базы данных ближайшей к опытному полю метеостанции (МС «Усть-Кинельская»).

При обследовании мониторинговых площадок было заложено от 3-х до 8-ти точек отбора проб в зависимости от площади и вариабельности индекса NDVI. В зависимости от плодородия почвы, метеоусловий и технологии возделывания скорость развития биомассы будет разной. Поэтому по среднему значению NDVI на поле легко сравнить состояние посевов во время вегетации: чем выше индекс вегетации, тем лучше развиваются посевы. Местонахождение точки отбора проб в соответствии с картами NDVI для исследуемых экосистем осуществляли инструментально GPS-приёмником с получением координат.

Параметризацию модели DNDC проводили исходя из типа входных численных параметров модели, которые можно разделить на два типа:

Таблица 2. Результаты агрохимических показателей почв

Table 2. Results of agrochemical parameters of soils

№ поля	pH	Органическое вещество (гумус%)	Органический углерод (%)	Общий азот %	Азот нитратный мг/кг	Азот аммонийный мг/кг	Максимальная гигроскопическая влажность, % [28]	Влажность завядания, % [28]
A802 С	7.0	6.3	3.654	0.36	4.8	21.6	11	18
A802	6.8	7.3	4.234	0.42	13.6	17.1	11	18

Таблица 3. Корректировка принятых в DNDC по умолчанию параметров почвы

Table 3. Adjustment of DNDC default soil parameters

Показатель	Параметр			
	A802 С		A802	
	по умолчанию	эксперимент	по умолчанию	эксперимент
Соотношение C:N	10:1	17:1	10:1	17:1
Фракция легкорастворимого гумуса	0.0318	0.44	0.0327	0.72
Фракция труднорастворимого гумуса	0.9582	0.55	0.9573	0.27

Таблица 4. Эмиссия CO₂ (кг С /га·день) на полях с различным типом обработки почвы (no-till и традиционная вспашка).

Table 4. CO₂ emissions (kg C/ha·day) in fields with different types of tillage (no-till and traditional plowing).

Поле	Дата анализа				
	17.07.2024	08.08.2024	21.08.2024	05.09.2024	19.09.2024
A802 С	10.180	8.748	8.801	4.762	5.627
A802	15.442	15.837	14.152	13.184	6.809

1) пустые ячейки, в которые пользователь вносит характеристики;

2) коэффициенты, принимающиеся по умолчанию — заложены в модель, но пользователь может их скорректировать.

В таблице 2 приведены результаты агрохимических показателей почв за 2024 год. Для внесения численных входных параметров были взяты усредненные значения для трех точек опробования на глубине 0-10 см.

Для корректировки внутренних параметров (параметров второго типа) был экспериментально определен фракционно-

групповой состав гумуса по методу Тюрина в модификации В. В. Пономаревой и Т. А. Плотниковой и экспресс-методом по М.М. Кононовой и Н.Б. Бельчиковой. Результаты приведены в табл. 3. Среди характеристик почвы также было скорректировано соотношение фракций органического вещества (отношение C:N).

Обсуждение результатов

В таблице 4 представлены значения эмиссии определяемого газа (CO₂, кг С/га·день) в период с 17.07.2024 по 19.09.2024. Из таблицы следует, что в целом эмиссия углекислого газа была выше

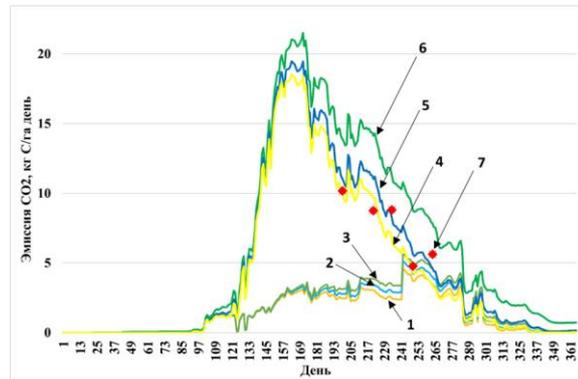


Рис. 4. Динамика смоделированной эмиссии углекислого газа на поле А802_С (традиционная вспашка) и экспериментально определенной хроматографическим методом: 1 – DNDC, по умолчанию для слоя 0-10 см, 2 – DNDC, по умолчанию для слоя 0-20 см, 3 – DNDC, по умолчанию для слоя 0-50 см, 4 – DNDC, корректировка параметров для слоя 0-10 см, 5 – DNDC, корректировка параметров для слоя 0-20 см, 6 – DNDC, корректировка параметров для слоя 0-50 см, 7 – экспериментальная эмиссия, измеренная хроматографическим путем.

Fig. 4. Dynamics of simulated carbon dioxide emissions in the A802_C field (traditional plowing) and experimentally determined by the chromatographic method: 1 – DNDC, by default for a layer of 0-10 cm, 2 – DNDC, by default for a layer of 0-20 cm, 3 – DNDC, by default for a layer of 0-50 cm, 4 – DNDC, parameter correction for the 0-10 cm layer, 5 – DNDC, parameter correction for the 0-20 cm layer, 6 – DNDC, parameter correction for the 0-50 cm layer, 7 – experimental emission measured chromatographically.

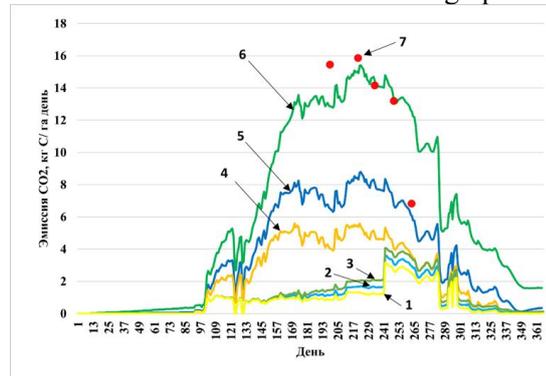


Рис. 5. Динамика смоделированной эмиссии углекислого газа на поле А802 (нулевая обработка) и экспериментально определенной хроматографическим методом: 1 – DNDC, по умолчанию для слоя 0-10 см, 2 – DNDC, по умолчанию для слоя 0-20 см, 3 – DNDC, по умолчанию для слоя 0-50 см, 4 – DNDC, корректировка параметров для слоя 0-10 см, 5 – DNDC, корректировка параметров для слоя 0-20 см, 6 – DNDC, корректировка параметров для слоя 0-50 см, 7 – экспериментальная эмиссия, измеренная хроматографическим путем.

Fig. 5. Dynamics of simulated carbon dioxide emissions in the A802 field (zero processing) and experimentally determined by the chromatographic method: 1 – DNDC, by default for a layer of 0-10 cm, 2 – DNDC, by default for a layer of 0-20 cm, 3 – DNDC, by default for a layer of 0-50 cm, 4 – DNDC, parameter adjustment for the 0-10 cm layer, 5 – DNDC, parameter adjustment for the 0-20 cm layer, 6 – DNDC, parameter adjustment for the 0-50 cm layer, 7 – experimental emission measured by chromatography

на поле с нулевой обработкой почвы (А802), что связано с более высокой активностью микроорганизмов на данном поле. Известно, что традиционная

вспашка может привести к гибели микроорганизмов почвы. Также no-till технология обработки почвы способствует увели-

чению количества органического вещества, поступающего в почву (опад), и сохранению более высокой влажности почвенного слоя. Результаты, полученные в данном исследовании, согласуются с литературными данными [19-21]. Как и в случае [19, 20] наблюдается увеличение эмиссии CO_2 из почв с преобладанием фракции частиц 0.001-0.01 мм, т.е. с высоким содержанием глины в почвенном слое.

На рис. 4 представлены смоделированные зависимости эмиссии CO_2 за исследуемый год и экспериментальные значения, полученные хроматографическим путем. Из рисунка следует, что при корректировке параметров расчётные значения хорошо согласуются с экспериментально полученными потоками CO_2 . Аналогичные зависимости для поля с нулевой обработкой (A802) приведены на рис. 5. При этом, из графиков следует, что в случае традиционной обработки почвы экспериментальные точки согласуются с суммарными расчётными значениями для глубины 0-20 см. Тогда как для поля с нулевой обработкой лучшее соответствие наблюдается для суммарных значений по слоям 0-50 см. Вероятно, это связано с большим уплотнением почвы при использовании no-till технологии.

Однако, имитационная модель DNDC показала лучшие результаты в случае традиционного способа обработки почвы (рис. 4-5). Коэффициент корреляции эмиссий расчётных по DNDC и экспериментальных для поля с A802_C составил 0,83, когда как для поля с применением технологии no-till был получен коэффициент корреляции $R^2=0,39$. Вероятно, это связано с недостаточно точным расчетом модели DNDC влажности почвы для поля с нулевой обработкой (рис. 6) и свидетельствует о необходимости корректировки как входных параметров, так и внутренних коэффициентов.

На рис. 7 приведены верифицированные кривые потоков CO_2 на полях с различным способом обработки почвы за 2024 год, полученные с использованием

имитационной модели DNDC. Из рисунка следует, что максимум эмиссии углекислого газа для поля A802_C (традиционная обработка почвы) приходится на начало вегетационного периода и соответствует максимальному количеству осадков, а далее следует снижение выбросов парникового газа. В случае нулевой обработки почвы большая эмиссия относительно всей кривой наблюдается в середине и конце вегетационного периода, что связано с большим количеством доступного органического вещества при использовании no-till технологии.

Таким образом, имитационная модель DNDC корректно отражает прогноз эмиссии углекислого газа и может быть использована для климатических проектов.

Суммарная эмиссия углекислого газа за 2024 год согласно расчету по верифицированной модели DNDC составила 1981.87 кг С/га год для поля с традиционной обработкой почвы (таблица 4). В случае использования no-till технологии выбросы за год несколько выше и составили 2231.71 кг С/га год (в 1.1 раз больше). Это можно объяснить повышенной активностью и количеством почвенных микроорганизмов в случае применения no-till технологии (рис.8).

Согласно моделированию, содержание живых микроорганизмов в почве на поле с нулевой обработкой за весь год было выше в 2 раза по сравнению с традиционной вспашкой (рис. 8). Повышение активности почвенных микроорганизмов благоприятно сказывается на увеличении растительной биомассы и может способствовать увеличению урожайности на сельскохозяйственных полях. Кроме того, рассчитанные выбросы углекислого газа на сельскохозяйственных полях при использовании традиционной отвальной вспашки (суммарные значения почвенного дыхания, сжигания топлива при работе сельскохозяйственной техники и т.д.) составляют около 9.77 т С/га, когда как прямой посев характеризуется сред-

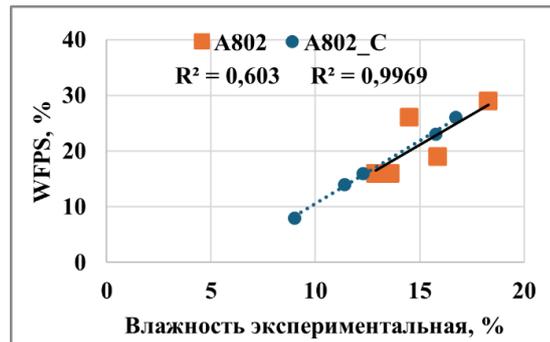


Рис. 6. Корреляция экспериментальной гигроскопической влажности почвы с рассчитанным параметром WFPS в модели DNDC для полей с различным способом обработки почвы.

Fig. 6. Correlation of experimental hygroscopic soil moisture with the calculated WFPS parameter in the DNDC model for fields with different tillage modes.

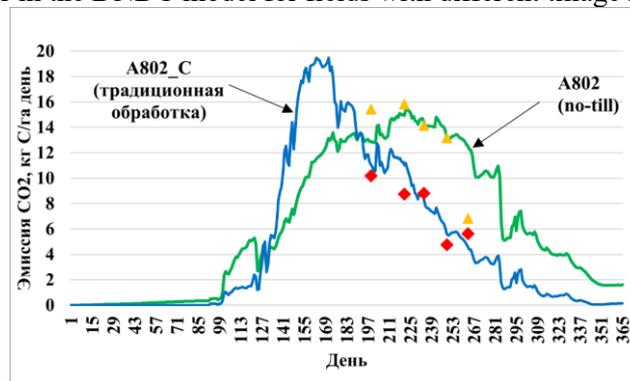


Рис. 7. Верифицированные кривые эмиссии углекислого газа на полях с традиционной и нулевой обработкой почвы.

Fig. 7. Verified carbon dioxide emission curves in fields with traditional and zero tillage.

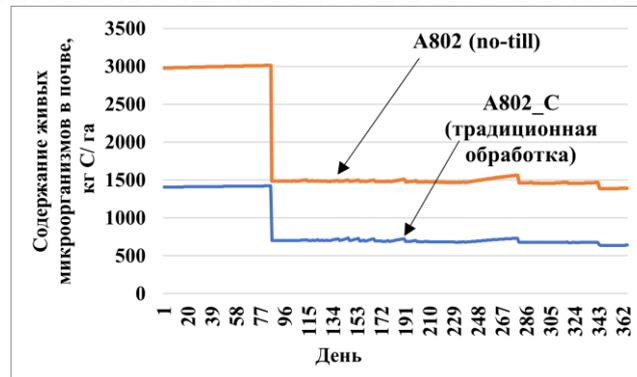


Рис. 8. Зависимость содержания живых микроорганизмов в почве (кг C/га) для полей с различным способом обработки почвы за 2024 г.

Fig. 8. Dependence of the content of living microorganisms in the soil (kg/ha) for fields with different tillage methods in 2024

ним значением около 2.5 т C/га. Следовательно, разница в эмиссии углекислого газа из почвы на исследуемых полях нивелируется (около 2 т C/га) и суммарное значение выбросов парникового газа для поля с нулевой обработкой ниже по срав-

нению с традиционной отвальной вспашкой вследствие значительного уменьшения работы сельскохозяйственной техники на предприятии.

При этом содержание общего органического углерода в почве (SOC) для поля с нулевой обработкой в 1.3 раза больше

Таблица 5. Результаты моделирования цикла углерода с использованием модели DNDC после корректировки параметров на конец года.

Table 5. The results of carbon cycle modeling using the DNDC model after adjusting the parameters at the end of the year.

Поле	Суммарная эмиссия CO ₂ (кг С/га год)	Общее содержание органического углерода SOC (т С/га)
A802	2231.71	204.90
A802 С	1981.87	158.12

по сравнению с традиционной вспашкой (таблица 5). Расчет с использованием имитационной модели DNDC показал, что параметр SOC для поля с традиционной вспашкой за 2024 год снизился на 1%, а для поля с технологией no-till уменьшение общего органического углерода в почве составило 0.9%. Количество фракции активного (легкорастворимого) гумуса в почве понизилось на поле с традиционной обработкой на 4% за моделируемый период, когда как нулевая обработка привела к снижению содержания данной фракции гумуса на 1%. Увеличение содержания фракции пассивного (труднорастворимого) гумуса в почве для поля с традиционной обработкой составило 0.9%, тогда как использование no-till технологии привело к увеличению количества труднорастворимого гумуса в почве на 2%. Таким образом, использование no-till технологии способствовало накоплению углерода в почве и повышению общего содержания гумуса в почве, что приводит к росту плодородия агросистемы.

Заключение

Таким образом, были исследованы две пары полей, обрабатываемых при помощи технологий no-till и традиционной вспашки. Впервые измерена эмиссия парникового газа CO₂ in situ газохроматографическим методом с использованием планарных микрофлюидных систем и проведена верификация имитационной модели DNDC с целью оценки динамики углекислого газа за исследуемый период на территории Самарской области. Показано, что корректировка входных пара-

метров для модели DNDC позволяет производить корректный прогноз эмиссии парникового газа, а сама модель может успешно применяться в климатических проектах. Однако, модель лучше показала себя при моделировании эмиссии парникового газа из почвы на поле с традиционной обработкой. Моделирование эмиссии углекислого газа для поля с нулевой обработкой требует дополнительной корректировки и уточнения параметров. Тем не менее, расчет выбросов углекислого газа за 2024 год по модели DNDC после параметризации показал, что для поля с нулевой обработкой эмиссия CO₂ была несколько больше (в 1.1 раза) по сравнению с полем с традиционной обработкой почвы. Это связано с повышенной активностью и количеством почвенных микроорганизмов при использовании no-till технологии. Однако, суммарные выбросы углекислого газа (почвенное дыхание, работа сельскохозяйственной техники и т.д.) значительно больше на поле с традиционной обработкой вследствие возрастания работы сельскохозяйственной техники на поле, а разница в эмиссии из почвы на двух тестовых полях нивелируется. Таким образом, использование no-till технологии приводит к общему снижению потоков CO₂ за счет применения природосберегающих практик. Кроме того, моделирование с использованием DNDC показало в 2 раза большее содержание почвенных микроорганизмов на поле с нулевой обработкой, а общее содержание органического углерода в почве (SOC) оказалось выше в 1.3 раза по



сравнению с традиционно обрабатываемым полем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы/References

1. IPCC, 2007.
2. Robertson G.P. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. 2014: 185-196.
3. García-Calderón N. E., Fuentes-Romero E., Ikkonen E., Sidorova V. *Eurasian Soil Science*. 2024; 1-28. <https://doi.org/10.1134/S106422932460129X>
4. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Shilkin A.V., Popov S.Yu., Kumanyaev A.S., Lopes de Gerenyu V.O., Tel'nova N.O., Gitarskiy M.O., Tel'nova N.O., Gitarskiy M.L. *Eurasian Soil Sci*. 2021; 140: 287-305. <https://doi.org/10.1007/s10342-020-01330-3>
5. Kurganova I.N., Rozanova L.N., Myakshina T.N.N. *Eurasian Soil Sci*. 2004; 37: 74-78.
6. Xue Y.-D., Yang P.-L., Luo Y.-P., Li Y.-K., Ren S.-M., Su Y.-P., Niu Y.-T. *J. Integr. Agric*. 2012; 11: 1354-1364. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(12\)60134-8](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(12)60134-8)
7. Zavyalova N.E., Mitrofanova E.M., Kazakova I.V. *Achievements of science and technology of agroindustrial complex*. 2013; 11: 19-20.
8. Six J., Bossuyt H., Degryze S., Denef, K. *Soil Till. Res*. 2004; 79: 7-31.
9. Wilson G., Dabney S., McGregor K., Barkoll, B. T. *ASAE*. 2004; 47: 119-128.
10. Yoo J., Woo S.-H., Park K.-D., Chung K.-Y. *Applied Biological Chemistry*. 2016; 59: 787-797.
11. Varvel G.E., Wilhelm W. *Agron. J*. 2008; 100: 1180-1184.
12. Dawson J.J. C., Smith P. *Sci. Total Environ*. 2007; 382: 165-190.
13. Ussiri D.A.N., Lal R. *Soil Till. Res*. 2009; 104: 39-47.
14. Sainju U.M., Jabro J.D., Stevens W.B. *J. Environ. Qual*. 2008; 37: 98-106.
15. Lu X., Lu X., Tanveer S.K., Wen X., Liao Y. *Soil Res*. 2016; 54: 38-48. <https://doi.org/10.1071/SR14300>
16. Rutkowska B., Szulc W., Sosulski T., Skowrońska M., Szczepaniak J. *Soil Tillage Res*. 2018; 180: 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.02.012>
17. Li C., Kou Z., Yang J., Cai M., Wang J., Cao C. *Atmos. Environ*. 2010; 44: 2696-2704.
18. Bayer C., Zschornack T., Pedrosa G.M., da Rosa C.M., Camargo E.S., Boeni M., Marcolin E., dos Reis C.E.S., dos Santos D.C. *Soil Tillage Res*. 2015; 145: 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.09.001>
19. Oorts K., Merckx R., Gréhan E., Labreuche J., Nicolardot B. *Soil Till. Res*. 2007; 95: 133-148.
20. Cheng-Fang L., Dan-Na Z., Zhi-Kui K., Zhi-Sheng Z., Jin-Ping W., Ming-Li C., Cou-Gui C. *PloS One*. 2012; 7: e34642. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0034642>
21. Pareja-Sánchez E., Cantero-Martínez C., Álvaro-Fuentes J., Plaza-Bonilla D. *Soil Tillage Res*. 2019; 191: 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.03.007>
22. Abdalla K., Chivenge P., Ciais P., Chaplot V. *Biogeosciences*. 2016; 13: 3619-3633. <https://doi.org/10.5194/bg-13-3619-2016>
23. Li C., Frolking S., Xiao X., Moore B., Boles S., Qiu J., Huang Y., Salas W., Sass R. *Global Biogeochemical Cycles*. 2005; 19(3): GB3010. <https://doi.org/10.1029/2004GB002341>
24. Yadav D., Wang J. *Environmental Pollution*. 2017; 230: 1040-1049. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.066>
25. Balashov E., Buchkina N., Rizhiya E., Farkas C.S. *International agrophysics*. 2014; 28(2): 133-142.
26. Gilhespy S. L., Anthony S., Cardenas L., Chadwick D., del Prado A., Li C., Misselbrook T., Rees R. M., Salas W., Sanz-Cobena A., Smith P., Tilston E.L., Topp C.F.E., Vetter S., Yeluripati J.B. *Ecological modelling*. 2014; 292: 51-62.
27. Sukhoveeva O.E., Karelin D.V. *Bulletin of St. Petersburg University. Earth Sciences*. 2019; 64(2): 363-384. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2019.211>
28. Unified State Register of Soil Resources of Russia. – Moscow: V.V. Dokuchaev Soil Institute, 2014. <https://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil118.html>.



Информация об авторах / Information about the authors

В.И. Платонов – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, заведующий научно-исследовательской лабораторией климатических исследований, Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия

Н.М. Троц – д.с.-х.н., профессор, проректор по научной работе, заведующий кафедрой «Агрохимия, почвоведение и агроэкология», Самарский государственный аграрный университет, Самара, Россия

С.А. Платонова – к.х.н., с.н.с. научно-исследовательской лаборатории климатических исследований, Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия

С.В. Ворон – начальник сектора судебных экспертиз, подполковник внутренней службы, ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Самарской области», Самара, Россия

А.А. Бокова – аспирант, Самарский государственный аграрный университет, Самара, Россия

А.А. Курепов – инженер научно-исследовательской лаборатории климатических исследований, Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия

V.I. Platonov – candidate of chemical sciences, associate professor, Head of the Department of Ecology and Life Safety, Head of the Climate Research Laboratory, Samara University, Samara, Russian Federation

N.M. Trots – Doctor of Agricultural Sciences, professor, Head of the Department of Agrochemistry, Soil Science and Agroecology, Vice-Rector for Research, Samara State Agrarian University, Samara, Russian Federation

S.A. Platonova – candidate of chemical sciences, research fellow, Climate Research Laboratory, Samara University, Samara, Russian Federation

S.V. Voron – Head of the Forensic Sector, Lieutenant Colonel of the Internal Service, Federal State Budgetary Institution "Forensic Institution of the Federal Fire Service "Fire Testing Laboratory" for the Samara Region", Samara, Russian Federation

A.A. Bokova – graduate student, Samara State Agrarian University, Russian Federation

A.A. Kurepov – Engineer, Climate Research Laboratory, Samara University, Samara, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 18.11.2025; одобрена после рецензирования 07.12.2025; принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 18.11.2025; approved after reviewing 07.12.2025; accepted for publication 17.12.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 621.383:621.472

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13568

Исследования и разработка метода ремедиации повреждённых почв сорбентами

Игорь Александрович Козлов[✉], Валерий Алексеевич Мамонов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, cnn.67@mail.ru[✉]

Аннотация. Методы синтеза композитов с участием природных биологических компонентов привлекают всё большее внимание для получения сорбционных функциональных материалов. В работе синтезированы сорбционные композиционные составы на основе природных компонентов и техногенных отходов деревообрабатывающей, гидролизной и химической отраслей промышленности, содержащие природные бактерии семейства *Bacillus subtilis*. Установлена их высокая адсорбционная активность в процессах очистки и восстановления повреждённого почвенного покрова техногенными токсикантами, в частности нефтепродуктами. В статье рассматривается глобальная экологическая проблема техногенного загрязнения почв, приводящая к деградации и опустыниванию земель (desertification) – превращению некогда цветущих и плодородных территорий в пустыни без влаги и растительности. Техногенные загрязнители почвы критически изменяют её химический состав, физические и биологические свойства. Цель работы – разработать эффективный метод нейтрализации токсикантов, различной природы с помощью сорбентов. Предложен физико-химический метод ремедиации повреждённых земель посредством применения сорбентов, позволяющих улучшить структуру почв, локализовать вредные воздействия техногенных загрязнителей.

Ключевые слова: адсорбенты, сорбционные процессы, экология, техногенная деградация почв, токсиканты, нефтепродукты, опустынивание, ремедиация земель, гумус.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания № 125012200583-5.

Для цитирования: Козлов И.А., Мамонов В.А. Исследования и разработка метода ремедиации повреждённых почв сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 839-844. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13568>

Original article

Research and development of a method for the remediation of damaged soils using

Igor A. Kozlov[✉], Valery A. Mamonov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, cnn.67@mail.ru[✉]

Annotation. Methods of synthesizing composites with the participation of natural biological components are attracting increasing attention for the production of sorption functional materials. The paper synthesizes sorption composites based on natural components and technological waste from the woodworking, hydrolysis and chemical industries, containing natural bacteria of the *Bacillus subtilis* family. Their high adsorption activity has been established in the processes of cleaning and restoration of damaged soil cover by technogenic toxicants, in particular petroleum products. The article examines the global environmental problem of man-made soil pollution, which leads to land degradation and desertification (desertification) - the transformation of once flourishing and fertile territories into deserts without moisture and vegetation. Technogenic pollutants of the

soil critically change its chemical composition, physical and biological properties. The aim of the work is to develop an effective method of neutralizing toxicants of various nature using sorbents. A physico-chemical method for the rehabilitation of damaged lands through the use of sorbents is proposed, which make it possible to improve the soil structure and localize the harmful effects of man-made pollutants.

Keywords: adsorbents, sorption processes, ecology, anthropogenic soil degradation, chemicals, petroleum products, desertification, land remediation, humus.

Acknowledgements: the work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of state assignment No. 125012200583-5.

For citation: Kozlov I.A., Mamonov V.A. Research and development of a method for the remediation of damaged soils using. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 652-661. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13568>

Введение

Одним из основных факторов загрязнения земель и экосистемы в целом является техногенное химическое загрязнение почв промышленными предприятиями. Площадь плодородных земель в Российской Федерации, подвергающихся загрязнению химическими токсикантами за счёт выбросов предприятий, составляет 90 млн га [1]. Подобная проблема существует и в странах Западной Европы, США, странах Азии. Площадь техногенного загрязнения земель, например, в Великобритании равна 200 тыс га, В США существует государственная программа *Superfund*, которая предусматривает очистку и ремедиацию более 1300 участков повреждённых земель [2-4]. Следует заметить, Россия значительно отстает в практике развития инновационных технологий в области ликвидации загрязнения почв.

Цель исследований – разработка эффективных способов, технологий получения сорбентов и их композиций с различными добавками. Это важнейшая научная задача, решение которой значительно повысит эффективность восстановления повреждённых почв.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовались образцы почв (находящихся в сельскохозяйственном обороте и нефтезагрязнённых), отобранные в Тюменской области в зоне влияния нефтедобывающих компаний группы «Лукойл».

В качестве одного из компонентов сорбента использовались образцы технического гидролизного лигнина, отобранного с законсервированных отвалов гидролизных производств. Лигнин представлял собой аморфный порошок темно-коричневого цвета, без запаха, влажностью от 30.0 до 80.0 % (на а.с.в.), рисунок 1.

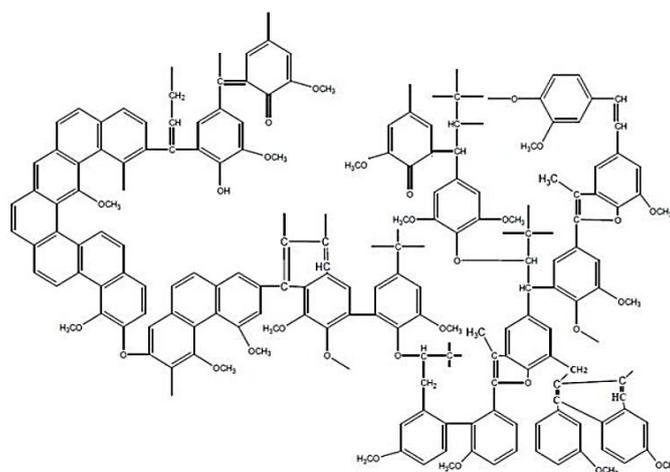


Рис. 1. Химическая структура технического гидролизного лигнина
Fig. 1. Chemical structure of technical hydrolyzed lignin

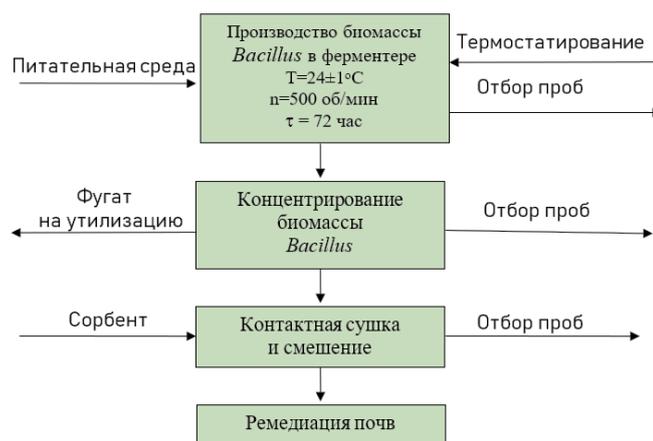


Рис. 2. Стадии получения синтеза сорбента

Fig. 2. Stages of obtaining sorbent synthesis

Получение и выращивание почвенных бактерий *Bacillus*. Питательная среда содержала гормон роста растений аминокислоты. Состав, г/дм³: белковая основа (гидролизат муки рыбной) – 20, *peptone* – 10, NaCl – 3, природная (неочищенная) вода – до 1 дм³. Продолжительность процесса до 4 сут., температура постепенно повышалась от 25 до 35°C, процесс проводился с непрерывным перемешиванием и термостатированием. Наличие бактерий определяли методом Пастера-Коха [5]. Для достоверности полученных результатов проводили три параллельных эксперимента.

Получение сорбента. Смешение компонентов комплексного природного сорбента проводили на лабораторном сушильном смесителе СН-100. Концентрирование питательного раствора проводилось на роторном испарителе (AIBOTE HEA-01B, Китай) при глубоком вакууме и низкой температуре для обеспечения выживаемости бактерий.

Последовательность стадий, методов и технологические параметры получения сорбента для ремедиации повреждённых почв, рисунок 2.

Обсуждение результатов

Наиболее перспективными являются сорбенты, состоящие их природных химических и биологических компонентов.

Такие сорбенты выступают в роли почвообразователей, формируют гумуссодержащий слой, повышают плодородие и устойчивость почвы. Из литературных источников известен сорбент для химической очистки почв, в виде суспензии, состоящий из 93% гуминовых кислот и оксидов алюминия, железа и кремния. Исходным сырьем для производства данного сорбента является лигнит (от *лат. lignum* — «дерево, древесина») – разновидность слабоуглефицированного бурого угля, с содержанием углерода до 75% [1].

Более эффективными считаются биологические сорбенты третьего поколения, содержащие в своём составе почвенные микроорганизмы. Современные сорбенты для эффективного восстановления техногенных почв должны быть полифункциональными, сочетать в себе фунгицидные, ростостимулирующие и адаптогенные свойства. В микробиоценозе мерзлотных почв северных территорий, где в основном и расположены нефтедобывающие предприятия, загрязняющие земли, преобладают почвенные штаммы бактерии рода *Bacillus subtilis* с уникальным комплексом антагонистических и ферментных свойств, которые всё чаще применяются в современной биотехнологии.

В ходе исследований был синтезирован комплексный сорбент, содержащий

Таблица. Содержание компонентов в композиции природного сорбента и его основные свойства

Table. The content of the components in the composition of the natural sorbent and its main properties

Компонент сорбента	Свойства (функции) сорбента	Содержание, мас. %
Супесь, песок с примесью глины (3-10%)	Разрыхлитель, улучшение аэрации почвы.	60
Наноглина, <i>фр. Montmorillon</i> (Na,Ca) _{0,33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O	Влагоудержание, способность к сильному набуханию, ярко выраженные сорбционные свойства. При очистке углеводородов выступает в роли катализатора, ускоряющего расщепление тяжёлых углеводородов, и адсорбента, задерживающего вредные примеси	20
Лигнин технический, <i>от лат. lignum</i>	Источник питательных органических веществ, улучшение аэрации, связывания и удержания влаги.	9
Сухой торф низинный, <i>англ. low moor peat</i>	Источник питательных органических веществ, улучшение аэрации, связывания и удержания влаги.	9
Моноаммоний-фосфат (NH ₄ H ₂ PO ₄)	Азотно-фосфорное удобрение, отвечающее за питание азотом, фосфором и калием. Азот способствует росту зелёной массы, фосфор участвует в процессах энергоснабжения растений	2
Почвенные бактерии, <i>лат. Bacillus subtilis</i>	Устойчивы к негативным воздействиям: высушивание и экстремальные температуры, воздействие химических препаратов Вещества, выделяемые в окружающую среду почвенными микроорганизмами <i>Bacillus</i> , действуют и как антибиотики, и как натуральное удобрение, увеличивая плодородие почв (данные Всероссийского научно-исследовательского института защиты растений). Углеводородоокисляющие микроорганизмы, которые используют углеводороды в качестве источника углерода и энергии	3·10 ⁹ , кл/г, концентрация в сорбенте

кроме «древесных компонентов» – почвенные бактерии *Bacillus subtilis*, увеличивающие плодородие повреждённых почв и участвующие в окислении и деградации нефти и её производных. Исходным сырьем для производства данного сорбента являлись лигнин технический, торф, лигнит (от лат. *lignum* — «дерево, древесина») – разновидность слабоуглефицированного бурого угля, с содержанием углерода до 75%. Композиция природного сорбента приведена в таблице.

Композиция, полученного сорбента, моделирует образец почвы природного

естественного состава, в котором жизнедеятельность бактерий будет сохраняться в природных естественных условиях самое продолжительное время. На рис. 3 показан внешний вид комплексного природного биосорбента.

Эффективность разработанного сорбента проводилась в лабораторных условиях на ростках травянистых цветковых растений семейства *Poaceae*, рода *Secale cereale* – рожь культурная. Именно этот род растений наиболее массово культивируется на территории Российской Федерации.

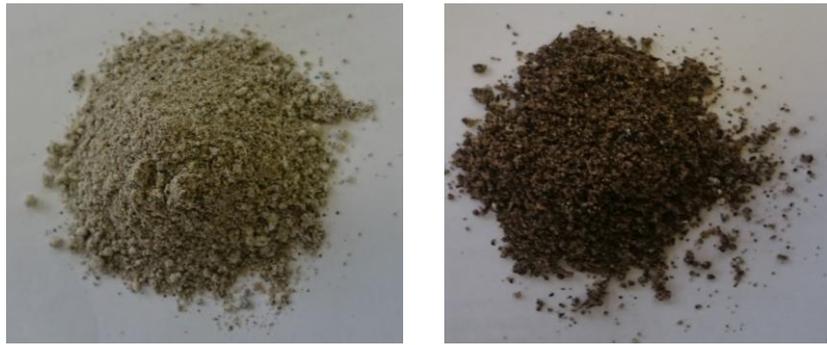


Рис. 3. Внешний вид комплексного природного сорбента (слева) и готового препарата с почвенными бактериями *Bacillus subtilis* (справа)

Fig. 3. The appearance of a complex natural sorbent (left) and a finished preparation with soil bacteria *Bacillus subtilis* (right)

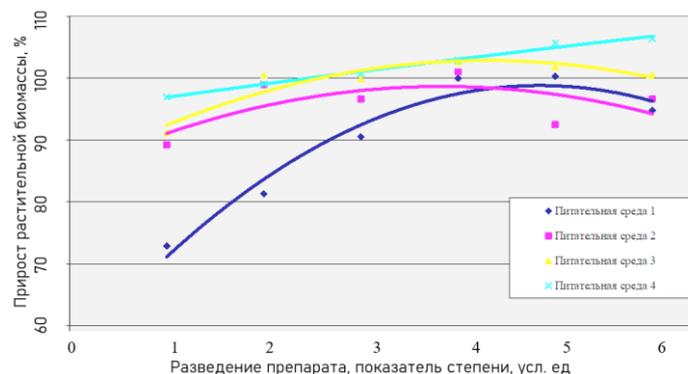


Рис. 4. Графическая зависимость прироста массы растений от состава и степени разведения препарата

Fig. 4. Graphical dependence of plant weight gain on the composition and degree of dilution of the preparation

Оптимальный состав композиции сорбента для исследованных образцов почв приведён в Таблице. Преимущества данного сорбента состоит в том, что в зависимости от природных условий, состояния повреждённой почвы, разновидности токсикантов и др. факторов, его состав может меняться. Полученные результаты показывают, что комплексный биосорбент эффективно влияет на увеличение прироста зелёной массы (в %) экспериментальных лабораторных посевов ржи.

На рисунке 4 видно, что эффективность сорбента увеличивается с увеличением степени разведения препарата и выходит на максимум в области прироста зелёной биомассы растений в 110 % со степенью разведения 5-6 усл. ед.

Заключение

Можно сделать вывод, что комплексный биосорбент, содержащий природные компоненты в том числе лигнин, торф и др. компоненты показал свою хорошую эффективность в лабораторных исследованиях при ремедиации на образцах нефтезагрязнённых почв. Он имеет вид однородного порошка тёмно-коричневого цвета. Сорбент нетоксичен (IV класс опасности), не нарушает экологического равновесия в экосистемах, безвреден для человека, для естественных природных почв является их структурообразователем. При внесении на поверхность почвы не обладает парусностью, продолжительное время сохраняет свои характеристики.



Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Lotosh V.E. Pererabotka otkhodov prirodopol'zovaniya. Ekaterinburg: Poligrafist, 2007. 503 p. (In Russ.)
2. Antonova N.B., Tumanova N.A. *Probl. okruzhayushhej sredy` i prirod. resursov*. 1994; 2: 88-94. (In Russ.)
3. Ris Dzh., E`llis B. *Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya*. 1993; 2: 281-288. (In Russ.)
4. Heng, I. *Chem. Eng (USA)*. 1998; 1: 23. (In Russ.)

5. Egorov N.S. *Praktikum po mikrobiologii*. M.: MGU, 1976: 61-65. (In Russ.)
6. Lajoie G., Layton A.C., Sayler G.S. Pat. 5618728 (USA). Priority 6.03.1995. Published 8.04.1997.
7. Lanoe J. *Petrole et techn.* 1996; 405: 74-76.
8. Lajoie G., Layton A.C., Sayler G.S. Pat. 5618728 (USA). Priority 6.03.1995. Published 8.04.1997.
9. Dehrmann T., Bege D., Moricet M., Gottschlich H. *Application 4111868* (Germany). Priority 11.04.1991. Published 15.10.1992

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Козлов – к.х.н., старший научный сотрудник ИФХЭ РАН, Москва, Россия

I.A. Kozlov – PhD in Chemistry and a senior researcher at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

В.А. Мамонов – инженер 1 категории, ИФХЭ РАН, Москва, Россия

V.A. Mamonov – Category 1 Engineer, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 18.11.2025; одобрена после рецензирования 07.12.2025; принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 18.11.2025; approved after reviewing 07.12.2025; accepted for publication 17.12.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183:631.4.502.65

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13569

Анализ методов и приемов утилизации несимметричного диметилгидразина

Валерий Павлович Мешалкин^{1,2}, Ирина Александровна Полунина¹,
Алексей Константинович Буряк А.К.^{1✉}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, Россия, akburiak@mail.ru ✉

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация. Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) широко используется в народном хозяйстве. При попадании в окружающую среду в результате аварий на производстве или ракетно-космической деятельности НДМГ претерпевает ряд физико-химических превращений: окисляется на воздухе, растворяется в водных объектах, испаряется с поверхности, сорбируется почвой, перерабатывается микроорганизмами, накапливается в тканях растений. Экологическая опасность данного токсиканта определяется его высокой летучестью, неограниченной растворимостью в воде, способностью к миграции. В результате воздействия НДМГ и токсичных продуктов его трансформации на окружающую среду могут произойти необратимые негативные изменения биосферы. Поиск новых способов обезвреживания НДМГ и продуктов его трансформации в экосистемах является актуальной задачей, он неразрывно связан с разработкой новых эффективных технологий деградации и утилизации НДМГ. Концепции наилучших доступных технологий, готовых для практического внедрения в промышленности, и зеленых технологий основаны на едином принципе предотвращения негативного воздействия экотоксикантов на окружающую среду. Проанализированы адсорбционные, каталитические, биологические, физические и химические методы очистки экосистем от токсичного НДМГ. Проведен сравнительный анализ основных методов очистки воды, воздуха и почвы от НДМГ путем его сорбции, окисления, минерализации и деградации до безопасных или менее вредных продуктов. Обсуждаются преимущества и недостатки данных методов, тенденции развития предлагаемых подходов. Отмечается растущий интерес к использованию возобновляемых источников сырья и энергии, методов зеленой химии.

Поиск дешевых и эффективных сорбентов, совершенствование технологий регенерации и утилизации загрязненных сорбентов – важнейшие задачи адсорбционного метода детоксикации биосферы. Биологические методы наиболее экологичны, энергоэффективны, производят мало опасных побочных продуктов, не требуют добавления окислителей и адсорбентов. Однако биодеградация НДМГ серьезно ограничена чувствительностью живых организмов к условиям окружающей среды, их неспособностью работать с большими объемами и концентрациями экотоксикантов. Усовершенствованные процессы окисления НДМГ благодаря использованию зеленой и солнечной энергии являются наиболее перспективными методами детоксикации окружающей среды. Дальнейшее развитие методов фотокатализа, кавитации, окисления озоном, пероксидом водорода, суперкритической водой, микроволнового окисления и окисления в низкотемпературной плазме связано с поиском и созданием новых эффективных катализаторов, повышением их фотохимической активности в области видимого света, стабильности и долговечности, отказом от химических реагентов и окислителей, совершенствованием технологических процессов. Другие физические и химические методы очистки атмосферы, гидросферы и литосферы от загрязнения НДМГ менее энергоэффективны, требуют большого количества химических реагентов, приводят к образованию токсичных отходов, ликвидируют лишь часть продуктов трансформации НДМГ, имеют высокую себестоимость и трудоемки.

Цель работы – сравнительный анализ успешно развивающихся технологий деградации и утилизации НДМГ, дружественных по отношению к окружающей среде и человеку, а также обсуждение тенденций дальнейшего развития и усовершенствования предлагаемых подходов.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин, утилизация, деградация, адсорбционные, каталитические, физические, биологические, методы детоксикации экосистем.



Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 122011300053-8, Полунина И.А., Буряк А.К.) и Междисциплинарного гранта РФФ 25-69-00012 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (Мешалкин В.П.).

Для цитирования: Мешалкин В.П., Полунина И.А., Буряк А.К. Анализ методов и приемов утилизации несимметричного диметилгидразина // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 845-856.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13569>

Original article

Analysis of methods and techniques for disposal of unsymmetrical dimethylhydrazine

Valerii P. Meshalkin^{1,2}, Irina A. Polunina¹, Alexei K. Buryak[✉]

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, akburyak@mail.ru[✉]

²D.I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract. Unsymmetric dimethylhydrazine (UDMG) is widely used in the national economy. When released into the environment as a result of industrial accidents or rocket and space activities, UDMG undergoes a number of physico-chemical transformations: it oxidizes in air, dissolves in water bodies, evaporates from the surface, is sorbed by soil, processed by microorganisms, and accumulates in plant tissues. The environmental hazard of this toxicant is determined by its high volatility, unlimited solubility in water, and ability to migrate. As a result of the impact of UDMG and toxic products of its transformation on the environment, irreversible negative changes in the biosphere can occur. The search for new ways to neutralize UDMG and its transformation products in ecosystems is an urgent task, it is inextricably linked with the development of new effective technologies for the degradation and disposal of UDMG. The concepts of the best available technologies, ready for practical implementation in industry, and green technologies are based on a common principle of preventing the negative effects of ecotoxicants on the environment. The adsorption, catalytic, biological, physical and chemical methods of purification of ecosystems from toxic UDMG are analyzed. A comparative analysis of the main methods of purification of water, air and soil from UDMG by sorption, oxidation, mineralization and degradation to safe or less harmful products has been carried out. The advantages and disadvantages of these methods and the development trends of the proposed approaches are discussed. There is a growing interest in the use of renewable sources of raw materials and energy, as well as methods of green chemistry.

The search for cheap and effective sorbents, the improvement of technologies for the regeneration and disposal of contaminated sorbents are the most important tasks of the adsorption method of detoxification of the biosphere. Biological methods are the most environmentally friendly, energy efficient, produce few dangerous by-products, and do not require the addition of oxidizing agents and adsorbents. However, the biodegradation of UDMG is seriously limited by the sensitivity of living organisms to environmental conditions, their inability to work with large volumes and concentrations of ecotoxicants. Improved oxidation processes of UDMG due to the use of green and solar energy are the most promising methods of detoxification of the environment. Further development of methods of photocatalysis, cavitation, oxidation with ozone, hydrogen peroxide, supercritical water, microwave oxidation and oxidation in low-temperature plasma is associated with the search and creation of new effective catalysts, increasing their photochemical activity in the field of visible light, stability and durability, abandoning chemical reagents and oxidants, and improving technological processes. Other physical and chemical methods of purification of the atmosphere, hydrosphere and lithosphere from UDMG pollution are less energy efficient, require a large number of chemical reagents, lead to the formation of toxic waste, eliminate only part of the products of UDMG transformation, have high cost and are labor-intensive.

The purpose of the work is a comparative analysis of successfully developing technologies for the degradation and disposal of UDMG, friendly to the environment and humans, as well as a discussion of trends in the further development and improvement of the proposed approaches.

Keywords: unsymmetrical dimethylhydrazine, disposal, degradation, adsorption, catalytic, physical, biological neutralisation techniques, detoxication of environmental conditions.

Acknowledgements: the work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, within the framework of state assignment No. 122011300053-8 (Polunina I.A., Buryak A.K.) and under financial support by the Russian Science Foundation (project no. 25-69-00012) at D.I. Mendeleev Russian State Technical University (Meshalkin V.P.)



For citation: Meshalkin V.P., Polunina I.A., Buryak A.K. Analysis of methods and techniques for disposal of unsymmetrical dimethylhydrazine. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 845-856. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13569>

Введение

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ), или 1,1-диметилгидразин – физиологически активное токсичное соединение, способное вызывать отравление воздуха, воды, почвы, живых организмов [1, 2]. НДМГ используется в различных областях народного хозяйства и в качестве жидкого ракетного топлива. При попадании в окружающую среду в виде аварийных газовых выбросов, случайных разливов и утечек, в результате ракетно-космической деятельности НДМГ претерпевает ряд физико-химических превращений: окисляется на воздухе, растворяется в водных объектах, испаряется с поверхности пролива, сорбируется почвой и донными отложениями, перерабатывается микроорганизмами, накапливается в тканях растений [3-5]. Выбросы от ракетных двигателей влияют на разрушение озонового слоя, образование мезосферных облаков и изменение климата [3]. Экологическая опасность НДМГ определяется его высокой летучестью, неограниченной растворимостью в воде, способностью к миграции и накоплению в почве и растениях [2, 6-8]. Некоторые продукты трансформации НДМГ (азотсодержащие ациклические и гетероциклические соединения [1]) обладают канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами, представляют опасность для человека и биосферы [6-8].

Поскольку в результате воздействия азотсодержащих экотоксикантов могут произойти необратимые негативные изменения окружающей среды, появляется острая необходимость в их обезвреживании. Поиск новых способов обезвреживания НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды является актуальной задачей, он неразрывно связан с разработкой новых эффективных технологий деградации и утилизации

НДМГ. Наилучшие доступные технологии, в соответствии с российскими и международными требованиями, включают применение малоотходного способа производства, использование менее опасных химических веществ, обеспечение высокой ресурсной (в том числе энергетической) эффективности технологических процессов, минимизацию эмиссий (выбросов в воздух, сбросов загрязняющих веществ в водные объекты и отходов), рецикл веществ, возвращение вторичных ресурсов в производство, минимизацию риска аварий [9]. Концепции наилучших доступных технологий, готовых для практического внедрения в промышленности, и зеленых технологий основаны на едином принципе предотвращения негативного воздействия на окружающую среду. Внимание зеленой химии сосредоточено прежде всего на разработке новых перспективных энергоэффективных технологий, которые исключают использование или образование опасных веществ. Экологичные зеленые методы и реактивы стараются активно применять во всех способах деградации и утилизации НДМГ.

Удаление загрязняющих веществ для защиты здоровья человека и окружающей среды регулируется совокупностью законодательных требований и базируется на оценках санитарно-гигиенических и экологических рисков [10, 11]. Разработан комплекс мер, направленных на снижение вредного воздействия экотоксикантов на здоровье человека и окружающую среду, включающих изменения химического состава или физических свойств экотоксикантов, их удаление, обезвреживание и перевод в неопасные или нерастворимые формы, которые затем легко удалить [12-14]. На практике используются термический, каталитический, сорбционный, радиационный, биохимический способы нейтрализации НДМГ, а также разнообразные методы

окисления, восстановления, солеобразования и вымораживания с применением щелочных, кислотных, хлорных, пероксидных и озонных нейтрализующих агентов [15, 16]. Поиск эффективных и экологических методов детоксикации и утилизации экотоксикантов постоянно продолжается. Кроме того, интенсивные исследования проводятся в области создания новых жидкостных ракетных двигателей и экологически безопасных ракетных топлив [3, 15], альтернативных гептилу, что позволит кардинально решить проблему избавления от значительного количества экотоксикантов. Цель данной работы – сравнительный анализ успешно развивающихся технологий деградации и утилизации НДМГ и токсичных продуктов его трансформации, дружественных по отношению к окружающей среде и человеку.

Выброс НДМГ в атмосферу приводит к его распылению в виде аэрозолей, которые распространяются на значительные расстояния [3, 4]. Миграция, аккумуляция и трансформация НДМГ зависит от возможных вариантов его превращений в биологических объектах, в результате которых могут образовываться еще более опасные вторичные и третичные загрязнители окружающей среды [1]. Степень воздействия на окружающую среду НДМГ зависит от биоклиматических и геохимических условий (климат, рельеф, водные ресурсы, структура почвенного и растительного покрова, температура почв, их рН, содержание органического вещества, окислительно-восстановительные условия) [14-17]. Изучению механизмов взаимодействия НДМГ с кислородом воздуха, водой и грунтами посвящено большое количество исследований. Установлено, что НДМГ и продукты его трансформации склонны к растворению в почвенной воде и миграции. Минеральная и органическая составляющие почвы (фульвокислоты, гуминовые вещества и др.), ее физико-химические свойства оказывают значительное влияние на адсорбционное поведение НДМГ [14-18]. При

этом экотоксиканты могут сохраняться в почве более 10 лет, а при определенных условиях способны к высвобождению в окружающую среду в виде сложных смесей из предельных и непредельных азотсодержащих соединений [16].

Адсорбционные методы деградации и утилизации экотоксикантов

Адсорбция с использованием различных сорбентов с развитой структурой пор и большой площадью удельной поверхности является наиболее часто используемым методом первичной обработки загрязненных НДМГ объектов. К достоинствам адсорбционных методов можно отнести простую эксплуатацию и возможность регенерации использованного сорбента [8, 12-18]. Их недостатки – ограниченность сырьевой базы, сравнительно незначительный срок службы, высокая стоимость вследствие многостадийности процессов изготовления сорбентов и значительный расход дорогостоящих реагентов. Действие сорбентов сводится в основном к сорбции и накоплению токсикантов, которые при изменении внешних условий могут самопроизвольно десорбироваться и поступать в окружающую среду. Адсорбент является определяющим фактором эффективности процесса адсорбции. Например, использование древесного угля для очистки почвы после аварийных проливов НДМГ является весьма трудоемким, дорогим процессом и не обеспечивает очистку грунта до уровня санитарно-гигиенических требований [4, 6]. Но добавление магнитного композита из углеродных нанотрубок помогает значительно улучшить сорбционные характеристики угля и достигнуть 90% эффективности удаления НДМГ [18]. Самую высокую адсорбционную способность по отношению к НДМГ среди всех зарегистрированных адсорбентов – 275.9 мг/г, показали синтетические пористые углероды с площадью поверхности до 300 м²/г, управляемой пори-



стостью и требуемой функциональностью [18, 19]. В качестве сорбентов для очистки сточных вод от НДМГ применяют также углерод-углеродные композиционные материалы из карбида кремния, упрочненного пироуглеродом [15, 19].

Основные тенденции развития адсорбционного метода деградации НДМГ заключаются в поиске дешевых и эффективных материалов, совершенствовании технологий регенерации и утилизации сорбентов. В последнее время наряду с традиционными природными сорбентами типа угля, сланцев, глины, торфа, кремнезема, алюмосиликатов и оксидов металлов появились новые эффективные сорбенты. Среди них оксид графена, который имеет сверхвысокую удельную поверхность и высокую адсорбционную способность благодаря наличию многочисленных кислородсодержащих функциональных групп [20]. Для повышения физической стабильности оксида графена его смешивают с карбоксиметилхитозаном [21]. Карбоксиметилхитозан, как и хитозан, также являются перспективными сорбентами, благодаря наличию многочисленных амино-, гидроксильных и карбоксильных групп. Они дешевы, нетоксичны, биосовместимы и биоразлагаемы.

Введение наночастиц TiO_2 , легированных Ag, в оксид графена, позволило получить для деградации НДМГ в сточных водах пеноподобный сорбент с широким распределением пор, что повышает его каталитическую активность и способствует адсорбции НДМГ. Фотокатализатор демонстрирует высокую стабильность и эффективность 80% при очистке сточных вод [20, 22].

Сорбенты на основе лигнина, имеющие большое количество карбонильных и карбоксильных групп, способны к сильному ионообменному и ковалентному связыванию НДМГ [23, 24]. На процесс адсорбции НДМГ влияет содержание воды в лигнине. При ее оптимальном содержании (30%) в лигнине была достигнута 99.9% степень очистки газообразной

и водной фаз за 24 ч [23]. Лигнин и хитозан дешевые, доступные, экологически чистые и достаточно эффективные адсорбенты для удаления НДМГ. Однако их малая сорбционная емкость, низкая селективность, слабое взаимодействие с молекулами токсикантов и плохая перерабатываемость ограничивают практическое применение сорбентов. Модифицирование сульфатного лингина периодатом натрия способствовало хемосорбции НДМГ и препятствовало его десорбции, что важно для использования отработанного адсорбента [24].

Как отмечалось выше, сорбированные токсиканты могут длительное время сохраняться в неизменном виде, а в дальнейшем десорбироваться. Поэтому в последнее время наблюдается большой интерес к разработке материалов, которые одновременно проявляют сорбционные и каталитические свойства. К ним относится шунгит – углеродно-минеральный сорбент, который может реализовать одновременно адсорбцию и каталитическую деградацию НДМГ и других экотоксикантов [25]. Он доказал свою эффективность при очистке от НДМГ сточных вод, рекультивации глинистых и песчаных почв в различных климатических условиях и при отрицательных температурах, при детоксикации конструкционных материалов [26-28]. Шунгит полностью удовлетворяет требованиям дешевизны, доступности и экологической безопасности, подходит для использования на обширных территориях. Но у него плохо развита пористая структура и малая площадь поверхности. Для интенсификации массообменных сорбционно-каталитических процессов шунгит модифицируют. Синтезированы эффективные гибридные сорбенты на основе высокодисперсного пористого шунгита (75% углерода) и наночастиц серебра [29], меди, марганца и железа [30, 31]. Модифицированный шунгит лучше поглощает и деградирует НДМГ. Удалось добиться

98.8% степени детоксикации почв, загрязненных НДМГ, за 24 ч. [31, 32]. Регенерация отработанного шунгита, может быть достигнута путем его окисления на воздухе при 400°C или обработкой смесью фосфатов. Прокаленный и модифицированный шунгит не опасен для окружающей среды и может быть использован в качестве компонента строительных материалов или удобрения пролонгированного действия [26]. Озонирование отработанного шунгита повышает эффективность деструктивных процессов и полноту его регенерации [28].

В [32-34] проведены исследования в направлении активизации окисления НДМГ и его производных с помощью верхового торфа, обработанного раствором ортофосфорной кислоты с введением в качестве катализаторов солей переходных металлов (Cu, Mo, Mn, Cd и др.) Торфо-шунгитный сорбент-катализатор отличается простотой изготовления и применения, дешевизной, экологической безопасностью и высокой эффективностью [35].

Накопление НДМГ в стальных и бетонных резервуарах после технологических операций приводит к образованию так называемого «черного осмола», содержащего высокомолекулярные продукты трансформации НДМГ [37]. Разработана технология утилизации осмола путем обработки его 20% раствором формальдегида в атмосфере азота при температуре 30-35°C [5].

Для обезвреживания сточных и промывных вод, содержащих значительное количество НДМГ (до 10%) разработан термический метод с применением передвижных агрегатов при температуре в камере сгорания 900-1200°C [5, 13]. Термический метод применяют и при обезвреживании почв, загрязненных гептилом [15]. Однако в результате поджога загрязненных участков ядовитые продукты горения рассеиваются по большой площади, а плодородная почва оказывается уничто-

женной. Более экологично решается задача при использовании порошка шунгита. Почва, засыпанная шунгитом, рекультивируется за несколько дней, а гептил превратится в смесь метана, азота и воды [35]. Более надежный и дорогой способ – снять и промыть верхний слой почвы сверхкритическим CO₂. При переходе CO₂ из сверхкритического в газообразное состояние гептил и продукты его разложения будут выпадать в осадок, который можно собрать и уничтожить [32, 36]. Однако эффективность этих методов невелика, если токсиканты уже успели проникнуть в грунтовые воды.

Методы каталитического окисления экотоксикантов

Окисление НДМГ – многостадийный процесс, ускоряемый на свету и катализируемый металлами и их солями [1, 2]. Наряду с окислением НДМГ с помощью соединений хлора, марганца, озона и пероксида водорода, в последние годы активно развиваются методы так называемых усовершенствованных процессов окисления (advanced oxidation processes, AOP) [18, 37-39]. К ним относят процессы фотокатализа, кавитации, каталитического окисления влажным пероксидом водорода, каталитического микроволнового окисления, окисления в низкотемпературной плазме и газификация суперкритической водой. Благодаря высокой эффективности, неизбирательности и экологичности методы AOP считаются наиболее перспективными методами деградации тугоплавких органических веществ и постепенно вытесняют сорбционные методы. До 80% всех используемых методов очистки сточных вод от НДМГ и продуктов его трансформации составляют усовершенствованные методы каталитического окисления [18, 39]. В результате воздействия гидроксильных радикалов, полученных в процессе химических реакций, органические соединения разрушаются до небольших молекул, которые можно легко биodeградировать



или минерализовать до неорганических соединений, таких как углекислый газ, вода, соли азота, фосфора и других элементов.

Пероксид водорода широко используется для детоксикации почвы и сточных вод, т.к. в этом случае при разложении НДМГ образуются азот и вода [37]. Эффективность окислительного процесса на порядок повышает ее совместное применение с фотокатализаторами. Фотокаталитическое окисление – это производительный, экологически чистый и энергосберегающий способ, способный использовать солнечную энергию и приводить к минерализации органических соединений [18]. В качестве катализаторов используются оксиды титана, марганца, цинка, висмута, многочисленные композиционные материалы, в том числе CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, AgBr/TiO_2 и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [39]. Модифицирование повышает их фотохимическую восприимчивость к видимому свету. Включение оксида графена в TiO_2 и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ позволяет использовать катализаторы в условиях низкой освещенности и применять графен для газофазного удаления НДМГ [18]. С помощью мезопористых сорбентов (TiO_2 и кремнезема SBA-15) удалось достигнуть 100% деградации НДМГ за 20 мин и хорошую скорость минерализации (83% за 3 ч) [40]. Недостаток фотокаталитического метода в дезактивации катализаторов загрязнителями и медленном их восстановлении для повторного и многоразового использования.

Окислительные процессы на основе реакции Фентона (взаимодействие пероксида водорода с ионами железа) для удаления НДМГ из сточных вод получили большое признание [37, 39]. До 93% НДМГ и продуктов его трансформации удается минерализовать до муравьиной и уксусной кислот, нитрометана. Гетерогенные катализаторы, содержащие ионы железа в матрице цеолита ZSM-5 более стабильны и менее восприимчивы к зна-

чениям pH среды [40]. Более эффективным для удаления НДМГ из сточных вод оказалось использование Fe^0 в виде железных металлических лезвий [39]. Комбинированное окисление гидроксильных радикалов, генерируемых УФ излучением и реагентом Фентона, значительно снижает количество использованных химических реагентов и энергопотребление, уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду и экономику [18]. Метод эффективен благодаря использованию дешевых реагентов, отсутствию необходимости в сложных реакторных установках, простой эксплуатации и высокой эффективности минерализации. Однако в процессе окисления происходит увеличение pH среды и образуется осадок из солей железа. В будущем планируется разработать фентон-подобные системы, эффективные для нейтральной или щелочной среды, где будет устранена возможность загрязнения солями железа [39].

Установлена высокая эффективность мембраны на основе TiO_2 , модифицированной Ag и β -циклодекстрином, для очистки сточных вод. Полное разложение НДМГ и других токсикантов достигалось за 80 мин. Мембраны активны в видимом свете, позволяют многократно использовать TiO_2 и дают низкий уровень вторичного загрязнения [39].

Еще более эффективной для уничтожения НДМГ и загрязняющих веществ является комбинация методов фотолиза, радикального окисления и озонирования. Использование озона для окисления экотоксикантов является одним из широко используемых методов удаления НДМГ [28, 41]. Комбинация озона с пероксидом водорода при слабом УФ облучении улучшает деструкцию НДМГ и азотсодержащих соединений. Однако использования озона приносит дополнительные затраты на обработку хвостового газа.

Следующие методы детоксикации сточных вод с НДМГ и продуктами его трансформации называют зелеными ме-

тодами будущего, удобными для практического применения. Это кавитационный метод, метод каталитического окисления влажным пероксидом, сверхкритической водой, окисления в микроволновой печи, метод низкотемпературной плазмы [18, 39].

Гибридный реактор на основе акустической и гидродинамической кавитации позволил за 2 ч добиться 98% степени очистки загрязненных НДМГ сточных вод без образования токсичных соединений [42]. При этом не требуется никакого химического агента в качестве окислителя. Гибридная система удобна для промышленного применения, она дает возможность обработки растворов НДМГ в мобильном устройстве, избегая опасной транспортировки.

Метод каталитического окисления влажным пероксидом (CWPO) очень экономичен, использует экологически чистый H_2O_2 вместо органического реагента, отсутствует вторичное загрязнение [18]. В [21] был синтезирован хитозан-кремниевый катализатор с ионами металлов, иммобилизованными на его поверхности, который показал 100% эффективность детоксикации сточных вод за 10 мин. Эффективность разложения НДМГ в сточных водах за 10 мин с помощью катализатора $CuO-ZnO-NiO/\gamma-Al_2O_3$ и H_2O_2 в CWPO составила 99%. Объединение процесса вакуумного УФ облучения с техникой CWPO может устранить ограничения обоих методов и интегрировать их преимущества. Недостатки метода – дезактивация катализатора после многократного использования, низкая активность в нейтральной и щелочной среде, трудности при детоксикации большого потока сточных вод.

Процесс каталитического окисления в микроволновой печи на основе активированного угля и H_2O_2 [18, 42] обеспечивает полную деградацию НДМГ за 9 мин. Метод прост, надежен и быстр, пока не применим к большим объемам стоков.

Благодаря уникальным свойствам воды в сверхкритическом состоянии, перспективная технология газификации сверхкритической водой превращает экотоксиканты, биомассу и органические отходы в безвредные горючие газы. Полная деградация НДМГ и токсичных азотсодержащих соединений была достигнута за 3 мин при $400-550^\circ C$ в кварцевом реакторе [36-38]. По мере увеличения температуры до $750^\circ C$ выход водорода увеличивался, а выход метана снижался.

Низкотемпературная плазма (LTP) [43, 44] обычно генерируется при комнатной температуре. Она инициирует серию химических реакций, разрушающих молекулы загрязнения. Эффективность деградации НДМГ за 20 мин составляет 82%, что значительно выше, чем при использовании УФ лампы (9%). Преимущество метода в отсутствии окислителя и вторичного загрязнения. Однако потребовалось большое количество энергии даже для реактора небольшой мощности.

Гибридный процесс деградации НДМГ в сильно кислых сточных водах ($pH \leq 3$) с помощью электролизной воды (EOW) и мембранного биореактора является еще одной эффективной стратегией каталитического окисления. Качество сточных вод после обработки электрохимически активированным водным раствором хлорида натрия с pH 1.8-6.8 превысило обычные стандарты сброса стоков [39].

Методы биодеградации экотоксикантов

Биологические методы очистки биосферы от НДМГ и продуктов его трансформации предполагают использование метаболического потенциала биологических объектов (растений, грибов, насекомых) вместо химических или физических агентов. Этот экологически чистый метод имеет низкое энергопотребление и производит мало опасных побочных продуктов, не требует добавления окислителей и



адсорбентов. Важным недостатком биологического метода является необходимость длительного технического обслуживания системы, ее большой размер и чувствительность к условиям содержания [46-50].

Исследований, связанных с биодegradацией НДМГ, очень мало и они в основном касаются загрязненной воды и почвы. Первоначально предполагалось, что НДМГ не будет деградировать при биологической обработке загрязненных объектов. Однако проблема разрешилась при появлении новых штаммов бактерий и грибов, устойчивых к токсичному действию НДМГ, способных к самодетоксикации и самовосстановлению [46, 47]. В РФ для биодegradации НДМГ используется препарат «Центрум-ММС» [46], представляющий собой ассоциацию микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* и *Rhodococcus erythropolis*, который снижает количество НДМГ в водных растворах в 50 раз. Способность различных бактерий и грибов к деградации гидразиновых соединений из воздушного потока была подтверждена в [48, 49]. Был исследован и практически использован биофильтр, наполненный компостом с волокнами скории и багассой [56]. В процессе биофилтрации загрязняющие вещества переносились в твердую фазу и в дальнейшем использовались микроорганизмами как источники энергии и углерода. В оптимальных условиях с помощью бактерий и грибов, живущих в биофилтре, через 26 дней была достигнута 88% эффективность удаления НДМГ. Микроорганизмы чрезвычайно чувствительны к условиям окружающей среды и могут адаптироваться только к очень узкому диапазону рН. Для выживания большинства бактерий, недостаточно присутствия только азотсодержащих экотоксикантов, они нуждаются в добавлении других питательных веществ. Отсутствие устойчивости к высоким концентрациям НДМГ и длительное время детоксикации

также ограничивают эффективное применение биологических методов при обработке сточных вод в больших масштабах. В будущем создание более толерантных штаммов микроорганизмов с помощью генной инженерии позволит повысить их приспособляемость к окружающей среде и практическое применение метода биодegradации НДМГ станет более распространенным.

Растения оксигенаторы пассивно борются с загрязнением водоемов НДМГ, обогащая воду кислородом. Эйхорния, или водный гиацинт, способна выживать в водоеме с концентрацией НДМГ до 400 мг/дм³, разлагая токсикант на низкомолекулярные составляющие, которые потом использует для строительства собственных клеток [50].

Представляет огромный интерес утилизация экотоксикантов с последующим их возвратом в производственный цикл и дальнейшее использование в виде ценных экологически безопасных продуктов [51-53]. Синтетическим путем из НДМГ получают α -аминофосфонаты, используемые в фармацевтике и медицине, а также ценные конденсированные гетероциклические соединения: би- и трициклические структуры пироллов, пироллохинолинов и циклододекапиранов. НДМГ может служить сырьем для производства продуктов с нетоксичными свойствами: ингибиторов коррозии металлов, добавок в эмали и лаки, композиционные материалы, асфальтобетонные смеси. Тетраметилтетразен (продукт трансформации НДМГ) может использоваться для отверждения эпоксидных смол.

Заключение

Поиск эффективных и экологических методов деградации и утилизации НДМГ и продуктов его трансформации постоянно продолжается, поскольку до настоящего времени не создано методов эффективной полной нейтрализации объектов, загрязненных НДМГ, которые отвечали

бы современным требованиям экологической безопасности. Изучению механизмов взаимодействия НДМГ с кислородом воздуха, водой и грунтами посвящено большое количество исследований. Отмечается растущий интерес к использованию возобновляемых источников энергии и методов зеленой химии. Биологические методы детоксикации окружающей среды энергоэффективны, производят мало опасных побочных продуктов, не требуют добавления окислителей и адсорбентов. Однако биодegradация НДМГ серьезно ограничена чувствительностью живых организмов к условиям окружающей среды, необходимостью длительного технического обслуживания биосистемы и ее большим размером. Создание штаммов микроорганизмов с помощью генной инженерии позволит повысить их приспособляемость к окружающей среде и практическое применение метода биодegradации НДМГ станет более распространенным.

Адсорбционный метод детоксикации окружающей среды является наиболее часто используемым методом первичной обработки загрязненных НДМГ объектов. Он прост в эксплуатации, энергоэффективен, допускает возможность регенерации использованных сорбентов и не допускает образования токсичных побочных продуктов. Основные тенденции развития данного метода детоксикации заключаются в поиске и создании дешевых и эффективных сорбентов, обладающих каталитическими свойствами, совершенствовании технологий их регенерации и утилизации.

Список литературы/References

1. Milyushkin A.L., Karnaeva A.E., *Sci. Total Environ.*, 2023; 891: 164367-164384.
2. Karnaeva A.E., Milyushkin A.L., Yarykin D.I., *J. Food Compos. Analysis*, 2025; 141: 107345-107350. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.107345>
3. Dallas J.A., Raval S., Gaitan J.P., Saydam S., Dempster A.G., *J. Cleaner Production*, 2020;

Другие физические и химические методы очистки окружающей среды от загрязнения НДМГ требуют большого количества энергии и химических веществ, имеют высокую себестоимость, трудоемки, приводят к образованию токсичных отходов и вторичного загрязнения или ликвидируют лишь часть продуктов трансформации.

Фотокаталитическое окисление НДМГ (АОР) благодаря использованию зеленой и солнечной энергии является наиболее перспективным методом детоксикации воды, воздуха и почвы. Однако метод не лишен некоторых недостатков: дезактивация катализаторов после длительного применения, низкая скорость их восстановления для повторного использования, относительно низкая эффективность обработки фотокаталитических систем без окислителей. Для реализации промышленного применения технологий удаления НДМГ из окружающей среды необходимо создание новых фотокатализаторов с более высокой фотокаталитической активностью, многоразовостью и стабильностью, а также разработка эффективных комбинаций фотокатализаторов с другими агентами для детоксикации больших объемов зараженных объектов с высокой концентрацией НДМГ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

255: 120209-120219. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120209>

4. Koroleva T.V., Semenov I.N., Krechetov P.P., Lednev S.A., *Eurasian Soil Sci.*, 2023; 56: 210-225.

<https://doi.org/10.1134/S1064229322602001>

5. Buryak A.K., Serdyuk T.M., *Russ. Chem. Rev.*, 2013; 82(4): 369-392. <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n04abeh004304>



6. Du J., Ren X., Zeng Y., Zhang L., Shi J., Yang S., *Toxics*, 2025; 13: 859-880. <https://doi.org/10.3390/toxics13100859>
7. Nguyen H.N., Chenoweth J.A., Bebartha V.S., Albertson T.E., Nowadly C.D., *Mil. Med.*, 2021; 186: 319-326.
8. Koroleva T.V., Semenov I.N., Lednev S.A., Soldatova O.S., *Eurasian Soil Sci.*, 2023; 56: 210-225. <https://doi.org/10.1134/S1064229322602001>
9. Meshalkin V.P., Kulov N.N., Guseva T.V., Tihonova I.O., Burvikova Yu.N., Bhimany Ch., Schelchikov K.A., *Theor. foundations chem. technology*, 2022; 56 (6): 670-677. <https://doi.org/10.31857/S0040357122060124> (in Russ.)
10. Spravochnik po toksikologii i gigienicheskim normativam (PDK) potencialno opasnih himicheskikh veshchestv / Pod. Red. V.S.Kushnevoi, R.B. Gorshkovi. M.: IzdAT, 1999, 250 p. (In Russ.)
11. Glushko A.N., Meshalkin V.P., Matasov A.V., Chelnokov V.V., Priorov G.G. Patent RF, no. 2711492, 2019.
12. Hu C, Zhang Y., Zhou Y, Liu Z, Feng X., *J. Hazard. Mater.*, 2022; 432: 128708-128729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128708>
13. Kolesnikov S.V. Oxidation of asymmetric dimethylhydrazine (heptyl) and identification of its transformation products during straits. Novosibirsk: *SibAK*, 2014, 110 p. (in Russ.)
14. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pikovskoi I.I., Kenessov B.N., Bakaikina N.V., Zhubatov Z., Lebedev A.T., *Chemosphere*, 2019; 228: 335-344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
15. Messineva E., Fetisov A., Manuilova N., *Ecology and industry of Russia*, 2018; 22(8): 55-59. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-8-55-59>
16. Rodin I.A., Moskvina D.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A., *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008; 82(6): 911-915. <https://doi.org/10.1134/s003602440806006X>
17. Krechetov P.P., Kasimov N.S., Koroleva T.V., *Dokl. Earth Sci.*, 2015; 464: 1080-1082.
18. Zhang X., Guo Z.R., Sun P.F., Liu X.Y., Luo Z., Li J.Y., Zhang D.X., Xu X.Y., *Sep. Purif. Technol.*, 2023; 312: 123425-123445. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123425>
19. Berezkin V.I. Uglerod. Zamknutie nanochastici, makrostrukturi, materiali. Sankt-Peterburg: AtrErgo, 2013, 280-320 p. (in Russ.)
20. Wang H., Jia Y., *Diamond Related Mater.*, 2021; 117: 108457-108460. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108457>
21. Saheed I.O., Oh W.D., Suah F.B.M., *Hazard. Mater.*, 2021; 408: 124889-124897.
22. Wang H.Y., Jia Y., *J. Mol. Liq.*, 2023; 386: 122240-122250.
23. Semushina M.P., Bogolitsyn K.G., Kozhevnikov A.Y., Kosyakov D.S., *Iranian J. Chem. Chem. Eng.*, 2018; 37(5): 75-83.
24. Kozhevnikov A.Y., Ul'yanovskaya S.I., Semushina M.P., Pokryshkin S.A., Ladesov A.V., Pikovskoi I.I., Kosyakov D.S., *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017; 90(4): 516-521. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040048>
25. Golub S.L., Lugovskaya I.G., Anufrieva S.I., Dubinchuk V.T., Ulyanov A.V., Buryak A.K., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2006; 6(5): 748-763 (in Russ.)
26. Ulyanov A.V., Polunin K.E., Polunina I.A., Buryak A.K., *Colloid. J.*, 2018; 80(1): 96-106. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18010131>
27. Polunin K.E., Ulyanov A.V., Polunina I.A., Buryak A.K., *J. Appl. Chem.*, 2020; 93(6): 861-871. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060136>
28. Polunin K.E., Ulyanov A.V., Polunina I.A., Buryak A.K., *Russ. J. Phys. Chem.*, 2021; 95(3): 530-537. <https://doi.org/10.31857/S004445372103016X>
29. Goncharova I.S., Polunina I.A., Polunin K.E., Buryak A.K., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2018; 18(5): 659-667. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2018.18/592> (in Russ.)
30. Yartzev S.D., Milyushkin A.L., Hesina Z.B., Petuhova G.A., Buryak A.K., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2017; 17(2): 212-219. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.18/592> (in Russ.)
31. Efremov S., Nechipurenko S., Tokmurzin D., Kaiaidarova A.K., Kalugin S., Tassibekov K.S., *Environ. Technol. Innov.*, 2021; 24: 101962-101972.
32. Koroleva T.V., Semenov I.N., Lednev S.A., Soldatova O.S., *Soil Science*, 2023; 2: 240-258. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600998>
33. Semushina M.P., Bogolitsyn K.G., Kozhevnikov A.Yu., Kosyakov D.S., *Ecology and industry of Russia*, 2012; 7: 58-60.



<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-7-58-60>

34. Minenkova I.V., Ulyanov A.V., Popova S.V., Sobolev A.A., Buryak A.K. Patent RF, no. 2765077, 2021.

35. Manshev D.A., Popov O.V., Ostrovskaya V.M., Davidovsky N.V., Prokopenko O.A., Buryak A.K., Ulyanov A.V., Golub S.L., Lugovskaya I.G., Anufrieva S.I. Patent RF, no. 2253520, 2004.

36. Wu, G.Q., Wang Z.Y., Yang C.L., Wang H.L., Nie W.Z., *Phys. Fluids.*, 2024; 36: 023321-023329.

37. Chai Y., Chen X., Wang Y., Guo X., Zhang R., Wei H., Jin H., Li Z., Ma L., *Sci. Total Environ.*, 2023; 873:162264-162275.

38. Yi L., Guo L., Jin H., Kou J., Zhang D., Wang R., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018; 43: 8644-8654.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.092>

39. Saravanan V.C., Deivayanai P.S., Kumar G., Rangasamy R.V., Hemavathy T., Harshana N., Gayathri K., Alagumalai A., *Chemosphere*, 2022; 308: 136524-136529.

40. Su J., Jia Y., Shi M.L., Wang H.Q., Wang Q.R., Shen K.K., Zhang J.Q., Zhu X.Y., *Chem. Eng. J.*, 2025; 506: 159378-159381.

41. Guo Z., Cheng Y., Zhang Z., *Ind. Water Treat.*, 2021. 41: 94-98.

42. Wang J., Tong W., Wang X., Li P., Yan H., Zhang Y., *Sep. Purif. Technology*, 2023; 327(15): 124849. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124849>

43. Yi Z., Qing Z., Wang D., Jiang M., Wang Y., Huang Y., *Chinese J. Energetic Materials*, 2022; 30(10): 1013-1021.

44. Scholtz V., Pazlarova J., Souskova H., Khun J., Julak J., *Biotechnol. Adv.*, 2015; 33: 1108-1119.

45. Torabi A.M., Ghiaee R., *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 2015; 49: 142-147. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.008>

46. Zharikov G.A., Krainova O.A., Kapranov V.V., Kapranova V.V., Dyadishcheva V.P., Kiseleva N.I. Patent RF, no. 2236453, 2002.

47. Zabokritsky A.A., Savinykh D.Y., Tarabara A.V., Zorin A.D., Zabokritsky N.A., Khmeleva M.V., Savinykh S.D. Patent RF, no. 2650864, 2017.

48. Zharikov G.A., Krainova O.A., Khaitov M.R., Marchenko A.I., *Medicine of extreme situations*, 2022; 24(3): 27-38. <https://doi.org/10.47183/mes.2022.031>

49. Hajizadeh Y., Amin M.-M., Ebrahim K., Parseh I., *Atmos. Pollut. Res.*, 2018; 9(1): 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.06.007>

50. Nikolaikina N.E., Nikolaikin N.I., *Scientific Bulletin of MGTU GA*, 2020; 23(03): 73-82 (in Russ.).

51. Ivanova E., Osipova M., Vasilieva T., Zazhivihina E., Smirnova S., Mitrasov Y., Nasakin O., *Int. J. Mol. Sci.*, 2023; 24(4): 17196-17202. <https://doi.org/10.3390/ijms242417196>

52. Nasakin O.E., Ivanova E.S., Maryasov M.A., Andreeva V.V., Lodochnikova O.A., *Mendeleev Commun.*, 2023; 33(6): 856-857. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.10.039>

53. Ivanova E., Maryasov M., Andreeva V., Osipova M., Lodochnikova O., Nasakin O.E., *Int. J. Mol. Sci.*, 2023; 24(6):13076-13082. <https://doi.org/10.3390/ijms241713076>

Информация об авторах / Information about the authors

В.П. Мешалкин – д.т.н., академик РАН, главный научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, профессор кафедры логистики и экономической информатики РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: vpmeshalkin@gmail.com

И.А. Полунина – к.х.н., доцент, научный сотрудник лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН, Москва, Россия, +7 915 204 09 17, e-mail: polunira@mail.ru

А.К. Буряк – д.х.н., член-корреспондент РАН, профессор, директор ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия, +7(495)955-44-87, e-mail: akburiyak@mail.ru

V.P. Meshalkin – grand Ph.D. (technology), member of RAS, grand researcher, A.N. Frumkin IPCE RAN, prof., D.I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russian Federation, e-mail: vpmeshalkin@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6956-6705

I.A. Polunina – Ph.D (chemistry), associate prof., senior researcher, A.N. Frumkin IPCE RAN, Moscow, Russian Federation, e-mail: polunira@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0403-5548

A.K. Buryak – grand Ph.D. (chemistry), corresponding member of RAS, prof., director A.N. Frumkin IPCE RAN, Moscow, Russian Federation, e-mail: akburiyak@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2458-5993

Статья поступила в редакцию 18.11.2025; одобрена после рецензирования 03.12.2025; принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 18.11.2025; approved after reviewing 03.12.2025; accepted for publication 17.12.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13570

Парофазный газохроматографический анализ Melissa лекарственной

Никита Алексеевич Толочилин^{1✉},

Ольга Валерьевна Салманидина¹, Людмила Артемовна Онучак¹,

Алина Ирековна Епифанова², Владимир Александрович Куркин²

¹Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева, Самара, Россия, nitol98@mail.ru[✉]

²Самарский государственный медицинский университет, Самара, Россия

Аннотация. Изучение лекарственных растений является одной из важных задач современной аналитической химии и фармацевтики. Основной трудностью изучения является их непостоянный и многокомпонентный состав. Метод статического парофазного анализа с газовой хроматографией и пламенно-ионизационным детектированием (ПФА-ГХ-ПИД) позволит облегчить проведение исследования летучих компонентов растений ввиду упрощения процедуры пробоподготовки.

Цель исследования: выявить и экспериментально подтвердить возможность применения ПФА-ГХ-ПИД для определения летучих компонентов и установления подлинности лекарственного растительного сырья (ЛРС) на примере Melissa лекарственной.

В качестве объектов исследования были взяты три образца Melissa лекарственной различного происхождения. Хроматографическое исследование проводилось на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 с малополярной 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (30 м×0.32 мм, d_f=0.25мкм).

Получены хроматограммы равновесной паровой фазы образцов, проведена идентификация компонентов по литературным данным и базы данных NIST 2.0, обнаружены специфичные маркеры Melissa лекарственной: β-цитраль и геранилацетат, которые, в совокупности с семью другими неспецифичными маркерами (6-метил-5-гептен-2-он, β-мирцен, цитронеллаль, β-цитраль (нераль), α-цитраль (гераниаль), геранилацетат, β-кариофиллен) могут быть использованы при идентификации ЛРС Melissa лекарственной. Построены диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания» (headspace-спектры) летучих соединений ЛРС Melissa лекарственной, которые представляют собой уникальный совокупный образ растения, зависящий от района происхождения

Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность применения метода ПФА-ГХ-ПИД как экспрессного метода идентификации ЛРС, а использование headspace-спектров в качестве критерия подлинности в дальнейшем позволит создать базу данных «отпечатков пальцев» растений и еще больше повысить экспрессность метода ПФА-ГХ-ПИД в идентификации и определении подлинности ЛРС, вплоть до определения географического происхождения образца.

Ключевые слова: газовая хроматография, парофазный анализ, летучие компоненты, *Melissa officinalis* L., headspace-спектры, терпены.

Для цитирования: Толочилин Н.А., Салманидина О.В., Онучак Л.А., Епифанова А.И., Куркин В.А. Парофазный газохроматографический анализ Melissa лекарственной // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 857-867. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13570>

Original article

Headspace gas chromatographic analysis of lemon balm

Nikita A. Tolochilin^{1✉}, Olga V. Salmanidina¹ Lyudmila A. Onuchak¹,

Alina I. Epifanova², Vladimir A. Kurkin²

¹Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation, nitol98@mail.ru[✉]

²Samara State Medical University, Samara, Russian Federation

Abstract. The study of medicinal plants is one of the important tasks of modern analytical chemistry and pharmaceuticals. The main difficulty in their study is their variable and multicomponent composition. The method of static headspace analysis coupled with gas chromatography and flame ionization detection (HS-GC-FID) can facilitate the study of plant volatile components by simplifying the sample preparation procedure.

To identify and experimentally confirm the possibility of using HS-GC-FID for the determination of volatile components and authentication of herbal raw materials using lemon balm (*Melissa officinalis* L.) as an example. Three samples of lemon balm of different origins were used as research objects. Chromatographic analysis was performed on a «Crystal 5000.2» gas chromatograph with a flame ionization detector. Separation was carried out on a quartz capillary column RTX-5 with a low-polarity 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane stationary phase (30 m × 0.32 mm, $d_f = 0.25 \mu\text{m}$).

Chromatograms of the equilibrium vapor phase of the samples were obtained. Components were identified using literature data and the NIST 2.0 library. Specific markers of lemon balm were detected: β -citral and geranyl acetate, which, together with seven other non-specific markers (6-methyl-5-hepten-2-one, β -myrcene, citronellal, β -citral (neral), α -citral (geranial), geranyl acetate, β -caryophyllene), can be used for the identification of lemon balm raw materials. «Relative peak area – retention index» diagrams (headspace-spectra) of volatile compounds of lemon balm raw materials were constructed; these represent a unique cumulative profile of the plant, depending on the region of origin.

The obtained results confirm the possibility of using the HS-GC-FID method as an express method for the identification of herbal raw materials. The use of headspace spectra as an authenticity criterion will further allow the creation of a plant «fingerprint» database and further increase the speed of the HS-GC-FID method in the identification and authentication of herbal raw materials, up to the determination of the geographical origin of the sample.

Keywords: gas chromatography, headspace analysis, volatile components, *melissa officinalis* L., headspace spectra, terpenes.

For citation: Tolochilin N.A., Salmanidina O.V., Onuchak L.A., Epifanova A.I., Kurkin V.A. Headspace gas chromatographic analysis of lemon balm. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 857-867. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13570>

Введение

В настоящее время основные методы хроматографического анализа, применяемые для определения подлинности и качества лекарственного растительного сырья (ЛРС), являются ВЭЖХ и ГХ в комбинации с МС-детектированием. С их помощью производится анализ эфирных масел и экстрактов, идентифицируются основные компоненты и вещества-маркеры растений, которые позволяют сделать вывод о принадлежности ЛРС к конкретному семейству или виду. Помимо дороговизны этих методов и трудоемкости процесса приготовления эфирных масел растений, существует проблема, что конкретные вещества-маркеры удается обнаружить далеко не всегда [1-3].

Также не является выходом использование в качестве критерия подлинности ЛРС доминантных компонентов паровой фазы, поскольку их содержания могут

сильно различаться в зависимости от района произрастания и времени сбора растения [4].

Проведенные нами ранее исследования, направленные на изучение химического состава летучих компонентов растений методом ПФА-ГХ-ПИД, относящихся к различным семействам или видам – календула лекарственная, зверобой продырявленный, пижма обыкновенная и др. – выявили перспективность использования хроматографических профилей и полученных на их основе headspace-спектров для идентификации и определения подлинности ЛРС [5-7]. Для дальнейшего развития метода ПФА-ГХ-ПИД представляет интерес использовать его при идентификации и определении подлинности растений одного вида.

Метод ПФА-ГХ-ПИД более прост в использовании в части пробоподготовки, по сравнению с жидкостной экстракцией или приготовлением эфирных масел рас-



тений. Он позволяет избежать негативного влияния растворителей на действительный состав паровой фазы, так как требует лишь проведения газовой экстракции из высушенного сырья.

В качестве объекта для анализа была выбрана Melissa лекарственная (*Melissa officinalis* L.) – одно из важнейших лекарственных растений в фармакологической практике. Она обладает широчайшим спектром биологического действия и активно используется в качестве успокоительного, антидепрессивного, спазмолитического, иммуномодулирующего, противовирусного, антигистаминного и антимикробного средства. Входит в состав таких лекарственных препаратов, как «Новопассит», «Персен», «Релаксозан». Данное растение, одно из немногих, благополучно применяют и в педиатрической практике [8]. Широта терапевтического действия препаратов Melissa лекарственной обусловлена содержанием различных биологически активных веществ.

Целью работы являлось изучение возможности применения метода статического ПФА-ГХ-ПВД для определения состава равновесной паровой фазы (РПФ) и получения газохроматографических профилей РПФ на примере Melissa лекарственной различного географического происхождения и их использование для экспрессной идентификации и установления подлинности ЛРС.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования было использовано три образца ЛРС Melissa лекарственной (*Melissa officinalis* L.), относящейся к семейству Яснотковых (*Lamiaceae*):

– ботанический образец (Ботанический сад Самарского университета, г. Самара);

– культивируемый образец, собранный в окр. с. Алексеевка Кинельского района Самарской области;

– промышленный образец («Фитофарм», г. Анапа).

Для исследования использовались листья и цветки растения в измельченном виде. После сушки сырье было упаковано в герметичные пакеты и хранилось в сухом, прохладном месте, без доступа прямого солнечного света. Непосредственно для анализа применялась РПФ растения, которую получали следующим образом: навеску высушенного измельченного сырья массой 3 г в герметичном флаконе помещали в термостат и выдерживали при температуре 40-140°C (с интервалом в 20°C) в течение 20 минут. Полученный газовый экстракт образца отбирали в предварительно нагретый медицинский стеклянный шприц в объеме 1 см³ [9]. Каждый образец анализировали три раза при каждой температуре газовой экстракции, каждый раз приготавливая новую пробу РПФ.

При увеличении температуры газовой экстракции наблюдался резкий рост числа зарегистрированных компонентов РПФ, который замедлялся при достижении температуры 80°C. Дальнейшее увеличение температуры газовой экстракции до 120-140°C приводило к заметному увеличению интенсивностей пиков начального участка газохроматографического профиля (<500 ед. индекса), при некотором снижении интенсивностей пиков других компонентов (>500 ед. индекса), что может говорить о протекании химических превращений в пробе (процесса термической деструкции компонентов). Таким образом, оптимальной температурой проведения газовой экстракции для получения информативного газохроматографического профиля РПФ, была принята температура 80°C.

Данный способ подготовки пробы позволяет получить воспроизводимый хроматографический спектр летучих компонентов растений без трансформации пробы [10].

Хроматографическое исследование проводилось на газовом хроматографе

«Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке RTX-5 с малополярной 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (30 м×0.32 мм, $d_f=0.25\mu\text{м}$). В качестве газа-носителя — азот, скорость 1 см³/мин. Давление газа-носителя на входе в колонку – 35 кПа, деление потока — 1:50. Водород – скорость 25 см³/мин, воздух – скорость 250 см³/мин. Анализ проводили при линейном программировании температуры: изотерма при температуре 40°C на протяжении 2 минут, затем нагрев на 4°C/мин до температуры 160°C. Температура детектора составляет 200°C, температура испарителя – 200°C.

Указанный режим согласуется с режимом, рекомендованным для получения воспроизводимых результатов газохроматографического анализа эфирных масел с использованием капиллярной колонки с неполярными и малополярными неподвижными фазами [11].

При таких же условиях проводили анализ стандартных веществ сравнения *n*-алканов C₃-C₁₇ для расчета характеристик удерживания. Перед проведением анализа для проверки стабильности нулевой линии и исключения присутствия посторонних пиков осуществляли ввод «холостой» пробы при соблюдении всех условий эксперимента.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитывали индексы удерживания Ван ден Доола и Кратца при линейном программировании температуры (I_i^T) и относительные площади пиков ($A_{отн,i}$) летучих компонентов ЛРС:

$$I_i^T = 100 \left(\frac{t_{Ri} - t_{Rz}}{t_{Rz+1} - t_{Rz}} \right) + 100z,$$

где t_{Ri} – время удерживания *i*-го компонента, а t_{Rz} и t_{Rz+1} времена удерживания соседних гомологов *n*-алканов с количеством углеродных атомов в молекуле *z* и *z*+1 соответственно.

$$A_{отн,i} = \frac{A_i}{\sum A_i} 100\%,$$

где A_i – абсолютное значение площади пика *i*-го компонента, а $\sum A_i$ – сумма площадей пиков всех компонентов на хроматограмме.

Установлено, что для компонентов, элюирующихся на начальных участках (температурах) линейного программирования температуры, точность определения составляет ±2 ед. инд. и уменьшается до ±1 ед. инд. с ростом температуры элюирования [10].

Относительное СКО S_r (%) среднего арифметического значения относительной площади пика $A_{отн,i}$ рассчитано из выборки трех измерений паровой фазы ЛРС Melissa officinalis (Фитофарм) ($n = 3$) по формуле:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_1^n (A_{отн,i} - \bar{A}_{отн,i})^2}{n - 1}}.$$

Установлено, что погрешность определения относительных площадей пиков уменьшается с увеличением времени, и, соответственно, температуры выхода компонента из колонки изменяется от ±12.50% (пентаналь, $t_R=5.23$ минут) до ±5.57% (β-цитраль, $t_R=25.45$ минут).

Идентификацию компонентов проводили следующим образом: по литературным данным полученным по анализу эфирных масел и экстрактов Melissa officinalis методом ГХ-МС находили сведения о составе летучих компонентов этого растения. Затем в базе данных NIST 2.0 покомпонентно сравнивали полученные нами индексы удерживания Ван ден Доола и Кратца при программировании температуры на капиллярной колонке с малополярной неподвижной фазой.

Обсуждение результатов

На хроматограмме РПФ Melissa officinalis (Ботанический сад) зарегистрировано 42 летучих компонента со временем удерживания от 2,97 до 32,07 минут и рассчитанными индексами удерживания I_i^T от 412 до 1417 (рис.1).

Относительное содержание ($A_{отн,i}$) 23 компонентов превышает 1%. Доминирующим компонентом образца является

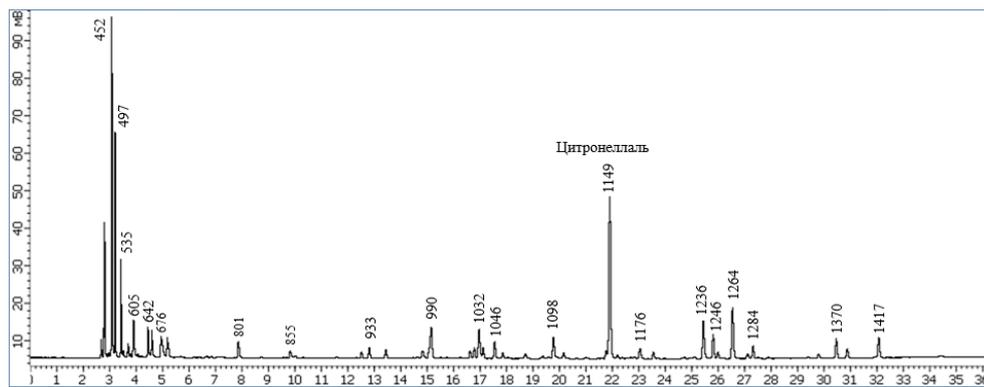


Рис. 1. Хроматограмма РПФ образца ЛРС мелиссы лекарственной (Ботанический сад) при температуре экстракции паровой фазы 80°C.

Fig. 1. Equilibrium vapor phase chromatogram of lemon balm (Botanical Garden) (80°C Headspace Extraction).

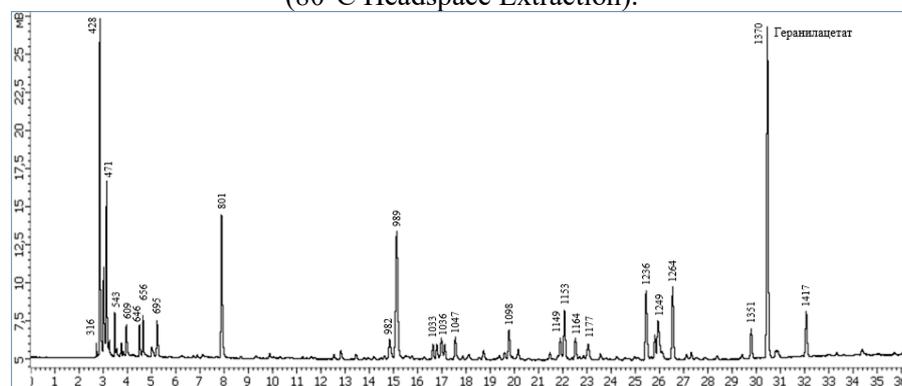


Рис. 2. Хроматограмма РПФ промышленного образца ЛРС мелиссы лекарственной (Фитофарм) при температуре экстракции паровой фазы 80°C.

Fig. 2. Equilibrium vapor phase chromatogram of lemon balm (Phytofarm) (80°C Headspace Extraction).

цитронеллаль (1149), содержание которого в паровой фазе составляет 17.96%. Это альдегид, относящийся к терпеноидам, проявляет антидепрессивное и анксиолитическое действие, широко употребляется в парфюмерной промышленности за счет характерного лимонного запаха.

Хроматограмма РПФ промышленной мелиссы лекарственной (Фитофарм) содержит пики 28 компонентов с временами удерживания от 2.85 до 32.07 минут и индексами удерживания в интервале от 316 до 1417 (рис. 2).

Относительное содержание ($A_{отн,i}$) 25 соединений превышает 1%. Доминирующим компонентом образца является геранилацетат (1370), относительное содержание которого в паровой фазе составляет 19.81%. Геранилацетат относится к

монотерпеновым сложным эфирам, обладает выраженным фруктово-цветочным запахом, за счет чего широко применяется в парфюмерной промышленности.

Для РПФ культивируемой мелиссы лекарственной (Самарская область) зафиксировано 17 летучих компонентов со временем удерживания от 2.87 до 32.06 минут и рассчитанными индексами удерживания I_i^T от 330 до 1417 (рис. 3).

Относительное содержание ($A_{отн,i}$) 16 летучих соединений превышает 1%. Доминирующим компонентом образца является неидентифицированное вещество с индексом удерживания 476 и с относительным содержанием 23,28%, среди идентифицированных компонентов наибольшее содержание в РПФ данного образца имеет гексаналь (802) с относительной площадью пика равной 12.44%.

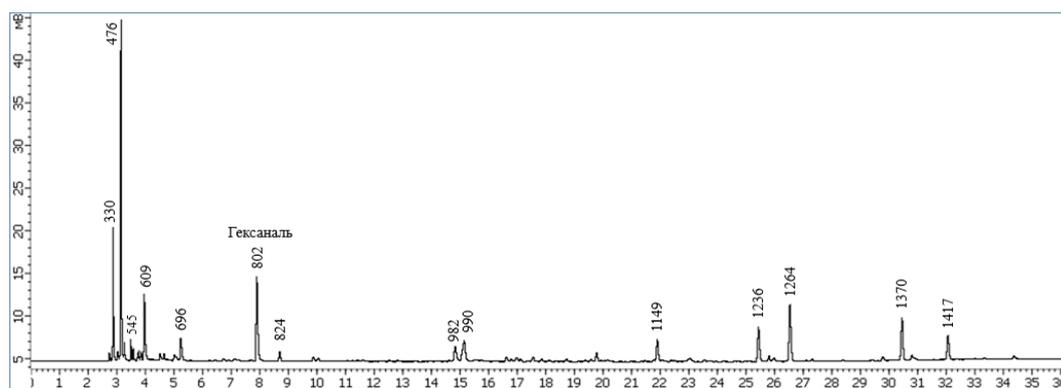


Рис. 3. Хроматограмма РПФ образца ЛРС мелиссы лекарственной (культивируемая) при температуре экстракции паровой фазы 80°C.

Fig. 3. Equilibrium vapor phase chromatogram of lemon balm (cultured) (80°C Headspace Extraction).

По результатам видно, что культивируемый образец мелиссы содержит гораздо меньше веществ, чем ботанический и промышленный образцы. Известно, что большое влияние на формирование общей совокупности природных соединений в растениях и их относительного содержания оказывает район произрастания, состав почвы, количество вносимых удобрений и пестицидов, также немаловажную роль играют погодные условия, время сбора сырья, его обработка и последующее хранение. По этой причине, газохроматографические профили ЛРС одного вида, но разного происхождения, могут заметно различаться.

В таблице 1 приведено сравнение всех зарегистрированных компонентов проанализированных образцов ЛРС мелиссы лекарственной.

Всего в трех исследованных образцах ЛРС мелиссы лекарственной зарегистрировано 56 соединений, 9 из которых присутствуют во всех трех растениях: пентаналь (695), гексаналь (801), 6-метил-5-гептен-2-он (982), β -мирцен (990), цитронеллаль (1149), β -цитраль (1236), α -цитраль (1264), геранилацетат (1370), β -кариофиллен (1417).

Результаты исследований образцов ЛРС мелиссы лекарственной согласуются с данными других исследователей, полученными с применением методов ГХ-МС и ВЭЖХ-МС [4, 12-15]. А

именно, все девять компонентов (включая альдегиды пентаналь и гексаналь) обнаружены также в газовом экстракте, полученном методом паровозной-твердофазной микроэкстракции с МС детектированием [12]. Семь из них (6-метил-5-гептен-2-он, β -мирцен, цитронеллаль, β -цитраль (нераль), α -цитраль (гераниаль), геранилацетат, β -кариофиллен) присутствуют в эфирном масле мелиссы лекарственной исследование которого проводилось методами ГХ-МС и ВЭЖХ-МС.

Обнаружение этих компонентов в РПФ мелиссы лекарственной говорит о том, что метод ПФА-ГХ-ПВД, несмотря на простоту, позволяет обнаружить в образцах ЛРС маркерные соединения (при условии применения литературных данных по ГХ-МС), и может использоваться для экспрессного определения подлинности и принадлежности ЛРС к конкретному роду или виду.

Нами установлено на примере мелиссы лекарственной, что при исследовании растений одного вида, но разного происхождения, при общих различиях в составе, некоторые летучие соединения (для мелиссы лекарственной: пентаналь (695), гексаналь (801), 6-метил-5-гептен-2-он (982), β -мирцен (990), цитронеллаль (1149), β -цитраль (1236), α -цитраль (1264), геранилацетат (1370), β -кариофиллен (1417)), в том или ином соотношении, присутствуют во всех образцах.



Таблица 1. Относительное содержание всех зарегистрированных компонентов РПФ образцов ЛРС мелиссы лекарственной.

Table 1. Relative composition of all identified volatiles in equilibrium vapor phase of lemon balm raw material.

№	Соединение	I _i ^T (эксп)	A _{отн, i} %		
			Бот. сад.	Фитофарм	Культивируемая
1	—	316±2	—	10.97	—
2	—	330±2	—	—	8.50
3	—	412±2	0.29	—	—
4	—	428±2	—	3.30	—
5	3-Метилбутен-1	452±2	13.10	—	—
6	—	471±2	—	5.76	—
7	—	476±2	—	—	23.28
8	—	497±2	8.44	—	—
9	Изопропанол	509±2	—	—	1.29
10	—	535±2	4.07	—	—
11	—	545±2	—	1.02	1.45
12	—	550±2	0.33	—	—
13	—	559±2	—	—	0.91
14	—	574±2	0.21	—	—
15	—	580±2	0.68	—	—
16	Пропанол	590±2	—	—	1.06
17	Бутанон-2	605±2	2.91	—	—
18	Этилацетат	609±2	—	1.30	7.83
19	3-Метилбутанон-2	642±2	1.77	—	—
20	Тиофен	651±2	1.60	1.05	—
21	н-Бутанол	656±2	—	1.37	—
22	3-Метилбутаналь	676±2	2.66	—	—
23	Пентаналь	695±2	1.90	1.65	2.99
24	Гексаналь	801±2	1.52	7.59	12.44
25	—	824±2	—	—	1.20
26	(Z)-3-гексен-1-ол	855±2	0.76	—	—
27	—	926±1	0.53	—	—
28	—	933±1	1.01	—	—
29	—	948±1	0.86	—	—
30	6-Метил-5-гептен-2-он	982±1	0.89	1.62	3.24
31	β-Мирцен	990±1	4.33	10.71	5.35
32	—	1025±1	0.71	0.86	—
33	—	1028±1	1.04	0.95	—
34	Бензиловый спирт	1033±1	3.27	1.55	—
35	z-β-Оцимен	1036±1	1.09	0.91	—
36	e-β-Оцимен	1047±1	1.68	1.36	—
37	—	1053±1	0.56	—	—
38	—	1074±1	0.53	—	—
39	Линалоол	1098±1	2.30	1.85	—
40	—	1107±1	0.54	—	—
41	Нео-изопулегол	1146±1	0.83	—	—
42	Цитронеллаль	1149±1	17.96	1.42	3.63
43	Борнеол	1153±1	—	3.28	—
44	δ-Терпинеол	1164±1	—	1.47	—
45	Терпинен-4-ол	1177±1	1.25	1.44	—

46	—	1189±1	0.60	—	—
47	β-Цитраль (нераль)	1236±1	4.04	4.80	6.01
48	Куминальдегид	1246±1	2.39	1.33	—
49	Тимохинон	1249±1	0.67	3.51	—
50	α-Цитраль (гераниаль)	1264±1	5.53	4.52	9.78
51	Гераниол	1279±1	0.53	—	—
52	Борнилацетат	1284±1	1.23	—	—
53	—	1351±1	0.38	1.79	—
54	Геранилацетат	1370±1	1.89	19.81	6.88
55	—	1381±1	0.95	—	—
56	β-Кариофиллен	1417±1	2.17	2.80	4.15

Эти вещества можно рассмотреть в качестве соединений-маркеров, наличие совокупности которых в ЛРС может говорить о его принадлежности к конкретному виду.

Авторы работы [16] приводят следующую классификацию растительных маркерных соединений: уникальные маркеры (содержащиеся в одном виде), специфичные маркеры (содержащиеся в небольшом количестве видов) и неспецифичные маркеры (распространенные вещества растительного происхождения). Обнаруженные нами β-цитраль (1236) и геранилацетат (1370) были предложены авторами исследования [16] в качестве специфичных маркеров Melissa лекарственной, тогда как оставшиеся семь веществ можно считать ее неспецифичными маркерами. В целом же, совокупность из девяти вышеперечисленных соединений можно принять в виде так называемого «многокомпонентного маркера» Melissa лекарственной. Обнаружение их в РПФ позволит с достаточной убедительностью определить подлинность ЛРС Melissa лекарственной.

В литературе при исследовании эфирных масел Melissa лекарственной были обнаружены труднолетучие соединения с индексами удерживания более 1500, и нелетучие соединения (высшие карбоновые кислоты и флавоноиды), которые не были зарегистрированы нами. Это связано с тем, что в процессе проведения газовой экстракции из сухого сырья, такие соединения не способны выделиться паровую

фазу вследствие перераспределения компонентов при температуре 80°C. С другой стороны, в наших пробах, наоборот, присутствуют легколетучие соединения (альдегиды, кетоны, спирты), с индексами удерживания менее 700, тогда как в эфирных маслах они отсутствуют.

Применение общего профиля (спектра) всех летучих компонентов РПФ лекарственного сырья, позволит провести более глубокое идентификационное определение и сделать вывод не только об иерархической принадлежности растения, но, в том числе, и о происхождении растения вплоть до конкретного района произрастания. Ввиду высокой изменчивости состава летучих компонентов, для получения достоверного результата при идентификации растений по газохроматографическим профилям необходимо, чтобы РПФ были получены в одинаковых условиях газовой экстракции [5].

Для визуализации экспериментальной информации в виде «отпечатка пальца» используются диаграммы «относительная площадь пика-индекс удерживания» или headspace-спектры. На рисунке 4 приведены headspace-спектры трех проанализированных образцов Melissa лекарственной.

При сравнении трех спектров видно, что наибольшее число компонентов наблюдается у ботанического образца. Наибольшую схожесть демонстрируют спектры ботанического и промышленного образцов, у которых совпадает 19

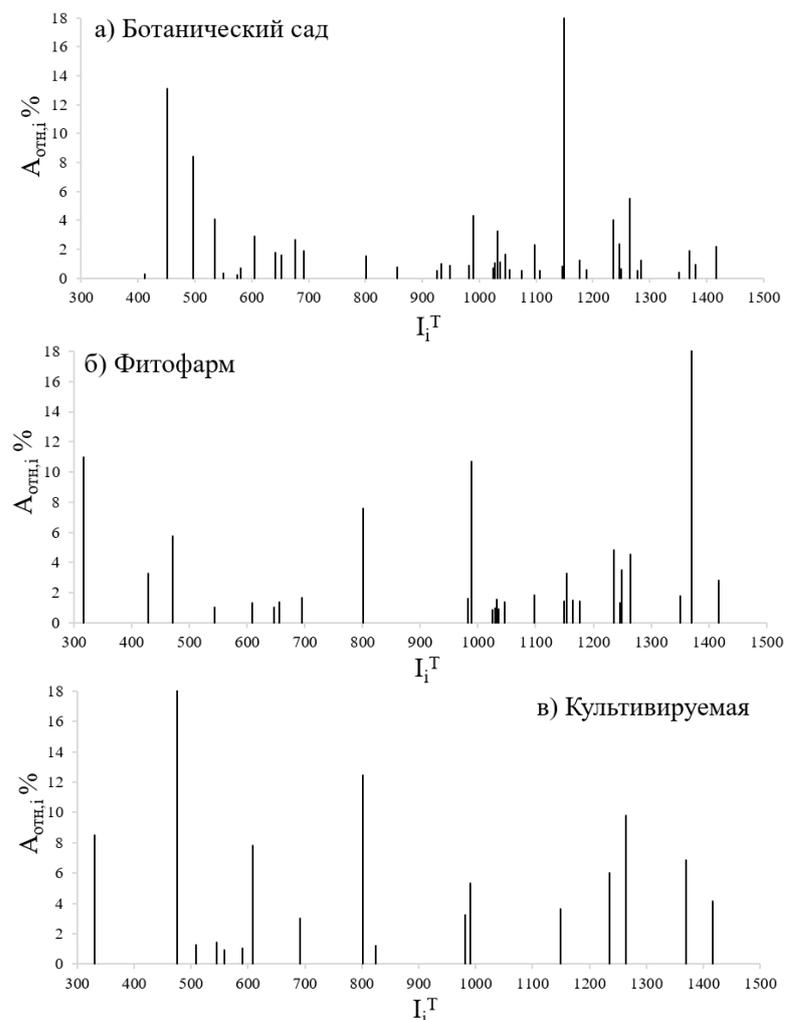


Рис. 4. Диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания» (headspace-спектр) образцов ЛРС: а – мелисса лекарственная (Ботанический сад), б – мелисса лекарственная (Фитофарм), в – мелисса лекарственная (культивируемая).

Fig. 4. Diagrams "relative peak area – retention index" (headspace-spectrum) of plant samples: а – lemon balm (Botanical Garden), б – lemon balm (Phytopharm), с – lemon balm (cultivated).

компонентов. РПФ культивируемого образца, в свою очередь, имеет обедненный состав по сравнению с ботаническим и промышленным образцами.

В целом из сопоставления headspace-спектров мелиссы лекарственной видно, что они специфичны и могут использоваться для идентификации этих растений по происхождению и району произрастания.

Заключение

Методом ПФА-ГХ был проведен анализ трех образцов ЛРС мелиссы лекарственной различного происхождения. По результатам исследования получены хроматограммы равновесной паровой фазы

образцов, проведена идентификация компонентов по литературным данным и библиотеке индексов удерживания Ван ден Доола и Кратца при программировании температуры из базы данных NIST 2.0, обнаружены специфичные маркеры мелиссы лекарственной: β -цитраль и геранилацетат, которые, в совокупности с семью другими неспецифичными маркерами (6-метил-5-гептен-2-он, β -мирцен, цитронеллаль, β -цитраль (нераль), α -цитраль (гераниаль), геранилацетат, β -кариофиллен) объединены в так называемый «многокомпонентный маркер» – набор летучих веществ – который может служить признаком принадлежности ЛРС к



виду Melissa лекарственной. Установлено, что в равновесной паровой фазе Melissa лекарственной состав летучих компонентов зависит от района произрастания. Построены газохроматографические профили летучих соединений ЛРС Melissa лекарственной (headspace-спектры), которые представляют собой уникальный совокупный образ растения, зависящий от района происхождения.

Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность применения метода ПФА-ГХ-ПВД как экспрессного метода для исследования и определения подлинности ЛРС. Кроме того, при дальнейшем исследовании других видов ЛРС различных семейств, видов, районов произрастания, и получении большего числа headspace-спектров, возможно создание базы данных специфич-

ных headspace-спектров ЛРС, что позволит в будущем еще больше упростить идентификацию видовой принадлежности и подлинности ЛРС. ПФА-ГХ-ПВД с библиотекой «отпечатков пальцев» ЛРС обладает преимуществами, как экспресс-тест, необходимый для получения первоначального представления о происхождении ЛРС. Но это возможно при условии точного воспроизведения методики пробоподготовки и параметров получения паровой фазы, при которых были получены headspace-спектры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Razzhivin R.V., Reshetnjak V.Ju., Kuz'menko A.N., Nesterova O.V., Popkov V.A., *Moscow University Bulletin, Chemistry*, 2009; 50(2):129-132. (In Russ.)
2. Zhestovskaja E.S., Antohin A.M., Taranchenko V.F. et al. *The Chemistry of Plant Raw Materials*, 2018; 3:149-157. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033433>
3. Morozov S.V., Tkacheva N.I., Tkachev A.V. *The Chemistry of Plant Raw Materials*, 2018; 4: 5-28. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018044003>
4. Petrisor G., Motelica L., Craciun L.N., Oprea O.C., Ficai D., Ficai A., *International Journal of Molecular Sciences*, 2022; 23(7): 3591. <https://doi.org/0.3390/ijms23073591>
5. Ermakova N.V., Arutjunov Ju.I., Onuchak L.A., Afanas'eva P.V., Kurkina A.V. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy*, 2016; 16(1):17-28. (In Russ.)
6. Arutjunov Ju.I., Onuchak L.A., Krupnova N.A., Mihajlov I.Ju., Pravdivceva O.E. *Bulletin of Samara State University*, 2015; 3(125):153-161. (In Russ.)
7. Onuchak L.A., Arutjunov Ju.I., Platonov I.A., Kurkin V.A., Nikitchenko N.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2012; 67(6): 619-624.
8. Alekseeva A.V., Mazur L.I., Kurkin V.A. *Pediatrics*, 2011; 90(1): 90-95.

9. Arutjunov Ju.I., Ermakova N.V., Onuchak L.A., Kopytin K.A. Patent RF, no. 2619044, 2016. (In Russ.)
10. Parijchuk N.V., Onuchak L.A., Arutjunov Ju.I., Pavlova L.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018; 73(10): 781-792. <https://doi.org/0.1134/S0044450218100080>
11. Tkachev A.V. *Issledovanie letuchih veshhestv rastenij*. Novosibirsk: Ofset, 2008, 969 p. (In Russ.)
12. Ieri F., Cecchi L., Vignolini P., Belcaro M.F., Romani A. *Adv. Hort. Sci.*, 2017; 31(2):141. <https://doi.org/147.10.13128/ahs-21091>
13. Carnat A.P., Carnat A., Fraisse D., Laimaison J.L. The aromatic and polyphenolic composition of lemon balm (*Melissa officinalis* L. subsp. *officinalis*) tea, *Pharmaceutics Acta Helveticae*, 1998; 72:301-305.
14. Moradkhani H., Sargsyan E., Bibak H., Naseri B., Sadat-Hosseini M., Fayazi-Barjin A. and Meftahizade H. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2010; 4(25):2753-2759. <https://doi.org/10.5897/JMPR.9000881>
15. Fermino B.L., Kahlil N.M., Bonini J.S., Pereira R.P., Teixeira da Rocha J.B., Francisco Nunes da Silva W.C. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2015; 9(3):53-59. <https://doi.org/10.5897/AJPP2014.4180>



16. Kuz'menko A.N., Krasnjuk I.I. (ml.), Pi-rogov A.V. *Moscow University Bulletin. Chem-istry*, 2014; 55(4):214-218.

Информация об авторах / Information about the authors

Н.А. Толочилин – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Россия, Hnitol98@mail.ru

О.В. Салманидина – магистр кафедры физической химии и хроматографии, Самарский университет, Россия, <https://orcid.org/0009-0005-7981-406X>

Л.А. Онучак – профессор кафедры физической химии и хроматографии, доктор химических наук, Самарский университет, Россия, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>

А.И. Епифанова – аспирант кафедры фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии, Самарский государственный медицинский университет, Россия, <https://orcid.org/0009-0004-4481-6981>

В.А. Куркин – профессор кафедры фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии, доктор фармацевтических наук, Самарский государственный медицинский университет, Россия, <https://orcid.org/0000-0002-7513-9352>

N.A. Tolochilin – postgraduate student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0001-8060-6023>

O.V. Salmanidina – master's student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0005-7981-406X>

L.A. Onuchak – Doctor of Chemical Sciences, professor of the Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara University, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-7893-6579>

A.I. Epifanova – postgraduate student of the Department of Pharmacognosy with Botany and Fundamentals of Phytotherapy, Samara State Medical University, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0004-4481-6981>

V.A. Kurkin – Doctor of Pharmaceutical Sciences, professor of the Department of Pharmacognosy with Botany and Fundamentals of Phytotherapy, Samara State Medical University, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-7513-9352>

Статья поступила в редакцию 14.07.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 14.07.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 669.843

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13571

Сорбционное извлечение рения углеродным композитом из растворов азотнокислого выщелачивания промпродукта переработки медно-молибденовых сульфидных руд

Алиса Валерьевна Бардыш¹✉, Ирина Дмитриевна Трошкина¹, Ситорабону Нурмуродовна Расулова², Хайитали Файзуллаевич Адинаев², Виталий Павлович Гуро²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, Россия, bardysh0101@mail.ru ✉

²Институт общей неорганической химии академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Россия

Аннотация. Статья посвящена изучению сорбционных характеристик углеродных композитов в сравнении с АУ марок ВСК и Татсорб, служащими основой композитов, и макропористой слабоосновной смолой Purolite A170 при сорбции рения из растворов азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового. Степень извлечения рения из растворов азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового углеродными композитами на основе углей марок Татсорб и ВСК составила 41.0 и 86.2%, а степень десорбции рения 28.1 и 55.1% соответственно. Предварительно изучено влияние нитрат-иона на сорбцию рения углеродными композитами. Нитрат-ион снижает емкость углеродных композитов на основе АУ марок Татсорб и ВСК в 3.5 раза в диапазоне концентраций аниона до 20 мг/дм³. Полученные интегральные кинетические кривые сорбции рения углеродными композитами свидетельствуют о высокой скорости сорбции рения в начальный период времени. Процесс завершенности сорбции рения композитом на основе АУ угля марки Татсорб наступает за 1 ч, на основе АУ угля марки ВСК – за 2 ч. Интегральная кинетическая кривая сорбции рения углеродным композитом на основе угля марки ВСК наилучшим образом описывается по модели псевдодвотрого порядка (R^2 0.9924) с константой K_2 $1.55 \cdot 10^{-2}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹, а на основе угля марки Татсорб по модели псевдопервого порядка (R^2 0.9850) с константой K_1 $2.4 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹.

Ключевые слова: сорбция, рений, углеродный композит, фторполимер, статика, кинетика, сульфид молибдена, азотнокислое выщелачивание.

Для цитирования: Бардыш А.В., Трошкина И.Д., Расулова С.Н., Адинаев Х.Ф., Гуро В.П. Сорбционное извлечение рения углеродным композитом из растворов азотнокислого выщелачивания промпродукта переработки медно-молибденовых сульфидных руд // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 868-878. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13571>

Original article

Sorption of rhenium by carbon composite from nitric acid leaching solution of product of copper-molybdenum sulfide ore processing

Alisa V. Bardysh¹✉, Irina D. Troshkina¹, Sitorabonu N. Rasulova², Khayitali F. Adinaev², Vitaly P. Guro²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation, bardysh0101@mail.ru ✉

²Institute of General Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan



Abstract. The article is devoted to the study of the sorption characteristics of carbon composites in comparison with the AC grades VSK and Tatorb, which serve as the basis of the composites, and the macroporous weakly basic resin Purolite A170 during the sorption of rhenium from solutions of nitric acid leaching of middlings of molybdenum. The degree of rhenium extraction from solutions of nitric acid leaching of middlings of molybdenum by carbon composites based on carbon grades Tatorb and VSK was 41 and 86.2%, and the degree of rhenium desorption was 28.1 and 55.1%, respectively. The effect of nitrate ion on the sorption of rhenium by carbon composites was preliminarily studied. Nitrate ion reduces the capacity of carbon composites based on AC grades Tatorb and VSK by 3.5 times in the range of anion concentrations up to 20 mg/dm³. The obtained integral kinetic curves of rhenium sorption by carbon composites indicate a high rate of rhenium sorption in the initial period of time. The process of complete rhenium sorption by the composite based on Tatorb grade AC coal occurs within 1 hour, and based on VSK grade AC coal within 2 hours. The integral kinetic curve of rhenium sorption by the carbon composite based on VSK grade coal is best described by the pseudo-second-order model (R^2 0.9924) with a constant K_2 $1.55 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, and based on Tatorb grade coal by the pseudo-first-order model (R^2 0.9850) with a constant K_1 $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: sorption, rhenium, carbon composite, fluoropolymer, batch experiments, kinetics, molybdenum sulfide, nitric acid leaching.

For citation: Bardysh A.V., Troshkina I.D., Rasulova S.N., Adinaev Kh.F., Guro V.P. Sorption of rhenium by carbon composite from nitric acid leaching solution of product of copper-molybdenum sulfide ore processing. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 868-878. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13571>

Введение

В мире рений извлекают в большом объеме из сульфидного сырья – молибденовых и медных руд, при переработке которых рений переходит в промпродукты, включая азотнокислые растворы. Рений в молибденовых рудах проявляется в виде изоморфной примеси – дисульфида (ReS_2) в кристаллической решетке молибденита (MoS_2) [1]. Молибденит – основной минерал, обладающий промышленным значением при получении рения, который является спутником молибдена не только в природных, но и техногенных системах [2].

По данным [3] около 70% рения, произведенного во всем мире, задействовано в производстве аэрокосмических суперсплавов, в том числе газотурбинных лопаток, 14% расходуется на катализаторы, в автомобильной промышленности используется 5%, а в нефтегазовой промышленности 1%.

Попутное выделение рения из растворов с его низкой концентрацией в присутствии сопутствующих элементов, таких как Mo, Cu, Fe требует использования гидromеталлургических методов извлечения, среди которых сорбция занимает ключевое место.

При осуществлении сорбционного извлечения рения в настоящее время преимущественно используются достаточно дорогие синтетические анионообменные смолы. Исследована сорбция рения анионитами П-МДА-1-2 и П-МДА-6, содержащими вторичные и третичные аминогруппы, статическая обменная емкость по рению почти в 2 раза больше в сравнении с емкостью промышленного импортного сорбента фирмы Purolite марки Sim 202/4408. [4, 5]. Основным недостатком этих сорбентов является меньшая избирательность в сравнении с промышленным сорбентом. Слабоосновные аниониты Purolite A170 и Purolite A172 селективно извлекают рений из растворов, в составе которых присутствует молибден [6-8]. Кислотность среды оказывает значительное влияние на избирательность ионитов к рению в присутствии молибдена. Показано, что в интервале pH 7.0-7.5 слабоосновные аниониты Purolite A170 и Purolite A172 обладают высокой емкостью по рению, а молибден в этих условиях практически не сорбируется [9]. Извлечение рения изучали из растворов, получаемых в результате сернокислотного разложения шифотходов суперсплавов, содержащих молибден [10]. Выявлено, что анионит Seplite LSC770 по

своим емкостным характеристикам и селективности к рению не уступает известному ренийселективному аниониту Puromet MTA1701.

Однако ранее для сорбции рения использовали активные угли (АУ) различного происхождения, проявившие повышенное сродство к перренат-иону. Основные недостатки АУ, такие как низкие эксплуатационные параметры, невысокая емкость, проведение десорбции рения при повышенной температуре (90°C), не позволяют им конкурировать с ионообменными смолами, несмотря на это, разработки в области усовершенствования АУ продолжают оставаться актуальной задачей.

Для повышения конкурентоспособности АУ по отношению к смолам разрабатываются методы модифицирования углей на различных этапах их получения. Кроме того, углеродные композиты не токсичны и более устойчивы к агрессивным средам в сравнении с синтетическими ионообменными смолами, представленными на рынке сорбентов [2, 11, 12].

Модифицирование углей проводят физическими (механохимическая активация, радиационные методы, приемы сухой термообработки и ультразвукового воздействия) или физико-химическими методами, которые можно разделить на химическую обработку, где возможно применение кислот, газов и других соединений, способных окислить поверхность или изменить поры материала, метод пропитки поверхности угля раствором или суспензией модификатора и метод электрохимического модифицирования углей [13].

Изучена возможность сорбционного извлечения рения гранулированным АУ производства Duksan Chemical Corp (Корея) из раствора, полученного в результате промывки водой бокового потока дыма, образующегося при обжиге сульфида молибдена, емкость по рению материала при pH 2 составила 23.5 мг/г, а десорбция рения с АУ 1 М NH₄OH наиболее эффективна при 95°C [14]. Адсорбция

молибдена и рения на механоактивированном графите исследована в среде, содержащей нитрат-ионы и сульфат-ионы. Степень адсорбции молибдена достигает более 90 % в растворах азотной и серной кислот и 65% при pH 4 в ацетатном буферном растворе. В этом случае степень адсорбции рения не превышает 20% в среде азотной кислоты и в ацетатном буферном растворе, но достигает 50% в среде серной кислоты при pH 1 [15]. Ранее в работе [16] изучена сорбция рения углеродным композитом на основе АУ марки ВСК, модифицированного фторполимером, из маточного никель-кобальтового раствора комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов, в составе которого отсутствовал молибден со степенью извлечения рения 76.7%, степень десорбции рения с углеродного композита за третий цикл составила 97%. Полученные сорбционные характеристики композита сопоставимы с характеристикам смолы Purolite A170. Основные преимущества углеродного композита – возможность десорбции рения 8% раствором аммиака при комнатной температуре в отличие от промышленных АУ, а также более низкая стоимость по сравнению с синтетическими ионообменными смолами.

Цель работы – изучение сорбционных свойств углеродных композитов на основе активированных углей при сорбции рения из растворов азотнокислого выщелачивания промпродукта переработки медно-молибденовых сульфидных руд.

Экспериментальная часть

В работе использовали углеродные композиты на основе углей марок ВСК и Татсорб, которые изготовлены из скорлупы кокосового ореха в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) и в ООО «НПО» ПЗС «ТАТСОРБ» соответственно. Основные характеристики углей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики АУ
 Table 1. Main characteristics of activated carbons

Показатели	Марка угля	
	ВСК	Татсорб
1. Насыпная плотность, г/дм ³	387	550
2. Объем пор, см ³ /г:		
- суммарный	0.98	0.80
- макропор	0.05	-
- мезопор	0.10	-
- микропор	0.83	-
3. Размер (ширина) микропор, нм	1.51	-
4. Массовая доля золы, %	3.30	4.90
5. Адсорбционная способность, мг/г		
- по йоду	1150	905
- по метиленовому голубому	327	-
6. Размер гранул, мм	3-4	0.42-1.70



Рис.1. Внешний вид сорбентов: а – смола Purolite A170, б – углеродный композит на основе угля марки ВСК, в – углеродный композит на основе угля марки Татсорб
 Fig. 1. Appearance of sorbents: a – Purolite A170 resins, b – carbon composite based on VSK brand coal, c – carbon composite based on Tatsorb brand coal

Для сравнения сорбционных характеристик выбрана наиболее часто используемая в технологии рения макропористая слабоосновная смола Purolite A170 (рис. 1а), предназначенная для сорбции анионных форм тяжелых металлов из кислых технологических растворов, представляющая собой гранулы сферической формы, размером менее одного мм. Физико-химические свойства смолы Purolite A170 представлены в таблице 2.

Углеродные композиты на основе углей марок ВСК и Татсорб, полученные методом пропитывания АУ раствором фторополимера, представляют собой гранулы черного цвета неправильной формы с размером 3-4 мм (рис.1 б, в).

Для исследования поверхности исходных АУ, а также углеродных композитов

на их основе использован метод электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV с энергодисперсионным микроанализом INCA (спектрометр Oxford Instruments X-MAX 20 mm², Великобритания). Модифицирование исходных углей марок ВСК и Татсорб (рис. 2 а, в) приводит к локализации глобул фторополимера (размером от одного до 8 мкм) на поверхности углеродных композитов (рис. 2 б, г).

В связи с тем, что в технологических растворах содержание нитрат-иона постоянно, эксперименты по оценке его влияния на емкость по рению углеродных композитов на основе углей марок ВСК и Татсорб проводили в широком интервале концентраций. Сорбцию рения проводили в статических условиях из растворов с

Таблица 2. Основные характеристики анионита Purolite A170
 Table 2. Main characteristics of the anionite Purolite A170

Показатели	Значение
1. Функциональная группа	Вторичные слабокислотные аминогруппы
2. Ионная форма	Свободное основание
3. Полная обменная емкость, г-экв/дм ³	Не менее 1.3
4. Остаточная влажность	43-46% (Cl ⁻ форма)
5. Диапазон размеров частиц, мкм	600-1200
6. Насыпной вес, г/дм ³	660-700
7. Максимальная рабочая температура, °С	60
8. Диапазон используемых рН:	
- для сорбции	1-6
- для десорбции	9-14

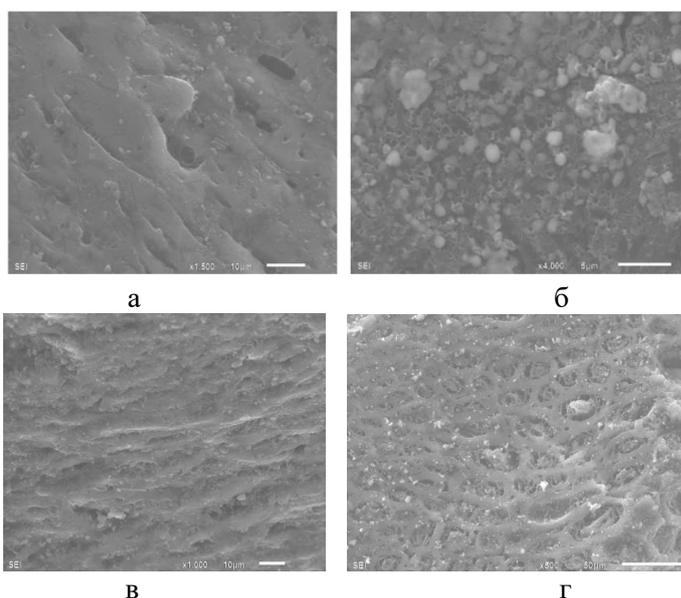


Рис. 2. Микрофотография поверхности исходных АУ марок ВСК (а) x1500, Татсорб (в) x1000, углеродных композитов на основе угля марки ВСК (б) x4000, угля марки Татсорб (г) x500

Fig. 2 Micrograph of the surface of the original carbon grades VSK (a) x1500, Tatsorb (c) x1000, carbon composites based on coal grade VSK (b) x4000, coal grade Tatsorb (d) x500

концентрацией рения $C(Re) - 20.8 \text{ мг/дм}^3$. Графически обработанные результаты экспериментов представлены на рис. 3.

Кинетику сорбции рения изучали методом ограниченного объема раствора. Навески углеродного фторполимерсодержащего композита перемещали в колбы с модельным азотнокислым раствором (рН 2) с концентрацией рения $C(Re) - 21.3 \text{ мг/дм}^3$ при соотношении фаз сорбент : раствор, равном 1:1000 (0.3 г : 300 см³). Соотношение фаз выбрано таким образом, чтобы объем раствора не изменялся

более чем на 3% при отборе проб на анализ. Полученные интегральные кинетические кривые сорбции рения углеродными композитами на основе углей ВСК и Татсорб приведены на рис. 4.

Объект исследования – раствор азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», состав его основных микрокомпонентов представлен в таблице 3. Промпродукт молибденовый – продукт флотационного обогащения молибденовой руды.

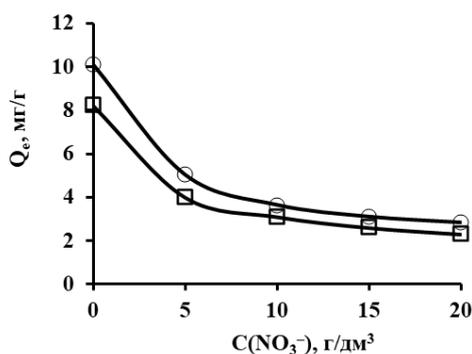


Рис. 3. Зависимость емкости углеродного композита на основе угля марки ВСК (○) и угля марки Татсорб (□) по рению от концентрации нитрат-иона

Fig. 3. Dependence of the capacity of a carbon composite based on VSK grade coal (○) and, Tatsorb grade coal (□) for rhenium on the concentration of nitrate ion

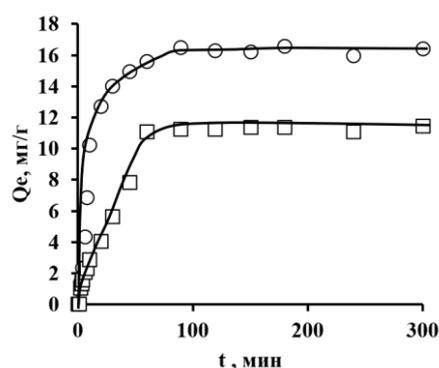


Рис. 4. Интегральные кинетические кривые сорбции рения углеродными фторполимерсодержащими композитами на основе углей марок ВСК (○) и Татсорб (□)

Fig. 4. Integral kinetic curves of rhenium sorption by carbon fluoropolymer-containing composites based on VSK (○) and Tatsorb (□) grade carbon

Таблица 4. Содержание макро и микрокомпонентов раствора азотнокислого выщелачивания молибденового промпродукта

Table 4. The content of macro/microcomponents of the solution of nitric acid leaching of molybdenum middlings

Элементы	Mo	Re	Cu	Au	Ag
Концентрация, мг/дм ³	$6.3 \cdot 10^4$	62	203	0.92	3.9

Выщелачивание промпродукта молибденового проводили 25 % азотной кислотой при соотношении фаз Т : Ж – 1 : 7 (20 г : 140 см³) и повышенной температуре, равной 80-90°C. Значение рН раствора после двух контактов азотнокислого выщелачивания составило 0. В таблице 4 представлен состав раствора азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового.

Сорбцию рения из растворов азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового проводили в статических условиях при соотношении фаз Т : Ж – 1:30 (0.1 г : 3 см³) в течение 24 ч, предварительно скорректировав значение рН раствора до 2 добавлением по каплям концентрированного раствора гидроксида натрия. Было проведено контактирование исходных АУ, углеродных композитов и сорбента-сравнения Purolite A170 с деионизированной водой в течение 3 ч, после чего материалы кондицио-

нировали азотной кислотой (рН 2). Углеродные материалы и сорбент-сравнение промывали большим объемом деионизированной воды, после чего проводили десорбцию рения в статических условиях при соотношении фаз Т : Ж – 1:10 (0.1 г : 1 см³) аммиачным раствором (8%) в течение 24 ч. В таблице 7 приведены значения степени десорбции рения (γ , %) из углеродных материалов и сорбента-сравнения.

Обсуждение результатов

Результаты экспериментов по определению влияния нитрат-иона на сорбцию рения (рис. 3) свидетельствуют, что емкость по рению углеродного композита на основе угля марки ВСК в присутствии нитрат-иона уменьшается с 10.2 до 2.8 мг/г, а углеродного композита на основе угля марки Татсорб – с 8.2 до 2.1 мг/г. Наблюдается конкурирующая сорбция нитрат- и перренат-иона на поверхности углеродного композита по механизму анионного обмена. Известно, что в ряду

Таблица 5. Кинетические параметры сорбции рения углеродными фторполимерсодержащими композитами

Table 5. Kinetic parameters of rhenium sorption by carbon fluoropolymer-containing composites

Модель	Показатель	Углеродный композит	
		на основе АУ марки ВСК	на основе АУ марки Татсорб
Псевдопервого порядка	Константа скорости k_1 , $\text{мин}^{-1} \cdot 10^2$	2.9	2.4
	Коэффициент детерминации R^2	0.9571	0.9850
Псевдвторого порядка	Константа скорости k_2 , $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot 10^2$	15.5	3.61
	Коэффициент детерминации R^2	0.9924	0.9819
Еловича	Константа β , $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	4.29	2.04
	Коэффициент детерминации R^2	0.9482	0.9023
	Начальная скорость, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	0.44	0.55
Вебера-Морриса	Константа скорости K_p , $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{1/2}$	2.12	1.45
	Коэффициент детерминации R^2	0.8638	0.9009

Гофмейстера нитрат-ион стоит перед перренат-ионом, поэтому он его вытесняет [17].

Ход интегральных кинетических кривых сорбции рения углеродными фторполимерсодержащими композитами (рис. 4) свидетельствует о высокой скорости поглощения рения в начальный период времени. Процесс завершенности сорбции рения композитом на основе АУ угля марки Татсорб наступает за 1 ч, на основе АУ угля марки ВСК – за 2 ч. Данные по кинетике сорбции обрабатывали с использованием кинетических и диффузионных моделей.

Модели химической кинетики псевдопервого порядка, псевдвторого порядка и Еловича представлены в виде формул 1-3 [18-20] соответственно:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1 \cdot \tau}{2.303}, \quad (1)$$

где Q_e , Q_t – сорбционная емкость равновесная и в момент времени τ , ммоль/г; k_1 , – константа скорости псевдопервого порядка, мин^{-1} .

$$\frac{\tau}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot \tau, \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости псевдвторого порядка, $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$.

$$\frac{dQ}{d\tau} = \alpha e^{-\beta Q_t}, \quad (3)$$

где α – начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$, β – константа Еловича, $\text{г}/\text{ммоль}$.

Диффузионное уравнение модели Вебера-Морриса [21] представлено в виде формулы:

$$Q_t = k_p \cdot \tau^{1/2} + B, \quad (4)$$

где k_p – константы скорости внутренней диффузии, $\text{мг}/\text{г} \cdot \text{мин}^{1/2}$, B – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

На рис. 5 представлены линеаризованные кинетические кривые сорбции рения углеродными композитами на основе АУ углей марок ВСК и Татсорб.

Как видно из рис. 5 г, наличие перегиба на зависимости функции Q_t от $\sqrt{\tau}$ доказывает влияние двух или нескольких стадий на скорость сорбции. Первый участок свидетельствует о переносе вещества к поверхности сорбента, а второй участок о проникновении вещества в поры. Таким образом, на первом этапе при сорбции рения композитами преобладает внешняя диффузия, а затем внутренняя. Наличие двух линейных участков на графике Вебера-Морриса, где первый участок имеет значительно больший наклон по сравнению со вторым, указывает на то, что процесс сорбции контролируется внешней диффузией [21].

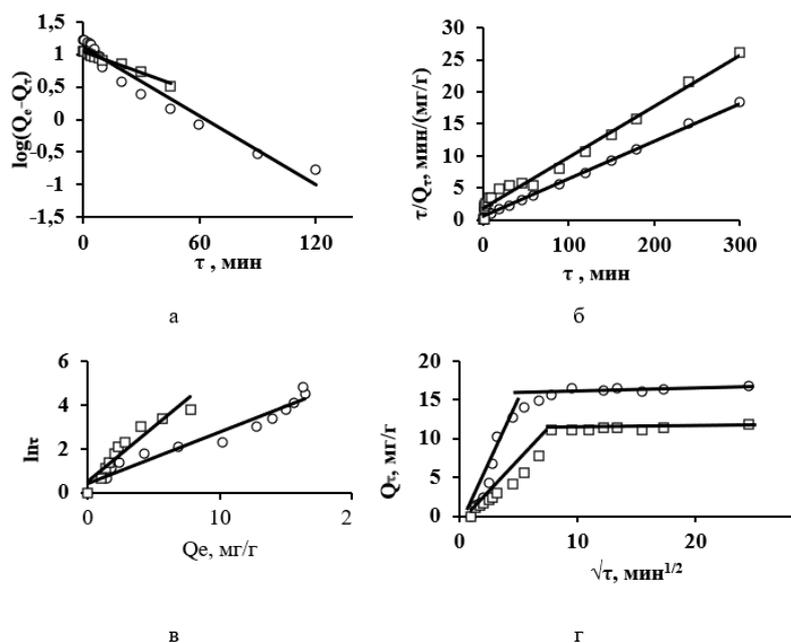


Рис. 5. Линеаризованные кинетические кривые сорбции рения композитами на основе АУ марок Татсорб (□) и ВСК (○) по моделям псевдопервого порядка (а), псевдвторого порядка (б), Еловича (в), внешней диффузии (г)

Fig. 5. Linearized kinetic curve of rhenium sorption by composites based on AU grades Tatorsb (□) and VSK (○) according to the pseudo-first order (a), pseudo-second order (b), Elovich (c), external diffusion (d) models

Высокое значение коэффициента детерминации (R^2 0.9850) позволяет судить о применимости модели псевдопервого порядка при описании стадии кинетики сорбции рения из азотнокислого раствора композитом на основе угля марки Татсорб (таблица 5). Модель псевдопервого порядка описывает кинетику на начальном этапе сорбции, когда начальная концентрация элемента еще высока. Эта модель доказывает наличие активных центров в небольшом количестве на поверхности углеродного композита [22]. Наибольший коэффициент детерминации наблюдается при обработке данных сорбции рения углеродным композитом на основе угля марки Татсорб по модели псевдопервого порядка (R^2 0.9850) с кинетическим коэффициентом k_1 $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (таблица 5).

Наибольшее значение коэффициента детерминации (R^2 0.9924) при описании кинетических данных адсорбции рения из азотнокислого раствора композитом на основе угля марки ВСК по модели

псевдвторого порядка может свидетельствовать о многостадийности процесса и наличии большого количества активных центров на поверхности углеродного композита [23], константа K_2 равна $1.55 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (таблица 5).

В таблице 6 приведены значения емкости (Q_e , мг/г; г/г), коэффициента распределения между фазами (K_d , см³/г) и степени извлечения (α , %) рения из раствора азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового углеродными материалами в сравнении с анионитом Purolite A170, которые были рассчитаны по формулам 5-7:

$$Q_e = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{m_{\text{сорбента}}}, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{Q_e \cdot m_{\text{сорбента}}}{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_{\text{равн}}} \cdot 1000, \quad (7)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – концентрации рения в исходном и равновесном растворах, мг/дм³; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, дм³; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, г.

Таблица 6. Равновесные сорбционные характеристики материалов

Table 6. Batch sorption characteristics of materials

Сорбент	Q_e , мг/г	K_d , см ³ /г	α , %
АУ марки ВСК	0.79	22.2	42.5
АУ марки Татсорб	1.40	91.9	75.4
Композит на основе АУ марки ВСК	0.77	21.1	41.0
Композит на основе АУ марки Татсорб	1.6	186.7	86.2
Смола Purolite A170	1.44	103.6	77.5

Таблица 7. Степень десорбции рения из углеродных материалов и сорбента-сравнения

Table 7. Degrees of desorption of rhenium from carbon materials and sorbent-comparison

Сорбент	АУ марки ВСК	АУ марки Татсорб	Композит на основе АУ марки ВСК	Композит на основе АУ марки Татсорб	Смола Purolite A170
Степень десорбции (Re), %	40.5	7.14	55.1	28.1	90.2

Наибольшая степень извлечения рения из раствора азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового наблюдается при использовании углеродного композита на основе угля марки Татсорб. Степень извлечения этим углеродным материалом на 8.7% выше, чем степень извлечения рения анионитом Purolite A170 (табл. 6).

Введение фторполимера способствует увеличению степени десорбции рения, повышая ее в 1.36 и 4 (табл. 7) раза при использовании композита на основе угля марки ВСК и на основе угля марки Татсорб соответственно, хотя наибольшая степень десорбции отмечается в случае применения анионита Purolite A170 (90.2%).

Заключение

Для извлечения рения из сложного по составу раствора азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового исследована сорбция его углеродными материалами: АУ ВСК и Татсорб и фторполимерсодержащими углеродными композитами на их основе в сравнении с макропористой слабоосновной смолой Purolite A170. С использованием метода растровой электронной микроскопии выявлено, что глобулы фторполимера, рас-

полагающиеся на поверхности углеродных композитов на основе АУ ВСК и Татсорб, имеют размер 1-8 мкм.

Нитрат-ион оказывает депрессирующее влияние на емкостные характеристики углеродных композитов на основе углей марок ВСК и Татсорб по отношению к рению.

Кинетические данные по сорбции рения углеродным композитом на основе АУ марки ВСК наилучшим образом описываются по модели псевдвторого порядка, что доказывает наличие большого количества активных центров в сравнении с углеродным композитом на основе АУ марки Татсорб, сорбция рения которым описывается по модели псевдопервого порядка. Лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия при сорбции рения углеродными композитами на основе АУ марок ВСК и Татсорб.

Степень извлечения рения из раствора азотнокислого выщелачивания промпродукта молибденового углеродными композитами на основе углей марок Татсорб и ВСК составила 41.0 и 86.2%, соответственно. Степень десорбции рения повышается при модифицировании АУ углей марок ВСК и Татсорб раствором фторполимера в 1.36 и 4.00, соответственно, в сравнении с исходными углями, взятыми



в качестве основы для получения углеродных композитов.

Высокие значения сорбционных параметров углеродных композитов характеризуют представленные материалы как эффективные для использования на стадии предварительного сорбционного концентрирования рения из технологических растворов сложного состава.

Список литературы/References

1. Torshonov D.B., Gulyashinov A.N., Antropova I.G. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2005; 9: 30. (In Russ.)
2. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., Kostylev A.I. *Tekhnologiya reniya*. M.: Galleya-Print, 2015. 329 p. (In Russ.)
3. Shodiev A.N.U., Khuzhakulov A.M. *Universum: tekhnicheskie nauki*. 2023; 2-3(117): 14-18. (In Russ.)
4. Shodiev A.N., Khamidov S.B., Turobov Sh.N. *Scientific Review of the Technical Sciences, Mathematics and Computer Science*. 2019: 22-28. (In Russ.)
5. Shodiev A.N.U., Khamidov S.B., *Universum: tekhnicheskie nauki*. 2020; 11-1(80): 86-90. (In Russ.)
6. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S., Ospanov E.A.Z., Ospanov N.A. *Tsvetnye metally*. 2012; 7: 57-61. (In Russ.)
7. Maltseva E.E., Blokhin A.A., Pleshkov M.A., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A. *Tsvetnye metally*. 2014; 6: 52-58. (In Russ.)
8. Blokhin A.A., Maltseva E.E., Panchishina L.B., Murashkin Yu.V. *Tsvetnye metally*. 2009; 7: 53-56.
9. Maltseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2017; 4: 30-38. (In Russ.)
10. Blokhin A.A., Kasikov A.G., Baburin D.V., Maltseva E.E., Dvornikova A.M., Murashkin Yu.V. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*. 2024; 71(97): 14-18. (In Russ.)
11. Kasikov A.G., Areshina N.S. *Utilizatsiya i kompleksnaya pererabotka produktov i ot-*

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

khodov gazoostistki medno-nikelevogo proizvodstva. Apatity: FITs KNTs RAN, 2019. 196 p. (In Russ.)

12. Kasikov A.G., Petrova A.M. *Retsikling reniya*. Moscow: RIOR: INFRA-M, 2014. P. 60-79.

13. Mukhin V.M., Klushin V.N., Nistratov A.V. *Modifitsirovanie v tekhnologii uglerodnykh adsorbentov*. Moscow: RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2022. 326 p. (In Russ.)

14. Sangyun Seo, Wan Seop Choi, Tae Jin Yang, Myong Jun Kim, Tam Tran. *Hydrometallurgy*. 2012; 129-130: 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.007>

15. Korobitsyna A.D., Pechishcheva N.V., Konyshcheva E.Yu., Shunyaev K.Yu. *Rossiyskiy zhurnal fizicheskoy khimii*. 2025; 99: 570-580. (In Russ.)

16. Targanov I.E., Bardysh A.V., Troshkina I.D. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2022; 95(11-12): 1439-1447. (In Russ.)

17. Lebedev K.B., Kazantsev E.I., Rozmanov V.M. *Ionity v tsvetnoy metallurgii*. M.: Metallurgiya, 1975. 352 p. (In Russ.)

18. Matovic L.L., Vukelic N.S., Jovanovic U.D., Kumric K.R., Krstic J.B., Babic B.M., Dukic A.B. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016; 12(8): 4446-4457.

19. Ho Y.S., McKay G.A. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 1998; 76(2): 332-340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>

20. Zeldowitsch J. *Acta Physicochim. URSS*. 1934; 1: 364-449.

21. Weber Jr. W.J., Morris J.C. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963; 89: 31-60.

22. Jianlong Wang, Xuan Guo. *Journal of Hazardous Materials*. 2020; 390: 71. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

23. Reichenberg D. *Journal of the American Chemical Society*. 1953; 75: 589-597.



Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Бардыш – аспирант Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, ORCID iD 0000-0003-0538-4376, e-mail: bardysh0101@mail.ru

И.Д. Трошкина – профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, д.т.н., Москва, Россия, ORCID iD 0000-0002-5523-0247, e-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

С.Н. Расулова – главный научный сотрудник Лаборатории Metallургических процессов и техногенного сырья Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, доктор химических наук, Ташкент, Узбекистан, ORCID iD 0000-0001-6592-9492, e-mail: sitora_r91@gmail.ru

Х.Ф. Адинаев – старший научный сотрудник Лаборатории Metallургических процессов и техногенного сырья Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, PhD, Ташкент, Узбекистан, ORCID iD 0000-0002-9794-4053, e-mail: adinaev.x.f@mail.ru

В.П. Гуро – Заведующий Лабораторией Metallургических процессов и техногенного сырья Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, доктор химических наук, профессор, Ташкент, Узбекистан, ORCID iD 0000-0001-5765-0408, e-mail: vpguro@gmail.com

A.V. Bardysh – graduate student Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation, ORCID iD 0000-0003-0538-4376, e-mail: bardysh0101@mail.ru

I.D. Troshkina – Doctor of Technical Sciences, Professor, Chair of technology of rare elements and nanomaterials, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation, ORCID iD 0000-0002-5523-0247, e-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

S.N. Rasulova – Chief Researcher, Laboratory of Metallurgical Processes and Technogenic Raw Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Chemical Sciences, Russian Federation, ORCID iD 0000-0001-6592-9492, e-mail: sitora_r91@gmail.ru

Kh.F. Adinaev – Senior Researcher, Laboratory of Metallurgical Processes and Technogenic Raw Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, PhD, Tashkent, Republic of Uzbekistan, ORCID iD 0000-0002-9794-4053, e-mail: adinaev.x.f@mail.ru

V.P. Guro – Head of the Laboratory of Metallurgical Processes and Technogenic Raw Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Tashkent, Republic of Uzbekistan, ORCID iD 0000-0001-5765-0408, e-mail: vpguro@gmail.com

Статья поступила в редакцию 08.04.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.

The article was submitted 08.04.2025; approved after reviewing 05.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13572

Определение иодид-ионов с использованием реактивной индикаторной бумаги, модифицированной нанокompозитами на основе циннамата серебра

Татьяна Сергеевна Колесникова¹✉, Марина Олеговна Горбунова², Игорь Ефимович Уфлянд¹, Владимир Анатольевич Жинжило¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия, tkol@sfedu.ru✉

²Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону, Россия

Аннотация. Решение широкого круга задач химического анализа часто требует применения сорбционных процессов и экстракции в качестве методов разделения, концентрирования, идентификации и количественного определения аналитов. Это обстоятельство приводит к непрекращающемуся поиску новых удобных в использовании сорбентов с улучшенными свойствами. В качестве них могут быть применены самые разные вещества, в том числе металлополимерные нанокompозиты, которые в последнее время все чаще вызывают интерес у исследователей в связи с сочетанием исключительных физико-химических свойств наночастиц металлов с механическими, пленкообразующими и другими полезными свойствами полимеров. Среди большого многообразия металлополимерных нанокompозитов выгодно выделяются материалы на основе наночастиц серебра. В данной работе описано получение серебросодержащих нанокompозитов термоллизом ранее синтезированного циннамата серебра, а также их применение для изготовления реактивной индикаторной бумаги (РИБ), чувствительной к иоду. Состав, структура и свойства полученных материалов изучены методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Подобраны оптимальные условия модификации целлюлозного носителя нанокompозитами в лабораторных условиях, обеспечивающие высокую чувствительность РИБ к иоду, равномерное и воспроизводимое распределение реагента. Разработана новая газоэкстракционная цветометрическая методика определения иодид-ионов в диапазоне 0.03–1.6 мг/л (предел обнаружения 0.01 мг/л), позволяющая определять иодиды в таких многокомпонентных объектах как пищевые продукты, фармацевтические препараты и различные водные объекты с минимизированной пробоподготовкой. Использование железа (III) в качестве окислителя и прием динамической газовой экстракции обеспечивают высокую селективность и хорошие аналитические характеристики предлагаемой методики. Кроме того, данная методика позволяет проводить определение микроколичеств иодидов на фоне высокого содержания хлоридов и бромидов, в том числе в окрашенных и мутных растворах, что особенно важно в случае анализа галогенидов. Безусловно, выгодное отличие разработанной методики от других заключается в ее экономичности и экспрессности.

Ключевые слова: циннамат серебра, серебросодержащие нанокompозиты, реактивная индикаторная бумага, иодиды, динамическая газовая экстракция

Благодарности: работа выполнена благодаря финансовой поддержке РФФИ проект № 22-13-00260

Для цитирования: Колесникова Т.С., Горбунова М.О., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А. Определение иодид-ионов с использованием реактивной индикаторной бумаги, модифицированной нанокompозитами на основе циннамата серебра // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 879-893.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13572>

Original article

Determination of iodide ions using reactive indicator paper modified with silver cinnamate-based nanocomposites

Tatyana S. Kolesnikova¹✉, Marina O. Gorbunova², Igor E. Ufland¹, Vladimir A. Zhinzhiло¹



¹South Federal University, Rostov-on-don, Russian Federation, tkol@sfedu.ru[✉]

²Rostov State Medical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Abstract. Solving a wide range of chemical analysis problems often requires the use of sorption and extraction processes as methods for separating, concentrating, identifying, and quantifying analytes. This circumstance leads to an ongoing search for new, easy-to-use sorbents with improved properties. A wide variety of substances can be used as such sorbents, including metal-polymer nanocomposites, which have recently attracted increasing interest from researchers due to their combination of the exceptional physicochemical properties of metal nanoparticles with the mechanical, film-forming, and other beneficial properties of polymers. Among the wide variety of metal-polymer nanocomposites, materials based on silver nanoparticles stand out. This paper describes the preparation of silver-containing nanocomposites by thermolysis of previously synthesized silver cinnamate, as well as their use in the manufacture of reactive indicator paper (RIP) sensitive to iodine. The composition, structure, and properties of the obtained materials were studied using IR spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Optimal conditions for modifying the cellulose carrier with nanocomposites in laboratory conditions were selected, ensuring high sensitivity of the RIP to iodine, as well as uniform and reproducible reagent distribution. A new gas extraction colorimetric method for determining iodide ions in the range of 0.03–1.6 mg/L (detection limit 0.01 mg/L) was developed. This method enables the determination of iodides in multi-component samples such as food products, pharmaceuticals, and various water bodies with minimal sample preparation. The use of iron (III) as an oxidizing agent and dynamic gas extraction ensures high selectivity and good analytical characteristics of the proposed method. Furthermore, this method enables the determination of trace amounts of iodides in the presence of high chloride and bromide levels, in colored and turbid solutions, which is particularly important when analyzing halides. Certainly, the advantage of this method over others lies in its cost-effectiveness and rapidity.

Keywords: silver cinnamate, silver-containing nanocomposites, reactive indicator paper, iodides, dynamic gas extraction.

Acknowledgments: the work was carried out thanks to the financial support of the Russian Science Foundation project No 22-13-00260

For citation: Kolesnikova T.S., Gorbunova M.O., Uflyand I.E., Zhinzilo V.A. Determination of iodide ions using reactive indicator paper modified with silver cinnamate-based nanocomposites. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 879-893. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13572>

Введение

Сорбционные процессы и экстракция широко используются при решении различных технологических и экологических задач, а также являются важной частью аналитической химии, обеспечивая разделение, концентрирование, идентификацию и количественное определение компонентов образца [1-3]. В качестве сорбентов могут быть применены различные вещества, в том числе металлополимерные наноконкомпозиты, которые в последнее время все чаще вызывают интерес у исследователей в связи с сочетанием исключительных физико-химических свойств наночастиц металлов (НЧ) с механическими, пленкообразующими и другими полезными свойствами полимеров. Среди большого многообразия металлополимерных наноконкомпозитов выгодно выделяются материалы на основе

наночастиц серебра (НЧ Ag), которые характеризуются химической стабильностью, плазмонной, антибактериальной и каталитической активностью, хорошей тепло- и электропроводностью [4-7], а также широко используются в химическом анализе [8-12].

Иод играет важнейшую роль в метаболизме человека. Его различные формы обеспечивают нормальное функционирование щитовидной железы – ключевого эндокринного органа, вырабатывающего и накапливающего иодсодержащие (тиреоидные) гормоны (Т₃ и Т₄). Установлено, что синтез Т₃ и Т₄ происходит посредством захвата иодид-ионов клетками щитовидной железы (тироцитами) с их последующей реакцией с L-тиронином [13,14]. Поддержание концентрации Т₃ и Т₄ на определенном постоянном уровне обуславливает отсутствие нарушений в



работе многих систем органов. Избыточный синтез иодсодержащих гормонов является причиной гипертиреоза (тиреотоксикоза), симптомами которого выступают непереносимость жары, потеря веса, диарея, увеличение размера щитовидной железы. Наоборот, дефицит тиреоидных гормонов может привести к вялости, депрессии и увеличению массы тела [15,16]. Недостатка иода в организме можно легко избежать, обеспечив оптимальное поступление его в организм вместе с пищей, водой и БАДами. Учитывая вышесказанное, очевидна важность контроля уровня иода, в том числе в виде различных форм.

Методы количественного определения иода и иодидов постоянно совершенствуются [17-19]. На сегодняшний день все большее распространение получают тест-методы анализа – простые приемы идентификации и определения веществ на месте отбора проб [20]. Как правило, они не требуют трудоемкой пробоподготовки, наличия громоздкого и сложного лабораторного оборудования и, как следствие, привлечения высококвалифицированного персонала. Авторами [21-23] продемонстрирована возможность использования тест-методов для проведения визуального полуколичественного и количественного определения вещества с регистрацией аналитического сигнала методом молекулярной спектроскопии. В большинстве случаев, тест-методы предполагают использование твердофазного аналитического реагента. Обычно он состоит из чувствительного к аналиту компонента, который нанесен на подходящий носитель. Возможность концентрирования продукта реакции на таком носителе существенно улучшает метрологические характеристики разработанных методик. В работах [24-28] подробно описаны получение и применение различных индикаторных форм. Стоит отметить, что среди них широко представлены реактивные индикаторные бумаги с

ковалентно- и адсорбционно-иммобилизованными реагентами.

Целью настоящей работы являлась разработка методики определения иодид-ионов с использованием реактивной индикаторной бумаги (РИБ), модифицированной нанокompозитами на основе циннамата серебра.

Экспериментальная часть

Реагенты. Иодид калия (KI, х.ч.), серная кислота (H₂SO₄, х.ч.), азотная кислота (HNO₃, х.ч.), соляная кислота (HCl, х.ч.), хлорид железа (III) (FeCl₃, х.ч.), нитрат серебра (AgNO₃, х.ч.), (E)-3-фенилпропеновая кислота (HC₉H₇O₂, х.ч.) и гидроксид натрия (NaOH) использовались без дополнительной очистки. Рабочие растворы веществ готовили путем растворения их точных навесок или разбавления аликвот в дистиллированной воде. Исходный раствор KI стандартизировали методом аргентометрического титрования. Серебросодержащий нанокompозит синтезировали по методике, описанной ниже. Всю стеклянную посуду, использованную в работе, предварительно промывали «царской водкой» (соотношение HCl/HNO₃ 3:1), а затем тщательно ополаскивали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Оборудование. Элементный анализ был выполнен на автоматическом анализаторе CHNOS vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbald, Германия). Серебро определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «X-Арт М» (Комита, Санкт-Петербург, Россия). ИК-спектры с преобразованием Фурье (FTIR) получали на спектрометрах Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR (Perkin Elmer, Waltham, MA, США) и Nicolet 380 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, США) с использованием таблеток KBr и программного обеспечения для анализа данных Softspectra (Shelton, CT, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на ди-

фрактометрах ДРОН-УМ-2 (ООО «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия), «Philips PW 1050» (Philips Analytical X-Ray B.V., Almelo, The Netherlands), Phywe XR 4.0 (PHYWE Systeme GmbH & Co. KG, Göttingen, Germany) и ARL™ X'TRA Powder (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda_{\text{Cu}}=1.54184 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta=5-90^\circ$ при скорости сканирования $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и температуре 25°C .

Морфологию синтезированных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss CrossBeam 340 (Carl Zeiss, Jena, Германия) с источником электронной эмиссии Шоттки с ускоряющим напряжением 3 кВ. Детектирование вторичных электронов проводили с помощью детектора Everhart-Thornley при изменении кратности увеличения от 1.92 до 50000 раз. СЭМ изображения образцов получали с использованием сигнала вторичных электронов при напряжении ускоряющего пучка $\leq 1.5 \text{ кВ}$, рабочем расстоянии 5 мм и давлении в камере микроскопа $9.5 \cdot 10^{-8} \text{ Па}$ (вакуум в системе от $8.7 \cdot 10^{-5}$ до $3.75 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$). Энергию первичного электронного пучка выбирали для получения информации непосредственно о морфологии получаемых порошков. Распределение химических элементов на поверхности образцов определяли методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) на микроанализаторе Oxford X-max 80 (Oxford Instruments, США) с энергией электронного зонда $\leq 10 \text{ кэВ}$, что позволяет получать информацию об элементном составе при наименьшем влиянии сигнала от подложки. Дистиллированную воду получали с помощью системы очистки воды Millipore Simplicity (Merk Millipore). Точную массу веществ определяли на аналитических весах 2-го класса ВЛР-20 (Госметр, Россия) с погрешностью $\pm 0.0001 \text{ г}$.

Синтез циннамата серебра. Циннамат серебра синтезировали в помещении с рассеянным светом. 0.4 г NaOH (0.01 моль) растворили в 50 см^3 дистиллированной воды и добавили 1.4817 г $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_2$ (0.01 моль) при нагревании (50°C) и постоянном перемешивании до полного растворения. В отдельном стакане растворили 1.6987 г AgNO_3 (0.01 моль) в 20 см^3 дистиллированной воды. Полученный раствор нитрата серебра количественно перенесли в капельную воронку и медленно добавили к раствору циннамата натрия при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Образовавшийся продукт (желтоватый объемный осадок) оставили на 12 часов без доступа света. По истечении указанного времени осадок отфильтровали через пористую стеклянную пластинку, высушили сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем при 70°C в течение 12 часов, предохраняя от прямого света. Получили 2.4627 г желтого кристаллического порошка, что в пересчете на безводный циннамат серебра составляет 96.56% от теоретического выхода. Элементный анализ, найдено, %: C – 42.35; H – 2.74; Ag – 42.35. В расчете для $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$, %: C – 43.11; H – 2.69; Ag – 42.31.

Термолиз циннамата серебра. Термолиз циннамата серебра проводили в кварцевой пробирке с внешним диаметром 2.0 см, длиной 10.5 см, которую поместили в кварцевую трубку с внутренним диаметром 4.0 см и длиной 35.0 см, запаивая с одного конца. Кварцевую трубку закрыли резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой и установили в нагревательном приборе так, чтобы нагревание осуществлялось в нижней части, полностью охватывающей пробирку с термолизуемым веществом: газообразные продукты должны были беспрепятственно покидать зону термолиза, важно было полностью исключить возможность их конденсации на целевом продукте и, связанное с этим, его загрязнение. До

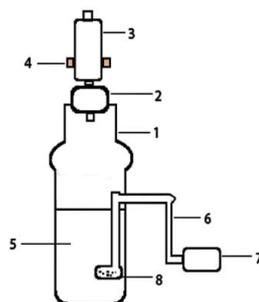


Рис. 1. Установка для проведения динамической газовой экстракции: 1 – реакционный стеклянный сосуд для анализируемого раствора; 2 – резиновая пробка; 3 – держатель тест-полосок; 4 – полоска РИБ; 5 – реакционная смесь; 6 – полимерный шланг; 7 – воздушный микрокомпрессор; 8 – стеклянный барботер

Fig. 1. Dynamic gas extraction unit: 1 – reaction glass vessel for the analyzed solution; 2 – rubber stopper; 3 – test strip holder; 4 – RIP strip; 5 – reaction mixture; 6 – polymer hose; 7 – air microcompressor; 8 – glass bubbler

начала термолитза кварцевую трубку через пробку соединили с U – образной трубкой, заполненной силиконовым маслом. В данном случае это служило своеобразным гидрозатвором. Собранный таким образом прибор вакуумировали в течение 15–20 минут до остаточного давления 5–6 мм рт. ст. После этого трубку через гидрозатвор заполнили аргоном, нагрели содержимое пробирки со скоростью 5°C в минуту до 400°C. Выдержали устройство при этой температуре один час и вновь вакуумировали систему. В результате из реакционной зоны были удалены жидкие и газообразные продукты термолитза. Затем нагрев отключили и оставили прибор до достижения комнатной температуры в динамическом вакууме. Остывший прибор разобрали и извлекли пробирку с продуктом термолитза.

Изготовление реактивной индикаторной бумаги. Продукт термолитза циннамата серебра обрабатывали ультразвуком мощностью 800 Вт, частотой колебаний 16 кГц в водной фазе при температуре 65°C. В качестве стабилизатора диспергированных наночастиц серебра использовали 1.5% раствор поливинилпирролидона. Образующаяся дисперсная система была устойчива в течение нескольких недель.

Для изготовления РИБ использовали адсорбционное закрепление НЧ Ag на бумагах различного типа. Модификацию осуществляли двумя способами: накапыванием и погружением. Операцию повторяли до достижения необходимого содержания НЧ Ag (0.62 мг/г). Сушку образцов производили на воздухе и в сушильном шкафу при температуре 80°C в горизонтальном и вертикальном положении. Полученные РИБ имели темно-серый цвет с серебристым оттенком, который после взаимодействия с иодом менялся на бежевый. При хранении в темной закрытой склянке РИБ устойчива в течение как минимум трех месяцев. Перед использованием бумагу разрезали на полоски для единичного определения. Однородность распределения наночастиц на бумаге оценивали с помощью спектроскопии диффузного отражения и значений цветовых координат (RGB) поверхности РИБ, которые получали путем обработки сканированных изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0.

Построение градуировочных графиков. Стандартные растворы с концентрациями иодид-ионов 0.00; 0.03; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.8; 1.6 мг/дм³ помещали в реакционный стеклянный сосуд (рис. 1), затем приливали концентрированную серную кислоту (2 см³) и раствор хлорида

железа (III) (0.2 моль/дм³, 10.00 мл). Горлышко сосуда плотно закрывали резиновой пробкой, в которую вставлен держатель тест-полосок с полоской РИБ, включали микрокомпрессор и проводили газовую экстракцию образовавшегося иода потоком воздуха в течение 20 мин.

После бумажные полоски извлекали из устройства, сканировали на белом фоне с помощью Canon CanoScan LiDE 210 (Canon, Токио, Япония) и обрабатывали изображения в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0 путем усреднения значений соответствующих цветовых координат системы RGB в пределах круглой реакционной зоны. Строили градуировочные зависимости для определения иодид-ионов.

Определение иодидов в реальных объектах. Анализируемые объекты жидкой консистенции анализировали без предварительной пробоподготовки. Объекты

твердой консистенции измельчали и растирали в ступке, точную навеску помещали в реакционный сосуд, приливали 100.0 см³ дистиллированной воды, реагенты и проводили определение как при построении градуировочных графиков.

Обсуждение результатов

Циннамат серебра был охарактеризован методами ИК-спектроскопии (рис.2) и рентгенофазового анализа. Полоса низкой интенсивности в области 3419 см⁻¹ свидетельствует о колебаниях гидроксогруппы. Поскольку, с достаточно большой долей уверенности можно предположить, что данное соединение не имеет кристаллизационной воды, то соответствующий пик в ИК-спектре скорее всего относится к воде, физически сорбированной на поверхности вещества. Полоса средней интенсивности в области 1639 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям —C=C— связей в ароматических системах (бензольное кольцо). Полосы высокой и

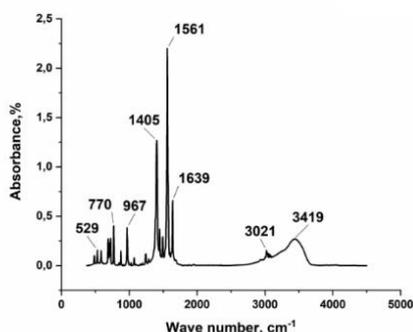


Рис. 2. ИК-спектр циннамата серебра

Fig. 2. IR spectrum of silver cinnamate

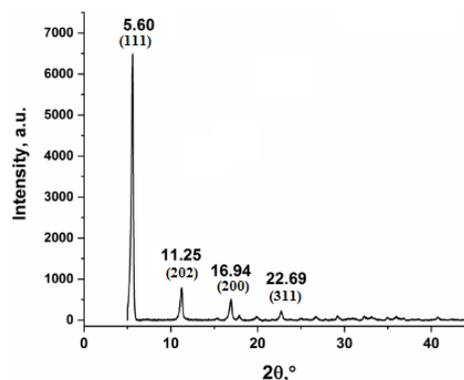


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца циннамата серебра

Fig. 3. Powder X-ray diffractogram of a sample of silver cinnamate

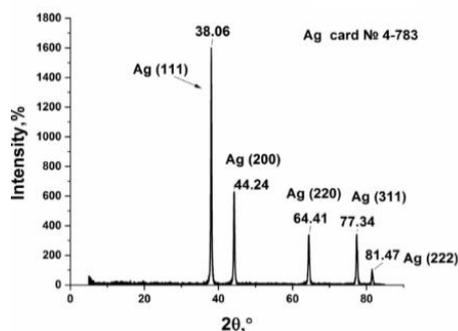


Рис. 4. Дифрактограмма продукта термолиза циннамата серебра

Fig. 4. Diffractogram of the thermolysis product of silver cinnamate

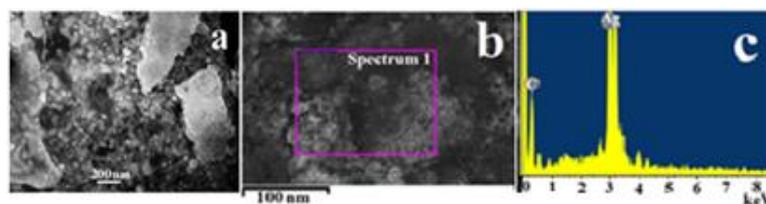


Рис. 5. СЭМ изображение продукта термоллиза циннамата серебра в самогенерируемой атмосфере (a) и данные ЭДА (b,c).

Fig. 5. SEM image of the thermolysis product of silver cinnamate in a self-generated atmosphere (a) and EDA data (b,c).

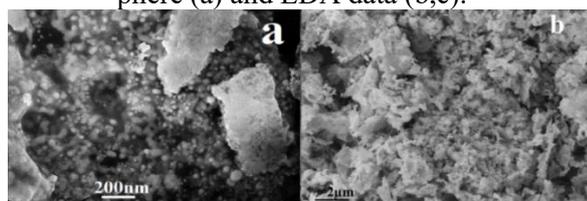


Рис. 6. СЭМ изображение продукта термоллиза циннамата серебра до (a) и после (b) обработки иодом

Fig. 6. SEM image of the thermolysis product of silver cinnamate before (a) and after (b) treatment with iodine

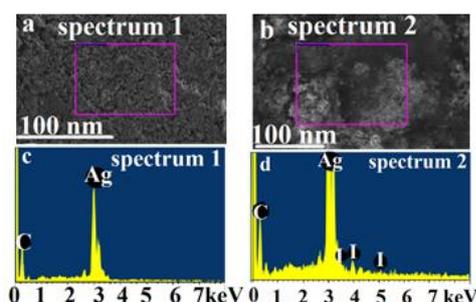


Рис. 7. Топография проведения элементного анализа методом ЭДА и данные ЭДА (продукт термоллиза циннамата серебра до (a,c) и после (b,d) обработки иодом)

Fig. 7. Topography of EDA elemental analysis and EDA data (silver cinnamate thermolysis product before (a,c) and after (b,d) iodine treatment)

средней интенсивности при 1561 и 1405 cm^{-1} относятся соответственно к симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильных групп. Все эти выводы хорошо согласуются с ожидаемой структурой синтезированной соли.

На рисунке 3 приведен спектр, полученный методом РФА. На представленной дифрактограмме видно несколько четко определяемых пиков при $2\theta^\circ=5.6, 11.25, 16.94, 22.69$, из чего можно заключить, что продукт обладает высокой фазовой чистотой.

Продукт термоллиза циннамата серебра был проанализирован методом РФА (рис.4). По данным порошковой дифрактограммы в продуктах термоллиза содержится серебро, идентифицированное по

характерным признакам – величине угла $2\theta^\circ=38.06(111), 44.24(200), 64.41(220), 77.34(311)$ и $81.47(222)$, что согласуется с картой № 4-783 и совпадает со стандартом ICSD № 98-018-0878 [30]. Кроме этого, продукт термоллиза включает незначительное количество углеродсодержащего материала, преимущественно аморфного. Морфология продукта термоллиза циннамата серебра была изучена с применением СЭМ (рис. 5a).

На приведенном изображении видны частицы сферической или близкой к ней формы размерами от 19.3 до 57.4 нм. Данные ЭДА позволяют утверждать, что продукт достаточно однороден и содержит в основном частицы серебра с небольшим

Таблица 1. Элементный анализ продукта термоллиза циннамата серебра до и после его обработки иодом по данным ЭДА.

Table 1. Elemental analysis of the thermolysis product of silver cinnamate before and after its treatment with iodine according to EDA data.

Элемент	До обработки иодом	После обработки иодом
	Массовая доля, %	Массовая доля, %
C	9.36	7.85
Ag	90.64	59.98
I	-	9.16
	100	99.99

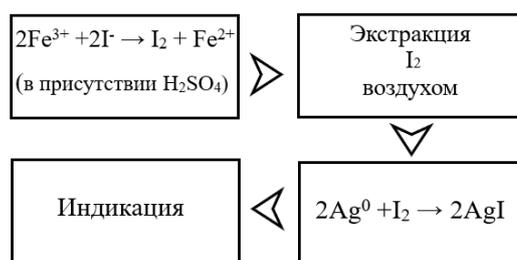


Рис.8. Схема количественного определения иодидов методом динамической газовой экстракции

Fig. 8. Scheme of quantitative determination of iodides by dynamic gas extraction

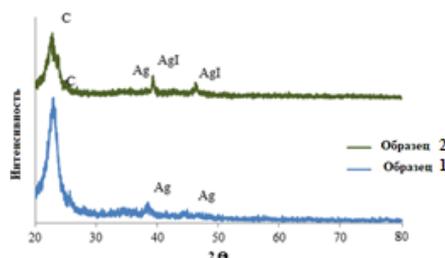


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма реакционной зоны тест-полоски до (образец 1) и после (образец 2) взаимодействия с иодом

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the reaction zone of the test strip before (sample 1) and after (sample 2) interaction with iodine

количеством углеродного материала (рис. 6а).

С целью изучения возможности применения продукта термоллиза в качестве реагента для количественного определения иода исследовали взаимодействие НЧ Ag с раствором иода в водной среде. Морфология полученного продукта была изучена методом СЭМ (рис. 6).

На представленном изображении заметно изменение морфологической картины. До обработки иодом частицы серебра визуализируются как объекты сферической или близкой к ней формы (рис. 7а,с), в то время как по окончании реакции поверхность представлена рыхло

расположенными структурами вытянутой формы, у которых продольный размер значительно превосходит поперечный и напоминает кристаллы призматической формы. Изменения морфологии сопровождаются существенным изменением химического состава на поверхности исследуемого объекта. До обработки иодом (рис 8а,с) согласно данным ЭДА регистрируются только частицы серебра в углеродном материале, в то время как после обработки – в образце зафиксирован иодид серебра (рис 8б,д).

Соотношения массовых долей серебра и иода далеки от соответствующих соотношений в иодиде серебра (табл.1). Это

Таблица 2. Типы бумаг и их характеристики
 Table 2. Types of papers and their characteristics.

Обозначение	Тип бумаги	Производитель	Характеристики
A	595	Whatman (Cytiva, Little Chalfont, Buckinghamshire, United Kingdom)	Плотность 68 г/м ² , толщина 0.15 мм, диаметр пор 4-7 мкм.
B	597		Плотность 85 г/м ² , толщина 0.18 мм, диаметр пор 4-7 мкм
C	598-A		Плотность 75 г/м ² , толщина 0.19 мм, диаметр пор 5-7 мкм
D	FN 18	Filtrak (Spezialpapierfabrik Niederschlag, Deutschland)	Плотность 280 г/м ² , толщина 0.40 мм, диаметр пор 7-11 мкм

Таблица 3. Образцы РИБ.
 Table 3. RIB samples.

№ образца	Тип бумаги	Способ импрегнации	Способ сушки	Концентрация (мкг/см ³)/аликвота (см ³) раствора Ag НЧ	Кратность обработки	Содержание наночастиц, мг/г
1	A	накапывание	г	45.95/0.13	1	0.012
2	B	накапывание	г		1	0.012
3	C	накапывание	г		1	0.012
4	D	накапывание	г		1	0.012
5	A	накапывание	г		2	0.024
6	A	накапывание	г		3	0.024
7	A	погружение	г	45.95/1.5	1	0.207
8	A	погружение	в		1	0.207
9	A	погружение	г		2	0.414
10	A	погружение	г		3	0.621
11	A	погружение	г		4	0.828

означает, что реакция в гетерогенной фазе происходила преимущественно на поверхности частиц серебра.

В анализируемых объектах довольно часто наряду с иодидами присутствуют хлориды и бромиды. Для повышения селективности нами использован мягкий окислитель и прием динамической газовой экстракции [10].

Принцип разработанной методики количественного определения иодидов заключается в их окислении до молекулярного иода хлоридом железа (III) и последующим динамическом извлечении иода из раствора потоком воздуха с одновременным детектированием на поверхности РИБ. Схематично данный подход представлен на рисунке 8. Реакция иода с

НЧ Ag приводит к их окислению и изменению цвета реакционной зоны на тест-полоске. Образование иодида серебра на поверхности РИБ было подтверждено методом РФА (рис. 9).

Динамическая газовая экстракция позволяет пространственно отделить иод от мешающих ионов, а бумага, модифицированная НЧ Ag, обеспечивает его обнаружение. Реакция иода с НЧ Ag приводит к их окислению и изменению цвета реакционной зоны на тест-полоске. Образование иодида серебра на поверхности РИБ было подтверждено методом РФА (рис. 10).

Экспериментально подтверждены оптимальные условия определения, обеспечивающие количественный перевод иодид-ионов в молекулярный иод и полное

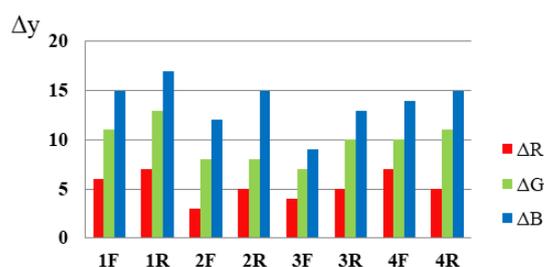


Рис. 10. Сравнение типов бумаги для изготовления РИБ однократным накапыванием
 Fig. 10. Comparison of paper types for making RIP with a single drip

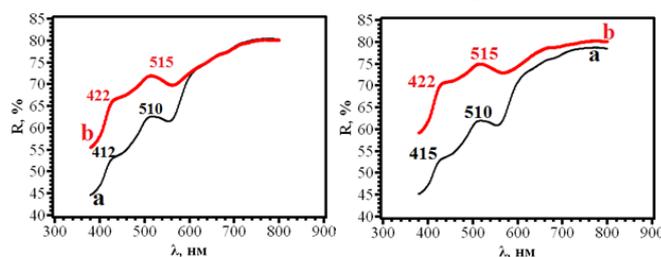


Рис. 11. Спектры диффузионного отражения образцов 1F и 1R до (а) и после (b) взаимодействия с иодом
 Fig. 11. Diffusion reflection spectra of samples 1F and 1R before (a) and after (b) interaction with iodine

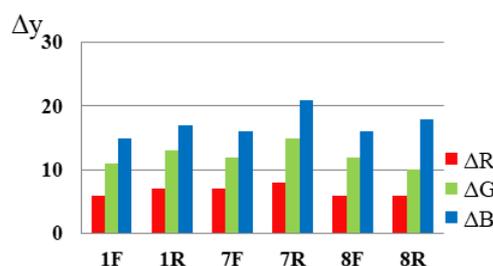


Рис. 12. Сравнение способов изготовления РИБ на примере бумаги типа А
 Fig. 12. Comparison of RIP manufacturing methods using the example of type A paper

его извлечение из анализируемого раствора [10]. Хлорид железа (III) селективно окисляет иодиды, а значит является наиболее подходящим реагентом для данного метода. Скорость воздушного потока составляла 2.8-3.0 дм³/мин. Время анализа – 20 минут. Рабочая кислотность (рН 0-1) достигалась путем добавления концентрированной серной кислоты.

Для оптимизации процесса изготовления РИБ в качестве основных критериев были выбраны чувствительность к иоду и воспроизводимость характеристик модифицированных бумаг для одного образца и для разных образцов из одной партии изготовленных бумаг. Чувствительность

оценивали по спектрам диффузного отражения и разнице цветовых координат (Δy) реакционной зоны тест-полосок до (y_0) и после ($y(\Gamma)$) взаимодействия с иодом, полученным в реакционной системе из раствора иодида калия с концентрацией 0.1 мг/дм³: ($\Delta y = y(\Gamma) - y_0$).

Нами было экспериментально изучено влияние типа бумаги (табл. 2), способа нанесения наночастиц и условий сушки модифицированных бумаг. Кроме того, была исследована зависимость чувствительности методики от количества НЧ Ag, сорбированных на полоске (табл. 3).

На рисунке 10 представлена диаграмма для различных образцов РИБ, полученных однократным накапыванием

(образцы 1-4), из которой следует, что максимальные значения Δu наблюдаются: для бумаги типа А. Образцы исследовались с двух сторон: со стороны нанесения НЧ Ag (маркировка F) и обратной стороны (маркировка R). Сравнение величин Δu для обеих сторон бумаги данного типа позволяет сделать вывод о соизмеримости их чувствительности. Этот вывод наглядно подтверждается спектрами диффузного отражения (рис. 11).

Можно предположить, что плотность бумаги типа А позволяет НЧ Ag глубоко проникать в нее и практически одинаково адсорбироваться каждой из сторон. Аналогичные результаты получены для бумаг типа А, из которых РИБ готовили методом погружения.

Из диаграммы на рисунке 12 видно, что Δu имеет максимальное значение для образца 7. Таким образом более чувствительную РИБ можно получить, модифицируя бумагу типа А погружением.

Сушку образцов бумаги проводили при различных температурах. Установлено, что при увеличении температуры до 80°C визуальных изменений на поверхности бумаги не наблюдается, а время сушки значительно сокращается.

Сушку проводили в горизонтальном и вертикальном положении образцов. Визуальный анализ поверхности образцов бумаги показал, что сушка в горизонтальном положении приводит к более равномерному распределению НЧ Ag на поверхности бумаги.

Таким образом, показано, что максимальную чувствительность к иоду демонстрирует РИБ, изготовленная модификацией бумаги типа А методом погружения с последующей горизонтальной сушкой. Сканирование изготовленных тест-полосок рекомендуется проводить с обратной стороны.

Известно [31-34], что на интенсивность окраски и спектральные характеристики образцов РИБ оказывает существенное влияние количество нанесенных наночастиц. Содержание НЧ Ag на

образцах РИБ повышали путем многократного повторения процедуры накопления (образцы 5 и 6) и погружения (образцы 9-11). С увеличением содержания НЧ Ag наблюдается возрастание интенсивности серо-серебристой окраски РИБ. Переход к бежевому цвету после контакта с иодом становится более контрастным при содержании 0.62 мг/г. Дальнейшее увеличение содержания практически не приводит к увеличению чувствительности. При этом обратная сторона РИБ является по-прежнему немного более чувствительной как для образцов, полученных накоплением, так и для образцов, полученных погружением. Следовательно, в дальнейшем рассматривалась только сторона R (рис.13). По-прежнему наибольшую чувствительность к иоду проявляют РИБ, полученные погружением. Дальнейшие исследования проводились с образцом 10.

Диапазон определяемых концентраций устанавливали экспериментально с использованием серии стандартных растворов иодида калия. Изменение окраски реакционной зоны тест-полосок после проведения анализа в выбранных условиях наблюдалось в диапазоне от 0.03 до 1.6 мг/дм³ (таблица 4). Для описания окраски использовался простой и доступный метод колориметрии. С использованием технологий сканирования и программного обеспечения для обработки изображений получены цветовые координаты в системе RGB. В таблице 4 представлены средние координаты 5 параллельных измерений.

Для выбора наиболее чувствительного аналитического сигнала исследовались зависимости R-, G-, B-координат от концентрации иодид-ионов. Они представляют собой экспоненциальные уравнения вида $y = y_0 + A(1 - \exp(-c(X)/t))$. В таблице 5 представлены их параметры регрессии (y_0 , A и t).

Учитывая, что величина A/t является критерием выбора оптимальной цветовой координаты [11], для цветометрического

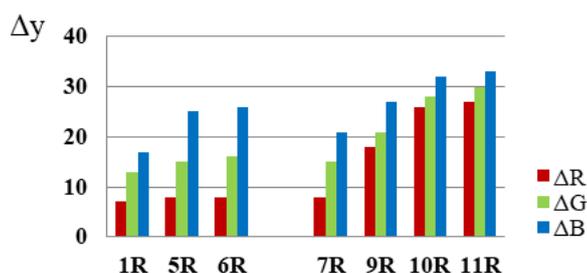


Рис. 13. Влияние содержания НЧ Ag на чувствительность тест-полоски к иоду
 Fig. 13. The effect of the Ag NP content on the sensitivity of the test strip to iodine

Таблица 4. Цветовые координаты реакционной зоны для стандартной серии.

Table 4. Color coordinates of the reaction zone for the standard batch.

C(I), мг/л	0.0	0.03	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
								
R	111	124	130	141	156	174	196	206
G	102	110	116	130	144	161	179	185
B	95	104	111	125	146	156	164	169

Таблица 5. Коэффициенты экспоненциальных уравнений координат цвета.

Table 5. Coefficients of exponential equations of color coordinates.

	Красная координата (R)	Зелёная координата (G)	Синяя координата (B)
y_0	115 ± 2	103 ± 2	94 ± 2
A	90 ± 4	81 ± 2	72 ± 3
t	0.34 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.17 ± 0.02
A/t	265	279	424
R ²	0.9900	0.9947	0.9917

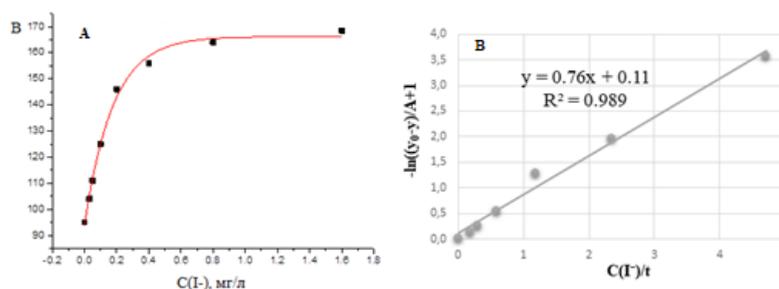


Рис. 14. Градуировочный график: экспоненциальная (А) и линейная (В) зависимости
 Fig. 14. Calibration graph: exponential (A) and linear (B) dependencies

определения иодидов по предлагаемой методике в качестве аналитического сигнала следует выбрать синюю координату В. Вид градуировочного графика представлен на рисунке 14. Для удобства экспоненциальная зависимость переведена в линейный вид: $-\ln((y_0 - y)/(A + I)) = c(I)/t$, она описывается уравнением $y = 0.76x$

$+ 0.11$ ($R^2 = 0.989$), где $y = -\ln((y_0 - y)/(A + I))$, $x = c(I)/t$.

Для апробации методики были выбраны три разных объекта со сложной многокомпонентной матрицей: морская вода (Черное море, г. Адлер, Россия), фармацевтический препарат «Компливит Актив» (ОАО «Фармстандарт-

Таблица 6. Определение иодидов в пробах морской воды, пищевых продуктах и лекарственных препаратах (n=3; P=0.95; F_{теор}=19.2; t=4.3)

Table 6. Determination of iodides in seawater samples, food products and medicines (n=3; P=0.95; F_{теор}=19.2; t=4.3)

Объект	Добавка Г, мг/л	Найдено				F _{эсп}	Мера правильности (%)
		Предложенная методика		Контрольный метод			
		$\bar{X} \pm \delta$	S _r (%)	$\bar{X} \pm \delta$	S _r (%)		
Морская вода, мг/л	-	0.045±0.004	3.6	0.043±0.003	2.8	1.8	104.7
	0.03	0.071±0.005	2.8	0.073±0.007	3.8	2.0	97.2
Кальмар, мг/кг	-	2.74±0.17	2.5	2.88±0.19	2.6	1.3	95.1
Компливит Актив жевательный (КI), мг/таб	-	0.051±0.005	3.9	0.049±0.004	3.3	1.6	104.1

Таблица 7. Сравнение разработанной методики определения с другими методами определения иодидов

Table 7. Comparison of the developed determination technique with other methods for the determination of iodides

Метод	ПО, μМ	ДОК, μМ	Ссылка
Амперометрия	4	4-32	[36]
Потенциометрия	2.5	2.5-1000	[37]
Спектрофотометрия	0.3	-	[38]
Цветометрическая методика с использованием ТНП серебра	0.08	0.24-2.4	[9]
Разработанная методика	0.08	0.24-12.6	Настоящая работа

УфаВИТА, Россия), содержащий 0.05 KI мг в таблетке в присутствии красителя и пищевой продукт (Кальмар натуральный ГОСТ ТМ SPIRO). Для проверки достоверности результатов анализа в качестве контрольного метода использовали потенциометрическое титрование [35] и метод «введено-найденно». В таблице 6 представлены полученные результаты.

Меру правильности рассчитывали как относительное стандартное отклонение от результатов контрольного метода. Полученные значения не превышают 5%, что свидетельствует о хорошей сходимости результатов контрольного и разработанного методов. Правильность разработанной методики также подтверждена воспроизведением добавки. Из представленных в таблице данных также следует, что разработанная методика не уступает

по метрологическим характеристикам контрольному и описанным ранее [10] методам.

Заключение

Разработана РИБ с адсорбционно закрепленными НЧ Ag, полученными термализмом циннамата серебра. С её использованием предложена методика определения иодидов в сложных многокомпонентных объектах, демонстрирующая хорошие аналитические характеристики и сходимость с контрольным методом. Высокая чувствительность и селективность обеспечиваются за счет сочетания РИБ и динамической газовой экстракции. Методика позволяет проводить определение микроколичеств иодидов на фоне высокого содержания хлоридов и бромидов, в

том числе в окрашенных и мутных растворах. По метрологическим характеристикам она не уступает разработанным ранее (табл. 7). В отличие от других, разработанная методика более экономична, экспрессна и позволяет проводить анализ с минимальной предварительной подготовкой образца, что существенно упрощает определение

Список литературы/References

1. Lupeiko T.G., Gorbunova M.O., Bayan E.M. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004; 77(1): 79-82.
2. Lupeiko T.G., Bayan E.M., Gorbunova M.O. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004; 77(1): 83-87.
3. Lupeiko T.G., Gorbunova M.O., Bayan E.M. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2001; 74(10): 1698-1701.
4. Fang C, Dharmarajan R, Megharaj M, Naidu R. *Trends Anal Chem*. 2017; 86: 143-154.
5. Lim M-C, Kim Y-R. *J Microbiol Biotechnol*. 2016; 26: 1505-1516.
6. Nie G, Li G, Wang L, Zhang X. *Polym Chem*. 2016; 7: 753-769.
7. Abalde-Cela S, Carregal-Romero S, Paulo Coelho J, Guerrero-Martínez A. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016; 233: 255-270.
8. Gorbunova M.O.; Garshina M.S.; Kulyaginova M.S.; Apyari, V.V.; Furlotov A.A.; Garshev A.V.; Dmitrienko S.G.; Zolotov Y.A. *Anal. Methods*. 2020; 12: 587-594.
9. Gorbunova M.O.; Baulina A.A.; Kulyaginova M.S.; Apyari V.V.; Furlotov A.A., Garshev A.V.; Dmitrienko S.G. *Microchem. J*. 2019; 145: 729-736.
10. Gorbunova M.O.; Baulina A.A. Kulyaginova M.S.; Apyari V.V.; Furlotov A.A.; Volkov P.A., Bochenkov V.E.; Starukhin A.S.; Dmitrienko S.G. *Microchim. Acta*. 2019; 186: 188.
11. Apyari V.V.; Gorbunova M.O.; Shevchenko A.V., Furlotov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. *Talanta*. 2018; 176: 406-411.
12. Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furlotov A.A., Volkov P.A., Garshev, A.V., Dmitrienko S.G. *Sens. Actuators B*. 2018; 256: 699-705.
13. Delange F., Camus M.; Ermans A.M. *J. Clin. Endocrinol. Metab*. 1972; 34: 891-895.
14. Abrams G.M., Larsen P.R. *J. Clin. Invest*. 1973; 52: 2522-2531.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

15. Serdar M. A., Ispir E., Ozgurtas T., Gulbahar O., Ciraci Z., Pasaoglu H., Kurt I. *Turk. J. Biochem*. 2015; 40: 88-91.
16. Bothra S., Kumar R., Pati R. K., Kuwar A., Choi H.-J., Sahoo S.K. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2015; 149: 122-126.
17. Gorbunova M.O., Bayan E.M. *Talanta*. 2019; 199: 513-521.
18. Gorbunova M.O., Bayan E.M., Shevchenko A.V., Kulyaginova M.S. *Analitika i Kontrol*. 2017; 21(3): 274-280. (In Russ.)
19. Gorbunova M.O., Zhixareva I.N. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2003; 58(7): 741. (In Russ.)
20. Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G. *Ximicheskie Test-metody` analiza*. M. Editorial URSS. 2002. 304 p.
21. Gorbunova M.O., Zhikhareva I.N. *Water: chemistry and ecology*. 2010; 2: 33-37.
22. Gorbunova M.O., Abakumova Yu.V. *Water: chemistry and ecology*. 2012; 3: 95-99.
23. Gorbunova M.O., Kononova A.Yu., Vtulkina V.E. *Water: chemistry and ecology*. 2014; 12: 76-80.
24. Gorbunova M.O., Kononova A.Yu., Vtulkina V.E. *Water: chemistry and ecology*. 2014; 3: 84-88.
25. Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Reshetnyak E.A., Smolenskaya T.S., Lomakina O.Yu. *Analytics and control*. 2014; 18(3): 328-337.
26. Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Reshetnyak E.A. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2015; 15(2): 223-233. (In Russ.)
27. Gorbunova M.O., Bayan E.M., Voitsikhovskaya E.V. *Analyt. Chem*. 2010; 65(11): 1198-1202.
28. Ostrovskaya V.M., Sereda V.V., Prokopenko O.A., Buryak A.K., Sergeev S.M., Stolyarov I.P. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2013; 5: 49-52.



29. Jenkins, R. *Chemical Analysis: Introduction to X-ray Powder Diffractometry* / R. Jenkins, R.L. Snyder. Wiley: Weinheim, Germany, 1996.
30. Martínez-Castañón, G.; Niño-Martínez, N.; Loyola-Rodríguez, J.; Patiño-Marín, N.; Martínez-Mendoza, J.; Ruiz, F. *Mater. Lett.* 2009; 63: 1266-1268.
31. Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Volkov P.A., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V. *Moscow Univ Chem Bull.* 2017; 72: 167-173.
32. Kolesnikova T.S., Zarubina A.O., Gorbunova M.O., Zhinzhilo V.A., Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. *Materials.* 2022; 15: 8376.
33. Gorbunova M.O., Apyari V.V., Baulina A.A., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. *Talanta.* 2020; 219: 121254.
34. Uflyand I.E., Gorbunova M.O., Zhinzhilo V.A., Kolesnikova T.S., Zarubina A.O., Baimuratova R.K., Dzhardimalieva G.I. *J Compos Sci.* 2022; 6: 384.
35. Kremling K. *Determinations of the major constituents // Methods of Seawater Analysis* / Eds. K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt. Third, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, New York: Wiley-VCH, 1999.
36. De Souza F.C., Vegas C.G., Da Silva D.A.I., Ribeiro M.S., Cabral M.F., De Melo M.A., Mattos R.M.T., Faria R.B., D'Elia E. *J Electroanal. Chem.* 2016; 783: 49-55.
37. Machado A., Mesquita R.B.R., Oliveira S., Bordalo A.A. *Talanta.* 2017; 167: 688-694.
38. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C. *Sens. Actuat. B.* 2017; 242: 940-948.

Информация об авторах / Information about the authors

Т.С. Колесникова – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

М.О. Горбунова – к. х. н., доцент, заведующий кафедрой химии Ростовского государственного медицинского университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

И.Е. Уфлянд – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

В.А. Жинжило – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

T.S. Kolesnikova – senior lecturer at the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

M.O. Gorbunova – Ph.D. Sc., Associate Professor, Head of the Department of Chemistry, Rostov State Medical University, Rostov-on-Don, Russia

I.E. Uflyand – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

V.A. Zhinzhilo – Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Статья поступила в редакцию 28.03.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.

The article was submitted 28.03.2025; approved after reviewing 05.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.5.068.7:543.635.9

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13573

Антоцианы красного лука: источник уникального для растений цианидин-3-ламинарибиозида

Анастасия Сергеевна Бiryukova, Ирина Петровна Блинова, Виктор Иванович Дейнека[✉], Людмила Александровна Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, deineka@bsu.edu.ru[✉]

Аннотация. В работе проведен анализ антоцианов красного лука, содержащего уникальный 3-гликозид цианидина – ламинарибиозид (Cy3Lami), синтезируемый в растении из цианидин-3-глюкозида (Cy3Glu) присоединением еще одной молекулы глюкозы по положению 3. Этот антоциан является изомером чаще встречающегося в природе цианидин-3-софорозида (Cy3Sopho), присоединение в котором второй молекулы глюкозы осуществляется по положению 2. Установлено, что удерживание обоих изомеров в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ существенно различается – если Cy3Sopho удерживается слабее чем Cy3Glu, то времена удерживания Cy3Lami близки к удерживанию Cy3Rut и требуется выбор состава подвижной фазы для разделения этих компонентов. Отметим, что электронные спектры поглощения Cy3Glu, Cy3Sopho и Cy3Lami практически неразличимы, но отличимы от спектра Cy3Rut, имеющего небольшой bathochromic сдвиг основной полосы поглощения на ~1 нм. Общим для всех трех дигликозидов оставался только наклон линий тренда на картах разделения, характерный для всех дигликозидов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Кроме двух основных гликозидов (Cy3Glu и Cy3Lami) на хроматограммах обнаруживались и два продукта их ацилирования малоновой кислотой, довольно быстро гидролизующейся в условиях хранения антоцианов в кислых растворах. Ранее при разделении антоцианов в условиях гидрофильной хроматографии было установлено, что оба гексозида (глюкозид и галактозид) имеют одинаковые времена удерживания, как и оба пентозида (арабинозид и ксилозид), различающиеся меньшим удерживанием по сравнению с гексозидами. Это характерно для распределительного механизма удерживания антоцианов в генерированном *in situ* на поверхности сорбента обогащенного водой слоя. Однако два диглюкозида цианидина (Cy3Sopho и Cy3Lami) показали различающиеся времена удерживания при разделении в гидрофильной хроматографии на стационарной фазе Kromasil 60-5DIOL. Надежда на то, что третий возможный (по литературным данным) изомерный диглюкозид цианидина содержится в красных проростках ржи, не оправдалась: дигликозид из экстракта этого растения не отличился от Cy3Rut ни по хроматографическому поведению, ни по электронным спектрам поглощения.

Ключевые слова: обращенно-фазовая ВЭЖХ, гидрофильная ВЭЖХ, цианидин-3-диглюкозиды, софорозид, ламинарибиозид, удерживание, электронные спектры поглощения.

Для цитирования: Бiryukova А.С., Блинова И.П., Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Антоцианы красного лука: источник уникального для растений цианидин-3-ламинарибиозида // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 894-900. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13573>

Original article

Red onion anthocyanins: a source of cyanidin-3-laminaribioside unique to plants

Anastasiya S. Biryukova¹, Irina P. Blinova¹, Victor I. Deineka^{1✉}, Lyudmila A. Deineka
Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, deineka@bsu.edu.ru[✉]



Abstract. The work analyzes anthocyanins of red onion, which contain a unique 3-glycoside of cyanidin-laminaribioside (Cy3Lami), synthesized in the plant from cyanidin-3-glucoside (Cy3Glu) by adding another glucose molecule at position 3. This anthocyanin is an isomer of the more commonly found naturally occurring cyanidin-3-sophoroside (Cy3Sopho), in which the second glucose molecule is attached at position 2. It was found that the retention of both isomers under reversed-phase HPLC conditions differs significantly: if Cy3Sopho is retained less strongly than Cy3Glu, then the retention times of Cy3Lami are close to the retention of Cy3Rut, and it is necessary to select the composition of the mobile phase to separate these components. It should be noted that the electronic absorption spectra of Cy3Glu, Cy3Sopho, and Cy3Lami are practically indistinguishable, but are distinguishable from the spectrum of Cy3Rut, which has a small bathochromic shift of the main absorption band by 1 nm. The only feature common to all three diglycosides was the slope of the trend lines on the separation maps, which is characteristic of all diglycosides under reversed-phase HPLC conditions. In addition to the two main glycosides (Cy3Glu and Cy3Lami), the chromatograms also revealed two products of their acylation with malonic acid, hydrolyzed quite quickly under the conditions of storage of anthocyanins in acidic solutions. Previously, when separating anthocyanins under hydrophilic chromatography conditions, it was found that both hexosides (glucoside and galactoside) have the same retention times, as do both pentosides (arabioside and xyloside), which differ in lower retention compared to hexosides. This is typical for the distribution mechanism of anthocyanin retention in the water-enriched layer generated *in situ* on the surface of the sorbent. However, two cyanidin diglycosides (Cy3Sopho and Cy3Lami) showed different retention times when separated by hydrophilic interaction chromatography on a Kromasil 60-5DIOL stationary phase. The hope that the third possible (according to literary data) isomeric cyanidin diglycoside is contained in red rye seedlings was not justified: the diglycoside from the extract of this plant did not differ from Cy3Rut either in chromatographic behavior or in electronic absorption spectra.

Keywords: reversed-phase HPLC, hydrophilic HPLC, cyanidin-3-diglycosides, sophoroside, laminaribioside, retention, electronic absorption spectra.

For citation: Biryukova A.S., Blinova I.P., Deineka V.I., Deineka L.A. Red onion anthocyanins: a source of cyanidin-3-laminaribioside unique to plants. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 894-900. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13573>

Введение

В различных частях растений антоцианы накапливаются практически исключительно в виде гликозидов антоцианидинов вследствие быстрого и необратимого превращения самих антоцианидинов в соответствующие дикетопроизводные [1]. При этом набор гликозидных фрагментов в структурах неацилированных антоцианов весьма ограничен участием в их составе за редким исключением [2] двух гексоз: глюкозы (Glu), галактозы (Gala), одной дезоксигексозы (6-дезоксиманнозы – рамнозы, Rhamn), и двух пентоз: арабинозы (Ara) и ксилозы (Xyl). Из 3-гликозидов цианидина (Cy3Gly) относительно легко доступны (в экстрактах плодов некоторых растений) все монозиды с радикалами перечисленных моноз кроме Cy3Rhamn, синтезируемой в кожуре экзотического для РФ плода ацеролы [3] и в оболочках черных бобов (*Vicia faba*) [4]. Набор цианидин-3-дигликозидов антоцианидинов относительно небольшой, хотя более широкий набор дисахаридов найден в составах

гликозилированных флавонолов. Для антоцианов известны:

- софорозид (Cy3Sopho или Cy3(2''GluGlu)), в котором в глюкозидном радикале в положении 2 находится второй радикал глюкозы (содержится, например, в плодах красной малины [5]);
- самбубиозид (Cy3Sam или Cy3(2''XylGlu)), в котором в глюкозидном радикале положение 2 занято радикалом ксилозы (содержится, например, в плодах бузины черной [6]);
- рутинозид (Cy3Rut, Cy3(6''Rhamn-Glu)), в котором в глюкозидном радикале положение 6 занято радикалом рамнозы (содержится, например, в плодах смородины черной [7]);
- арбинозилглюкозид (Cy3(6''AraGlu)), в котором в глюкозидном радикале положение 6 занято радикалом арабинозы (содержится, например, в плодах калины обыкновенной [8, 9]);
- ксилозилгалактозид (Cy3(2''XylGala)), в котором в галактозидном радикале положение 2 гликозилируется молекулой ксилозы (содержится,

например, в не успевших почернеть плодах калины гордовина [8, 9]).

Известны также 3-дигликозиды цианидина и пеларгонидина цветков хемомелеса японского с неустановленным положением радикала глюкозы на галактозидном радикале [10, 11].

Лук (*Allium*) род двухлетних и многолетних травянистых растений, относимых к подсемейству луковые (*Allioideae*) семейства амариллисовые (*Amaryllidaceae*), является экономически важным овощным растением во всем мире [12]. Кроме зелени наиболее популярного вида лука – лука репчатого (*A. sepa*) кулинарное значение имеют и большие сплюснуто-шаровидные луковицы, покрытые (в зависимости от сорта) белыми, охристо-желтыми и даже красно-фиолетовыми оболочками. Красно-фиолетовая окраска оболочек лука обусловлена биосинтезом антоцианов [13] – важнейших природных водорастворимых антиоксидантов.

По литературным лук репчатый богат флавоноидами, а красная окраска связана с биосинтезом антоцианов, основными из которых (в соотношениях, зависящих от сорта) являются: цианидин-3-О-глюкозид; цианидин-3-О-ламинарибиозид (цианидин-3-(3''-глюкозил)глюкозид); цианидин-О-(6''-малонилглюкозид); цианидин-3-О-(6''-малонилламинарибиозид) [13]. Следовательно, красный лук является доступным источником еще одного цианидин-3-диглюкозида, изомерного цианидин-3-софорозиду.

Поскольку в соответствии с «поплавочным» механизмом [14] удерживание антоцианов зависит от структуры гликозидного заместителя (выступающего в роли «поплавка»), то сопоставление удерживания указанной пары изомеров представляет интерес в плане поиска зависимости от строения сорбатов, что стало целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

В работе для получения экстрактов использовали два сорта красного лука,

включая лук ялтинский, приобретенные на рынке Белгорода. Экстракцию выполняли, как из внешних, наиболее сухих слоев, так и из внутренних слоев, окрашенных в красный цвет, настаиванием образцов растительного материала в 0.1 М водном растворе соляной кислоты в течение суток. Антоцианы от полимерных и олигомерных сопутствующих экстрактивных веществ очищали методом твердофазной экстракции на концентрирующих патронах ДИАПАК С18 (БиоХимМак СТ, Москва): после промывки (активирования) сорбента патронов пропуская 3 см³ ацетона и кондиционирования пропуская 10 см³ экстрагента, сорбировали экстракт до проскока окрашенных элюатов с последующей реэкстракцией раствором 30 об.% ацетонитрила и такой концентрации муравьиной кислоты в воде (3 мл). После разбавления конечного экстракта в 3 раза дистиллированной водой полученный раствор при необходимости разбавляли подвижной фазой и до хроматографирования хранили в бытовом холодильнике.

Разделение антоцианов осуществляли на оборудовании Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором. В работе в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ использовали хроматографическую колонку 150×4.6 мм Inertsil C18 (5 мкм). Подвижные фазы получали смешиваем в градиентном насосе в нужном соотношении два раствора: фазу А (6 об.% ацетонитрила и 10 об.% муравьиной кислоты в воде) и фазу Б (30 об.% ацетонитрила и 10 об.% муравьиной кислоты в воде). Скорость подачи подвижной фазы 0.8 см³/мин, температура термостата колонки 40°C. Хроматограммы записывали при 515 нм. Мертвое время определяли по удерживанию урацила. В режиме гидрофильной хроматографии использовали колонку 150×2.1 мм Kromasil 60-5DIOL с элюентом 80 об.% ацетонитрила, 0.2 об.% ортофосфорной кислоты и воды со скоростью подачи 0.3 см³/мин со спектрофотометрическим детектированием (525 нм).

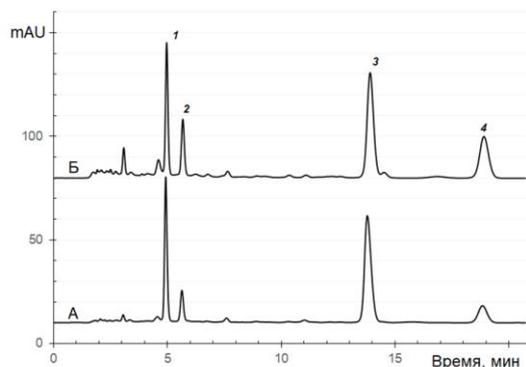


Рис. 1. Хроматограммы экстрактов оболочек лука репчатого красного сорта Ялтинский (А) и местного сорта красного лука (Б).

Подвижная фаза; 9,6 об. % CH_3CN и 10 об. % HCOOH в воде, 0,8 $\text{cm}^3/\text{мин}$. Антоцианы: 1 - цианидин-3-О-глюкозид; 2 – цианидин-3-О-ламинарибиозид; 3 – цианидин-О-(6"-малонилглюкозид); 4 – цианидин-3-О-(6"-малонилламинарибиозид).

Fig. 1. Chromatograms of the extracts of the skin of the red onion variety Yalta (A) and the local variety of red onion (B)

Mobile phase; 9,6 vol. % CH_3CN and 10 vol. % HCOOH in water, 0,8 ml/min. Anthocyanins: 1 – cyanidin-3-O-glucoside; 2 – cyanidin-3-O-lamaribioside; 3 – cyanidin-O-(6"-malonylglucoside); 4 - cyanidin-3-O-(6"-malonyllamaribioside).

Хроматограммы регистрировали и обрабатывали программой ChemStation, а расчеты выполняли в MS Excel.

Обсуждение результатов

На хроматограммах экстрактов оболочек красного лука было обнаружено (как и по литературным данным) четыре основных пика, рис. 1.

Сопоставление электронных спектров поглощения (в нормированном виде со смещением по вертикали) показало, что спектры цианидин-3-глюкозида, и двух диглюкозидов (цианидин-3-софорозида и цианидин-3-ламинарибиозида) не различимы, тогда как спектр цианидин-3-рутинозида был батохромно смещен примерно на 1,5 нм, что хорошо видно при наложении спектров в программе ChemStation. Два последних спектра были записаны в кювете детектора на хроматограммах экстракта малины красной из коллекции лаборатории.

Удерживания ламинарибиозида и софорозида существенно различаются, рис. 3, но для отделения цианидин-3-ламинарибиозида от цианидин-3-рутинозида необходимо специально подбирать со-

ставы подвижных фаз, уменьшая концентрацию ацетонитрила в элюенте примерно до 6 об. %.

При этом, в соответствии с известной закономерностью о том, что на картах разделения наклоны линий трендов для диглюкозидов должны быть около 1,1 и быть близкими для всех диглюкозидов [15], полностью подтверждается: в диапазоне подвижных фаз от 7,2 до 10,8 об. % ацетонитрила и 10 об. % муравьиной кислоты в воде для этих антоцианов относительное удерживание описывается уравнениями (1) и (2):

$$\lg k(\text{Cy3Sop}) = 1.134 \cdot \lg k(\text{Cy3G}) - 0.254; \quad (1)$$

$$\lg k(\text{Cy3Lami}) = 1.128 \cdot \lg k(\text{Cy3G}) + 0.067, \quad (2)$$

где Cy3Glu – цианидин-3-глюкозид (вещество сравнения), Cy3Sop – цианидин-3-софорозид (основной компонент экстракта плодов малины красной), Cy3Lami – цианидин-3-ламинарибиозид из экстракта оболочек красного репчатого лука. Но, с другой стороны, полученные в настоящей работе результаты не согласуются с информацией о наличии кабоксипираноантоцианов на основе цианидина среди антоцианов красного лука [16], поскольку гипсохромного смещения основной полосы поглощения антоцианов в заметных концентрациях во всех

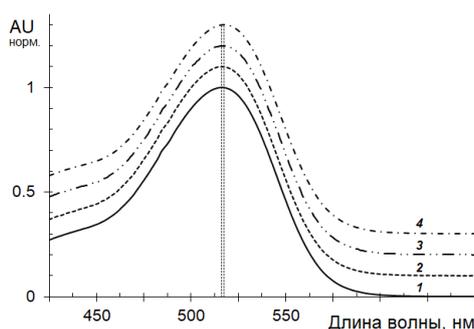


Рис. 2. Нормированные электронные спектры поглощения цианидин-3-глюкозида (1), цианидин-3-ламинарибиозида (2), цианидин-3-софорозида (3) и цианидин-3-рутинозида (4)
 Fig. 2. Normalized electronic absorption spectra of cyanidin-3-glucoside (1), cyanidin-3-laminaribioside (2), cyanidin-3-sophoroside (3), and cyanidin-3-rutinoside (4)

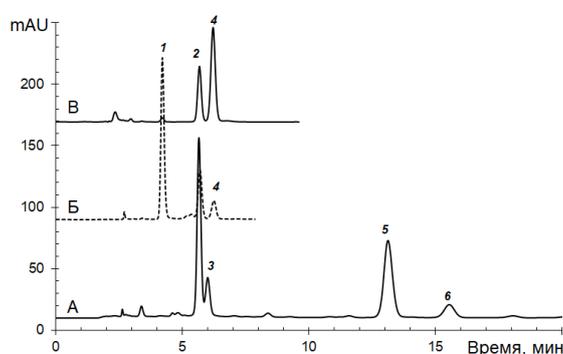


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов оболочки лука репчатого красного сорта Ялтинский (А), малины красной (Б) и проростков ржи (В)

Подвижная фаза; 10.8 об. % CH_3CN и 10 об. % HCOOH в воде, 0.8 cm^3/min . Антоцианы: 1 – цианидин-3-О-софорозид; 2 – цианидин-3-глюкозид; 3 – цианидин-3-О-ламинарибиозид; 4 – цианидин-3-рутинозид, 5 – цианидин-3-(6"-малонилглюкозид); 6 – цианидин-3-(6"-малонилламинарибиозид).

Fig. 3. Chromatograms of extracts of the skin of red onion of the Yalta variety (A), red raspberries (B) and rye seedlings (C)

Mobile phase; 10.8 vol. % CH_3CN and 10 vol. % HCOOH in water, 0.8 ml/min. Anthocyanins: 1 – cyanidin-3-O-sophoroside; 2 – cyanidin-3-glucoside; 3 – cyanidin-3-O-laminaribioside; 4 – cyanidin-3-rutinoside, 5 – cyanidin-3-(6"-malonylglucoside); 6 – cyanidin-3-(6"-malonyllaminaribioside).

исследованных образцах не было обнаружено.

Таким образом, наличие уникального 3-диглюкозида цианидина в экстрактах красного репчатого лука подтверждается нашими исследованиями. Большое удерживание ламинарибиозида по сравнению с софорозидом, вероятно, отражает различия во взаимодействии гликозидных радикалов с привитой фазой. Интересно, для изомеров малонилглюкозидов цианидина удерживание 3"-малонилглюкозида оказалось выше удерживания двух других изомеров, но ниже, чем для 6"-малонилглюкозида [17]. В этом отношении

было бы интересно добавить к этим двум изомерам третий – цианидин-3-(6"-глюкозилглюкозид) или гентиобиозид. По литературным данным такой изомер синтезируется в молодых проростках ржи [18]. Нами были выращены проростки ржи в лаборатории и удалось получить экстракт окрашенных в красный цвет проростков. Однако, методом ВЭЖХ – по временам удерживания и по электронным спектрам поглощения было установлено то, что антоцианы экстракта образованы цианидин-3-глюкозидом и цианидин-3-рутинозидом.

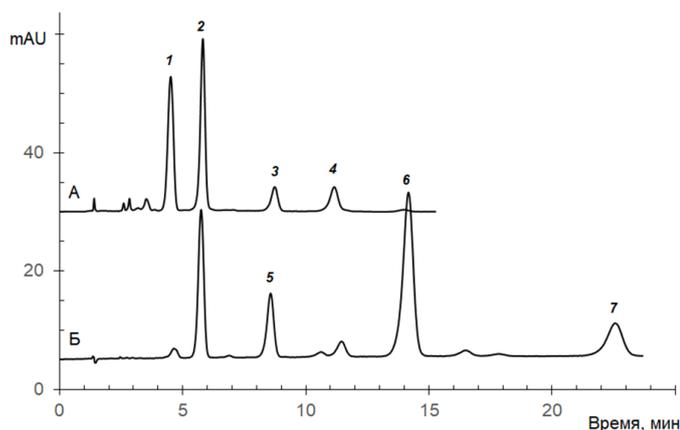


Рис. 4. Разделение антоцианов (А) красного лука и (Б) красной малины в условиях гидрофильной хроматографии

Колонка; 150×2.1 мм Kromasil 60-5DIOL, подвижная фаза: 85 об.% ацетонитрила, 0.5 об.% ортофосфорной кислоты и 14.5 об.% воды, 0.3 см³/мин, 40°C, детектор: 515 нм. Вещества: 1 – цианидин-3-малонилглюкозид; 2 – цианидин-3-глюкозид; 3 – цианидин-3-малонилламинрибозид; 4 – цианидин-3-ламинарибозид, 5 – цианидин-3-рутинозид; 6 – цианидин-3-софорозид; 7 – цианидин-3-глюкозилрутинозид.

Fig. 4. Separation of anthocyanins from (A) red onion and (B) red raspberry under hydrophilic chromatography conditions

Column; 150×2.1 mm Kromasil 60-5DIOL, mobile phase: 85 vol. % acetonitrile, 0.5 vol. % orthophosphoric acid and 14.5 vol. % water, 0.3 ml/min, 40°C, detector: 515 nm. Substances: 1 – cyanidin-3-malonylglucoside; 2 – cyanidin-3-glucoside; 3 – cyanidin-3-malonyl amine riboside; 4 – cyanidin-3-laminariboside, 5 – cyanidin-3-rutinoside; 6 – cyanidin-3-sophoroside; 7 – cyanidin-3-glucosylrutinoside.

Гидрофильная хроматограмма является важной альтернативой обращенно-фазовой хроматографии при определении антоцианов. По нашим данным при использовании в качестве стационарной фазы диольной фазы подтверждением распределительного механизма удерживания антоцианов является одинаковые времена удерживания двух 3-гексозидов (глюкозида и галактозида) и двух пентозидов (арабинозида и ксилозида) [19]. Если бы такая закономерность соблюдалась и для дигликозидов, то была бы получена неожиданная альтернатива масс-спектрометрическому детектированию. Для этого времена удерживания цианидин-3-софорозида и цианидин-3-ламинарибозида должны были бы быть одинаковыми. Однако, экспериментально было установлено, что времена удерживания этих двух изомеров различаются, рис. 4.

Заключение

Таким образом, в работе установлено, что пара изомерных диглюкозидов цианидина, имеющих различное строение, не различается по электронным спектрам поглощения, но существенно различается по хроматографическому удерживанию в условиях обращенно-фазовой хроматографии, хотя наклон линий трендов на картах разделения для них близок, как и для любых дигликозидов. В красных проростках ржи вместо гентиобиозида цианидина найден обычный цианидин-3-рутинозид. Удерживание двух изомерных диглюкозидов цианидина различается и в условиях гидрофильной хроматографии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Cabrita L., Petrov V., Pina F. *RSC Adv.* 2014; 35: 18939. <https://doi.org/10.1039/C3RA47809B>
2. Andersen Ø.M., Jordheim M., Byamukama R., Mbabazi A., Ogweng G., Skaar I., Kiremire B. *Phytochem.* 2010; 71: 1558-1563. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.05.025>
3. Hanamura T., Hagiwara T., Kawagishi H. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2005; 62: 280-286. doi.org/10.1271/bbb.69.280
4. Deineka V.I., Kulchenko Ya.Yo., Kieu Ngo Thi Diem, Kurkina Y.N., Deineka L.A. *Internat. J. Pharm. Technol.* 2016; 8: 14088-14096.
5. Deineka V.I., Deineka L.A., Sorokopudov V.N., Dubovceva I.S., Majorova E.B. *Nauchnye vedomosti BelGU. Ser. Estestvennye nauki.* 2012; 21(140), 21/1: 149-153. (In Russ.)
6. Kostenko M.O., Deineka V.I., Deineka L.A. *Chemical Technologies* 2016; 11: 58-63. (In Russ.)
7. Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Pavlov A.A., Mikheev A.Yu., Shelepova O.V., Volkova O.D., Khlebnikova E.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya.* 2020; 1: 81-88. <https://doi.org/10.14258/jcprpm.2020016331>
8. Deineka V.I., Chulkov A.N., Deineka L.A., Gandarmova P.A., Sorokopudov V.N., Rybitskiy S.M. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2014; 14: 434-442. (In Russ.)
9. Jordheim M., Giske N.H., Andersen Ø.M. *Biochem. Syst. Ecol.* 2007; 35: 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2006.09.010>
10. Timberlake C.F., Bridle P. *Rosaceae. Phytochem.* 1971; 10: 2265-2267. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)97244-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)97244-3)
11. Chulkov A.N., Dejneka V.I., Naval'neva I.A., Dejneka L.A., Sorokopudov V.N. *Nauchnye vedomosti BelGU. Ser. Estestvennye nauki.* 2011; 9 (104) 15/1: 382-388. (In Russ.)
12. Hanci F. *J. Agric. Veter. Sci.* 2018; 11: 17-27. <https://doi.org/10.9790/2380-1109011727>
13. González-de-Peredo A.V., Vázquez-Espinosa M., Ferreiro-González M., Carrera C., Espada-Bellido E., Barbero G.F. Palma M. *Antioxidants.* 2022; 11: 846. <https://doi.org/10.3390/antiox11050846>
14. Deineka V.I., Deineka L.A., Saenko I.I., Chulkov A.N. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015; 89: 1300-1304. doi.org/10.1134/S0036024415070079
15. Deineka V., Grigor'ev A.M. *J. Anal. Chem.* 20004; 59: 270-274. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000018972.54587.ce>
16. Fossen T., Andersen Ø.M. *Phytochem.* 2003; 62: 1217-1220. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(02\)00746-X](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(02)00746-X)
17. Deineka V.I., Sidorov A.N., Deineka L.A. *J. Anal. Chem.* 2016; 71: 1145-1150. <https://doi.org/10.1134/S1061934816110034>
18. Busch E., Strack D., Weissenböck G. *Z. Naturforsch.* 1986; 41c: 485-486. <https://doi.org/10.1515/znc-1986-0417>
19. Deineka V.I., Saenko I.I., Deineka L.A., Blinova I.P. *J. Anal. Chem.* 2016; 71: 297-301. <https://doi.org/10.1134/S1061934816030035>

Информация об авторах / Information about the authors

А.С. Бирюкова – аспирант института фармации, химии и биологии НИУ БГУ, Белгород, Россия

И.П. Блинова – доцент кафедры общей химии института фармации, химии и биологии НИУ БГУ, Белгород, Россия

В.И. Дейнека – профессор кафедры общей химии института фармации, химии и биологии НИУ БГУ, Белгород, Россия

Л.А. Дейнека – доцент кафедры общей химии института фармации, химии и биологии НИУ БГУ, Белгород, Россия

A.S. Biryukova – Postgraduate of Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation

I.P. Blinova – Associate Professor of General Chemistry Department of Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation

V.I. Deineka – Professor of General Chemistry Department of Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation

L.A. Deineka – Associate Professor of General Chemistry Department of Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology of Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 07.12.2025; принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 07.12.2025; accepted for publication 17.12.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.773.432

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13574

Извлечение микропластиков из водных сред с применением магнитных углей, модифицированных обращенной фазой

Александр Сергеевич Губин[✉], Павел Тихонович Суханов,
Алексей Алексеевич Кушнир, Игорь Евгеньевич Решетов,
Ярослав Дмитриевич Борисов

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
goubinne@mail.ru[✉]

Аннотация. Предложен способ извлечения микропластиков различной природы (полиэтилены высокой и низкой плотности, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат, поликарбонат, АБС-пластик, полиуретан и полиамидные волокна) из водных сред. В качестве сорбентов были применены немодифицированный магнитный уголь из рисовой лузги ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$) и магнитные угли, модифицированные обращенными фазами C_8 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$) и C_{18} ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_{18}$).

При применении $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ извлекается от 80.5 до 95.5% микропластиков, величина сорбционной емкости составляет 128-200 мг/г. После модификации $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ обращенной фазой C_8 эффективность сорбции значительно возрастает. При сорбции $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ извлекается 94.4-99.7% микропластиков из водных растворов, сорбционная емкость составляет 184-246 мг/г. Дальнейшая гидрофобизация сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ обращенной фазой C_{18} приводит к увеличению степеней извлечения полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена до 99.8-99.9% и возрастанию сорбционной емкости (260-306 мг/г). Эффективность извлечения поликарбоната, полиуретана, полиамида и полиэтилентерефталата уменьшается до 91.2-95.2%. Изотермы сорбции микропластиков при извлечении в изученных сорбционных системах наиболее адекватно описываются уравнением Ленгмюра.

Для десорбции микропластиков предложен термический способ (прокаливание сорбента при 700 °С) и центрифугирование при 4000 об/мин. Независимо от природы микропластика оба способа позволяют практически полностью десорбировать микрочастицы. Количество циклов сорбции-десорбции при центрифугировании существенно зависит от степени загрязненности вод. В изученных системах степени извлечения микропластиков из речной воды снижаются на 5-7% по сравнению с сорбцией из дистиллированной воды, что обусловлено конкурентной сорбцией примесей.

Ключевые слова: микропластик, магнитные угли, извлечение, сорбция, речная вода.

Для цитирования: Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Решетов И.Е., Борисов Я.Д. Извлечение микропластиков из водных сред с применением магнитных углей, модифицированных обращенной фазой // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 901-910. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13574>

Original article

Extraction of microplastics from aquatic environments using reversed-phase modified magnetic carbons

Alexander S. Gubin,[✉] Pavel T. Sukhanov, Alexey A. Kushnir,
Igor E. Reshetov, Yaroslav D. Borisov

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, goubinne@mail.ru[✉]

Abstract. A method for extracting microplastics of various natures (high and low density polyethylene, polyvinyl chloride, polystyrene, polyethylene terephthalate, polycarbonate, ABS plastic, polyurethane and polyamide fibers) from aquatic media is proposed. Unmodified magnetic carbon from rice husk ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$) and magnetic carbons modified with reversed phases C_8 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$) and C_{18} ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_{18}$) were used as sorbents.

© Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А., Решетов И. Е., Борисов Я. Д., 2025

When using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, 80.5 to 95.5% of microplastics are extracted, and the sorption capacity is 128-200 mg/g. After modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ with reversed-phase C_8 , the sorption efficiency increases significantly. During $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ sorption, 94.4-99.7% of microplastics are extracted from aqueous solutions, and the sorption capacity is 184-246 mg/g. Further hydrophobization of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ sorbent with reversed-phase C_{18} leads to an increase in the degree of extraction of polystyrene, polyvinyl chloride, and polyethylene up to 99.8-99.9% and an increase in sorption capacity (260-306 mg/g). The extraction efficiency of polycarbonate, polyurethane, polyamide, and polyethylene terephthalate decreases to 91.2-95.2%. The sorption isotherms of microplastics during extraction in the studied sorption systems are most adequately described by the Langmuir equation. For the desorption of microplastics, a thermal method (calcination of the sorbent at 700 °C) and centrifugation at 4000 rpm have been proposed. Regardless of the nature of the microplastic, both methods allow for the almost complete desorption of microparticles. The number of sorption-desorption cycles during centrifugation significantly depends on the degree of water pollution. In the studied systems, the degree of extraction of microplastics from river water is reduced by 5-7% compared to sorption from distilled water, which is due to the competitive sorption of impurities.

Keywords: microplastics, magnetic carbons, extraction, sorption, river water.

For citation: Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Reshetov I.E., Borisov Ya.D. Extraction of microplastics from aquatic environments using reversed-phase modified magnetic carbons. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 901-910. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13574>

Введение

Проблема распределения микропластиков (МП) в окружающей среде и биологических объектах активно изучается с начала 2010-х годов, вызвав стремительный рост числа публикаций с 2014 по 2022 годы [1]. В России массовый интерес к этой теме возник после 2020 года [2]. Большинство публикаций по тематике МП обычно касаются следующих крупных проблем: очистка природных сред (воды, почвы, воздух), биodeградация и биотрансформация, идентификация и количественное определение [1].

Обычно первоначальным этапом в решении этих проблем является извлечение МП с применением различных способов. В частности, для извлечения из водных сред используют арсенал способов, включающих как известные подходы к извлечению и концентрированию для обычных химических веществ, так и подходы более характерные для отделения и разделения осадков, взвесей и эмульсий. Самые простые технологии – фильтрование, коагуляция или седиментация [3]. Извлечение и разделение одновременно проводят при использовании насыщенных растворов солей, при этом слой МП располагается на поверхности слоя раствора соли [4].

Широкое распространение получают сорбционные методы. В качестве сорбентов используют оксид графена и материалы на его основе [5], угли различного происхождения [6], модифицированный карбоксильными группами полистирол [7] и другие. Развивается магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ) МП, которая может осуществляться как немодифицированным Fe_3O_4 [8], так и функционализированными магнитными наночастицами (НЧ) [9]. МТФЭ микропластиков по механизмам сорбции и процедуре обычно не отличается от стандартных подходов к извлечению химических веществ [10]. Особенностью извлечения является то, что сорбция протекает в основном на поверхности сорбента, поскольку размеры частиц обычно значительно превышают 1 мкм, что намного больше размеров пор. Исследование сорбционного извлечения МП осуществляется по стандартному алгоритму: подбираются оптимальные значения pH, масса сорбента, продолжительность сорбции, далее строятся изотермы сорбции, исследуется применимость различных моделей для их описания, интерпретируются механизмы сорбции и рассчитывается сорбционная емкость [11-13].

В России также развивается направление, связанное с извлечением МП, в том



числе, из водных сред и донных отложений. Сотрудниками ГЕОХИ РАН [14] применялись планетарная центрифуга, оснащенная вращающейся спиральной колонкой. В качестве неподвижной фазы для извлечения МП применялось касторовое масло [15]. В нескольких университетах Екатеринбурга предложена магнитная седиментация МП [16] с применением магнитных частиц угля, функционализированных аминогруппами. Способ успешно применен для извлечения полиэтилена и полиэтилентерефталата.

Основная цель нашего исследования состоит в разработке способа извлечения из водных сред девяти различных видов МП, наиболее часто применяющихся в быту и промышленности, магнитными сорбентами на основе углей, модифицированных обращенной фазой. В ходе выполнения экспериментальных работ оценивались характеристики сорбционного извлечения (степень извлечения, сорбционная емкость, влияние различных факторов на сорбционное равновесие), параметры изотерм сорбции, различные способы десорбции МП и возможность повторного использования сорбента

Экспериментальная часть

Приборы, материалы и реагенты. Исследуемые модельные образцы готовили из коммерческих препаратов МП (табл. 1) – порошок полиэтилена низкой плотности с размером частиц и суспензионный поливинилхлорид. Остальные образцы получали с применением криогенной мельницы LM200220V (ООО «Вилитек», РФ) из полимеров отечественных производителей, занимающих значительную долю рынка в РФ. Криодеструкцией с последующим измельчением получены образцы семи полимеров (табл. 1). Размеры частиц МП устанавливали с помощью сканирующего микроскопа JSM-6510LV (Jeol, Япония).

Извлечение МП из воды проводили с применением магнитного сорбента на основе угля из рисовой лузги с дальнейшей

обработкой пиролизом. В результате получали сорбент типа «ядро-оболочка» ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$). Также применяли угли из рисовой лузги, модифицированные обращенными фазами C_8 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$) и C_{18} ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_{18}$). Синтез сорбентов и их свойства приведены в работах [17-19]. Полученные сорбенты характеризовались намагниченностью насыщения – 14-15 э.м.е./г и удельной площадью поверхности до 694 м²/г.

Десорбцию термическим способом проводили в муфельной печи ПМ-10 («Электроприбор», РФ), для центрифугирования использовали лабораторную центрифугу ПЭ-6900 (Элтемикс, РФ). Измерение дзета-потенциала проводили методом лазерной дифракции на приборе Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments, Великобритания). Поскольку измерение дзета-потенциала возможно только при размере частиц менее 10 мкм, то проводили во второй раз глубокую криодеструкцию и измельчение первоначально полученных на криомельнице МП и готовых препаратов до тех пор, пока верхняя граница разброса значений размеров частиц не превышала 10 мкм. Измерения проводили в бидистиллированной воде, подкисляя или подщелачивая ее растворами концентрированной хлороводородной кислоты или гидроксида натрия (ч.д.а., Ленреактив, РФ).

Извлечение микропластиков из водных растворов. Эксперименты по извлечению МП включали выбор pH (от 2 до 10), дозы сорбента (от 25 до 200 мг) и продолжительности сорбционного концентрирования (от 1 до 5 ч). Затем аналогичные эксперименты повторяли на модельных пробах, приготовленных на речной воде.

Водные среды, содержащие МП, объемом 20 см³ помещали в стеклянный сосуд, добавляли навеску магнитного сорбента и интенсивно перемешивали верхнеприводной микромешалкой (1000 об/мин) до установления сорбционного равновесия. Затем, удерживая магнитный сорбент с

Таблица 1. Полимеры, использованные в качестве образцов микропластиков
 Table 1. Polymers used as microplastic samples

Полимер	Аббревиатура	Размер частиц, мкм	Производитель
Коммерческие образцы			
Полиэтилен низкой плотности	ПЭТнп	103±37	ИП Шакулов, РФ
Поливинилхлорид суспензионный	ПВХ	128±49	АО «Русвинил», РФ
Образцы, полученные с применением криодеструкции			
Полиэтилен высокой плотности	ПЭТвп	102±38	ПАО «Сибур», РФ
Полистирол	ПСт	168±31	ПАО «Сибур», РФ
Полиэтилентерефталат	ПЭТФ	138±50	ПАО «Сибур», РФ
Поликарбонат	ПК	194±77	ООО «Юг-ойл-пласт», РФ
Полиуретан	ПУ	93±37	НПП «Уникон-сервис»
АБС-пластик содержание акрилонитрила – 28 %, бутадиена – 21%, стирола – 51%.	АБС	157±35	АО «Пластик», РФ
Полиамидное волокно (капрон)	ПА	471±134*	НПП «Термотекс», РФ

*максимальный линейный размер.

помощью неодимового магнита, отделяли водный раствор.

Для построения изотерм сорбции готовили растворы с концентрациями МП от 10 до 200 мг/дм³. Сорбцию проводили при 25°С в течение 3 ч при массе сорбента 0.1 г. Изотермы описывали с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

В качестве показателей эффективности сорбентов применяли степень извлечения (R , %) и сорбционную емкость (Q , мг/г) [11], которые рассчитывали по формулам:

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%, \quad Q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m},$$

где C_0 – исходная концентрация МП в растворе, мг/дм³; C_p – концентрация МП в растворе после установления сорбционного равновесия, мг/дм³; V – объем раствора, см³; m – масса сорбента, г.

Определение равновесных концентраций МП проводили весовым методом. Для этого после проведения сорбционного концентрирования извлекали маг-

нитный сорбент, высушивали его и взвешивали на аналитических весах. По разнице исходной массы сорбента и массы сорбента после извлечения МП находили количество адсорбированного магнитным углем МП, которое пересчитывали на 1 г сорбента. Оставшееся в воде количество МП пересчитывали на 1 дм³ раствора.

Изучение возможности повторного использования сорбента проводили двумя способами – термическим и с использованием центрифугирования. При проведении термической десорбции образец магнитного угля с адсорбированными НЧ помещали на 2 ч в муфельную печь при 650-700°С. Проводили повторные циклы сорбции-десорбции.

Десорбцию МП с применением центрифугирования проводили, помещая образец угля в полипропиленовую пробирку типа эппендорф (объем 5 см³), добавляли 4 см³ воды и 5 мин центрифугировали при 4000 об/мин. Отделяли жидкость вместе с МП, удерживая сорбент

Таблица 2. Характеристики сорбционного извлечения и параметры изотерм сорбции для систем с применением сорбента $Fe_3O_4@C$ ($n = 3, P = 0.95$).

Table 2. Characteristics of sorption and parameters of sorption isotherms for systems using the $Fe_3O_4@C$ sorbent ($n = 3, P = 0.95$).

Сорбат	R, %	q^{\max} (мг/г)	Модель Ленгмюра		Модель Фрейндлиха		
			K_L	r^2	1/n	K_F	r^2
ПЭТнп	93.2±1.9	190	0.089	0.9544	0.289	40.50	0.8092
ПЭТвп	91.6±3.2	130	0.077	0.9733	0.211	39.23	0.7865
ПВХ	95.5±1.7	200	0.094	0.9981	0.284	40.11	0.8539
ПСТ	94.4±3.7	182	0.062	0.9949	0.282	38.13	0.9269
АБС	92.0±2.5	176	0.063	0.9972	0.306	36.40	0.8590
ПК	84.0±4.0	136	0.078	0.9944	0.308	32.34	0.8717
ПЭТФ	80.5±5.2	114	0.090	0.9922	0.300	30.11	0.9401
ПУ	82.0±4.9	128	0.081	0.9943	0.312	30.43	0.9359
ПА	81.2±4.3	128	0.067	0.9975	0.321	31.62	0.8900

Таблица 3. Характеристики сорбционного извлечения и параметры изотерм сорбции для систем с применением сорбента $Fe_3O_4@C-C_8$ ($n=3, P=0.95$).

Table 3. Characteristics of sorption and parameters of sorption isotherms for systems using the $Fe_3O_4@C-C_8$ sorbent ($n=3, P=0.95$).

Сорбат	R, %	q^{\max} (мг/г)	Модель Ленгмюра		Модель Фрейндлиха		
			K_L	r^2	1/n	K_F	r^2
ПЭТнп	99.6±0.3	226	0.071	0.9874	0.196	99.16	0.8749
ПЭТвп	99.5±0.4	200	0.077	0.9747	0.199	99.89	0.8581
ПВХ	99.2±0.5	200	0.049	0.9981	0.208	98.93	0.8253
ПСТ	99.7±0.2	246	0.049	0.9920	0.207	99.78	0.8997
АБС	96.8±1.1	210	0.050	0.9958	0.275	87.25	0.8491
ПК	96.0±1.6	200	0.047	0.9971	0.277	84.31	0.8381
ПЭТФ	96.0±2.0	200	0.052	0.9967	0.276	82.34	0.8334
ПУ	94.4±3.1	190	0.049	0.9810	0.275	82.33	0.8007
ПА	94.4±2.5	184	0.050	0.9857	0.263	78.21	0.7789

магнитом. Отделяли МП фильтрованием на бумажном фильтре.

Обсуждение результатов

Сравнение эффективности сорбентов $Fe_3O_4@C$ и $Fe_3O_4@C-C_8$ показывает существенное увеличение степеней извлечения при гидрофобизации угля с применением обращенных фаз (табл. 2 и 3). Степени извлечения увеличиваются на 5-6% при сорбции ПЭТ, ПСТ, ПВХ, АБС до 10-16% для ПК, ПУ, ПЭТФ и ПА волокон. При этом сорбционная емкость $Fe_3O_4@C-C_8$ по сравнению с $Fe_3O_4@C$ увеличивается в 1.2-1.5 раза. В целом, это доказывает роль гидрофобных взаимодействий при извлечении частиц МП различных видов. Гидрофобизация магнитного угля с применением обращенной

фазы C_{18} с получением угольного сорбента $Fe_3O_4@C-C_{18}$ показывает разнонаправленные результаты сорбционного извлечения МП (табл. 4). Эффективность сорбции МП, в которых нет кислород- или азотсодержащих функциональных групп (ПЭТ, ПСТ, ПВХ) увеличивается лишь на несколько десятых процентов. Сорбционная емкость $Fe_3O_4@C-C_{18}$ также на 3-7% увеличивается по сравнению с $Fe_3O_4@C-C_8$. Для МП АБС, ПУ, ПЭТФ и ПА эффективность извлечения с применением $Fe_3O_4@C-C_{18}$ практически не меняется или несколько снижается по сравнению с $Fe_3O_4@C$. Это объясняется исчерпанием емкости центров сорбента, обеспечивающих гидрофобные взаимодействия с поверхностью МП.

Таблица 4. Характеристики сорбционного извлечения и параметры изотерм сорбции для систем с применением сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_{18}$ ($n=3, P=0.95$).

Table 4. Characteristics of sorption and parameters of sorption isotherms for systems using the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_{18}$ sorbent ($n=3, P=0.95$).

Сорбат	$R, \%$	q^{\max} (мг/г)	Модель Ленгмюра		Модель Фрейндлиха		
			K_L	r^2	$1/n$	K_F	r^2
ПЭТнп	99.8±0.2	260	0.050	0.9746	0.209	120.13	0.9255
ПЭТвп	99.9±0.1	284	0.039	0.9804	0.209	119.89	0.9809
ПВХ	99.9±0.1	306	0.047	0.8890	0.258	107.93	0.9710
ПСт	99.8±0.2	232	0.058	0.9298	0.194	98.10	0.9437
АБС	96.4±1.5	212	0.050	0.9975	0.282	89.05	0.8377
ПК	94.5±2.5	181	0.047	0.9855	0.263	81.15	0.7740
ПЭТФ	95.2±1.7	176	0.089	0.9925	0.250	57.01	0.7835
ПУ	94.3±2.9	174	0.051	0.9708	0.241	61.43	0.7291
ПА	91.2±3.8	166	0.053	0.9856	0.281	35.14	0.8206

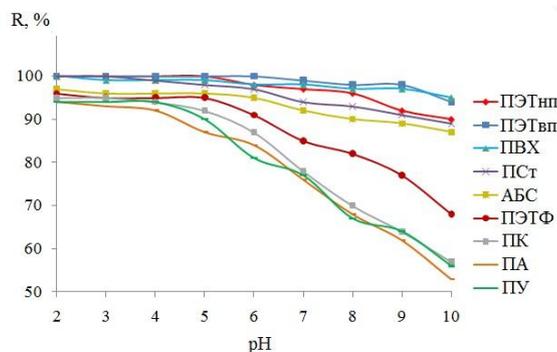


Рис. 1. Влияние pH на степень извлечения микропластиков на примере сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$.

Fig. 1. The influence of pH on the recoveries of microplastics using the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ sorbent

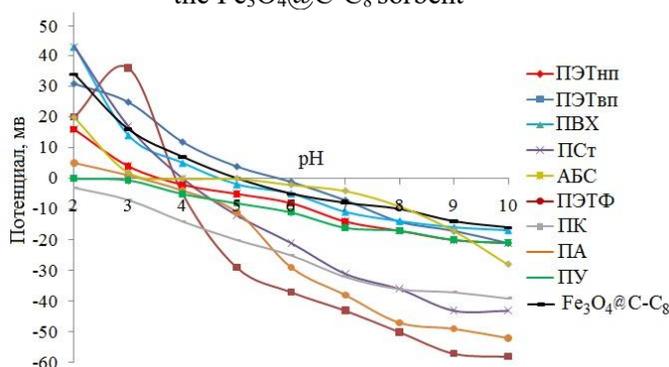


Рис. 2. Кривые дзета-потенциала микропластиков и сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$.

Fig. 2. Zeta potential curves of microplastics and the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ sorbent.

Высокую роль гидрофобных взаимодействий также подтверждают зависимости степеней извлечения от pH растворов (рис. 1). Анализ полученных результатов проводили на примере сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ с учетом дзета-потенциала поверхности сорбента и МП (рис. 2). Маг-

нитный сорбент характеризуется положительным зарядом поверхности при $\text{pH} < 5$ и отрицательным – при $\text{pH} > 5$. Повышение щелочности также способствует ионизации кислородсодержащих групп на поверхности сорбента. Практически все МП характеризуются изоэлектрической точкой при $\text{pH} < 4$, только у

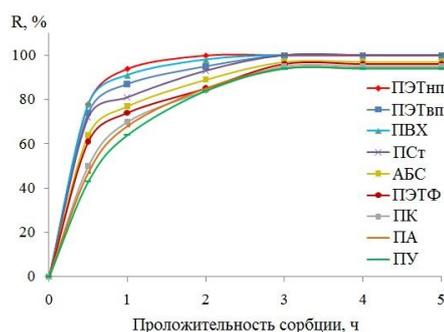


Рис. 3. Влияние продолжительности сорбции микропластиков на примере сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$.

Fig. 3. Influence of sorption duration of microplastics using the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ sorbent.

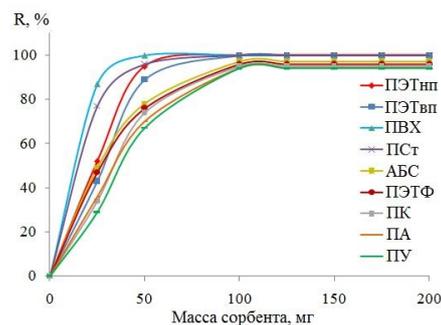


Рис. 4. Влияние массы сорбента на степень извлечения микропластиков на примере сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$.

Fig. 4. The influence of sorbent mass on the degree of extraction of microplastics using the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ sorbent.

ПЭТвп она равна рН 5.8. При этом поверхность ПУ и ПК практически во всем диапазоне рН отрицательно заряжена. Наличие заряда на поверхности МП, которые не имеют функциональных групп, способных к ионизации, интерпретируется исследователями по-разному. Одни считают такое явление следствием адсорбции гидроксильных групп на поверхности [20], другие – видят причину в адсорбции гидрокарбонат-анионов [21] или переносе зарядов молекулами воды [22], третьи – в наличии примесей веществ, которые используются при синтезе пластиков [23].

Установлено незначительное влияние рН на сорбцию ПЭТ, ПСт, ПВХ (рис. 1). С увеличением рН происходит некоторое снижение сорбционных характеристик на 5-7%. Данное обстоятельство является дополнительным доказательством определяющего вклада гидрофобных взаимодействий в извлечение этих МП. Более значительно (на 10-12%) снижается эффективность показателя сорбции АБС. Для остальных МП сорбционные характеристики уменьшаются при повышении рН. Например, при повышении рН до 10 степени извлечения ПЭТФ и ПА уменьшаются от 30 до 47% соответственно. То есть роль гидрофобных взаимодействий значительно меньше. Вероятно, наибольший вклад вносят электростатические взаимодействия и водородные связи.

Сорбционное равновесие устанавливается приблизительно за 3 ч для большинства образцов МП (рис. 3). Доза сорбента, обеспечивающая максимальное извлечение МП, составляет 0.1 мг (рис. 4).

Сорбция МП с применением сорбентов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_8$ наиболее адекватно описываются в координатах уравнения Ленгмюра (табл. 2 и 3). Сорбция с применением $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{C}_{18}$ для ПСт и ПЭТвп в одинаковой степени удовлетворительно описываются уравнениями и Ленгмюра, и Фрейндлиха (табл. 4). Сорбция ПЭТнп и ПВХ на том же сорбенте более адекватно описывается уравнением Фрейндлиха. Во всех изученных системах получены небольшие значения коэффициентов K_L , что обусловлено низкой поверхностной энергией и сильным взаимодействием адсорбента и адсорбата [24]. Параметры $(1/n) < 1$ в координатах уравнения Фрейндлиха соответствуют благоприятности условий для процесса сорбции [25].

Апробация ранее изученных систем на реальных речных водах показала, что необходимо учитывать особенности магнитного сорбента, полученного на основе лужги риса. Сорбция изначально изучалась на модельных растворах, где в качестве растворителя применялась дистиллированная вода с практически полным отсутствием примесей. Композит, несмотря на модификацию обращенными

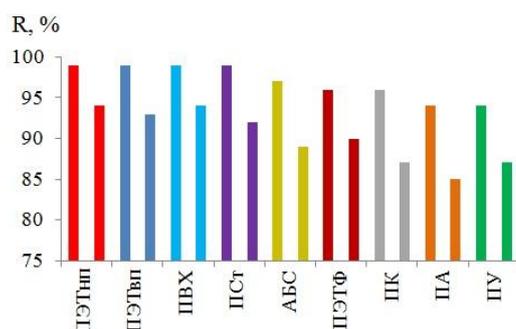


Рис. 5. Степень извлечения микропластиков из бидистиллированной (столбик слева) и из речной воды (столбик справа).

Fig. 5. The recoveries of microplastics from bidistilled (left column) and river water (right column).

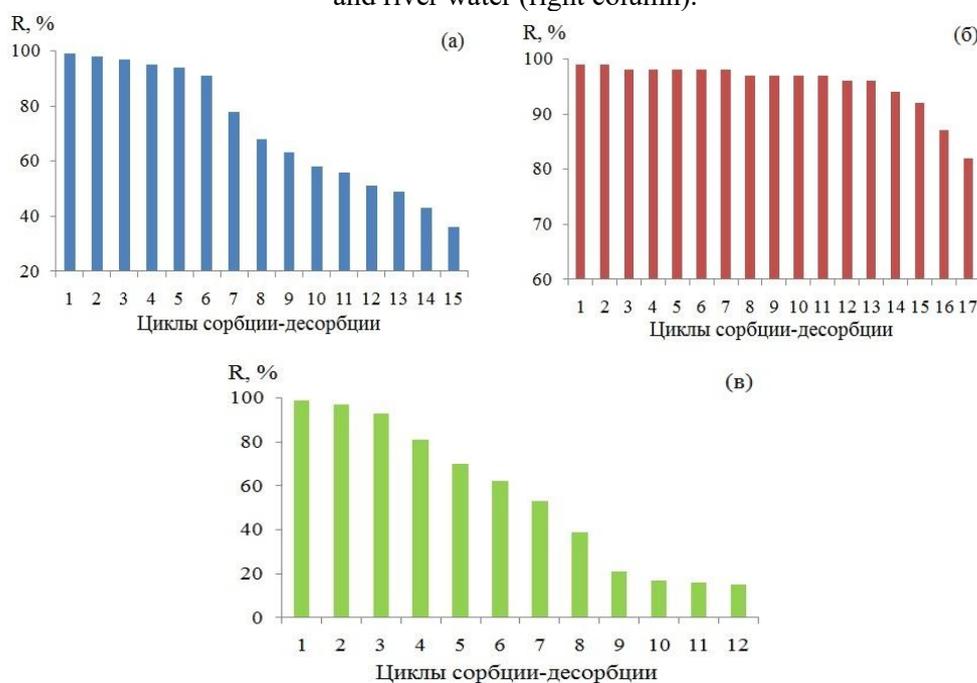


Рис. 6. Оценка возможности регенерации сорбента (на примере извлечения ПВХ сорбентом $Fe_3O_4@C-C_8$): (а) изменение степеней извлечения после термической десорбции в муфельной печи; (б) после десорбции методом центрифугирования при извлечении ПВХ из бидистиллированной воды; (в) после десорбции методом центрифугирования при извлечении ПВХ из речной воды. Цифрами указан порядковый номер цикла сорбции-десорбции.

Fig. 6. Evaluation of the possibility of sorbent regeneration (using PVC extraction with the $Fe_3O_4@C-C_8$ sorbent): (a) change in the degrees of extraction after thermal desorption in a muffle furnace; (b) after desorption by centrifugation when extracting PVC from bidistilled water; (c) after desorption by centrifugation when extracting PVC from river water. The numbers indicate the ordinal number of the sorption-desorption cycle.

фазами, сохраняет свойства универсального сорбента, что позволяет адсорбировать многие примеси из речной воды. Это приводит к снижению сорбционной емкости и уменьшению степеней извлечения МП (рис. 5). Уменьшение степеней извлечения на 4-6% установлено для

ПЭТ, ПСТ, ПВХ. Более значительное снижение (7-10 %) получено при извлечении АБС, ПУ, ПЭТФ, ПУ и ПА.

Регенерация сорбента термическим способом обеспечивает 3-4 цикла сорбции-десорбции без существенного снижения сорбционной емкости (рис. 6 а).



Центрифугирование обеспечивает от 3 до 15 циклов сорбции-десорбции в зависимости от степени загрязненности исходной воды (рис. 6, б и в). При десорбции МП термическим способом уменьшение сорбционной емкости происходит за счет постепенного спекания частиц сорбента, уменьшения размера пор и уменьшения площади поверхности. При ~ 700 °С органические соединения удаляются практически на 100%, а доля несгораемых неорганических примесей (в основном это соли металлов) в речной воде относительно невелика. Такой способ десорбции может быть рекомендован для использования в технологиях очистки природных и сточных вод от МП.

Десорбция центрифугированием практически полностью позволяет извлекать с поверхности сорбента МП, однако адсорбированные органические и неорганические примесей остаются в сорбенте. Поэтому возможности дальнейшего повторного использования сорбента будут зависеть от степени загрязненности воды. Такой способ регенерации подходит для решения задач идентификации и количественного определения МП в природных и сточных водах.

Список литературы/References

1. Nyadjro E.S., Webster J.A.B., Boyer T.P., Cebrían J., Collazo L., Kaltenberger G., Larsen K., Lau Y.H., Mickle P., Toft T., Wang Z. *Data*. 2023; 10(1): 726. <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02632-y>
2. Kazak E.S., Filimonova E.A., Preobrazhenskaya A.E. *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*. 2022; (6):110-123. (In Russ.) <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2022-6-110-123>
3. Bahuguna A., Singh S. K., Bahugun, A., Sharma S., Dadarwal B.K. *Journal of Research in Environmental and Earth Sciences*. 2021; 7: 29-36.
4. Sanchez-Nieva J., Perales J.A., Gonzalez-Leal J.M., Rojo-Nieto E. *Anal. Methods*. 2017; 9: 6371-6378. <https://doi.org/10.1039/C7AY01800B>
5. Yuan F., Yue L., Zhao H., Wu H. *Water Sci. Technol.* 2020; 81(10): 2163-2175. <https://doi.org/10.2166/WST.2020.269>

Заключение

Предложен эффективный способ извлечения МП с применением углей, модифицированных обращенной фазой. Максимальные степени извлечения составили от 94.4% для полиамидного волокна до 99.9% для полиэтилена и поливинилхлорида. Для десорбции МП успешно применены термические технологии и центрифугирование. Обе технологии позволяют провести не менее трех циклов сорбции-десорбции без существенной потери характеристик сорбента. При применении изученных систем для извлечения МП из реальных объектов (речные воды различной степени загрязненности), происходит снижение эффективности сорбции на 5-7%.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

6. Wang J., Sun C., Huang Q.X., Chi Y., Yan J.H. *J. Hazard Mater.* 2021; 419: 126486. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126486>
7. Sun C., Wang Z., Chen L., Li F. Fabrication of robust and compressive chitin and graphene oxide sponges for removal of microplastics with different functional groups. *Chem. Eng. J.* 2020; 393: 124796. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124796>
8. Grbic J., Nguyen B., Guo E., You J.B., Sinton D., Rochman C.M. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2019; 6(2): 68-72. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00671>
9. Tang Y., Zhang S., Su Y., Wu D., Zhao Y., Xie B. *Chem. Eng. J.* 2021; 406: 126804. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126804>
10. Singh N., Khandelwal N., Ganie Z.A., Tiwari E., Darbha G.K. *Chem. Eng. J.* 2021; 418: 129405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129405>
11. Wang J., Sun C., Huang Q.X., Chi Y., Yan J.H. *J. Hazard Mater.* 2021; 419: 126486. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126486>



12. Li J, Chen X, Yu S, Cui M. *Sci. Total Environ.* 2023; 875: 162647. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162647>
13. Bhole R.K., Kamble S.B. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022; 10(6): 108720. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108720>
14. Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Savonina E.Y., Dzhendloda R. Kh. *J. Anal. Chem.* 2025; 80: 432-441. <https://doi.org/10.1134/S1061934824701909>
15. Ermolin M.S. Savonina E.Yu., Katsasonova O.N., Ivaneev A.I., Maryutina T.A., Fedotov P.S. *Talanta.* 2024; 278: 126504. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126504>
16. Bakhteeva I.A., Medvedeva I., Filinkova M.S., Byzov I.V., Minin A.S., Zhakov S.V., Uimin M.A., Patrakov E.I., Novikov S., Suntsov A.Yu., Demin A.M. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2023; 20(11): 11837-11850. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04776-1>
17. Sypko K.S., Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Pugacheva I.N. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*. 2024; 28 (1): 38-45. (In Russ.) <https://doi.org/10.15826/analitika.2024.28.1.004>
18. Gubin A.S., Sypko K.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. *J. Anal. Chem.* 2025; 80(9): 1561-1574.
19. Sypko K.S., Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy.* 2023; 23(3): 395-404. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11319>
20. Jena K.C., Scheu R., Roke S. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012; 51:12938-12940. <https://doi.org/10.1002/anie.201204662>
21. Yan X., Delgado M., Aubry J., Gribelin O., Stocco A., Boisson-Da Cruz F., Bernard J., Ganachaud F. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018; 9(1): 96-103. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02993>
22. Vácha R., Marsalek O., Willard A.P. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012; 3(1):107-111. <https://doi.org/10.1021/jz2014852>
23. Uematsu Y., Bonthuis D.J., Netz R.R. *Langmuir.* 2020; 36: 3645-3658. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03795>
24. Sverguzova S.V., Shaikhiev I.G., Saponova Z.A., Bomba I.V., Spesivtseva S.E. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssesy.* 2024; 23(6): 1051-1059. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11866>
25. Hu Q., Lan R., He L., Liu H., Pei X. *J. Environ. Manage.* 2023;329: 117104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117104>

Информация об авторах / Information about the authors

А.С. Губин – к.х.н., доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

П.Т. Суханов – д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, pavel.suhanov@mail.ru

А.А. Кушнир – к.х.н., доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

И.Е. Решетов – студент, кафедра промышленной экологии и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Я.Д. Борисов – студент, кафедра промышленной экологии и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

A.S. Gubin – Ph.D., Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation

P.T. Sukhanov – professor, doctor of science (chemistry), Department of Physical and Analytical Chemistry, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, pavel.suhanov@mail.ru

A.A. Kushnir – Ph.D., Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation

I.E. Reshetov – student, the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation

Ya.D. Borisov – student, the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 15.09.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 15.09.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.645.9:543.544.054.

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13575

Растительные источники производных пеларгонидина для идентификации антоцианов

**Ирина Петровна Блинова¹✉, Виктор Иванович Дейнека¹,
Владимир Федорович Селеменев², Дмитрий Николаевич Блинов¹,
Людмила Александровна Дейнека¹, Ань Ван Нгуен³**

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, blinova@bsuedu.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

Аннотация Возникающая в последнее время в связи с санкциями проблема стандартных веществ для качественного и количественного анализа может быть частично решена (для качественного определения) использованием экстрактов растительных материалов, состав которых мало или совсем не зависит от сорта и условий выращивания. Показано, что для надежного определения некоторых производных пеларгонидина в растительных экстрактах в лабораториях могут быть приготовлены экстракты плодов или цветков специально подобранных растений. В таком случае для идентификации соответствующих гликозидов пеларгонидина достаточно сравнить времена удерживания и электронные спектры поглощения антоцианов исследуемого соединения с экстрактом выбранного растительного материала. Так, на основании многолетних исследований, выполненных в НИУ БелГУ, для идентификации цианидин-3-глюкозида можно использовать экстракт плодов обычной, продаваемой на рынке земляники (которую в народе называют клубникой), состав которого рассмотрен в настоящей работе и содержит цианидин-3-глюкозид в качестве основного компонента (более 80% по площадям пиков). Альтернативный вариант – алые плоды барбариса, содержащие более 50% этого антоциана с добавками 3-глюкозидов цианидина и дельфинидина. Контроль растительного материала может быть осуществлен по электронным спектрам поглощения, отличающихся от антоцианов на основе остальных пяти агликонов (цианидина и пеонидина, дельфинидина, петунидина и мальвидина). Для идентификации пеларгонидин-3-рутинозида перспективным источником этого антоциана являются лепестки алых тюльпанов (не темно красных, коричневых или фиолетовых). Альтернатива – плоды достаточно популярной у садоводов-любителей войлочной вишни. Для идентификации пеларгонидин-3,5-диглюкозида может быть использована роза алой окраски или цветки пеларгонии такой же окраски. В работе приведены необходимые электронные спектры поглощения. Показано, что при внутренней нормировке желательно записывать пики на длине волны, соответствующей максимальной абсорбции. Но можно воспользоваться специальными поправочными коэффициентами, рассчитываемые по индивидуальным спектрам антоцианов. Сопоставлено удерживание производных пеларгонидина на нескольких марках стационарных фаз.

Ключевые слова: стандартные образцы, качественный анализ, производные пеларгонидина, плоды земляники, алые цветки тюльпанов, алые цветки роз.

Для цитирования: Блинова И.П., Дейнека В.И., Селеменев В.Ф., Блинов Д.Н., Дейнека Л.А., Нгуен А.В. Растительные источники производных пеларгонидина для идентификации антоцианов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 911-919. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13575>

Original article

Plant sources of pelargonidin derivatives for anthocyanin identification

**Irina P. Blinova¹✉, Victor I. Deineka¹, Vladimir F. Selemenov², Dmitry N. Blinov¹,
Lyudmila A. Deineka¹, Yan Van Nguyen³**

¹Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, blinova@bsuedu.ru✉



²Voronezh State University", Voronezh, Russian Federation

³Food Industry University of Ho Chi Minh, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract. The problem of standard substances for qualitative and quantitative analysis, which has recently arisen in connection with sanctions, can be partially solved (for qualitative determination) by using extracts of plant materials, the composition of which has little or no dependence on the cultivar and growing conditions. It has been shown that for the reliable determination of some pelargonidin derivatives in plant extracts, extracts of fruits or flowers of specially selected plants can be prepared in laboratories. In this case, to identify the corresponding pelargonidin glycosides, it is sufficient to compare the retention times and electronic absorption spectra of the anthocyanins of the test compound with the extract of the selected plant material. Thus, based on many years of research carried out at the Belgorod National Research University, to identify cyanidin-3-glucoside, you can use an extract of the fruits of ordinary strawberries sold on the market, the composition of which is discussed in this work and contains cyanidin-3-glucoside as the main component (more than 80% in terms of peak areas). An alternative option is the scarlet fruits of barberry, containing more than 50% of this anthocyanin with the addition of 3-glucosides cyanidin and delphinidin. Control of plant material can be carried out by electronic absorption spectra that differ from anthocyanins based on the other five common aglycones (cyanidin and peonidin, delphinidin, petunidin and malvidin). For the identification of pelargonidin-3-rutinoside, a convenient source of this anthocyanin is the petals of scarlet tulips (not dark red, brown or purple). An alternative is the fruits of downy cherries, which are quite popular among gardeners. To identify pelargonidin-3,5-diglucoside, a scarlet rose or pelargonium flowers of the same color can be used. The work presents the necessary electronic absorption spectra. The work presents the necessary electronic absorption spectra. It has been shown that during internal normalization it is desirable to record peaks at the wavelength corresponding to the maximum absorption. But you can use special correction factors calculated based on the individual spectrum of anthocyanins. The retention of pelargonidin derivatives on several brands of stationary phases was compared.

Keywords: standard samples, qualitative analysis, pelargonidin derivatives, strawberry fruits, scarlet tulip flowers, scarlet rose flowers.

For citation: Blinova I.P., Deineka V.I., Selemenov V.F., Blinov D.N., Deineka L.A., Nguyen A.V. Plant sources of pelargonidin derivatives for anthocyanin identification. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 911-919. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13575>

Введение

В современных условиях в аналитической химии вообще и в хроматографии в частности возникает проблема стандартных образцов, производившихся ранее вне Российской Федерации. При этом такие вещества, как антоцианы или каротиноиды, являются неустойчивыми не только при хранении, но и при их выделении из соответствующих источников.

В работе [1] при отсутствии проблем с доступностью стандартных образцов было обнаружено, что результаты определения антоцианов спектрофотометрическим и хроматографическим методами сильно различались.

Для винограда сорта Конкорд по стандартному дифференциальному спектрофотометрическому методу [2] были получены результаты: 3.12 в пересчете на ци-

анидин-3-глюкозид, $Cy3Glu$, и 3.29 в пересчете на мальвидин-3-глюкозид, $Mv3Glu$.

Строго говоря, это странно, поскольку не совсем соответствует меньшему значению коэффициента молярного поглощения для $Cy3Glu$ ($26900 \text{ см}^{-1}\text{моль}^{-1}$) по сравнению с таким же показателем для $Mv3Glu$ ($28000 \text{ см}^{-1}\text{моль}^{-1}$) даже с учетом различных молярных масс флавилиевых катионов: 449.2 и 463.3 $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно. Но эти результаты в несколько раз оказываются меньше полученных хроматографическим методом (9.23 и 15.95 мг на 100 г в пересчете на $Cy3Glu$ и $Mv3Glu$, соответственно), и даже заметно различались для различных хроматографических систем. В них в качестве сильного элюента использовали один и тот же компонент – ацетонитрил, а компонент с меньшей элюирующей способностью содержал 10 об.% уксусной кислоты и 1 об.% ортофосфорной кислоты в воде в первом

варианте, и 10 об.% уксусной кислоты, 0.2 об.% трифторуксусной кислоты и 5 об.% ацетонитрила в воде во втором варианте. При этом авторы цитируемой работы сделали вывод о хорошей корреляции (!?) между результатами, полученными спектрофотометрическим и хроматографическими методами, расхождение между которыми связывают с возможными примесями в стандартных образцах. Различие между результатами определения антоцианов красных вин хроматографическим и несколькими спектрофотометрическими методами было найдено и в другой работе [3].

Судить о причинах, полученных в цитированных работах различий в результатах, трудно вследствие несовершенства использованных методов и отсутствия всей необходимой информации. Так в работе [4] было обращено внимание на то, что дифференциальный спектрофотометрический метод среди прочих неточностей использует экспериментально не подтвержденную гипотезу об эквивалентности абсорбции полимерными антоцианами при pH 1 и 4.5. А в работе [5] предложен хроматографический вариант определения доли полимерных антоцианов, позволяющий сопоставлять концентрации полимерных и мономерных антоцианов при одном и том же pH. Учтем также, что необходимость использования подвижных фаз с pH в диапазоне стабильности обычных C18-фаз (от 2 до 8) требует создания pH около 2, что не соответствует существованию антоцианов на 100% во флавилиевой форме. При этом экспериментально установлены [6] различные чувствительности к большим pH однотипных гликозидов различных антоцианидинов. Но если при оценке концентрации антоцианов хроматографическим методом использовать для градуировки образец, в котором концентрация определена спектрофотометрическим методом [7], то различий между результатами, полученными двумя методами нет.

Следовательно, к стандартным образцам для количественного определения антоцианов следует относиться с осторожностью.

Но применимость этих образцов для качественного анализа очевидна при учете потенциальной возможности соэлюирования веществ различного строения в конкретных хроматографических условиях. Неэквивалентность соэлюирующихся веществ часто может быть определена при изменении условий хроматографирования (по составу подвижной фазы, по температуре разделения и др.), по электронным спектрам поглощения или по масс-спектрам.

В этом отношении, важным направлением исследований может стать поиск растительных источников, содержащих небольшой набор антоцианов с известным и неизменным строением при условии, что этот набор мало зависит от сорта и условий выращивания растения.

При этом соответствующий источник должен быть доступным в течение длительного времени или подготовленный экстракт должен сохранять возможность его использования в течение года (до нового урожая) при хранении в холодильнике или в морозильной камере. Такой образец экстракта может напрямую использоваться для качественного анализа и после спектрофотометрического определения концентрации антоцианов в образце и для градуировки при хроматографическом определении.

Цель настоящей работы – оценка возможности использования в качестве источника производных пеларгонидина для аналитических целей среди плодов некоторых растений, включая популярное растение – землянику садовую, *Fragaria × ananassa*, которую в народе ошибочно называют клубникой, доступной на рынке в замороженном виде в течение года.

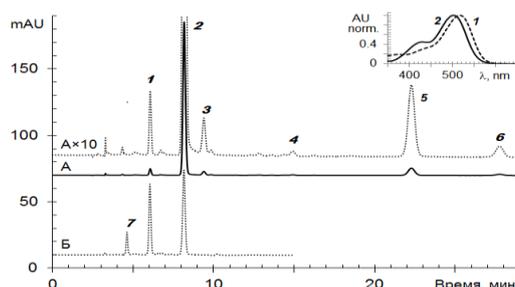


Рис. 1 Разделение антоцианов экстракта плодов земляники (А) и барбариса (Б)

Колонка: 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм; подвижная фаза: 13 об. % CH₃CN, 2 об. % HCOOH в воде, 0.8 мл/мин; 40°C; детектор: 515 нм. Антоцианы: 1 - цианидин-3-глюкозид; 2 – пеларгонидин-3-глюкозид; 3 - пеларгонидин-3-рутингозид; 4 - цианидин-3-*O*-(6-*O*-малонил-β-D-глюкозид); 5 - пеларгонидин-3-*O*-(6-*O*-малонил-β-D-глюкозид); 6 - пеларгонидин-3-*O*-(6-*O*-ацетил-β-D-глюкозид); 7 – дельфинидин-3-глюкозид.

Fig. 1 Separation of anthocyanins from strawberry (A) and barberry (B) fruit extract

Экспериментальная часть

Экстракты получали настаиванием растительного материала в 0.1 М растворе соляной кислоты при комнатной температуре, оставляя смесь на ночь. При необходимости настаивание повторяли для полной экстракции антоцианов (по отсутствию окраски экстракта). Все фракции отделяли от остатка центрифугированием, объединяли и очищали способом твердофазной экстракции на патронах ДИАПАК C18 С патронов антоцианы рекстрагировали смесью 30 об. % ацетонитрила, 30 об.% муравьиной кислоты в воде, рекстракт разбавляли дистиллированной водой в три раза. Полученные образцы хранили в перед определением ВЭЖХ не более суток.

Разделение антоцианов осуществляли на оборудовании Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором. Хроматограммы записывали при 515 нм. В работе использовали хроматографическую колонку 150×4.6 мм Symmetry C18 (3.5 мкм). Для элюирования применяли изократический режим в подвижной фазе 13 об. % ацетонитрила, 2 об. % ортофосфорной кислоты в воде. Элюирование осуществляли со скоростью подачи подвижной фазы 0.8 мл/мин. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали программой ChemStation, расчеты выполняли в MS Excel.

Для расчетов поправочных коэффициентов, $k(i)$, для площадей пиков при внутренней нормировки записывали электронные спектры поглощения и по ним определяли соотношения:

$$k(i) = \frac{A[\lambda_{\max}(i)]}{A[\lambda_{\det}(i)]},$$

где $A[\lambda_{\max}(i)]$ – оптическая плотность в максимуме поглощения i -го пика, $A[\lambda_{\det}(i)]$ – оптическая плотность при длине волны записи хроматограммы. Мольную долю в % индивидуальных антоцианов рассчитывали по площадям пиков с поправочными коэффициентами по формуле:

$$\alpha(i) = \frac{k(i) \cdot S(i)}{\sum_i k(i) \cdot S(i)} \cdot 100.$$

Обсуждение результатов

Типичная хроматограмма экстракта плодов земляники садовой, мало изменяющаяся по нашим данным в зависимости от исследованных сортов растения, представлена на рис. 1.

Основной пик на хроматограмме (№2, $m/Z = 433.1$) принадлежит пеларгонидин-3-глюкозиду, Pg3G, на долю этого пика по литературным данным [8-13] приходится обычно более 70 моль % от суммы антоцианов.

Второй по значимости компонент – это пеларгонидин-3-малонилглюкозид (пик №5, $m/Z = 519.1$), содержание которого по нашим данным было различным, но в целом значительным (до 17.5 моль%)

Положение ацилирования Pg3Glu малоновой кислотой было определено в работе [14] с использованием ^1H -ЯМР препаративно выделенного образца как пеларгонидин-3-*O*-(6-*O*-малонил- β -D-глюкозид). Иногда вместо этого вещества обнаруживают в небольших количествах продукт ацилирования Pg3G уксусной кислотой (пик №6, рис. 1), заметный в существенно меньших количествах и в сортах, культивируемых в Белгороде.

Кроме этих соединений в экстрактах обычно обнаруживаются цианидин-3-глюкозид, Cy3Glu, (пик №1, $m/Z = 449.1$), мольная доля которого в одном из исследованных в работе образцов достигла 17.0%. Дифференциация производных пеларгонидина и цианидина легко осуществима по электронным спектрам поглощения (вставка на рис. 1). Для производных цианидина максимум абсорбции находится при длине волны 516 нм и мало изменяется при ацилировании малоновой кислотой; для Pg3Glu максимум абсорбции при 502 нм и также не изменяется при ацилировании ни малоновой, ни уксусной кислотами; переход в обоих случаях от 3-глюкозидов к 3-рутинозидам приводит к небольшому bathochromному сдвигу на ~ 2 нм. Отметим, что в единственном доступном для нас образце *Fragaria moschata* уже Cy3Glu был доминирующим компонентом (71.5 моль %).

На хроматограммах в небольших количествах (менее 2 %) обнаруживается и продукт ацилирования Cy3Glu малоновой кислотой (пик №4); пеларгонидин-3-рутинозид (менее 6 моль %) и только в следовых количествах цианидин-3-рутинозид.

Таким образом, плоды земляники являются прекрасным источником Pg3Glu существенно менее распространенного в растительном мире антоциана по сравнению, например, с Cy3Glu.

По нашему опыту другим хорошим источником Pg3Glu являются плоды некоторых (но не всех) видов барбарисов [15]

(хроматограмма Б на рис. 1), которые, однако, трудно назвать легкодоступными.

Доступных и относительно доступных источников пеларгонидин-3-рутинозида, Pg3Rut, немногим больше: можно воспользоваться алыми цветками некоторых сортов тюльпанов, см. пик № 3 хроматограммы А на рис. 2. На хроматограмме при этом пик Pg3Glu обычно доминирует над аналогичными производными цианидина, Cy3Rut, и дельфинидина, Dp3Rut, также легко дифференцируемыми по электронным спектрам поглощения (см. вставку в рис. 2). Но в последние годы в страну было ввезено множество сортов тюльпанов импортной селекции, с существенно расширенным набором синтезируемых антоцианов [16], поэтому требуется предварительный выбор подходящего сорта тюльпанов.

Но при выборе сорта достаточно рассмотреть электронные спектры поглощения экстракта: при максимуме абсорбции около 502 нм с характеристическим меньшим, но ярко выраженным максимумом в диапазоне 420-440 нм образец может быть использован для определения удерживания Pg3Rut.

Другими источниками этого антоциана, по нашему опыту, являются плоды вишни войлочной и плоды костяники, с качественно близким составом основных антоцианов, рис. 2, хроматограммы Б и В.

Отметим, что результаты определения антоцианов в экстракте вишни войлочной согласуются с литературными данными [17], а достоверных работ по анализу антоцианов плодов костяники в литературе нами не было найдено. Доступность плодов этого растения в Белгороде объясняется поставкой продукции на специализированные выставки с северных регионов России.

Другой тип антоцианов пеларгонидин-3,5-диглюкозид, Pg-3,5-diGlu, в небольших количествах обнаруживается во многих растительных источниках. Отличительная особенность этого диглюкозида (как и любых других 3,5-диглюкозидов)

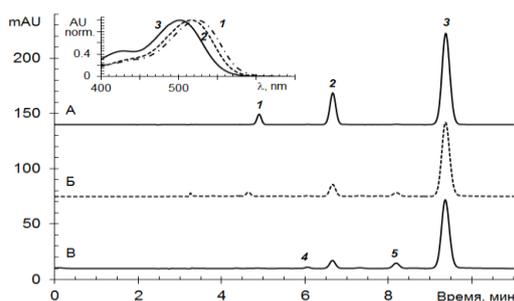


Рис. 2 Разделение антоцианов экстракта алых цветков тюльпана (А), плодов вишни войлочной (Б) и плодов костяники (В)

Колонка: 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм; подвижная фаза: 13 об.% CH₃CN, 2 об.% H₃PO₄ в воде, 0.8 см³/мин; 40°C; детектор: 515 нм. Антоцианы: 1 - дельфинидин-3-рутинозид; 2 – цианидин-3-рутинозид; 3 - пеларгонидин-3-рутинозид; 4 - цианидин-3-глюкозид; 5 - пеларгонидин-3-глюкозид.

Fig. 2. Separation of anthocyanins from the extract of scarlet tulip flowers (A), felt cherry fruits (B) and boneberry fruits (C)

состоит в структуре электронного спектра поглощения с максимумом, близким к максимуму в спектре Pg3Glu, но с существенным изменением и ширины пика и выраженности второго максимума около 420 нм; при этом другой дигликозид (Pg3Rut) имеет спектр батохромно смещенный относительно спектра Pg3Glu на 2 нм, рис. 3.

В экстракте розы с красно-оранжевой окраской лепестков пику Pg3,5diGlu сопутствует Cy3,5diGlu (хроматограмма Б на рис. 4), а на хроматограмме оранжево-красных цветков растения, давшего названием агликону – пеларгонии зональной этому глюкозиду сопутствует аналогичное производное пеонидина, Pn3,5diGlu, практически не отличающегося от Cy3,5diGlu по электронным спектрам поглощения, вставка на рис. 4). Это объясняется биосинтезом в цветках пеларгонии (в отличие от розы) высокоактивного фермента метил-трансферазы.

Для удерживания (как логарифмов факторов удерживания) указанных производных пеларгонидина в элюентной системе 10-14 об.% ацетонитрила и 2

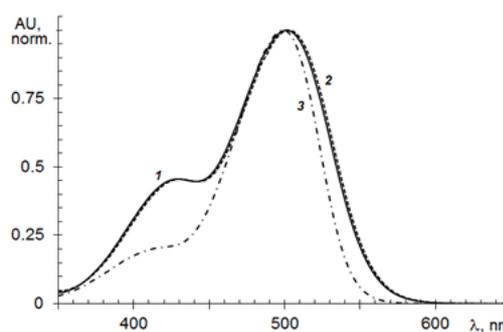


Рис. 3. Электронные спектры поглощения пеларгонидин-3-глюкозида (1) и пеларгонидин-3,5-диглюкозида (2)

Fig. 3. Electronic absorption spectra of pelargonidin-3-glucoside (1) and pelargonidin-3,5-diglucoside (2)

об.% ортофосфорной кислоты в воде относительно Pg3Glu найдена аналогичная производным цианидина [18] зависимость, по которой удвоение числа монов, связанных в гликозиде приводит к росту наклона линии тренда на соответствующем графике, рис. 5, до 1.1-1.14. Это дополнительное чисто хроматографический, не связанный с масс-спектрометрическим детектированием, критерий справедливости оценки типа гликозида, присоединенного к агликону. В настоящей работе также была исследована возможность использования карты относительного удерживания, построенной для стационарной фазы Gemini NX-C18 для прогнозирования удерживания Pg3Rut и Pg3,5diGlu на пяти других стационарных фазах в элюента, содержащем 13 об.% ацетонитрила и 2 об.% ортофосфорной кислоты в воде, табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что такой анализ связан с погрешностью предсказания времен удерживания для четырех колонок по величину менее 7 %, что, вероятно, связано

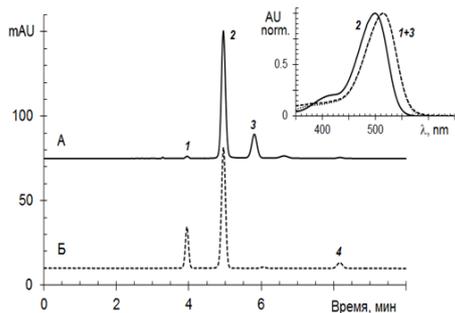


Рис. 4 Разделение антоцианов экстракта алых цветков пеларгонии (А), цветков красно-оранжевой розы (Б)
Колонка: 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм; подвижная фаза: 13 об. % CH₃CN, 2 об. % H₃PO₄ в воде, 0.8 мл/мин; 40°C; детектор: 515 нм. Антоцианы: 1 – цианидин-3,5-диглюкозид, 2 – пеларгонгидин-3,5-диглюкозид, 3 – пеонидин-3,5-диглюкозид, 4 – пеларгонидин-3-глюкозид.

Fig. 4 Separation of anthocyanins from the extract of scarlet pelargonium flowers (A), red-orange rose flowers (B)

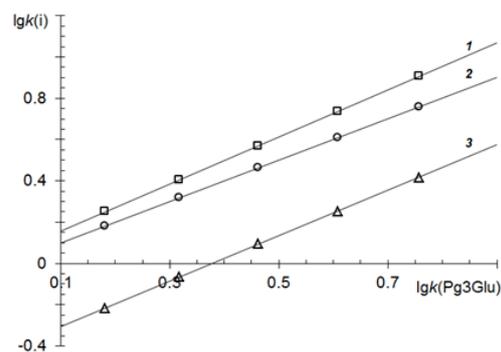


Рис. 5. Карта разделения производных пеларгонидина

Fig. 5. Separation map of pelargonidine derivatives

Таблица 1. Сопоставление времен удерживания Pg3Rut и Pg3,5diGlu на пяти стационарных фазах различных марок в подвижной фазе 12 об.% ацетонитрила и 2 об. % ортофосфорной кислоты в воде по зависимостям относительного удерживания найденным для стационарной фазы Gemini NX-C18
Table 1. Comparison of retention times of Pg3Rut and Pg3.5diGlu in five stationary phases of various grades in the mobile phase of 12 vol.% acetonitrile and 2 vol. % of orthophosphoric acid in water according to relative retention relationships found for the stationary phase of Gemini NX-C18

Марка стационарной фазы	Pg3Rut			Pg3,5diGlu		
	t_R (эксп.), мин	t_R (расч.), мин	ошибка, %	t_R (эксп.), мин	t_R (расч.), мин	ошибка, %
Symmetry C18	7.52	7.46	-0.8	3.41	3.52	3.3
InterSustain C18	18.17	20.4	12.3	7.23	7.96	10.1
Eclipse XDB-5C18	9.22	9.76	5.9	4.17	4.47	6.1
Кромасил 100-5C18	11.87	12.63	6.4	5.08	5.41	6.6
Диасфер 110-C18NT	10.07	9.93	-1.5	10.07	9.93	2.4

с различной активностью остаточных силанольных групп модифицированных силикагелей. Но в целом метод может быть использован для предварительного отнесения пиков.

При оценке вклада каждого из компонентов в составе сложных смесей реальных растительных экстрактов при отсутствии всех стандартных веществ принято использовать метод внутренней нормировки по площадям пиков на хроматограмме. Так, например, в работе [10] при

определении состава антоцианов в плодах граната из-за отсутствия стандартных образцов всех необходимых веществ градуировку проводили только по цианидин-3-глюкозиду хлориду, а концентрацию остальных веществ пересчитывали по площадям пиков в пересчете на Су3Glu. При этом следует учитывать, что более корректным вариантом расчета доли, приходящейся на антоциан i , $\alpha(i)$, является использование площадей пиков веществ, $S(i)$, записанных при максимуме оптической плотности для каждого из них.

Таблица 2. Состав антоцианов экстрактов, рассчитанный без учета поправочных коэффициентов и с учетом

Table 2. Composition of anthocyanin extracts, calculated without taking into account secondary coefficients and taking into account

Растительный объект	Тип расчета	Dp3Glu	Dp3Rut	Cy3,5diGlu	Cy3Glu	Cy3Rut	Pg3,5diGlu	Pg3Glu	Pg3Rut	Pg3MalGlu	Pn3,5diGlu
Плоды земляники	исх.	-	-	-	2.8	-	-	86.4	0.6	10.2	-
	испр.	-	-	-	2.3	-	-	86.8	0.6	10.3	-
Плоды барбариса	исх.	8.8	-	-	35.5	-	-	55.7	-	-	-
	испр.	8.0	-	-	32.4	-	-	59.7	-	-	-
Плоды вишни войлочной	исх.	-	-	-	10.3	-	-	3.3	86.4	-	-
	испр.	-	-	-	8.9	-	-	3.4	87.7	-	-
Цветки тюльпана	исх.	-	8.8	-	-	34.6	-	-	56.6	-	-
	испр.	-	8.0	-	-	31.5	-	-	60.5	-	-
Плоды костяники	исх.	-	-	-	1.0	7.4	-	5.2	86.4	-	-
	испр.	-	-	-	0.8	6.4	-	5.3	87.5	-	-
Цветки розы оранжевой	исх.	-	-	1.1	-	-	79.6	1.1	-	-	-
	испр.	-	-	0.8	-	-	85.1	1.0	-	-	-
Цветки пеларгонии алой	исх.	-	-	1.1	-	-	79.6	-	-	-	19.3
	испр.	-	-	0.8	-	-	85.1	-	-	-	14.1

При определении состава веществ с близкими электронными спектрами поглощения такая поправка не нужна [20]. Результаты с учетом и без учета поправочных коэффициентов по определению мольной доли (в %) индивидуальных антоцианов в исследованных смесях представлены в табл. 2.

Заключение

Предложены образцы доступных растительных материалов для приготовления растворов для качественного опреде-

ления антоцианов – производных наименее распространенного антоцианидина – пеларгонидина в виде наиболее часто встречающихся гликозидов. Приготовленные экстракты могут храниться в бытовом холодильнике в течение более 1 года

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

- Lee J., Rennaker C., Wrolstad R.E. *Food Chem.* 2008; 110: 782-786. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.010>
- Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. *J. AOAC Intern.* 2005; 88: 1269-1278. <https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
- Rivas-Gonzalo J.C., Gutierrez Y., Hebrero E., Santos-Buelga C. *Am. J. Enol. Vitic.* 1992; 43: 210-214. <https://doi.org/10.5344/ajev.1992.43.2.210>
- Deineka L.A., Sidorov A.N., Deineka V.I., Kul'chenko Ya.Yu., Blinova I.P., *J. Anal. Chem.*

- 2020; 75: 754-758. <https://doi.org/10.1134/S1061934820060064>
- Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Kul'chenko Ya.Yu., Blinova I.P., Deineka L.A. *J. Anal. Chem.* 2020; 75: 1443-1450. <https://doi.org/10.1134/S1061934820090087>
- Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Kulchenko Y.Yu., Blinova I.P., Deineka L.A. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021; 95: 1729-1734. <https://doi.org/10.1134/S0036024421080094>
- Dejneka L.A., Blinova I.P., Kul'chenko YA.I., Ozer P.S., Saenko I.I., Dejneka V.I. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya.* 2016; 2: 16-20 (In Russ.)



8. ZHbanova E.V., Luk"yanchuk I.V., Pak N.A. *Sovremennyye nauchnyye issledovaniya i innovatsii*. 2016; 3: 241-253 (in Russ.)
9. Karaaslan N.M., Yaman M. *Intern. J. Food Prop.* 2017; 20: S2313-S2322. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1368548>
10. Bridle P., Garcia-Viguera C. *Food Chem.* 1997; 59: 299-304. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(96\)00176-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00176-8)
11. Aaby K., Mazur S., Nes A., Skrede G. *Food Chem.* 2012; 132: 86-97. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.037>
12. Comandini P., Blanda G., Cardinali A., Cerretani L., Bendini A., Caboni M. *J. Sep. Sci.* 2008; 31: 3257-3264. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800199>
13. da Silva F.L., Escribano-Bailón M.T., Alonso J.P., Rivas-Gonzalo J.C., Santos-Buelga C. *LWT - Food Sci. Technol.* 2007; 40: 374-382. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.09.018>
14. Tamura H., Takada M., Yoshida Y. Nyoho. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1995; 59(6): 1157-1158. <https://doi.org/10.1271/bbb.59.1157>
15. Sorokopudov V.N., Hlebnikov V.A., Dejneka V.I. *Himiya rastitel'nogo syr'ya*. 2005; 4: 57-60. (IN Russ.)
16. Deineka, V.I., Deineka, L.A., Selemenev, V.F., Chulkov, A.N., Kulchenko, Y.Y. VEZHKH. *Sorbtsionnyye i hromatograficheskie processy*. 2016.; 16: 464-471. (In Russ.)
17. Cao J., Jiang Q., Lin J., Li X., Sun C., Chen K. *Food Chem.* 2015; 173: 855-863. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.094>
18. Deineka V.I., Deineka L.A., Saenko I.I. *J. Anal. Methods Chem.* 2015; 2015: ID 732918. <https://doi.org/10.1155/2015/732918>
19. Gardeli C., Varela K., Krokida E., Mallouchos A. *Medicines*. 2019; 6: 90. <https://doi.org/10.3390/medicines6030090>
20. Siriwoharn T., Wrolstad R.E., Finn C.E., Pereira C.B.J. *Agric. Food Chem.* 2004; 52: 8021-8030. <https://doi.org/10.1021/jf048619y>

Информация об авторах / Information about the authors

И.П. Блинова – доцент кафедры общей химии, кандидат химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, e-mail: blinova@bsuedu.ru

В.И. Дейнека – профессор кафедры общей химии, доктор химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, e-mail: deineka@bsuedu.ru

В.Ф. Селемев – профессор кафедры аналитической химии, доктор химических наук, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Д.Н. Блинов – аспирант кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, e-mail: 1466805@bsuedu.ru

Л.А. Дейнека – доцент кафедры общей химии, кандидат химических наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия, e-mail: deyneka@bsuedu.ru

Ань Ван Нгуен – преподаватель факультета пищевых технологий, кандидат химических наук, Пищевой Промышленный Университет Хошимаина, Вьетнам, anhvn@hufi.edu.vn

I.P. Blinova – Docent of General Chemistry Department. Dr. Ph.(Chemistry), Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: blinova@bsuedu.ru

V.I. Deineka – Professor of General Chemistry Department. Dr. Sci.(Chemistry), Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: deineka@bsuedu.ru

V.F. Selemenev – Professor of Analytical Chemistry Department, Dr. Sci.(Chemistry), Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

D.N. Blinov – PhD student, Department of General Chemistry, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: 1466805@bsuedu.ru

L.A. Deineka – Docent of General Chemistry Department. Dr. Ph.(Chemistry), Belgorod State University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: deyneka@bsuedu.ru

Yan Van Nguyen – a lecturer at the Faculty of Food Technology, PhD in Chemistry, Ho Chi Minh City Food Industry University, Russian Federation, anhvn@hufi.edu.vn

Статья поступила в редакцию 03.01.2025; одобрена после доработки 12.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.

The article was submitted 03.01.2025; approved after revision 12.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13576

Адсорбционно-хроматографическое определение фенолов в водных растворах

Елена Алексеевна Подолина¹✉, Наталья Григорьевна Синельникова¹, Виктор Михайлович Мухин², Миниса Абдуллаевна Ханина³

¹Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь), Электросталь, Россия, podolina70@mail.ru✉

²АО ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

³Государственный гуманитарно-технологический университет г. Орехово-Зуево, Россия

Аннотация. Высокая антиоксидантная активность (АОА) фенолов (фенол, ди- и тригидроксибензолы) делает их незаменимыми компонентами в химической, коксо- и нефтехимической, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Очищенные сточные воды таких производств могут содержать значительные количества фенола, ПДК в воде которого, согласно СанПин 1.2.3685-21, составляет 0.1 мг/дм³. Целью настоящей работы – разработка методики адсорбционно-хроматографического определения фенолов в водных растворах.

Впервые изучена адсорбция фенолов из водных растворов активным углем МеКС-О. Процесс адсорбции осуществляли в двух вариантах: статический (в центрифужной пробирке) и динамический (на мини-колонке). При выбранном режиме перемешивания обеспечивается «доставка» молекул фенола к внешней границе «вязкого» слоя, происходит насыщение поверхности АУ МеКС-О до равновесия с раствором. Скорость адсорбции фенолов осуществлялась только за счет внутридиффузионного массопереноса. При этом реализуется физический механизм сорбции (изотермы Ленгмюра). В результате взаимодействий между адсорбентом (АУ) и адсорбтивом (фенолов) реализуется механизм донорно-акцепторного комплекса: кислород (-ОН, >C=O, -COOH) или азот (C≡N) на поверхности АУ МеКС-О действует как донор электронов, тогда как бензольное кольцо фенолов как акцептор. Поверхностные функциональные группы на АУ МеКС-О способны взаимодействовать с молекулами воды и адсорбировать гидратированные молекулы фенолов, что значительно повышает адсорбционную способность АУ. С помощью ИК-спектроскопии подтверждено, что фенолы адсорбируются в микропорах АУ МеКС-О в гидратированном виде. Взаимодействие фенолов с активными центрами АУ осуществляется через «мостик из молекулы воды». С помощью уравнений Ленгмюра (ТМА) и Дубинина-Радушкевича (ТОЗМ) подтверждено, что микропоры АУ МеКС-О заполняются аналогично капиллярной конденсации. Десорбирование фенолов осуществляли в динамическом режиме (на мини-колонки), элюент этанольный раствор КОН, степень десорбции фенолов 80-82%.

Разработана адсорбционно-хроматографическая методика определения фенолов в водных растворах. Методика апробирована на искусственно приготовленных смесях фенолов, ошибка определения не превышает 2%

Ключевые слова: активный уголь, МеКС-О, адсорбция, десорбция, фенол.

Для цитирования: Подолина Е.А., Синельникова Н.Г., Мухин В.М., Ханина М.А. Адсорбционно-хроматографическое определение фенолов в водных растворах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 920-929. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13576>

Original article

Adsorption-chromatographic determination of phenols in aqueous solutions

Elena A. Podolina¹✉, Natalia G. Sinelnikova¹, Viktor M. Mukhin², Minisa A. Khanina³

¹Moscow Polytechnic University (Electrostal Branch), Electrostal, Russian Federation, podolina70@mail.ru✉

© Подолина Е. А., Синельникова Н. Г., Мухин В. М., Ханина М. А., 2025



²AOA ENPO "Neorganika", Elektrostal, Russian Federation

³State University of Humanities and Technology, Orekhovo-Zuyevo, Russian Federation

Abstract. The high antioxidant activity (AOA) of phenols (phenol, di- and trihydroxybenzenes) makes them indispensable components in the chemical, coke and petrochemical, textile and pulp and paper industries. Treated wastewater from such industries may contain significant amounts of phenol, the maximum permissible concentration in water for which, according to the data, is 0.1 mg/l. The aim of this work is to develop a method for adsorption-chromatographic determination of phenols in aqueous solutions.

The adsorption of phenols from aqueous solutions by activated carbon MeKS-O was studied for the first time. The adsorption process was carried out in two modes: static (in a centrifuge tube) and dynamic (on a mini-column). The selected mixing mode ensures the "delivery" of phenol molecules to the outer boundary of the "viscous" layer, saturating the surface of the AC with MeKS-O to equilibrium with the solution. The rate of phenol adsorption was achieved solely through internal diffusion mass transfer. In this case, the physical mechanism of sorption (Langmuir isotherms) is realized. As a result of interactions between the adsorbent (AC) and the adsorptive (phenols), the mechanism of a donor-acceptor complex is realized: oxygen (-OH, >C=O, -COOH) or nitrogen (-C≡N) on the AC MeKS-O surface acts as an electron donor, while the benzene ring of phenols acts as an acceptor. Surface functional groups on AC MeKS-O are capable of interacting with water molecules and adsorbing hydrated phenol molecules, which significantly increases the adsorption capacity of AC. Using IR spectroscopy, it was confirmed that phenols are adsorbed in the micropores of the AC MeKS-O in a hydrated form and interaction with the active centers of the AC is carried out through a "bridge" of a water molecule. Using the Langmuir (TMA) and Dubinin-Radushkevich (TOZM) equations, it was confirmed that the micropores of the AU MeKS-O are filled similarly to capillary condensation. Phenol desorption was performed dynamically (on mini-columns) using an ethanol solution of KOH as the eluent; the degree of phenol desorption was 80-82%.

An adsorption-chromatographic method for determining phenols in aqueous solutions has been developed. The method has been tested on artificially prepared phenol mixtures; the determination error does not exceed 2%.

Keywords: active carbon, MeKS-O, adsorption, desorption, phenol.

For citation: Podolina E.A., Sinelnikova N.G., Mukhin V.M., Khanina M.A. Adsorption-chromatographic determination of phenols in aqueous solutions. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2025. 25(6): 920-929. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13576>

Введение

Высокая антиоксидантная активность (АОА) фенолов (фенол, ди- и тригидроксибензолы) делает их незаменимыми компонентами в химической, коксо- и нефтехимической, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности [1,2]. Очищенные сточные воды таких производств могут содержать значительные количества фенола, ПДК в воде которого, согласно [3], составляет 0.1 мг/дм³. Существующие аналитические методики определения фенола в воде [4,5] включают стадию предварительного концентрирования, которую осуществляют такими методами как: жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) [4-6], твердожидкостная экстракция (ТЭЖ) [7] и адсорбция на эффективных активных углях (АУ) различных марок [8-10]. Целью настоящей работы – разработка методики адсорбционно-хроматографического

определения фенолов в водных растворах.

Теоретическая часть

АУ МеКС-О (медицинский косточковый сорбент) [11], изготавливают из отходов растительного сырья (косточки абрикоса, сливы, вишни) по ТУ 2568-302-04838763-2007. С помощью метода низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ и метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) определили порометрические характеристики АУ МеКС-О (табл.1).

АУ МеКС-О характеризуется развитой микропористой поверхностной структурой, состоящей из элементарных микрокристаллов графита, сложенных вместе в произвольном порядке и большим числом поверхностных функциональных групп (рис.1). Такие как -ОН (пик на ИК-спектре, 3400 см⁻¹), >C=O (1699, 1614 см⁻¹) и -СН (2922 см⁻¹) [12], которые создают на

Таблица 1. Порометрические характеристики АУ МеКС-О: $n=5$, $P=0.95$; $S^2=0.0019 \div 0.010$; $S=0.04 \div 0.11$; $S_r=0.07 \div 0.11$; $\delta c=4 \div 9\%$

Table 1. Porometric characteristics of AU MeKS-O: $n=5$, $P=0.95$; $S^2=0.0019 \div 0.010$; $S=0.04 \div 0.11$; $S_r=0.07 \div 0.11$; $\delta c=4 \div 9\%$

АУ	Удельная поверхность по ВЕТ, м ² /г	Удельная поверхность переходных пор, м ² /г	Удельная поверхность микропор, м ² /г	Объем микропор V_{min} , см ³ /г	Суммарный объем пор V_t , см ³ /г	Соотношение V_{min}/V_t , %
МеКС-О	1220±90	90±5	1130±80	0.645±0.0605	0.695±0.05	95±5

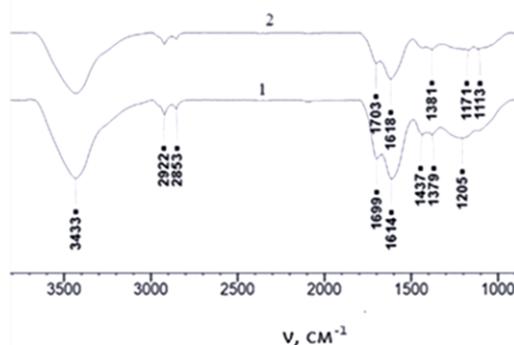


Рис.1 ИК-спектры образца МеКС-О до (1) и после (2) адсорбции фенола из водных растворов
 Fig. 1 IR spectra of the MeKS-O sample before (1) and after (2) adsorption of phenol from aqueous solutions

поверхности микропор АУ МеКС-О локальные активные центры, участвующие в процессе адсорбции фенолов.

Адсорбция фенолов на поверхности микропор АУ МеКС-О определяется следующими специфическими взаимодействиями [13], суммарный вклад которых описывается как:

- дисперсионное, возникающее в результате делокализации π -электронов в базисных плоскостях углерода и ароматических ядер фенола и его гидроксизамещенных. Чем больше молекулярная масса адсорбата, тем сильнее проявляются дисперсионные взаимодействия;

- электростатическое – образуется между локальными зарядами на поверхности микропор АУ МеКС-О с полярными ОН-группами адсорбатов;

- образование водородных связей между функциональными группами на поверхности микропор АУ МеКС-О и ОН-группами адсорбатов через «мостик из молекул воды» подтверждается наличием уширения пиков в области

1614÷3400 см⁻¹ на ИК-спектре МеКС-О с адсорбированным фенолом(рис.1) [14].

В соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ) в процессе адсорбции фенолов на АУ МеКС-О происходит не покрытие поверхности микропор, а их объемное заполнение [15].

Экспериментальная часть

Реактивы: этанол, раствор для наружного применения и приготовления лекарственных форм с концентрацией 95 об.%(ПХФК ОАО «Медхимпром»), ацетонитрил хром. чистый, муравьиная кислота х.ч., исследуемые фенолы: фенол, резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирагаллол, гидроксигидрохинон, флороглюцин квалификации ч.д.а.; гидроксид калия х.ч., сорбент МеКС-О (ТУ 2568-302-04838763-2007) изготовлен на АО ЭНПО «Неорганика» г. Электросталь, Московской обл., Ø частиц сорбента 1-2 мм.

Оборудование: перемешивание в статических условиях осуществляли на вибросмесителе Vortex для пробирок V-1

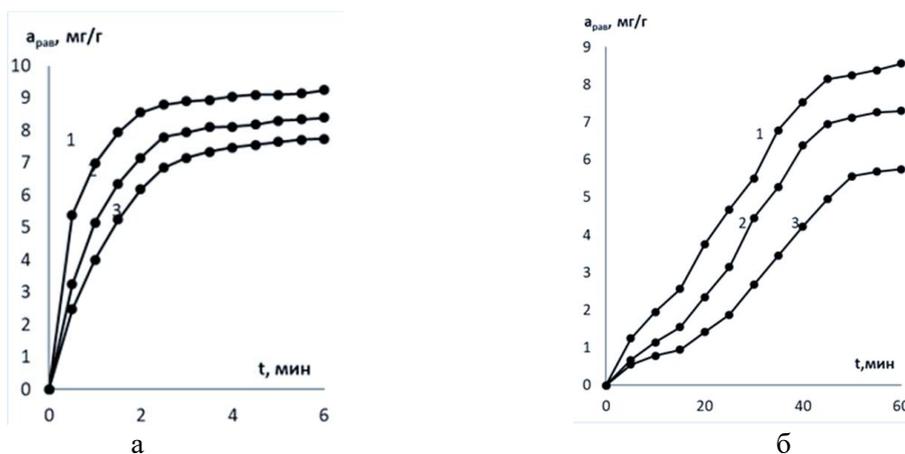


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции фенола (1), пирокатехина (2), пирогаллола (3) на АУ МеКС-О в статических (а) и динамических (б) условиях

Fig.2 a Kinetic curve of adsorption of phenol (1), pyrocatechol (2), pyrogallol (3) on AU MeKS-O under static (a) and dynamic (б) conditions

plus/V32; количественное определение фенолов осуществляли на жидкостном хроматографе с УФ-детектором; условия хроматографирования: хроматографическая колонка Dionex Acclaim OA, 4 × 250 мм; ПФ: ацетонитрил : 0.1% водный раствор муравьиной кислоты (88 : 12 в объемном соотношении); скорость потока – 0.6 см³/мин; объем анализируемой пробы – 20 мкл; аналитическая длина волны 270-290 нм; время анализа – 6 мин. ИК-спектры поглощения были записаны на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70.

Адсорбцию гидроксibenзолов проводили в статических и динамических условиях, режим перемешивания ламинарный [16]. Статические условия сорбции осуществляли по методике, описанной в [9]. Кинетические кривые адсорбции фенолов в статических условиях в микропорах АУ МеКС-О представлены на рис.2 (а).

Теоретические основы динамических процессов адсорбции из водных растворов разработаны российскими учеными Самсоновым, Елькиным и Меленевским [17,18]. Согласно формуле(1), приведенной в [19,20], длина мини-колонки (λ , см), высота слоя сорбента (x , см), скорость проведения процесса сорбции (v , см³/(с×см²)), адсорбционная способность фенолов по отношению к АУ МеКС-О

(R ,%) влияют на время проведения процесса сорбции (t , мин) и форму кинетических кривых.

$$\lambda = \frac{3 \times (1 - \varepsilon) \times K_d \times D \times x}{l^2 \times v} \quad (1)$$

Адсорбционную способность фенолов по отношению к АУ МеКС-О оценивали по степени извлечения (R , %) (2):

$$R = \frac{c_{исх} - c_{рав}}{c_{исх}} \times 100\% \quad (2)$$

Коэффициент разделения K_L формула (3), позволяет оценить характер адсорбционного процесса, зависит от константы (K) адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра, см³/мг.

$$K_L = \frac{1}{1 + K \times c_{исх}} \quad (3)$$

Динамические условия адсорбции осуществляли методом тонкого слоя (МТС) на мини-колонках[19]: стеклянная колонка Ø 6 мм, высота слоя сорбента 1.3 см, масса навески АУ МеКС-О 0.0250 г; через тонкий слой АУ МеКС-О непрерывно пропускали раствор фенола с исходной концентрацией 0.1 мг/см³ и линейной скоростью 680 см/мин. В таких условиях создается поток, обеспечивающий «доставку» молекул фенола к внешней границе «вязкого» слоя и происходит насыщение поверхности АУ МеКС-О фенолом до равновесия с раствором (скорость адсорбции фенола осуществляется только за счет внутридиффузионного массопереноса). Равновесную величину

Таблица 2. Времена достижения (t, мин) сорбционного равновесия и величина степени сорбции R, % фенолов на АУ МеКС-О, в различных условиях: n=5, P=0.95; S²=0.0019-0.010; S=0.04-0.11; Sr=0.04-0.11; δс=4-9%

Table 2. Time to reach sorption equilibrium (t, min) and the degree of sorption R, % of phenols on AU MeKS-O, under different conditions: n=5, P=0.95; S²=0.0019-0.010; S=0.04-0.11; Sr=0.04-0.11; δс=4-9%

статические				динамические					
фенолы	t	R,%	t	R,%	фенолы	t	R,%	t	R,%
фенол	4 мин	98.3±1.3	6 мин	99.3±1.1	фенол	40 минут	97.5±1.1	60 минут	98.1±1.2
пирокатехин		97.4±1.2		98.6±1.2	пирокатехин		96.1±1.2		97.2±1.4
резорцин		96.6±1.1		97.7±1.2	резорцин		95.2±1.3		96.4±1.2
гидрохинон		97.3±1.4		98.5±0.9	гидрохинон		96.0±1.2		97.5±1.3
пирогаллол		96.4±1.2		97.6±1.1	пирогаллол		95.1±1.1		96.1±1.2
флороглюцин		96.5±1.5		97.7±1.3	флороглюцин		95.2±1.2		96.2±1.3
гидрокси-гидрохинон		96.7±1.4		97.8±1.2	гидрокси-гидрохинон		95.3±1.1		96.3±1.2

адсорбции фенола (a_{рав}, мг/г) в тонком слое АУ МеКС-О в фиксированное время сорбции определяли методом выходных кинетических кривых (рис.2б).

Десорбцию гидроксibenзолов осуществляли в динамических условиях МТС на мини-колонке по методике, описанной выше. Равновесную концентрацию фенолов в контактных растворах по двум методам адсорбции (статический и динамический режим) и десорбции (динамический режим) определяли методом ВЭЖХ с УФ-детектором. Полученные экспериментальные данные статистически обрабатывали с помощью программы Statsoft Statistica v7.0.61.0 EN.

Для описания процессов адсорбции фенолов микропористым АУ МеКС-О использованы теория объемного заполнения микропор (модифицированное уравнение Дубинина-Радушкевича) и теория мономолекулярной адсорбции (уравнение Ленгмюра) [21,22].

Обсуждение результатов

Впервые изучена адсорбция фенолов из водных растворов на АУ МеКС-О в статических и динамических условиях.

Экспериментально получено, что адсорбционное равновесие в системе вода – фенол – АУ МеКС-О в статических условиях достигается уже при 4-6 мин, а динамических – 60 мин. В табл.2 приведены экспериментально определенные времена достижения адсорбционного равновесия и степени сорбции фенолов на АУ МеКС-О.

Кинетические кривые адсорбции фенолов в статических условиях (рис.2 а) относятся к типу L, что подтверждает молекулярную адсорбцию фенолов на микропористом сорбенте. В динамических же условиях кривые адсорбции можно отнести к типу S (рис.2б) и предположить, что адсорбция фенолов на АУ МеКС-О описывается полимолекулярной адсорбцией [23]. Однако, фенолы в водных растворах гидратируются и адсорбируются на активных центрах АУ МеКС-О через «мостики из молекул воды». При этом увеличивается площадь молекул адсорбата и создается так называемый «псевдополимолекулярный» слой[14].

Для выяснения механизма адсорбции фенолов построены изотермы адсорбции

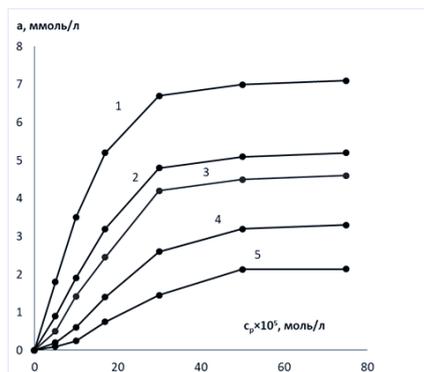


Рис.3. Изотерма адсорбции фенола (1), гидрохинона (2), резорцина(3), флороглюцина (4), пирогаллола (5)

Fig.3. Adsorption isotherm of phenol (1), hydroquinone (2), resorcin (3), floroglucin (4), and pyrogallol (5)

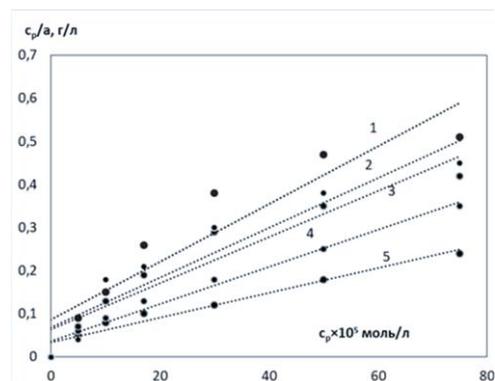


Рис.4. Спрявление изотермы адсорбции фенола (1), гидрохинона (2), резорцина (3), флороглюцина (4), пирогаллола (5) в координатах уравнения Ленгмюра (статический режим адсорбции)

Fig. 4 Straightening of the adsorption isotherm of phenol (1), hydroquinone (2), resorcin (3), floroglucin (4), and pyrogallol (5) in the coordinates of the Langmuir equation (static adsorption mode)

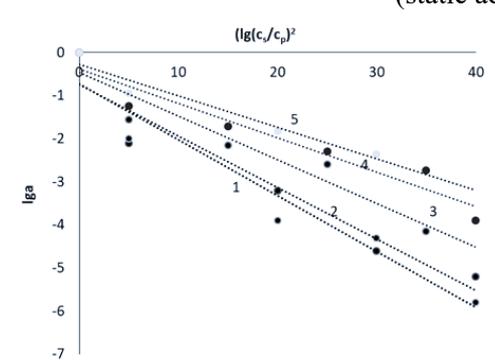


Рис.5 Спрявленные изотермы адсорбции фенола (1), гидрохинона (2), резорцина (3), пирогаллола (4), флороглюцина (5) в координатах Дубинина – Радужкевича (статический режим адсорбции).

Fig. 5 Straightened isotherms of phenol (1), hydroquinone (2), resorcin (3), pyrogallol (4), and floroglucin (5) adsorption in Dubinin-Radushkevich coordinates (static adsorption mode).

(рис.3) и спрявленные изотермы адсорбции в координатах уравнения Ленгмюра (теория ТМА) (рис.4) и в координатах Дубинина-Радужкевича (теория ТОЗМ) (рис.5).

Адсорбция всех изученных фенолов протекает по механизму физической адсорбции и соответствует изотермам Ленгмюра: начальные участки изотерм прямолинейны, а при увеличении концентрации наблюдается эффект насыщения [24]. При сравнении изотерм адсорбции (рис.3) фенола, ди- и тригидроксибензолов было получено, что если ОН-

группы располагаются в пара- или мета-положениях (гидрохинон, пирокатехин и флороглюцин), то они лучше адсорбируются, чем гидроксibenзолы ОН- группы которых находятся в орто-положениях (резорцин, пирогаллол, гидроксигидрохинон). Пара- и мета-положение ОН- групп в молекулах фенола исключает образование внутримолекулярной водородной связи, которая способствует экранированию активных центров в молекулах адсорбтива. Таким образом, доступ адсорбтива с заместителями в орто- и мета-положениях для ди- и тригидроксибензолов в

Таблица 3. Адсорбционные параметры фенолов на АУ МеКС-О, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича

Table 3. Adsorption parameters of phenols on AU MeKS-O, calculated using the Langmuir and Dubinin-Radushkevich equations

сорбат	$-\Delta G$, кДж/моль	a_m , ммоль/г	K	$K_L \times 10^{-3}$	r^2	E, кДж/моль	a_{∞} , ммоль/г
фенол	25±2	3.5±0.2	6190	1.6	0.99	17.8±0.5	7.3±0.2
резорцин	21±1	3.1±0.1	5985	1.7	0.98	19.3±0.6	4.8±0.1
пирокатехин	23±1	3.3±0.2	6140	1.6	0.98	20.6±0.5	4.9±0.2
гидрохинон	24±2	3.4±0.2	6150	1.6	0.99	21.3±0.2	5.1±0.1
пирогаллол	26±2	3.8±0.2	6520	1.5	0.98	22.5±0.4	2.5±0.1
флороглюцин	28±1	4.3±0.2	6640	1.5	0.99	24.4±0.3	3.5±0.2
гидроксигидрохинон	24±2	4.1±0.2	6570	1.5	0.98	23.1±0.2	3.1±0.1

Таблица 4. Метрологические характеристики разработанной адсорбционно-хроматографического определения фенолов в воде

Table 4. Metrological characteristics of the developed adsorption-chromatographic determination of phenols in water

смесь	X_{cp}	$S^2 \times 10^{-4}$	$S \times 10^{-2}$	P	$t(P,f)$	$\Delta X \times 10^{-2}$	Δ , %
№1							
фенол	1.98	1.27	0.8	0.95	2.57	2	1.5
гидрохинон	1.95	1.28	0.9	0.95	2.57	4	1.0
пирокатехин	1.96	1.23	0.7	0.95	2.57	3	1.7
№2							
фенол	1.98	1.27	0.8	0.95	2.57	2	1.5
резорцин	1.93	1.25	0.7	0.95	2.57	3	1.6
флороглюцин	1.95	1.28	0.8	0.95	2.57	2	1.8
№3							
фенол	1.98	1.27	0.8	0.95	2.57	2	1.5
пирогаллол	1.94	1.26	0.7	0.95	2.57	3	1.8
гидроксигидрохинон	1.95	1.23	0.8	0.95	2.57	3	1.6

микропоры АУ лимитируется внутримолекулярным стерическим фактором [25].

На основании полученных уравнений прямых рассчитаны параметры адсорбции фенолов (табл.3). Изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение, что свидетельствует о самопроизвольной физической адсорбции фенолов в микропорах АУ МеКС-О; максимальной емкостью монослоя характеризуется флороглюцин. На основании проведенного исследования можно заключить, что между

локальными активными центрами АУ МеКС-О и гидратированными молекулами фенолов образуются достаточно прочные водородные связи.

При десорбции фенолов в статических условиях наблюдается существенное замедление процесса диффузии элюента внутрь полости микропор МеКС-О и снижается обновление элюента вблизи адсорбата. Кроме того, в статическом режиме десорбции практи-

Таблица 5. Сравнительная характеристика разработанной адсорбционно-хроматографической методики определения фенолов в воде с известными методиками
 Table 5. Comparative characteristics of the developed adsorption-chromatographic method for determining phenols in water with known methods

операции	Разработанная методика	методика, описанная в [4]	методика, описанная в [5]
подготовка пробы к анализу	адсорбция фенолов на активном угле МеКС-О	предварительная отгонка с водяным паром жидкостно-жидкостная экстракция бутилацетатом	перевод фенола в трибромфенол; жидкостно-жидкостная экстракция трибромфенола гексаном
	десорбция фенолов спиртовым раствором КОН	реэкстракция водным раствором КОН	реэкстракция водным раствором КОН
метод определения	раздельное определение фенолов методом ВЭЖХ с УФ-детектором	перевод фенолов в окрашенное соединение с 4-аминоантипирином; суммарное определение на спектрофотометре в видимой части спектра	раздельное определение бромпроизводных фенолов методом газожидкостной хроматографией

чески отсутствует динамическое давление жидкости вытесняющие молекулы адсорбата из пористой структуры. Поэтому десорбцию фенолов из АУ МеКС-О осуществляли в динамических условиях МТС на мини-колонке[26]. В качестве элюента применяли спиртовой раствор щелочи (0.004 моль/дм³ КОН в этиловом спирте). Выход фенолов составляет 80-82%, время элюирования 90 мин.

На основании проведенных экспериментальных исследований разработана адсорбционно-хроматографическая методика определения фенолов в водных растворах. Методика адсорбционно-хроматографического определения фенолов в водных растворах: навеску (0.0250±0.002 г) АУ МеКС-О помещали в центрифужную пробирку или в мини-колонку, затем приливали исследуемую смесь фенолов и адсорбировали в статических или динамических условиях. По истечении времени АУ МеКС-О, содержащий адсорбтив, отделяли, высушивали и осуществляли десорбцию в динамических условиях. Полученный элюат

нейтрализовали до рН 6÷7 и хроматографировали методом ВЭЖХ с УФ- детектором. Количественное содержание фенолов в смесях рассчитывали по формуле, приведенной в [11], В табл. 4 приведены метрологические характеристики разработанной методики адсорбционно-хроматографического определения фенолов в воде. Продолжительность единичного анализа 120 мин в статических условиях, 180 мин – динамических условиях адсорбции; предел обнаружения фенолов 0.1 ПДК (в пересчете на фенол).

В табл.5 приведена сравнительная характеристика разработанной и известных методик определения фенолов. Разработанная методика характеризуется более безопасными условиями проведения анализа. Так стадия концентрирования осуществляется без перевода фенола в бромпроизводное; концентрирование фенолов осуществляется АУ МеКС-О, а не умеренно токсичными растворителями (гексан или бутилацетат); раздельное определение фенолов осуществляли на ВЭЖХ с УФ-детектором, который по точности

определения не уступает методу газожидкостной хроматографии. Согласно нормативному документу [3] все методики позволяют определять фенолы ниже ПДК фенола в воде.

Заключение

Таким образом, показано, что АУ МеКС-О является эффективным адсорбентом для извлечения фенолов из водного раствора в статических или динамических условиях. При этом реализуется физический механизм сорбции (изотермы Ленгмюра). С помощью ИК-спектрокопии подтверждено, что фенолы адсорбируются в микропорах АУ МеКС-О в гидратированном виде. Взаимодействие фенолов с активными центрами АУ осуществляется через «мостик из молекул воды». С помощью уравнений

Ленгмюра (ТМА) и Дубинина-Радушкевича (ТОЗМ) подтверждено, что микропоры АУ МеКС-О заполняются аналогично капиллярной конденсации. Десорбцию фенолов осуществляли в динамических условиях, элюент спиртовой раствор щелочи, степень десорбции 80-82%. Разработанная адсорбционно-хроматографическая методика определения фенолов в водных растворах апробирована на искусственно приготовленных смесях фенолов, ошибка определения не превышает 2%.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Rusina I.F., Veprintsev T.L., Vasiliev R.F. *Chemical Physics*, 2022; 41(2): 12-19 <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
2. Chepeleva A.D., Grobov A.M., Sirik A.V., Pliss E.M. *Russ. Zh. Physical Chemistry*, 2021; 95(5): 818-821 <https://doi.org/10.31857/S004453721050071> (In Russ.)
3. SanPiN 1.2.3685-21 "Hygienic standards and requireess of environmental factors for humans" Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of 01/28/2021 No. 2 (as amended on 03/17/2025), 914 p. <https://mru31.fmba.gov.ru/upload/iblock/af2/4hmu5d3mz9ggzmlhgdhd4wbb547147/3685.pdf> (In Russ.)
4. RD 52.24.488.2022 Total mass concentration of volatile phenols in waters. Measurement technique by the extraction-photometric method with 4-aminoantipyrine after steam distillation. Rostov-on-Don, 2022. https://mgmtmo.ru/edumat/rd/52.24.488_2022.pdf (In Russ.)
5. МУК 4.1.646 – 4.1.660 – 96 Methodological guidelines for determining the concentrations of chemicals in water from centralized domestic and drinking water supply systems: Collection of methodological guidelines. M: Information and Publishing Center of the Ministry of Health of Russia, 1997, 112 p. (In Russ.)
6. Podolina E. A. Determination of phenols in condensed media using hydrophobic and hydrophilic extraction systems: specialty 02.00.02 "Analytical Chemistry": dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Voronezh. 2013, 362 p. (In Russ.)
7. Churilina E.V., Sukhanov P.T., Shatalov G.V., Korenman Ya.I. *Vestnik of VSU, Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2012; 2: 101-105. (In Russ.)
8. Podolina E.A., Khanina M.A., Mukhin V.M., Rudakov O.B., Nebolsin A.E., Kozlov A.T. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protssesy*. 2018; 18(6): 905-913 <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/619> (In Russ.)
9. Podolina E.A., Khanina M.A., Mukhin V.M., Lezhnina M.G., Kuznetsova Yu.A., Nebolsin A.E. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protssesy*. 2020; 20(2): 240-248. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2778> (In Russ.)
10. Podolina E.A., Mukhin V.M., Khanina M.A., Lezhnina M.G., Kuznetsova Yu.A. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protssesy*. 2022; 22(5): 673-683 <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10713> (In Russ.)
11. Activated carbons. Elastic sorbents. Catalysts, desiccants A43 and chemical absorbers based on them: Catalogue / Under the general



editorship of V. M. Mukhin. Moscow: Publishing house "Ore and metals". 2003, 280 p. (In Russ.)

12. IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials. M., 2012, 55 p. (In Russ.)

13. Fazylova G.F., Vanurova E.R., Khatmulina R.M., Kudasheva F.Kh. Sorbtsionnyye I Khromatograficheskie Protsessy. 2013; 13(5): 728-735. (In Russ.)

14. Abaydullina D.I. IR spectroscopy and thermochemistry of intramolecular and intermolecular hydrogen bonds of substituted phenols: specialty 02.00.04 "Physical Chemistry": dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Kazan, 2011, 229 p. (In Russ.)

15. Dubinin M.M., Radushkevich L.A. *Report of the USSR Academy of Sciences* 1947; 55(4): 331-334. (In Russ.)

16. Helmholtz G. Fundamentals of vortex theory. M.: IKI, 2002, 82 p. (In Russ.)

17. Belyaeva J.V., Krasnova T.A., Anikina A.V. *Chemistry for Sustainable Development*. 2010; 18; 669-673. (In Russ.)

18. Spivakova L.G. *Bulletin of the Kuzbass Technical University*, 2007; 2(60): 94-96. (In Russ.)

19. Fetti J., Sontheimer H. *Journal of Environmental Engineering*. 1987; 113(4): 764-779.

20. Kennedy J. L., Vijaya J. J., Kayalvizhi K., Sekaran G. *Chem. Eng.* 2007; 132: 279-287.

21. Dubinin M.M. Progress in surface and membrane science. New York: Academic Press, 1975, 9: 1-70.

22. Tobin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous bodies M.: Fizmatlit, 2013, 624 p. (In Russ.)

23. Yagodovsky V.D. Adsorption. Moscow: BINOM. Knowledge Laboratory, 2015, 219 p. <https://studylib.ru/doc/6254756/v.-d.-yagodovskij.-adsorbciya-2015>

24. Dabrowski A. Advances in Colloid and Interface Science. 2001;93: 135-224. (In Russ.)

25. Timofeeva T.V., Shubina E.S., Krylov A.N., Epshtein L.M. *Russian Chemical Bulletin*. 1995; 44(10): 1845-1847. (In Russ.)

26. Greg S., Singh K. Adsorption, specific surface, porosity. Moscow: Mir, 1984, 306 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Подолина – профессор кафедры машиностроительных и металлургических технологий, д. хим. н., доцент, почетный профессор Московского политехнического университета, Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь), Электросталь, Россия, e-mail: podolina70@mail.ru

Н.Г. Синельникова – и.о. заведующей кафедры машиностроительных и металлургических технологий, к.т.н., доцент, Московский государственный университет (филиал в г. Электросталь), Электросталь, Россия, e-mail: sinelnikova.mmt.epi@yandex.ru

В.М. Мухин – начальник лаборатории АУЭСиК, д. тех. наук, профессор, Научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь, Россия victormukhin@yandex.ru

М.А. Ханина – заведующая кафедрой химии, д. фарм.н., профессор, Государственный гуманитарно-технологический университет г. Орехово-Зуево, Россия, e-mail: khanina06@mail.ru

E.A. Podolina – Professor Department of Mechanical Engineering and Metallurgical Technologies, Doctor of Chemistry, associate professor, Honorary Professor at Moscow Polytechnic University, Moscow Polytechnic University (branch in Elektrostal), Elektrostal, Russian Federation. e-mail: podolina70@mail.ru

N.G. Sinelnikova – Acting Head of the Department of Mechanical Engineering and Metallurgical Technologies, PhD, Associate Professor, Moscow State University (branch in Elektrostal), Russian Federation, e-mail: sinelnikova.mmt.epi@yandex.ru

V.M. Mukhin – Head of the Laboratory of active carbons, elastic sorbents and catalysts, D. Tech. Sci., Professor, Scientific Production Association "Neorganika". Elektrostal, Russia, victormukhin@yandex.ru

M.A. Khanina – professor and the Head of the Chemistry Chair, Doctor of the Pharmaceuticals Sciences, Humanity-Technological State University, Orekhovo-Zuyevo, Russian Federation, e-mail: khanina06@mail.ru

Статья поступила в редакцию 27.06.2025; одобрена после рецензирования 12.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.

The article was submitted 27.06.2025; approved after reviewing 12.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13577

Сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III)

Анастасия Анатольевна Белозерова^{1,2✉}, Денис Павлович Ординарцев^{1,2},
Надежда Викторовна Печищева^{1,2}, Светлана Хусаиновна Эстемирова^{1,2},
Любовь Александровна Черепанова¹, Константин Юрьевич Шуняев^{1,2}

¹Институт металлургии УрО РАН имени академика Н.А. Ватолина, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, aa_belozerova@mail.ru✉

Аннотация. Композитный сорбент на основе монтмориллонита $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащий наночастицы магнетита и катионное поверхностно-активное вещество – хлорид додецилдиметилбензиламмония $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$ был охарактеризован рентгенофазовым анализом, измерена удельная поверхность и пористость сорбента, проведены микроскопические исследования и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ. Изучена возможность извлечения Sb (III) из водных растворов данным сорбентом. Проведено сравнение его сорбционных свойств по отношению к ионам Sb (III) и As (III). Степень извлечения Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ с ростом pH возрастает и достигает более 90%, когда степень извлечения As (III) не зависит от pH и достигает 99%. Процесс сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄, лучше всего описывает модель Фрейндлиха. Максимальная экспериментальная сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe₃O₄ по отношению к ионам Sb (III) ниже, чем для As (III), и составляет 2.1 мг/г. Максимальная степень извлечения Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ из водных растворов наблюдалась в течение времени продолжительностью 90 минут. Наибольшую степень десорбции Sb (III) и As (III) удалось достичь с использованием 5 М HCl, она составила около 40 и 90% соответственно. Степень извлечения Sb (III) и As (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ из модельного раствора составляет порядка 70 и 90% соответственно. Снижение степени извлечения Sb (III) и As (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ связано с конкурирующей сорбцией других ионов. ММ:КПАВ:Fe₃O₄ можно рекомендовать использовать в качестве сорбента для предварительной очистки водных растворов сложного состава от Sb (III) и As (III).

Ключевые слова: сурьма, мышьяк, модифицированный монтмориллонит, катионное поверхностно-активное вещество, магнетит, сорбционная емкость

Благодарности: работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Для цитирования: Белозерова А.А., Ординарцев Д.П., Печищева Н.В., Эстемирова С.Х., Черепанова Л.А., Шуняев К.Ю. Сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 930-941. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13577>

Original article

Sorption properties of modified montmorillonite for Sb(III) ions

Anastasia A. Belozerova^{1,2✉}, Denis P. Ordinarstev^{1,2}, Nadezhda V. Pechishcheva^{1,2},
Svetlana Kh. Estemirova^{1,2}, Lyubov A. Cherepanova¹, Konstantin Yu. Shunyaev^{1,2}

¹Institute of Metallurgy named after academician N.A. Vatolin, Yekaterinburg, Russian Federation

²Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, aa_belozerova@mail.ru✉



Abstract. A composite sorbent based on montmorillonite $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, containing magnetite nanoparticles and a cationic surfactant - dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$ was characterized by X-ray phase analysis, the specific surface area and porosity of the sorbent were measured, and microscopic studies and electron probe X-ray spectral microanalysis were carried out. The possibility of extracting Sb (III) from aqueous solutions using this sorbent was studied. A comparison of sorption properties with respect to Sb (III) and As (III) ions was carried out. The degree of extraction of Sb (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ increases with increasing pH and reaches more than 90%, while the degree of extraction of As (III) does not depend on pH and reaches 99%. The Sorption process of Sb (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄, is best described by the Freundlich model. The maximum experimental sorption capacity of MM:CSAC:Fe₃O₄ in relation to Sb (III) ions is lower than for As (III) and is 2.1 mg/g. The maximum degree of extraction of Sb (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ from aqueous solutions was observed over a period of 90 minutes. The highest degree of desorption of Sb (III) and As (III) was achieved using 5 M HCl, about 40 and 90%, respectively. The degree of extraction of Sb (III) and As (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ from the model solution was approximately 70 and 90%, respectively. The reduction in the degree of extraction of Sb (III) and As (III) on MM:CSAC:Fe₃O₄ was associated with the competing sorption of other ions. MM:CSAC:Fe₃O₄ can be recommended for use as a sorbent for the preliminary purification of aqueous solutions of complex composition from Sb (III) and As (III).

Keywords: antimony, arsenic, modified montmorillonite, cationic surfactant, magnetite, sorption capacity

Acknowledgments: the work was carried out under the State Assignment of the IMET of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences using the equipment of the Ural-M CSC.

For citation: Belozerova A.A., Ordinartsev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh., Cherepanova L.A., Shunyaev K.Yu. Sorption properties of modified montmorillonite for Sb(III) ions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(6): 930-941. (In Russ.).* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13577>

Введение

Сурьма является токсичным элементом. Сурьма попадает в почву, донные отложения и водную среду различными путями, в том числе в результате выветривания, добычи полезных ископаемых, плавки и сжигания угля. Наиболее распространённой формой сурьмы в окружающей среде являются неорганические соединения, встречающиеся в двух основных степенях окисления: трёхвалентной (Sb (III)) и пятивалентной (Sb (V)). Трёхвалентная форма сурьмы считается более токсичной для человека и обычно труднее поддается удалению из воды [1-3].

Для очистки водных растворов от токсичных элементов используют природный минерал – монтмориллонит и его модификации [4-18].

В работах [7, 8] показано, что монтмориллонит (ММ), модифицированный одновременно катионным поверхностно-активным веществом (КПАВ) и наночастицами магнетита (Fe₃O₄), способен эффективно извлекать из водных растворов As (III), As (V) и Cr (VI). Возможность удаления из водных растворов Sb (III) монтмо-

риллонитом, модифицированным одновременно КПАВ и Fe₃O₄, ранее не было изучена.

Цель данной работы – изучение возможности удаления из водных растворов Sb (III) с использованием монтмориллонита, модифицированного одновременно КПАВ и наночастицами Fe₃O₄, а также сравнение сорбционных свойств модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III) и As (III).

Экспериментальная часть

Материалы и методы. Исходными материалами для синтеза сорбента были монтмориллонит

$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ММ) ВР®-183-FJ (Zhehejiang Feng Hong New Material Co., Ltd), содержание основного вещества 98%, КПАВ – додецилдиметилбензиламмония хлорид $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$ (Jiangxi Simo Biological Chemical Co, Ltd), железа (III) хлорид 6-водное (о.с.ч., Panreac) и железа (II) хлорид 4-водное (Fluka), содержание основного вещества 99%.

Содержание сурьмы и мышьяка в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре «SpectroBlue» фирмы

«SPECTRO Analytical Instruments». Спектральные линии: Sb I 206.833, As I 189.042 нм.

Синтез сорбента ММ:КПАВ:Fe₃O₄ производили по методике, изложенной в работах [7, 8]. Первым этапом был синтезирован сорбент ММ:Fe₃O₄. Для этого к золю ММ добавляли стехиометрическое количество хлоридов железа (III) и железа (II) с использованием гидроксида натрия формировали в межслоевом пространстве сорбента фазу Fe₃O₄. Затем к золю композита ММ:Fe₃O₄ добавляли 50% раствор КПАВ в соотношении 10:1.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) с CuK α -излучением, Ni-фильтром и графитовым монохроматором в диапазоне углов 2 Θ =2-80° с шагом $\Delta 2\Theta=0.03^\circ$ и экспозицией 7 с в точке. Идентификацию фаз выполняли с использованием международной картотеки дифракционных данных ICDD PDF-2.

Удельную поверхность и пористость ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄ определяли при помощи метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Nova1200e (Qantochrome Instruments). Дегазацию образцов проводили при температуре 100°C в течение 2 часов. Площадь удельной поверхности определяли методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). Распределения мезопор по размеру построены при помощи Баррета-Джойнера-Халенда – метода (БДЖ – метода). Распределения микропор по размеру построены при помощи Дубинина-Астахова – метода (ДА – метода).

Микроскопические исследования и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40, укомплектованного приставкой для анализа дифракционных картин HKL Channel 5 EBSD (Premium) для химического микроанализа (EDS), а также фазового и структурного анализа (EBSD). Картирование рас-

пределения химических элементов по поверхности, определение фазового состава и ориентации зерен в поверхностном слое проводили при помощи системы микроанализа INCA X-Act (Oxford Instruments). Предварительно высушенные порошки сорбентов наносили тонким слоем на токопроводящую липкую поверхность и тщательно обдували сжатым воздухом для удаления частиц, не зафиксировавшихся на поверхности подложки. Подложки с образцами помещали в камеру микроскопа и регистрировали внешний вид частиц порошка при различных увеличениях с детекцией вторичных «прямых» электронах (SE) и обратно-рассеянных электронов (BSE) при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ на вольфрамовом катоде. Методом рентгеноспектрального микроанализа изучали частицы порошка для установления размерного фактора и их химического состава. Для определения элементного состава поверхностей частиц использовался энергодисперсионный рентгеновский анализатор INCA Energy. Был проведен точечный анализ (не менее 5 точек для каждой зоны), так и картирование с большой выдержкой для получения набора статистических данных.

Исходные растворы концентрацией 1000 мг/дм³, содержащие антимонит- и арсенит-ионы, готовили растворением точной навески Sb₂O₃ (ч., ООО «Химприбор-СПБ») и As₂O₃ (ч., ООО «Новые технологии») в воде с поддержанием щелочной среды, довели объем раствора до 0.25 дм³ в мерной колбе. Сорбционные свойства модифицированного монтмориллонита по отношению к ионам Sb (III) изучали в зависимости от pH раствора. Значение pH устанавливали с использованием растворов 0.1 и 1 М HCl (о.с.ч., ООО «СИГМА-ТЕК») и 0.1 и 1 М NaOH (ч.д.а., ООО «УфаХимПроект»). Контроль полученных значений производили иономером И160-МИ (ООО «Измерительная техника»).

Степень извлечения Sb (III) из водных растворов изучали в зависимости от времени контакта сорбент/раствор. Изотермы сорбции Sb(III) были получены с использованием водных растворов с концентрацией от 1 до 200 мг/дм³ при pH 6 и температуре 25°C.

Методика процессов сорбции была взята из работы [7]. Для этого навеску ММ или модифицированного ММ:КПАВ:Fe₃O₄ помещали в пробирку с раствором объемом 25 см³, содержащим ионы Sb (III) или As (III) с концентрацией 10 мг/дм³. Далее помещали пробирку в ротационный смеситель, проводили процесс сорбции определенное время (при изучении кинетики сорбции: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180 мин) затем добавляли 0.3 см³ раствора коагулянта – полиакриламида линейного неионогенного (молярная масса 2.5 мД) с концентрацией 0.5 г/дм³ и отфильтровывали на фильтре «зеленая лента».

Количество сорбированного вещества (A_p , мг/г) в момент достижения сорбционного равновесия рассчитывали по формуле:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) V}{m} \quad (1)$$

где V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г; C_0 – исходное содержание Sb (III) или As (III) в растворе, мг/дм³; C_p – равновесное содержание Sb (III) или As (III) в растворе, мг/дм³.

Степень извлечения (R , %) Sb (III) или As (III), рассчитывали, как отношение разницы между исходным и равновесным содержанием Sb или As в растворе к исходному содержанию:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (2)$$

ММ:КПАВ:Fe₃O₄ после извлечения Sb (III) и As (III) из водных растворов при pH 6 исследовали с использованием ряда десорбирующих агентов. Среди них были ряд растворов NaOH (0.1 М; 1 М; 2 М) и HCl, (0.1 М; 1 М; 2 М; 5 М), 10%-ный раствор NaCl в аммиачном буфере (pH 10). Для этого 0.4 г воздушно-сухого осадка

сорбента с сорбатом перемешивали в течение 180 мин с 20 см³ десорбента, затем сорбент отделяли фильтрованием на фильтре «зеленая лента» и определяли содержание Sb или As в растворе после десорбции методом ИСП-АЭС.

Обсуждение результатов

Результаты рентгеновского дифракционного анализа исходного ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Результаты рентгеновского дифракционного анализа исходного ММ показали, что материал, наряду с основной фазой – монтмориллонитом, содержит небольшое количество сопутствующих примесных фаз (рис. 1а). Примесными фазами являются оксид кремния (кварц) и высокодисперсные глинистые минералы сложного состава. Монтмориллонит имеет моноклинную сингонию, пространственная группа C_2/m ; параметры элементарной ячейки: $a=5.2843 \text{ \AA}$, $b=9.2064 \text{ \AA}$, $c=13.5099 \text{ \AA}$, $\beta=86.407^\circ$, $V=655.958 \text{ \AA}^3$. Асимметричный высокоинтенсивный дифракционный максимум (001), расположенный под углом $2\Theta=6.54^\circ$ ($d_{001} = 13.504 \text{ \AA}$), имеет плечо со стороны меньших углов. Это свидетельствует о наличии нескольких высокодисперсных фракций монтмориллонита с вариациями значений межплоскостного расстояния.

После модификации монтмориллонита катионным поверхностно-активным веществом и наночастицами магнетита (ММ:КПАВ:Fe₃O₄) на дифрактограмме появились широкие размытые максимумы, которые были отнесены к дифракционному спектру КПАВ. Кроме того, наблюдался максимальный пик (311) оксида Fe₃O₄, который частично перекрывался плечом асимметричного пика (-202) монтмориллонита (рис. 1 б).

На рис. 2 показано сравнение профиля дифракционного максимума (001) монтмориллонита до и после его модификации. Видно, что в исходном ММ пик имеет асимметричный профиль, который можно разложить на 3 составляющие,

каждая из которых соответствует фракциям с различающимся межплоскостным расстоянием (рис.1 а). Две наиболее представительные фракции, имеют межплоскостные расстояния 13.556 и 14.529 Å.

В модифицированном монтмориллоните ММ:КПАВ:Fe₃O₄ пик (001) представлен только двумя пиками, из которых максимальный пик, соответствующий основной фракции, находится под углом 5.431° (рис. 2 б). Это соответствует межплоскостному расстоянию $d_{001} = 16.261$ Å. Столь значительное расширение расстояния d_{001} модифицированного нанокompозита свидетельствует о заселенности пустот частицами магнетита. Более простой рентгеновский профиль пика (001) нанокompозита ММ:КПАВ:Fe₃O₄ свиде-

тельствует о том, что материал после модификации приобрел более однородное состояние.

Удельная поверхность и пористость ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄. В таблице 1 представлены структурные характеристики исходного ММ и модифицированного ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Удельная поверхность ММ в 2.5 раза больше, чем ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Сорбенты характеризуются IV типом изотерм по классификации ИЮПАК, которые характерны для мезопористых материалов. Материалы имеют поры щелевидной формы, образованные плоскопараллельными частицами (Н3) и образованные заполнением микропор (Н4).

Влияние pH на степень извлечения Sb (III). Влияние pH на степень извлечения

Таблица 1. Структурные характеристики сорбентов
 Table 1. Structural characteristics of sorbents

Параметр	ММ	ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄
Удельная поверхность, м ² /г	13.31	5.02
Вклад микропор в удельную поверхность, м ² /г	-	-
Вклад мезопор в удельную поверхность, м ² /г	13.31	5.02
Объем пор, см ³ /г	0.0305	0.0160
Средний диаметр пор, нм	9.17	12.79
Мода распределения пор, нм	4.24	4.26
Форма петли гистерезиса по классификации ИЮПАК	Н3+Н4	Н3+Н4

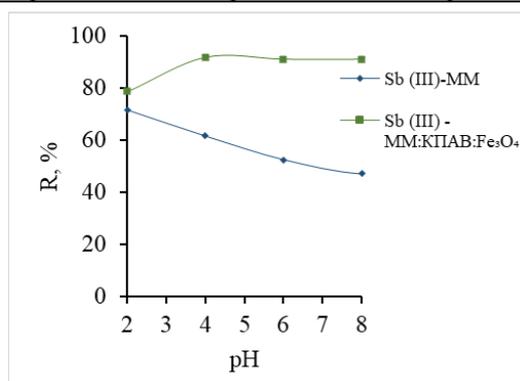


Рис. 3. Зависимость степени сорбции Sb (III) на ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄ от pH раствора; 25 см³ раствора с концентрацией Sb(III)=10.0 мг/дм³, t=30 минут m_{сорбента}=0.30 г.

Fig. 3. Dependence of the degree of sorption of Sb (III) on MM and MM:CSAC:Fe₃O₄ from the pH of the solution; 25 cm³ solution with a concentration of Sb(III)=10.0 mg/dm³, t=30 min m_{sorbent} = 0.30 g.

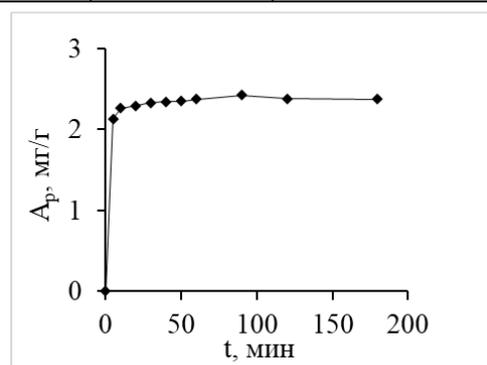


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄, C_{Sb(III)} = 10 мг/дм³, pH 6, T = 25 °C.

Fig. 4. Kinetic curves of Sb(III) sorption on MM:CSAC:Fe₃O₄, C_{Sb(III)} = 10 mg/dm³, pH 6, T = 25°C.

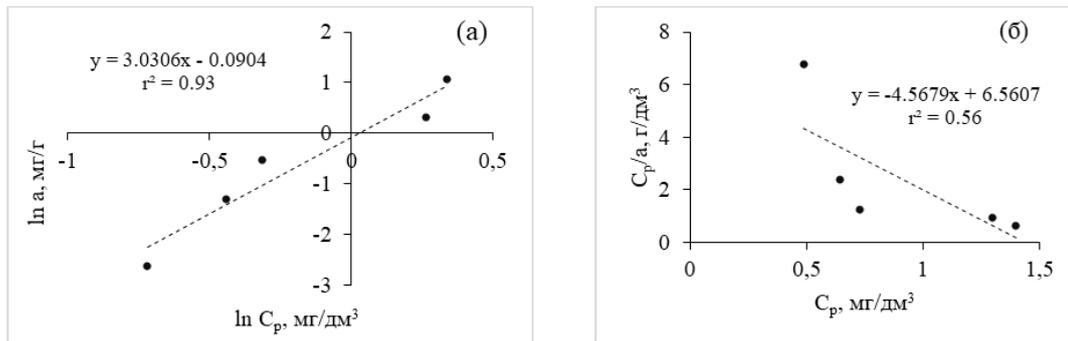


Рис. 5 Изотермы сорбции Sb (III) на MM:KPAV:Fe₃O₄ в координатах линейного уравнения Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Fig. 5 Sb (III) sorption isotherms on MM:CSAC:Fe₃O₄ in the coordinates of the Freundlich (a) and Langmuir (b) linear equations

Таблица 2. Рассчитанные параметры модели изотермы адсорбции Sb (III) и As (III) на MM:KPAV:Fe₃O₄

Table 2. Calculated parameters of the adsorption isotherm model for Sb(III) and As(III) on MM:CSAC:Fe₃O₄

Модель	Параметр модели	Sb (III)	As (III) [6]
Ленгмюра	K_L , дм ³ /мг	0.70	0.10
	a_{max} , мг/г	0.25	9.9
	r^2	0.56	0.96
Фрейндлиха	K_F , (мг/г)·(дм ³ /мг) ^{1/n}	2.88	1.07
	1/n	0.85	0.55
	r^2	0.93	0.91

Sb (III) из водного раствора с использованием MM:KPAV:Fe₃O₄, исследовали в диапазоне pH 2-10 (рис. 3). Для сравнения также рассмотрели немодифицированный MM в данном диапазоне pH.

С ростом pH от 2 до 4 степень извлечения Sb (III) на MM:KPAV:Fe₃O₄ возрастает с 80 до 90% и в дальнейшем в диапазоне 4-10 изменяется незначительно. Степень извлечения As (III) на MM:KPAV:Fe₃O₄ во всем рассматриваемом диапазоне pH изменяется незначительно и составляет порядка 99% [7]. На MM, напротив, наибольшая степень извлечения Sb (III) наблюдается при pH 2 и составляет порядка 70%, а с ростом pH до 8 падает и составляет 50%. По-видимому, это связано с тем, что при pH 2 Sb (III) еще частично существует в виде Sb(OH)₂⁺ [1], а поверхность MM отрицательно заряжена. При pH >2 Sb (III) существует в виде нейтральной молекулы

Sb(OH)₃, которая начинает диссоциировать с ростом pH с образованием Sb(OH)₄⁻ [1]. Степень извлечения Sb (III) на MM выше, чем у As (III) на MM, по-видимому, это также связано с разными формами нахождения Sb (III) и As (III) в растворе [1, 7]. Для модифицированного MM, напротив, степень извлечения As (III) на MM:KPAV:Fe₃O₄ выше, чем для Sb (III). Увеличение степени извлечения Sb (III) и As (III) на модифицированном MM по сравнению с исходным MM, можно объяснить, как присутствием KPAV, так и наночастицами Fe₃O₄ [4, 7].

Для дальнейших исследований pH водных растворов поддерживались на уровне 6.0, что соответствует диапазону pH большинства доступных питьевых вод.

Кинетика сорбции Sb (III) на MM:KPAV:Fe₃O₄. Эффективность извле-

чения Sb (III) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ:Fe₃O₄ исследовали в зависимости от времени (рис. 4).

Установлено, что извлечение Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ резко возрастает в течение начальной фазы эксперимента. Это может быть связано с наличием большого количества адсорбционных участков на поверхности сорбента. Максимальная степень извлечения Sb (III) наблюдалась в течение времени продолжительностью 90 минут.

Изотерма адсорбции Sb (III). Анализ изотерм адсорбции Sb (III) на сорбенте ММ:КПАВ:Fe₃O₄ проводили по уравнениям адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (рис.5).

Модель изотермы Ленгмюра предполагает, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой и все сорбционные центры обладают равной энергией сорбции [19]. В уравнение 3 представлена линейная форма данной модели:

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{K_L a_{\max}} + \frac{C_p}{a_{\max}}, \quad (3)$$

где C_p и a – концентрация в растворе (мг/дм³) и количество сорбированного вещества (мг/г) в момент достижения сорбционного равновесия, соответственно;

a_{max} – максимальная сорбционная емкость (мг/г); K_L – константа Ленгмюра.

Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Сорбционные центры характеризуются различными величинами энергии и в первую очередь происходит заполнение тех, которые обладают максимальной энергией [19]. Линейная форма модели Фрейндлиха представлена в уравнение 4:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (4)$$

где K_F и 1/n – константы изотермы Фрейндлиха.

Процесс сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ лучше описывает модель Фрейндлиха, поскольку коэффициент корреляции (r²) линейного уравнения выше, чем для модели Ленгмюра.

В таблице 2 представлены рассчитанные значения адсорбционных параметров моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная экспериментальная сорбционная емкость ММ:КПАВ:Fe₃O₄ по отношению к ионам Sb (III) составляет 2.1 мг/г – в 5 раз ниже, чем емкость по отношению к ионам As (III) (9.9 мг/г [7]).

Таблица 3. Сорбционные характеристики модификаций ММ по отношению к ионам сурьмы
 Table 3. Sorption characteristics of MM modifications in relation to antimony ions

Сорбент	Ион	a _{max} , мг/г	Адсорбционная модель	Кинетическая модель	Удельная поверхность, м ² /г	Ссылка
ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄	Sb (III)	2.1	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	5.02	Данная работа
ММ:КПАВ (цетильтриметил-аммоний бромид)	Sb (III)	255.80	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	-	[4]
ММ: КПАВ (хлорид N-цетилпиридиния)	Sb (III)	436.51	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	-	[4]
ММ:Fe ₂ O ₃	Sb (V)	31.652	Фрейндлиха	псевдо-второго порядка	176.82	[5]
ММ: Fe (III)	Sb (V)	29.5	Ленгмюра	-	-	[6]

Таблица 4. Элементный состав сорбентов по данным РСМА
Table 4. Elemental composition of sorbents according to X-ray microanalysis data

Элемент	Масс. %	
	ММ	ММ:КПАВ:Fe ₃ O ₄
C	-	3.85
O	58.73	49.74
Na	0.81	-
Ca	0.12	-
Cl	0.13	-
Mg	2.11	1.87
Al	10.44	9.98
Si	25.26	22.11
K	0.29	0.30
Fe	1.76	11.81
Cu	0.35	0.36
Сумма	100.00	100.00

В таблице 3 представлена сорбционная емкость некоторых сорбентов на основе ММ по отношению к сурьме. Наибольшая сорбционная емкость для Sb (III) составила 436 мг/г на ММ, модифицированном КПАВ [4]. Синтезированный сорбент ММ:КПАВ:Fe₃O₄ уступает по сорбционной емкости к сурьме в сравнение с другими модификациями ММ, можно предположить, что это связано с маленькой удельной поверхностью синтезированного сорбента.

Микроскопические исследования и зондовый рентгеноспектральный анализ. На рис. 6 приведены микрофотографии сорбентов ММ и ММ:КПАВ:Fe₃O₄, после процесса сорбции ионов Sb (III) и As (III) в установленных оптимальных условиях. Картирование по элементному составу для образцов с сорбированным Sb (III) представлены на рисунке 7. В таблице 4 показаны результаты определения их состава методом РСМА.

Локальный химический анализ обнаружил наличие всех основных элементов как в ММ, так и в ММ:КПАВ:Fe₃O₄. При этом малые концентрации Ca, Cl, Na в образце сорбента, модифицированного одновременно КПАВ и наночастицами Fe₃O₄, топически не были выявлены.

Образец ММ после сорбции представляет собой однородный мелкодисперс-

ный порошок со средним размером частиц ~20 мкм, в котором присутствуют единичные однородные включения того же состава с зёрнами ~100 мкм. В случае с ММ:КПАВ:Fe₃O₄ можно заметить, что он является более крупнодисперсным, средний размер зерна увеличен по сравнению с аналогичным образцом ММ в 5 раз, появляются включения больших частиц ~300-500 мкм.

Карты распределения химических элементов после сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ представлены на рисунке 7. В первой ячейке микрофотография анализируемого участка, следующие картины соответствуют определенному обнаруженному химическому элементу. Аналогичные данные собраны для образцов после сорбции As (III) на различных участках: точно и с захватом большей площади поверхности. Полученные картины показывают равномерное распределение химических элементов по поверхности образцов независимо от дисперсности порошков и отдельных крупных зерен. На участках с крупными гранулами, как и на мелкозернистых порошках, наблюдаются частицы сорбированного вещества. По степени яркости (набор повышенного количества белых точек) можно судить о соотношении количества элементов и их взаимном расположению.

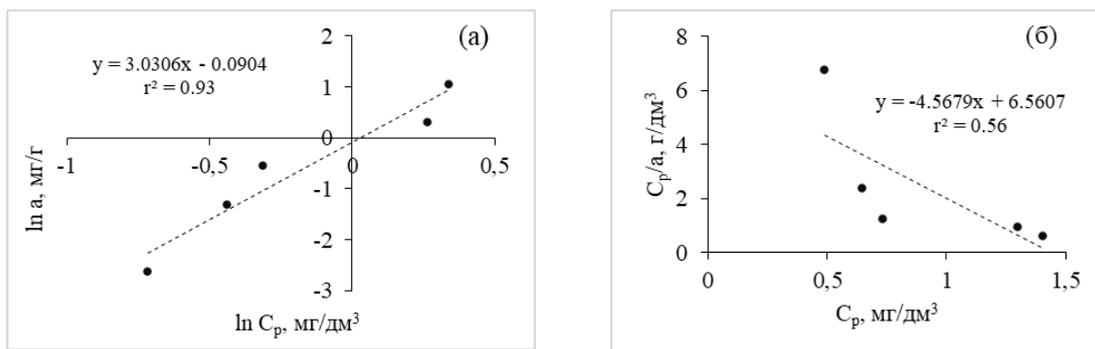


Рис. 5. Изотермы сорбции Sb (III) на ММ:КПАВ:Fe₃O₄ в координатах линейного уравнения Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Fig. 5. Sb (III) sorption isotherms on MM:CSAC:Fe₃O₄ in the coordinates of the Freundlich (a) and Langmuir (b) linear equations

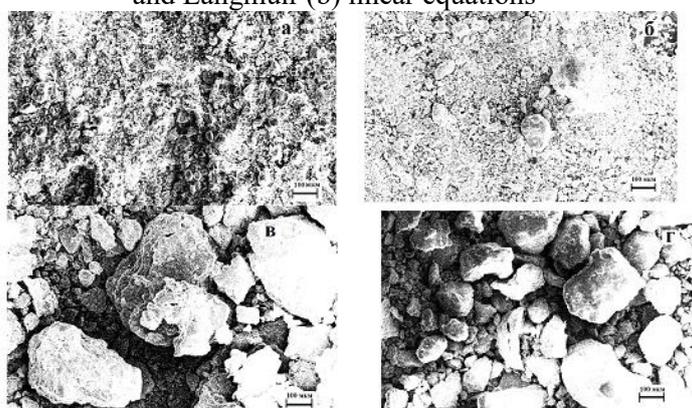


Рис. 6. Микрофотографии сорбентов, после процесса сорбции: (а) ММ + Sb (III); (б) ММ + As (III); (в) ММ:КПАВ:Fe₃O₄+ Sb (III); (г) ММ:КПАВ:Fe₃O₄+ As (III).

Fig. 6. Micrographs of sorbents after the sorption process: (a) MM Sb(III); (b) MM As (III); (c) MM:CSAC:Fe₃O₄Sb (III); (g) MM:CSAC:Fe₃O₄As (III).

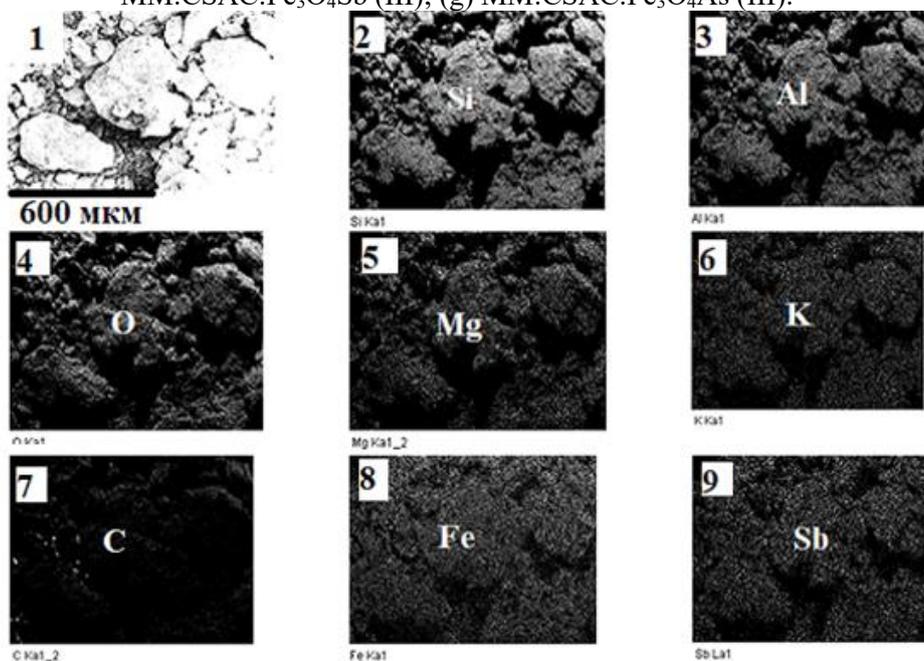


Рис.7. Картирование сорбента ММ:КПАВ:Fe₃O₄, после процесса сорбции Sb (III).

Fig.7. Mapping of the MM:CSAC:Fe₃O₄ sorbent, after the Sb(III) sorption process.



Таблица 5. Десорбция Sb (III) и As (III) из ММ:КПАВ:Fe₃O₄ с использованием различных десорбирующих агентов

Table 5. Desorption of Sb(III) and As(III) from MM:CSAC:Fe₃O₄ using various desorbing agents

Десорбент	Степень десорбции	
	Sb (III), %	As (III), %
0.1 М HCl	5.13	5.95
1.0 М HCl	9.78	24.10
2.0 М HCl	24.38	42.99
5.0 М HCl	40.08	92.71
10 М HCl	39.89	92.77
0.1 М NaOH	4.61	22.60
1.0 М NaOH	5.58	24.81
5.0 М NaOH	7.58	27.60
10 % NaCl в аммиачном бу- фере pH =10	1.12	4.42

Таблица 6. Элементный состав модельной системы

Table 6. Elemental composition of the model system

Ион	Содержание, мг/дм ³
As ³⁺	5.0
Ca ²⁺	50.0
Cl ⁻	100.0
K ⁺	5.0
Li ⁺	0.5
Mg ²⁺	50.0
Na ⁺	100.0
SO ₄ ²⁻	100.0
Sb ³⁺	5.0
Si ⁴⁺	5.0
Sr ²⁺	0.5
Cr ⁶⁺	0.5
Mn ²⁺	5.0
Ni ²⁺	50.0
Cu ²⁺	50.0
Zn ²⁺	5.0

Изучение процессов десорбции Sb (III) и As (III). Sb (III) и As (III) извлекали из водных растворов с концентрацией 10 мг/дм³ при pH 6 на ММ:КПАВ:Fe₃O₄. Для изучения десорбции использовали сорбент с предварительно сорбированными сурьмой и мышьяком. В таблице 5 представлены полученные результаты. Установлено, что наибольшая степень десорбции достигается с использованием 5.0 М HCl и составляет порядка 40% для Sb (III) и 90% для As (III), при этом дальнейшее увеличение концентрации HCl не приводит к увеличению степени десорбции.

Наименьшая степень десорбции Sb (III) и As (III) наблюдается при использовании 10% NaCl в аммиачном буфере. Из полученных данных можно предположить, что процесс сорбции Sb (III) и As (III) из водных растворов с использованием ММ:КПАВ:Fe₃O₄ протекает как хемосорбция, а не по механизму ионного обмена, в отличие от Cr (VI) [8].

Извлечение Sb (III) и As (III) из модельных растворов, имитирующих шахтные воды. Извлечение Sb (III) и As (III) из модельных растворов, имитирующих шахтные воды проводили при T 25°C и pH 6. Состав был имитирован исходя из анализа

литературы, поскольку шахтные воды представляют собой сложные многокомпонентные системы [20].

Установлено, что степень извлечения Sb (III) и As (III) из модельного раствора составляет порядка 70 и 90%. Снижение степени извлечения Sb (III) и As (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄, по-видимому, связано с конкурирующей сорбцией других ионов, в том числе Cr (VI) [8]. Конечные концентрации Sb (III) и As (III) в растворе после извлечения на MM:КПАВ:Fe₃O₄ составили 1.35 и 0.49 мг/дм³ соответственно, что превышает нормы предельно допустимых концентраций в питьевых водах, которые составляют 0.005 и 0.01 мг/дм³ [21], в следствии этого необходимо еще один этап очистки. Однако MM:КПАВ:Fe₃O₄ можно рекомендовать использовать в качестве сорбента для предварительной очистки водных растворов сложного состава от Sb (III) и As (III).

Заключение

Синтезирован композитный сорбент MM:КПАВ:Fe₃O₄. Удельная поверхность MM:КПАВ:Fe₃O₄ 2.5 раза меньше, чем

для исходного MM и составила 5.02 м²/г. Сорбент MM:КПАВ:Fe₃O₄ является более крупнодисперсным, средний размер зерна увеличен по сравнению с MM в 5 раз. Степень извлечения Sb (III) на MM:КПАВ:Fe₃O₄ увеличивается в 1.7 раз по сравнению с немодифицированным MM. Процесс сорбции Sb (III) лучше всего описывает модель Фрейндлиха. Максимальная экспериментальная сорбционная емкость MM:КПАВ:Fe₃O₄ по отношению к Sb (III) составляет 2.1 мг/г и почти в 5 раз ниже, чем для As (III). Изучен процесс десорбции различными десорбентами. Установлено, что наибольшая степень десорбции Sb (III) и As (III) достигается с использованием 5 М HCl и составляет порядка 40 и 90 % соответственно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Gan Y., Ding Ch., Xu B., Liu Z., Zhang S., Cui Y., Wu B., Huang W., Song X. *J. Hazard. Mater.* 2023; 442: 130072. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130072>
2. Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. *J. Environ. Manage.* 2015; 151: 326-342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>
3. Carneiro M.A., Pintor A. M.A., Boaventura R. A. R., Botelho C. M.S., *Sci. Total Environ.* 2024; 929: 172602. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172602>
4. Anjum A., Datta M. *J. Anal. Sci. Meth. Instrum.* 2012; 2 (3): 167-175. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2012.23027>
5. Jiang M., Wang K., Li G., Zhao Q., Wang W., Jiang J., Wang Y., Yuan L. *Chem. Eng. J.* 2023; 457: 141182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141182>
6. Bagherifam S., Komarneni S., van Hullebusch E.D., Stjepanovic M. *Environ. Sci.*

Pollut. Res. 2022; 29: 2073-2083. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15765-7>

7. Belozeroва A.A., Pechishheva N.V., Ordinarcev D.P. Holmanskikh, I.A., Shunjaev, K.Ju., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2023; 23(5): 258-267. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11720>

8. Ordinarcev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh., Kim A.V., Shunyaev K.Yu., *Hydrometallurgy.* 2022; 208: 105813. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105813>

9. Barraquea F., Montes M.L., Fernandez M.A., Candal R., Sanchez R. M. T., *Environ. Res.* 2021; 192: 110247. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110247>

10. Almasri D.A., Rhadfi T., Atieh M.A., McKay G, Ahzi S., *Chem. Eng. J.* 2018; 335: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.031>

11. Tandon P.K., Shukla R.C., Singh S.B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52(30): 10052-10058. <https://doi.org/10.1021/ie400702k>

12. Wang Z., Xue W., Tan J., Wang F., Wang J., Xia L., Hu X., Song S., *Int. J. Biol.*



- Macromol. 2025; 317(2): 144846.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.144846>
13. Haounati R., Ighnih H., Malekshah R.E., Nouj N., Ouachtak H., Sljukic B., Santos D.M.F., Hsini A., Shaim A., Jada A., Addi A. A., *J. Mol. Liq.* 2025; 428: 127490.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127490>
14. Wang G., Yin M., Zhu G., Liang Guangchuan, Wang Dingzheng, Yang Jinlin, Ma S., *Miner. Eng.* 2025; 228: 109345.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109345>
15. Syubahiro E., Luo Z., Kayiranga A., Habumugisha T., Nkinahamira F., Ndayishimiye J. C., Yan C., Guo J., Wang Z. *Desalin. Water Treat.* 2022; 253: 177-193.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28301>
16. Naz A., Chowdhury A. *Mater. Today: Proc.* 2022; 60(1): 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.366>
17. Huang Y., Wu L., Chang L., Peng W., Wang W., Cao Y. *Int. J. Biol. Macromol.* 2025; 295: 139474. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139474>
18. Liao J., Ding C., Jiang L., Shi J., Wang Q., Wang Z., Wang L., *J. Hazard. Mater.* 2024; 480: 135741. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135741>
19. Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. *J. of Chem.* 2017: 1-11.
<https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
20. Sun W., Xiao E., Kalin M., Krumins V., Dong Y., Ning Z., Liu T., Sun M., Zhao Y., Wu S., Mao J., Xiao T., *Environ. Pollut.* 2016; 215: 213-222. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.008>
21. SANPIN 1.2.3685-21. Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniju Bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlja cheloveka faktorov sredy obitanija. Redakcija ot 30.12.2022 g. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

А.А. Белозерова – старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>, email: aa_belozerova@mail.ru

Д.П. Ординартцев – старший научный сотрудник лаборатории гетерогенных процессов, к.т.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/000-0002-4216-4770>, email: denis_ordinartsev@mail.ru

Н.В. Печищева – ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>, email: pechischeva@gmail.com

С.Х. Эстемирова – старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7039-1420>, email: esveta100@mail.ru

Л.А. Черепанова – научный сотрудник лаборатории неупорядоченных систем, к.х.н., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3983-8922>, email: freely88@mail.ru

К.Ю. Шуняев – главный научный сотрудник лаборатории аналитической химии, д.х.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>, email: k_shun@mail.ru

A.A. Belozerova – senior researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, email: aa_belozerova@mail.ru

D.P. Ordinartsev – senior researcher, laboratory of heterogeneous processes, Ph.D. (engineering sciences), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg Russian Federation

N.V. Pechishcheva – leading researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

S.Kh. Estemirova – senior researcher, laboratory of analytical chemistry, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, email: esveta100@mail.ru

L.A. Cherepanova – researcher, laboratory of disordered systems, Ph.D. (chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, email: freely88@mail.ru

K.Yu. Shunyaev – chief researcher of the laboratory of analytical chemistry, doctor of chemical sciences, prof., Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg Russian Federation

Статья поступила в редакцию 03.10.2025; одобрена после рецензирования 07.12.2025; принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 03.10.2025; approved after reviewing 07.12.2025; accepted for publication 17.12.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.683

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13578

Идентификация методом ВЭЖХ-МС маркеров нефти – индикаторов биodeградации

Иван Сергеевич Комротов^{1✉},

Виталий Вячеславович Челноков¹, Сабухи Ильич Нифталиев²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

komxim@yandex.ru[✉]

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Аннотация. Маркеры нефти – это специальные химические вещества, добавляемые в небольших количествах к исходной нефти для идентификации, отслеживания продукта на различных этапах его жизненного цикла и оценки биodeградации при хранении. Существующие методы определения маркеров, в основном, предполагают применение ВЭЖХ, дающей приемлемые результаты, если в растворах нет посторонних соединений, схожих с искомыми маркерами по своей химической природе, которые могут иметь одно и то же время удерживания с определяемой меткой, что значительно затрудняет использование методики.

В связи с актуальностью проблемы определения маркеров нефти, проведены работы по идентификации соединений, которые могут использоваться как индикаторы биodeградации, с применением совмещенного метода ВЭЖХ-МС. В этом случае, помимо времени удерживания, критерием присутствия маркера будет служить еще его молекулярная масса.

Разработанная методика базируется на индивидуальных характеристиках 5 искусственных маркеров, концентрации которых варьировались в пределах 5-100 ppm, необходимых для построения градуировочного графика с высоким критерием линейности. Определены уравнения прямых. Достоверность разработанной методики проверена хроматографированием смеси меток в «слепой» пробе.

Ключевые слова: маркеры нефти, биodeградация, ВЭЖХ-МС, градуировочный график, масс-спектр.

Для цитирования: Комротов И.С., Челноков В.В., Нифталиев С.И. Идентификация методом ВЭЖХ-МС маркеров нефти – индикаторов биodeградации // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 942-950. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13578>

Original article

Identification of oil markers – indicators of biodegradation by HPLC-MS

Ivan S. Komrotov^{1✉}, Vitaliy V. Chelnokov¹, Sabukhi I. Niftaliev²

¹Mendeleev university of chemical technology, Moscow, Russian Federation, komxim@yandex.ru[✉]

²Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, Russian Federation

Abstract. Oil markers are special chemical substances added in small quantities to the original oil for identification, product tracking at various stages of its life cycle and assessment of biodegradation during storage. Existing methods for marker determination mainly involve the use of HPLC, which gives acceptable results if the solutions do not contain foreign compounds similar to the desired markers in their chemical nature, which can have the same retention time with the determined label, which significantly complicates the use of the technique.

Due to the relevance of the problem of determining oil markers, work has been carried out to identify compounds that can be used as indicators of biodegradation, using a combined HPLC-MS method. In this case, in addition to the retention time, the criterion for the presence of the marker will also be its molecular weight.



The developed technique is based on the individual characteristics of 5 artificial markers, the concentrations of which varied within 5-100 ppm, necessary for constructing a calibration graph with a high linearity criterion. The equations of straight lines are determined. The reliability of the developed method was verified by chromatography of a mixture of labels in a "blind" sample.

Keywords: oil markers, biodegradation, HPLC-MS, calibration schedule, mass spectrum

For citation: Komrotov I.S., Chelnokov V.V., Niftaliev S.I. Identification of oil markers – indicators of biodegradation by HPLC-MS. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 942-950. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13578>

Введение

Оценка биодegradации нефти с помощью маркеров – одно из ключевых применений геохимических методов [1-4]. Микроорганизмы разлагают компоненты нефти избирательно: сначала легкоусвояемые соединения, затем более устойчивые. Эта последовательность позволяет использовать устойчивые биомаркеры как «внутренние стандарты» для оценки степени разложения [5, 6].

Маркеры бывают искусственные (добавляемые исследователями) и природные, содержащиеся в сырой нефти, соединения. На практике применяют различные методы и их сочетание для детектирования этих аналитов.

Разработан и валидирован метод газовой хроматографии – тройной квадрупольной масс-спектрометрии без предварительного фракционирования для определения органических соединений серы, предположительно являющихся геохимическими маркерами сырой нефти [7].

Авторами обсуждается современное состояние масс-спектрометрии как надежного аналитического метода для идентификации и количественного определения метаболитов карбоновых кислот, являющихся индикаторами аэробной и анаэробной биодegradации углеводородов. Уделено внимание предварительной обработке образцов, селективному групповому концентрированию, а также газовой и жидкостной хроматографии, предшествующей масс-спектрометрии, для снижения влияния матрицы и дискриминации ионизации [8].

Три метода были использованы для обнаружения биодegradации сырой нефти бактериальными и грибковыми

изолятами: спектрофотометрия, окислительно-восстановительное титрование (метод Тилльманса) и газовой хромато-масс-спектрометрией - ГХ-МС – (углеводородный анализ) [9].

Исследована способность изолятов грибов минерализовать смесь четырёх полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), маркеров биодegradации нефти, количественные изменения которых определены методом ГХ-МС (н-алканы C8-C16, C36 и пристан) [10].

Авторами методом резонансной масс-спектрометрии с Фурье преобразованием детектированы азот-, серо- и кислородсодержащие соединения, присутствующие в сырой нефти с целью получения информации о степени биодegradации [11].

Скорость биодegradации сырой нефти изолятами грибов и наночастицами оксида железа анализировалась для нескольких периодов инкубации количественно методом ГХ-МС [12].

Недавнее исследование отслеживало ход биодegradации сырой нефти путем анализа изменения количества выбранных соединений, маркеров, методом газовой хроматографии: общие нефтяные углеводороды (ТН), Σ н-алканы (C13-C18), Σ изопреноиды (C15-C20), соотношения Pr/n-C₁₇ и Ph/n-C₁₈ [13].

Биодegradация нефти происходит в следующей последовательности [14]: н-алканы (прямые цепи) → изопреноидные алканы (пристан, фитан) → циклоалканы (нафтены) → ароматические углеводороды → сложные биомаркеры (стераны, терпаны). Устойчивые маркеры (стераны, гопаны, диастераны) разрушаются в последнюю очередь, служа точкой отсчета.

Ключевые маркеры и индексы для оценки биodeградации следующие.

А) Маркеры-мишени (легкоразлагаемые).

Основные – это *n*-алканы (C₁₀–C₄₀), для которых индексами могут служить:

- исчезновение пиков на хроматограмме ГХ-ПВД (особенно в диапазоне C₁₅-C₂₅);

- величина CPI (Carbon Preference Index) – показатель нечетности, рассчитываемая по уравнению:

$$CPI = 0.5 * [(\sum_{\text{нечет. } n-C_{25}-C_{34}}) / (\sum_{\text{чет. } n-C_{24}-C_{34}}) +$$

$$+ (\sum_{\text{нечет. } n-C_{25}-C_{34}}) / (\sum_{\text{чет. } n-C_{26}-C_{34}})]$$

Для свежей нефти CPI ≈ 1 (нет преобладания четных/нечетных), а при биodeградации микробы предпочитают нечетные цепи – CPI растет.

Кроме *n*-алканов другими легкоразлагаемыми мишенями являются изопреноиды (пристан – Pr, фитан – Ph), индексами которых являются Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈. В свежей нефти: Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ < 1, при биodeградации: *n*-алканы (*n*-C₁₇, *n*-C₁₈) исчезают быстрее изопреноидов, соотношения резко увеличиваются (могут достигать >10).

Б) Устойчивые маркеры (референсные). В основном, в эту группу входят:

- тритерпаны (гопаны), особенно устойчивы 17α(H), 21β(H)-гопаны (C₂₇–C₃₅). Индекс: Отношение концентрации целевого компонента (*n*-алкана, стерана) к C₃₀-17α-гопану (*n*-C₁₇ / C₃₀-гопан, C₂₉-стераны / C₃₀-гопан). При биodeградации величина числителя падает, что ведет к уменьшению индекса;

- стераны (регулярные C₂₇-C₂₉), разрушаются позже *n*-алканов, но раньше гопанов. Индекс биodeградации определяется отношением стеранов к гопанам (напр., C₂₉-ааа-стераны / C₃₀-гопан);

- диастераны (C₂₇-C₂₉), которые еще более устойчивы, чем регулярные стераны, используемые для оценки сильной биodeградации.

Наиболее достоверные данные можно получить при применении маркеров группы Б.

Проведено исследование биodeградации трициклических терпанов в подземных резервуарах методами ГХ-МС, ИК-Фурье-МС и молекулярного моделирования [15]. По данным биodeградации гопанов и результатов компьютерного моделирования авторы предположили, что не трициклические терпаны, вероятно, образуются в результате окисления и удаления метильной группы в положении C-10 трициклических терпанов. Данное исследование представляет собой многометодный метод изучения механизма биodeградации сырой нефти.

Группой ученых прогнозирована кинетика разложения ключевых групп углеводородов в сырой нефти для оценки скорости и константы биоремедиации. Большинство *n*-алканов (C₉-C₂₉) разложились за 25 дней, а средняя скорость биodeградации гопанов (H30), превысила 10 мкг/г в день. По полученным данным и исходя из углеводородного состава нефти, можно прогнозировать степень биodeградации нефти при хранении в присутствии некоторых бактерий [16].

С применением газовой хроматографии с масс-спектрометрией определена степень биodeградации нефти по изменению соотношения диастеран/стеран [17].

На основе изменения маркеров проводится классификация стадий биodeградации [18] (табл. 1).

Цель настоящей работы – разработать простотой, высокоэффективный способ определения добавляемых в сырую нефть искусственных маркеров – индикаторов биodeградации.

Экспериментальная часть

В качестве искусственных меток биodeградации, добавляемых в сырую нефть «Urals» из месторождения им. А. Усольцева (Ханты-Мансийский автономный округ, ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь») использовали пять веществ с

Таблица 1. Стадии биодegradации сырой нефти

Table 1. Stages of biodegradation of crude oil

Стадия	Изменения в нефти	Ключевые индексы
0 (нет)	Нет изменений	Все индексы \approx значениям для свежей нефти
1 (легкая)	Исчезли н-алканы (C ₁₀ -C ₁₈)	Pr/n-C ₁₇ > 0.5; CPI > 1.2
2 (умеренная)	Исчезли >90% н-алканов, изопреноиды частично сохранены	Pr/n-C ₁₇ > 3; Ph/n-C ₁₈ > 2
3 (сильная)	Изопреноиды исчезли; стераны/терпаны интактны	Pr, Ph \ll гопаны; стераны/гопаны стабильны
4 (очень сильная)	Стераны частично разрушены; диастераны и гопаны сохраняются	C ₂₉ -стераны/C ₃₀ -гопан \downarrow ; диастераны/гопаны стабильны
5 (экстремальная)	Гопаны и диастераны частично разрушены; остаются высокомолекулярные арены и смолы	Концентрация гопанов \downarrow >50%; меняются стерические соотношения

высокими молекулярными массами, входящих в группу Б – устойчивых маркеров. Выбор таких соединений обусловлен тем, что они могут быть индикаторами биоразложения в течение продолжительного времени.

Так как искусственно добавляемые маркеры нелетучие соединения, то количественный анализ можно провести методом ВЭЖХ. В нефти могут содержаться соединения, схожие по своей химической природе с искомыми маркерами и имеющие одно и то же время удерживания с определяемой меткой, то предложено использование совмещенного метода ВЭЖХ-МС. В таком случае, помимо времени удерживания, критерием присутствия маркера будет служить его молекулярная масса.

Хроматографическое разделение образцов проводили на базе жидкостного хроматографа Thermo Scientific UltiMate 3000 с масс-спектрометрическим детектором TSQ Fortis при следующих условиях: капиллярная колонка RSLC 120 C18, 75 X 3 мм; температура термостата автосемплера 30°C; температура термостата колонки 30 °C; скорость потока элюента 0.3 см³/мин; температура распылителя 100°C; напряжение на капилляре 4.5 кВ; скорость регистрации элементов m/z 32.5 (m/z)/sec.

Режим работы блока ВЭЖХ предполагает линейный переход элюента от соотношения ацетонитрила и метанола 66.6 и 33.4% к соотношению 0 и 100% соответственно. Исследовались растворы с концентрацией маркеров 5-100 ppm. В качестве растворителя меток использовался ацетонитрил.

Обсуждение результатов

На первом этапе экспериментальной части были получены время удерживания и масс-спектры, на основании которых можно определить фрагменты m/z маркеров нефти, используемых как аналитический сигнал при разработке методики и ее апробации (рис. 1). Опыты проводились для каждой добавляемой метки отдельно, с концентрацией 5 ppm.

Аналогичным образом были исследованы хроматограммы и масс-спектры остальных искусственных маркеров. Из полученных масс-спектров каждого индивидуального соединения были выбраны наиболее интенсивные и характерные фрагменты m/z в соответствии с молекулярными массами соединений (табл. 2). Значения фрагментов m/z использовались для регистрации хроматограмм меток в режиме по выделенному иону.

Для построения градуировочных графиков были приготовлены растворы с

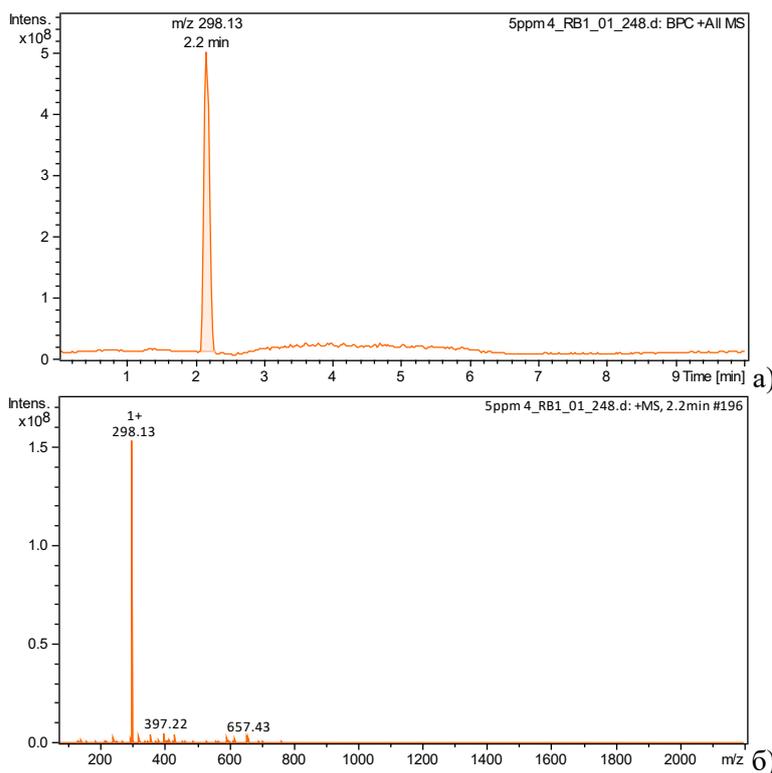


Рис. 1. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) первого маркера
 Fig. 1. Chromatogram (a) and mass spectrum (b) of the first marker

Таблица 2. Значения фрагментов m/z исследуемых маркеров
 Table 2. Values of the m/z fragments of the studied markers

№ метки	Молекулярная масса	Значение фрагмента m/z
1	297	298 ⁺
2	339	340 ⁺
3	381	382 ⁺
4	423	424 ⁺
5	487	488 ⁺

концентрациями маркеров: 5, 10, 25, 50, 75, 100 ppm. В качестве аналитического сигнала для построения градуировочного графика используется площадь пика с соответствующим значением фрагмента m/z. По полученным данным построены графики зависимости площади пика от концентрации вещества для каждого искусственного маркера, вводимого в сырую нефть (рис. 2).

При исследовании биodeградации сырой нефти с течением времени выяснилось, что концентрации маркеров практически не меняются. Появилась необходимость в исследовании более низких содержаний меток: 0.1-1 ppm.

Получены хроматограммы и масс-спектры маркеров в выбранном диапазоне концентраций. На рис. 3 приведены такие для искусственно добавляемого в нефть маркера с самой маленькой молекулярной массой. Построен градуировочный график для этого образца (рис. 4), критерий линейности пройден ($R^2=0.9969$).

Уравнение для нахождения неизвестных концентраций первого маркера в данном диапазоне:

$$x = \frac{y - 13\,264\,219.43}{542\,839\,965.71},$$

где y – площадь пика, x – концентрация, ppm.

Аналогичным образом получены хро- чайным образом было выбрано неизвест-

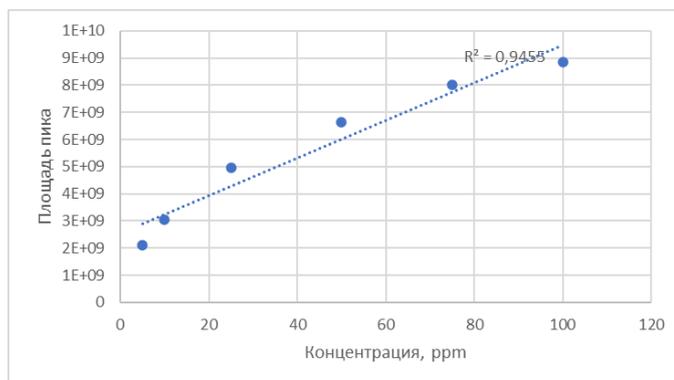


Рис. 2. График зависимости площади пика от концентрации для 1 маркера
 Fig. 2. Graph of the dependence of the peak area on the concentration for 1 marker

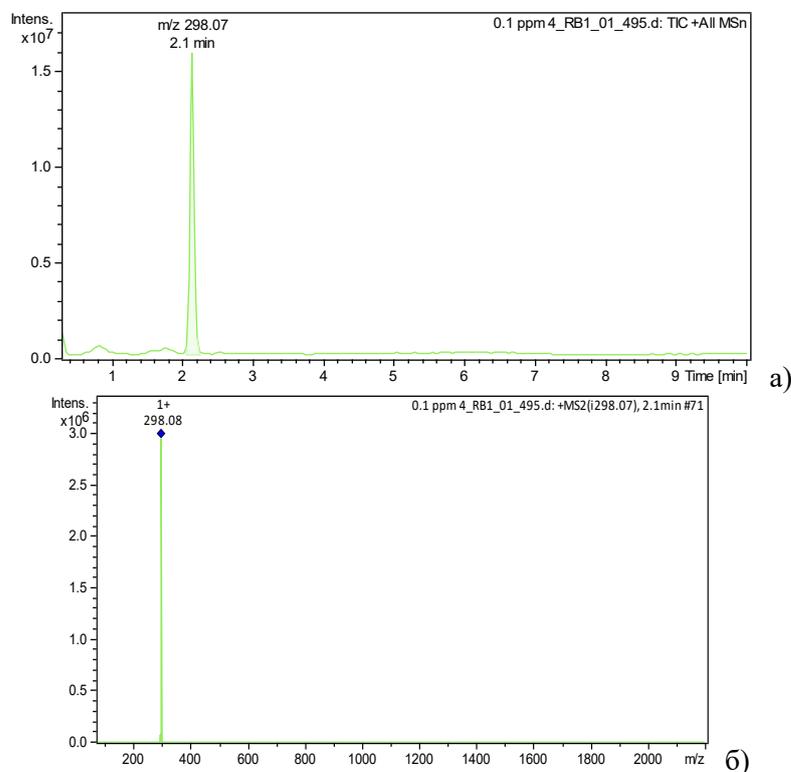


Рис. 3. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) первого маркера (концентрация – 0.1 ppm)
 Fig. 3. Chromatogram (a) and mass spectrum (b) of the first marker (concentration – 0.1 ppm)

матограммы и масс-спектрометры для четырех других искусственных маркеров, для каждого построены градуировочные графики, найдены уравнения для расчета концентраций. Критерий линейности для графиков четырех маркеров находятся в интервале $R^2=0.9937-0.9973$.

Для проверки методики определения на смеси меток была приготовлена «слепая» проба. При ее приготовлении слу-

ное количество маркеров из 5 изучаемых (каждый образец был зашифрован для корректности эксперимента). В конечном растворе пробы концентрации маркеров находились в диапазоне от 0.1 до 1 ppm. На рис. 5 приведены полученные хроматограмма и масс-спектры.

Установлено, что в «слепой» пробе находились 1, 2 и 5 метки в концентрациях 0.15, 0.2, 0.4 ppm, что соответствует действительности.

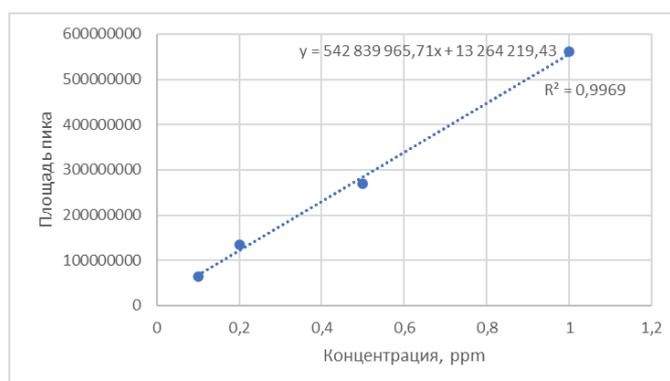


Рис. 4. График зависимости площади пика от концентрации для первого маркера
 Fig. 4. Graph of the dependence of the peak area on the concentration for the first marker

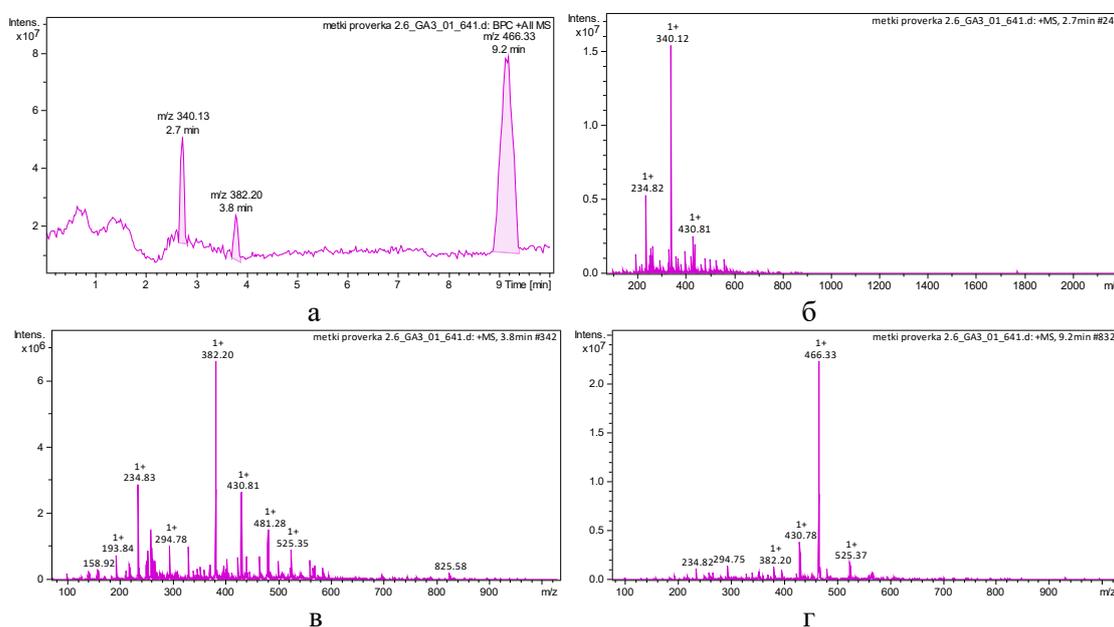


Рис. 5. Хроматограмма (а) и масс-спектры исследуемой смеси меток
 Fig. 5. Chromatogram (a) and mass spectra of the studied mixture of labels

Исходя из того, что все маркеры и их концентрации были определены верно, можно сделать вывод, что градуировочные графики и полученные уравнения нахождения концентраций верны – разработанная методика является работоспособной для смеси меток в диапазоне концентраций от 0.1 до 1 ppm.

Снижение концентраций меток в результате хранения, транспортировки нефти будет свидетельствовать о ее биодеградации. Апробированная методика универсальна: можно применять на нефти из различных месторождений, несмотря на их различный углеводородный

состав (отпадает необходимость для каждого образца нефти проведение качественного и количественного анализа предполагаемых природных меток, входящих в ее состав).

Заключение

Маркеры биодеградации сырой нефти играют критически важную роль в геохимии нефти, экологической оценке и биоремедиации. Они служат «отпечатками пальцев» или «индикаторами» процессов микробного разложения нефти в природных условиях или при искусственном очищении загрязнений.



Маркеры могут указать на то, что нефть подверглась воздействию микроорганизмов. По их присутствию и концентрации можно судить, произошла ли деградация вообще. Ни один маркер не используется изолированно. Интерпретация должна всегда основана на комплексном анализе изменений в целых группах соединений и их соотношениях. Поэтому актуально в качестве маркеров использовать несколько химических соединений, содержание которых можно детектировать современными физико-химическими методами.

Авторами разработана методика хромато-масс-спектрометрического опреде-

ления концентраций, искусственно вводимых в сырую нефть пяти маркеров – индикаторов биодegradации, характеризующихся невысокой летучестью, относительно большими молекулярными массами и устойчивостью. Методика апробирована на «слепом» образце, определяемые концентрации на уровне 0.1-1 ppm.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Ma Z., Zhang Y., Wang Y., Liu Y. *Geofluids*. 2024; 1(14): 4832039. <https://doi.org/10.1155/2024/4832039>
2. Ali F., Abbas S., Hanif M., Zhang S., Ahmad R., Zhang Y., Fathy D. *Journal of the Geological Society of India*. 2025; 101(4): 508-521. <https://doi.org/10.17491/jgsi/2025/174122>
3. Miranda F.L.E.C., Nery do Amaral D., Cerqueira J.R., Garcia K.S., Queiroz A.F. D.S., Machado M.E. *ACS omega*. 2024; 9(37): 38633-38647. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04189>
4. Wang Z., Chang X., Xu Y., Zhang P., Shi B., Ge T., Su, L. *Energy & Fuels*. 2023; 37(3): 1975-1997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03750>
5. Arekhi M., Terry L.G., John G.F., Clement T.P. *Science of The Total Environment*. 2021; 791: 148056. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148056>
6. Stout S.A., Hardenstine J. *Environmental Forensics*. 2025; 26(2): 163-179.
7. Sampaio F.X.A., Garcia K.S., de Souza Queiroz A.F., Machado M.E. *Fuel Processing Technology*. 2021; 217: 106813. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106813>
8. Ehiosun K.I., Grimaud R., Lobinski R. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 2022; 35: e00172. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00172>
9. Mohammed S.A., Omar Zrary T.J., Hasan A.H. *Biologia*. 2023; 78(12): 3637-3651. <https://doi.org/10.1007/s11756-023-01513-4>
10. Fallahi M., Sarempour M., Mirzadi Gohari, A. *Scientific Reports*. 2023; 13(1): 22153. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-49630-z>
11. Wang, D., Li, M., Chen, J., Chen, H., & Shi, Q. *Fuel*. 2024; 359: 130499. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130499>
12. Kalaiarasu S., Sharmila K.J., Jayakumar S. *Afr. J. Biomed. Res*. 2024; 27(3s): 954-965. <https://doi.org/10.53555/AJBR.v27i3S.2177>
13. Briganti A., Voltaggio M., Resitano M., Viggì C.C., Aulenta F., Carusi C., Rainaldi E. *Applied Geochemistry*. 2025; 183: 106334. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2025.106334>
14. Chuah L.F., Chew K.W., Bokhari A., Mubashir M., Show P.L. *Environmental Research*. 2022; 213: 113721. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113721>
15. Wang D., Li M., Jin Z., Xiao H., He M., Ma Y., Qin H. *Energy & Fuels*, 2025; 39(11): 5237-5246. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c05401>
16. Pi Y.R., Bao M.T. *Petroleum Science*. 2022; 19(4): 1905-1914. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.01.022>
17. Al-Dolaimy A.M., Al-Beyati F.M., Al-Mallah A.Y. *The Iraqi Geological Journal*. 2021; 54(1): 87-100. <https://doi.org/10.46717/igj.54.1C.7Ms-2021-03-27>
18. Jones D.M., Head I.M., Gray N.D., Adams J.J., Rowan A.K., Aitken C.M., Larter S.R. *Nature*. 2008; 451(7175): 176-180. <https://doi.org/10.1038/nature06484>



Информация об авторах / Information about the authors

И.С. Комротов – аспирант РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В.В. Челноков – д.т.н., профессор кафедры логистики и экономической информатики РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

С.И. Нифталиев – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

I.S. Komrotov – Ph. D. student of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation E-mail: komxim@yandex.ru

V.V. Chelnokov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Logistics and Economic Informatics of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation E-mail: Chelnokov.v.v@muctr.ru

S.I. Nifaliev – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 07.08.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 07.08.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081: 66.081.5

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13579

Исследование особенностей процессов сорбции и десорбции ионов кальция на гидрогелях *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана

Мария Сергеевна Лавлинская¹, Андрей Викторович Сорокин¹,
Анастасия Валерьевна Скорлуханова², Виктория Александровна Королева^{1,3},
Марина Геннадьевна Холявка^{1,4}✉, Валерий Григорьевич Артюхов¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, holyavka@rambler.ru✉

²ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

³Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко Минздрава России, Воронеж, Россия

⁴Севастопольской государственной университет, Севастополь, Россия

Аннотация. Разработка инновационных полифункциональных гемостатирующих агентов является приоритетной междисциплинарной задачей, лежащей на стыке биологии, химии, фармации и медицины. Принцип действия большей части применяемых в настоящее время гемостатиков заключается в увеличении их объема (набухании) в полости раны и, таким образом, зажимании поврежденных сосудов. Такие препараты не активируют естественный гемостаз, не обладают антибактериальными или ранозаживляющими свойствами, что значительно снижает их эффективность как медицинского средства. Использование в разработке гемостатирующих агентов композиций на основе природных полисахаридов, например, хитозана и его гидрофильномодифицированных производных, обладающих собственными биологическими активностями и высокой сорбционной емкостью по отношению к различным веществам, может повысить эффективность действия обсуждаемых препаратов.

В связи этим, целью настоящей работы является исследование процессов сорбции и десорбции ионов кальция на матрицах гидрогелей на основе *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана для оценки их свойств как потенциальных гемостатирующих агентов.

В ходе исследования был осуществлен синтез гидрогелей на основе *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана с различными степенями замещения и частотой сшивки. Изучение поведения полученных гидрогелей в воде и солевом растворе бычьего сывороточного альбумина с pH=6.9 показало, что степень набухания полимеров в этих условиях достигает 27.5 и 28.9 раз, что подчеркивает высокий потенциал использования предложенных соединений в качестве гемостатиков.

Исследование кинетических особенностей сорбции ионов кальция – фактора свертываемости крови IV – на синтезированных гидрогелях позволило выявить лимитирующий фактор процесса, которым оказалась диффузия Ca²⁺ через границу раздела фаз сорбент-раствор сорбата. При этом процесс адекватно описывается моделью формальной кинетики псевдопервого порядка, а транспорт ионов кальция в фазе гидрогелей обусловлен их нефиковской диффузией.

Эксперименты по десорбции кальция осуществляли в условиях, приближенных к среде крови – в 0.05 М Трис-HCl буфере с pH 7.4 при 37°C. Установлено, что в течение 24 часов десорбируется до 93% сорбированных ионов, а процесс корректно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Как и в случае сорбции, транспорт ионов Ca²⁺ описывается нефиковской диффузией.

Таким образом, показано, что гидрогели на основе *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана могут являться перспективной основой для создания полифункциональных гемостатирующих агентов.

Ключевые слова: сорбция, десорбция, *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозан, гидрогели, ионы кальция

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке программы Российского научного фонда, проект № 25-74-20024. Результаты определения концентрации ионов кальция получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.



Для цитирования: Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Скорлукханова А.В., Королева В.А., Холявка М.Г., Артюхов В.Г. Исследование особенностей процессов сорбции и десорбции ионов кальция на гидрогелях *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 951-962. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13579>

Original article

Study of the Features of Calcium Ion Sorption and Desorption Processes on *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium Chitosan Hydrogels

Maria S. Lavlinskaya¹, Andrey V. Sorokin¹, Anastasia V. Skorlukhanova²,
Viktoria A. Koroleva^{1,3}, Marina G. Holyavka^{1,4}✉, Valeriy G. Artyukhov¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, holyavka@rambler.ru ✉

²Russian Academy of Sciences Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Federation

³Voronezh State Medical University named after N.N. Burdenko, Voronezh, Russian Federation

⁴Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation

Abstract. The development of innovative, multifunctional hemostatic agents represents a priority interdisciplinary challenge at the intersection of biology, chemistry, pharmacy, and medicine. Most currently used hemostatic agents operate by increasing in volume (swelling) within the wound cavity, thereby mechanically compressing damaged vessels. Such agents neither activate natural hemostasis nor exhibit antibacterial or wound-healing properties, which significantly limits their overall medical effectiveness. The incorporation of natural polysaccharides – such as chitosan and its hydrophilically modified derivatives – into hemostatic formulations offers a promising route to enhancing their performance. These materials possess intrinsic biological activity and high sorption capacity toward biologically active substances, which can improve therapeutic efficacy.

Based on these considerations, the aim of this study was to investigate the sorption and desorption of calcium ions from hydrogels based on *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan, in order to assess their potential as hemostatic agents.

Hydrogels with varying degrees of substitution and crosslinking density were synthesized. Swelling studies in both water and a saline solution of bovine serum albumin with pH=6.9 revealed that the degree of swelling under these conditions reached 27.5- and 28.9-fold, respectively, highlighting the high potential of these polymers for hemostatic applications.

Kinetic studies of calcium ion sorption (Ca²⁺ functions as blood coagulation factor IV) revealed that the rate-limiting step is diffusion of the ions across the sorbent–sorbate interface. The process is well described by a pseudo-first-order kinetic model, with calcium ion transport within the hydrogel phase governed by non-Fickian diffusion.

Calcium desorption experiments, performed under physiologically relevant conditions (0.05 M Tris-HCl buffer, pH 7.4, 37°C), showed that up to 93% of the sorbed calcium was desorbed within 24 hours. The desorption process also followed first-order kinetics and was driven by non-Fickian diffusion.

Overall, these results demonstrate that hydrogels based on *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan are a promising platform for the development of multifunctional hemostatic agents.

Keywords: sorption, desorption, *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan, hydrogels, calcium ions.

Acknowledgements: this research was funded by Russian Science Foundation, project RSF-25-74-20024. Calcium concentrations were measured with use of the equipment of the Research Core Center of Voronezh State University.

For citation: Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Skorlukhanova A.V., Koroleva V.A., Holyavka M.G., Artyukhov V.G. Study of the Features of Calcium Ion Sorption and Desorption Processes on *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium Chitosan Hydrogels. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 951-962. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13579>

Введение

В настоящее время на рынке лекарственных средств РФ представлен огра-

ниченный ассортимент средств остановки кровопотери – гемостатиков, а имеющиеся чаще всего характеризуются узкоспециализированной областью приме-



нения [1]. Более того, большинство используемых в настоящее время гемостатиков работают по принципу «пробки», и в качестве материалов для их получения используют как синтетические полимеры, такие как полиэтиленгликоль [2, 3], полиуретан [4], поливиниловый спирт [5], поликапролактон [6], сополимеры молочной и гликолевой кислот [7, 8], полиэтиленоксид [9] и др., так и природные: хитозан, целлюлозу, гиалуроновую кислоту и соли альгиновой кислоты [10, 11]. Последние, в отличие от синтетических, нетоксичны для человека, не вызывают раздражения, неиммуногенны, гистосовместимы и способны к биорезорбции. При этом другими практически значимыми свойствами, например, антибактериальными или стимулирующими тромбообразование, среди перечисленных полисахаридов обладает только хитозан, что обусловлено его поликатионной природой, проявляемой при $pH < 6.5$.

Ввиду ограниченной набухаемости хитозана в нейтральных средах для получения полифункциональных гемостатиков с антибактериальными свойствами целесообразно использовать его гидрофильномодифицированные производные. Например, *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозан (ГПХ), содержащий в макромолекулах кватернизованный атом азота, проявляет поликатионные свойства в более широком диапазоне значений pH и обладает повышенной антибактериальной активностью по отношению к (условно)патогенным микроорганизмам [12, 13]. Однако для использования в качестве гемостатика целесообразно применять его сетчатые формы (гидрогели) для избежания резорбции полимера на ранних этапах гемостаза.

Хитозан и его производные обладают высокой сорбционной способностью по отношению к широкому спектру соединений [14-16], что делает их перспективными матрицами для создания полифункциональных гемостатиков. Известно, что ионы кальция, являющиеся фактором

свертывания крови IV, способствуют переходу протромбина в тромбин, который, в свою очередь, превращает фибриноген в фибрин, образуя основу тромба [17, 18]. Более того, многие соединений кальция являются доступными, что делает их перспективными компонентами для разработки полифункциональных гемостатиков, выполняющих не только функции «пробки», закрывающей поврежденные сосуды, но и активирующих естественные процессы гемостаза. Однако создание полифункциональных гемостатиков невозможно без понимания особенностей взаимодействия компонентов, их количественного соотношения и кинетики десорбции в пораженную область.

В связи со сказанным выше целью настоящей работы является исследование процессов сорбции и десорбции ионов кальция на матрицах гидрогелей на основе *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана для оценки их свойств как потенциальных гемостатирующих агентов.

Экспериментальная часть

В работе использованы хитозан с молекулярной массой 200 кДа и степенью деацетилирования 0.91 (Биопрогресс, РФ), глицидилтриметиламмония хлорид и диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (оба >95 %, Macklin, КНР), ацетон, метанол, хлориды кальция и натрия (все ХЧ, Вектон-Центр, РФ), бычий сывороточный альбумин (Диаэм, РФ).

Синтез гидрогелей на основе *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана. Синтез гидрогелей проводился в два этапа: на первом получали *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозан путем алкилирования исходного аминополисахарида, на втором – полученные *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозаны сшивали с помощью диглицидилового эфира 1,4-бутандиола.

Синтез *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана. Навеску хито-

зана массой 3 г помещали в термостатируемый реактор, снабженный верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником, диспергировали в 30 см³ воды при T=85°C, после чего добавляли 3.550 или 1.775 см³ глицидилтриметиламмония хлорида для получения ГПХ-1 и ГПХ-2 соответственно. Объем алкилирующего агента разделяли на три равных внесения с интервалом в один час. По истечении двух часов с момента внесения последней порции реагента, полученную смесь осаждали в 500 см³ холодного ацетона и оставляли в холодильнике на 12 часов. Далее ацетон декантировали и полученный осадок растворяли в 100 см³ метанола, раствор переосаждали в 300 см³ смеси ацетон/этанол = 4/1 об. Осадок отделяли с помощью воронки Бюхнера и сушили в вакуумном шкафу при температуре 45°C до постоянной массы. Выходы продуктов составили 65.6 и 72.2% для ГПХ-1 и ГПХ-2 соответственно.

Синтез гидрогелей на основе N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана. Навеску ГПХ массой 1 г и 40 мл дистиллированной воды помещали в термостатируемый реактор, снабженный обратным холодильником. После полного растворения полисахарида вносили 0.875 или 1.75 см³ диглицидилового эфира 1,4-бутандиола для получения cross-ГПХ-(1/2)-1-1 и cross-ГПХ-(1/2)-2-1 соответственно и выдерживали при T=80°C в течение 2 часов. По истечении времени реакции полученный гель извлекали, очищали диализом через мембрану из регенерированной целлюлозы (размер пор 3.5 кДа) против дистиллированной воды в течение трех суток и сушили лиофильно до постоянной массы. Выход продуктов составил 85-89%. Схема структуры полученного гидрогеля представлена рис. 1.

Исследование процесса набухания гидрогелей N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана. Процесс набухания полученных гидрогелей изучали в дистиллированной воде и в растворе бычьего сывороточного альбумина (6 г дл⁻¹

в 0.15 М NaCl; pH=6.9), имитирующем среду крови. Для этого навеску гидрогеля массой 0.0100±0.0002 г помещали в 10 см³ жидкости и выдерживали при 25°C в течение 6 часов. Затем полимер отфильтровывали, удаляли избыточную жидкость с его поверхности и взвешивали. Степень набухания, W, вычисляли по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m₁ и m₀ – массы набухшего и сухого гидрогеля, г, соответственно.

Сорбция ионов кальция на гидрогелях N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана. Сорбцию ионов кальция проводили в статических условиях в пробирках с притертыми пробками. Для этого воздушно-сухую навеску гидрогеля, предварительно высушенного до постоянной массы, массой 0.1500±0.0002 г помещали в 150 см³ 0.025 М раствора хлорида кальция и выдерживали при постоянном перемешивании при 25 °С определенный промежуток времени, по истечении которого анализировали предварительно разбавленную в 5000 раз надосадочную жидкость методом атомной адсорбционной спектроскопии на приборе КВАНТ-Z.ЭТА-1 (Кортэк, РФ), оснащенном лампой с кальциевым катодом, на длине волны 422.7 нм.

Количество сорбированного на гидрогеле кальция, Q, мг·г⁻¹, рассчитывали по следующей формуле:

$$Q = \frac{(c_0 - c_1)V}{m}, \quad (2)$$

где c₀ и c₁ – концентрации раствора хлорида кальция до и после сорбции, мг см⁻³; V – объем раствора хлорида кальция, см³; m – масса навески гидрогеля, г.

Для интерпретации полученных временных зависимостей сорбции кальция и выявления лимитирующего фактора процесса результаты исследований были обработаны рядом математических моделей. Выбор моделей для обработки экспериментальных данных осуществлялся путем анализа литературных данных, посвященным схожим системам [19-24].

Кинетическая модель псевдопервого порядка описывает линейную зависимость между скоростью реакции, в настоящем случае – сорбции ионов кальция – и их концентрацией. В этом случае сорбция контролируется диффузией сорбата через границу раздела фаз сорбент-раствор и описывается уравнением [25]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \quad (3)$$

Кинетическая модель сорбции псевдодовторного порядка предполагает, что лимитирующей стадией сорбции является хемосорбция, а количество сорбированного вещества коррелирует с количеством доступных активных центров на поверхности сорбента [26]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (4)$$

Степенная модель Ритгера-Пеппаса позволяет определить тип диффузии сорбата (фииковская или нефиковская) в фазе сорбента. Стоит отметить, что для получения более корректных результатов рекомендуется использовать эту модель только для данных, получаемых на ранних этапах процесса, т.е. когда количество сорбированного вещества не превышает 60% от максимального значения. Степенная модель Ритгера-Пеппаса выражается уравнением [27]:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} = k \times t^n, \quad (5)$$

или в логарифмической форме:

$$\ln F = \ln Q_t - \ln Q_e = \ln k + n \ln t, \quad (6)$$

где k_1 или k_2 – константа скорости сорбции псевдопервого или псевдодовторного порядка, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; F – фракционная сорбция в момент времени t ; k – структурный параметр, n – степенной показатель, отражающий тип диффузии.

Исследование процесса десорбции ионов кальция из гидрогелей на основе N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана. Для изучения процесса десорбции навеску гидрогеля, содержащего ионы кальция, массой 0.050 ± 0.0002 г помещали в 10 см^3 0.05 М Трис-НСI буфера с рН 7.4 и выдерживали при 37°C и постоянном перемешивании определенный

промежуток времени, по истечении которого отбирали аликвоту надосадочной жидкости объемом 5 мкл и анализировали методом атомной адсорбционной спектроскопии (при необходимости аликвота разбавлялась буферным раствором, что учитывалось при расчетах).

Для более глубокого понимания особенностей процесса десорбции ионов кальция из гидрогелей кинетические данные были обработаны с помощью математических моделей первого порядка и Корсмейера-Пеппаса. Выбор моделей также осуществлялся на основе результатов анализа литературных данных [28, 29].

Модель кинетики десорбции первого порядка строится на предположении, что изменение концентрации десорбируемого вещества во времени зависит только от его начальной концентрации и описывается следующим выражением:

$$\log q_t = \log q_0 + \frac{k_{1r} t}{2.303}, \quad (7)$$

где q_0 и q_t – начальное содержание вещества в носителе и количество десорбированного вещества в момент времени t соответственно, k_{1r} – константа скорости десорбции первого порядка.

Степенная модель Корсмейера-Пеппаса позволяет оценить тип транспорта десорбируемого вещества в фазе гидрогеля, а также влияние процесса диффузии на десорбции в целом. Модель Корсмейера-Пеппаса описывается следующим выражением [30]:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = k_{KP} t^n, \quad (8)$$

где q_t и q_∞ – количество десорбированного вещества в момент времени t и при достижении равновесия соответственно, k_{KP} – структурный параметр, n – степенной показатель, отражающий тип транспорта и диффузии десорбируемого вещества.

Все полученные экспериментальные результаты обрабатывали с помощью ПО MS Excel и представляли в виде «среднее значение \pm стандартное отклонение», рассчитанные из результатов трех независимых экспериментов ($n=3$, $P=0.95$).

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены результаты определения равновесной степени набухания синтезированных гидрогелей в дистиллированной воде и водно-солевом растворе бычьего сывороточного альбумина. Из результатов гравиметрического исследования видно, что изучаемые нами гидрогели сильнее набухают в водно-солевом растворе белка, что связано с сорбцией отрицательно заряженного альбумина ($pI \sim 4.7-4.8$) на поверхности положительно заряженных гидрогелей. Более того, образцы, полученные с использованием большего количества сшивающего агента – диглицидилового эфира 1,4-бутандиола характеризуются меньшей степенью набухания, что обусловлено большей жесткостью структуры их пространственной сетки. Рассматривая влияние типа полисахарида, взятого для синтеза сетчатых полимеров (ГПХ-1 или ГПХ-2), на степень их набухания видно, что они практически равны т.к. полученные экспериментальные значения не различаются статистически. В целом же, наблюдается достаточное набухание всех образцов (до 28.9 раз в растворе альбумина и до 27.5 раз в воде), что подчеркивает их высокие перспективы использования в качестве гемостатирующих агентов.

Величины значений максимального содержания кальция в гидрогелях, Q_e , представлены в таблице 1. Результаты исследования показывают, что густо сшитые образцы, полученные с двукратным избытком сшивающего агента, характеризуются большей сорбционной емкостью по отношению к ионам Ca^{2+} , чем редко сшитые. По-видимому, это связано с координирующим действием фрагментов диглицидилового эфира 1,4-бутандиола, содержащих гидроксильные и эфирные группы, по отношению к ионам металла [31]. Сорбция ионов кальция на рассматриваемых гидрогелях носит антибатный характер: с одной стороны, кватернизованные положительно заряженные атомы азота отталкивают катионы

кальция. С другой стороны, ионы Ca^{2+} относятся к «жестким» кислотам Льюиса [32] и склонны образовывать ионные или хелатные комплексы с частично отрицательно заряженными атомами кислорода и азота. При этом взаимодействия с ОН- и простэфирными группами предпочтительнее в виду того, что О-хелаты кальция более устойчивы по сравнению с N-хелатами [32]. Схема возможного взаимодействия ионов кальция с сетчатым полимером представлена на рис. 1. Таким образом, полученные гидрогели на основе аммониевых солей хитозана, содержащие ионы кальция, должны обладать синергетическим кровоостанавливающим эффектом, обусловленным как поликатионным эффектом модифицированного полисахарида, так и активностью Ca^{2+} как фактора свертываемости крови.

Стоит также отметить, что полученные значения содержания кальция не превышают физиологического значения для крови человека ($8-10 \text{ мг} \cdot \text{дл}^{-1}$ [18]), что делает гидрогели, содержащие кальций, нетоксичными для применения в качестве гемостатирующих агентов.

Для выявления кинетических особенностей сорбции кальция на гидрогелях были получены зависимости содержания ионов металла в сорбенте от времени контакта с раствором хлорида кальция (рис. 2А). Все полученные зависимости имеют схожую форму, на них выделяются две области: быстрой и медленной сорбции, после которых наступает равновесие. При этом, насыщение сорбатом происходит несколько быстрее для гидрогелей, полученных с меньшим количеством сшивающего агента, что, по-видимому, связано с их большей степенью набухания и, как следствие, более эффективным проникновением ионов кальция в фазу гидрогелей.

На рис. 2 Б-В и в таблице 2 представлены результаты обработки временных

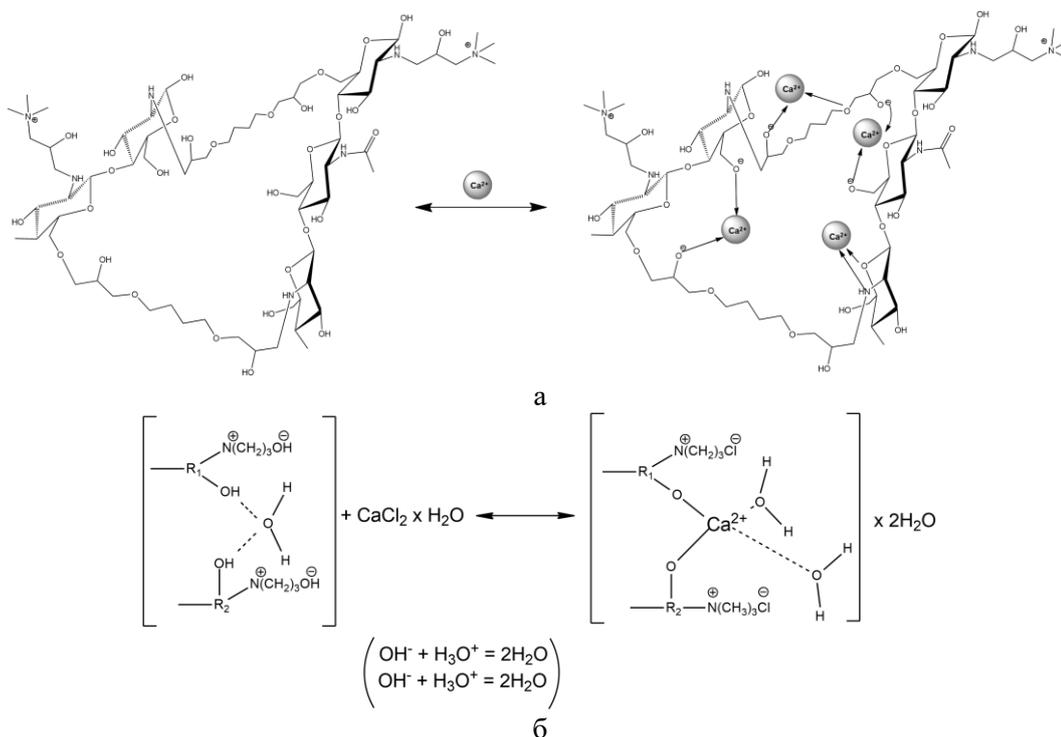


Рис. 1. Фрагмент структуры гидрогеля *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана и возможные взаимодействия с ионами кальция. Стрелками обозначены ионные и хелатные взаимодействия, возникающие между Ca^{2+} и сеткой гидрогеля. Для упрощения восприятия молекулы воды и хлорид-ионы на схеме опущены (а). Возможные процессы взаимодействия между компонентами с учетом ионообменных процессов, где R_1 и R_2 – фрагменты сетчатой структуры модифицированного хитозана (б).

Fig. 1. A fragment of the *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan hydrogel structure and a potential interactions with calcium ions. Ionic and chelate interactions arising between Ca^{2+} and the hydrogel network are indicated by arrows. Water molecules and chloride-anions are omitted from the scheme for clarity (a). Possible interaction processes between components taking into account ion exchange processes, R_1 and R_2 are fragments of modified chitosan network (б).

Таблица 1. Содержание кальция в образцах гидрогелей и их степень набухания в различных средах.

Table 1. Calcium content and swelling ratio of hydrogels in various media.

Гидрогель	Степень набухания W		$Q_e (\text{Ca}^{2+})$, мг·г ⁻¹
	дистиллированная вода	раствор альбумина в 0.15 М NaCl	
Cross-ГПХ-1-1-1	27.5±1.0	28.9±2.1	2.53±0.12
Cross-ГПХ-1-1-2	19.5±1.1	18.8±1.0	6.23±0.33
Cross-ГПХ-2-1-1	25.5±2.8	22.0±0.9	4.28±0.18
Cross-ГПХ-2-1-2	17.6±1.7	17.3±0.8	5.64±0.28

зависимостей сорбции кальция с помощью математических кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядков. Выбор модели, наиболее адекватно описывающей экспериментальные

данные, осуществляли по величине коэффициента детерминации R^2 . Как видно из

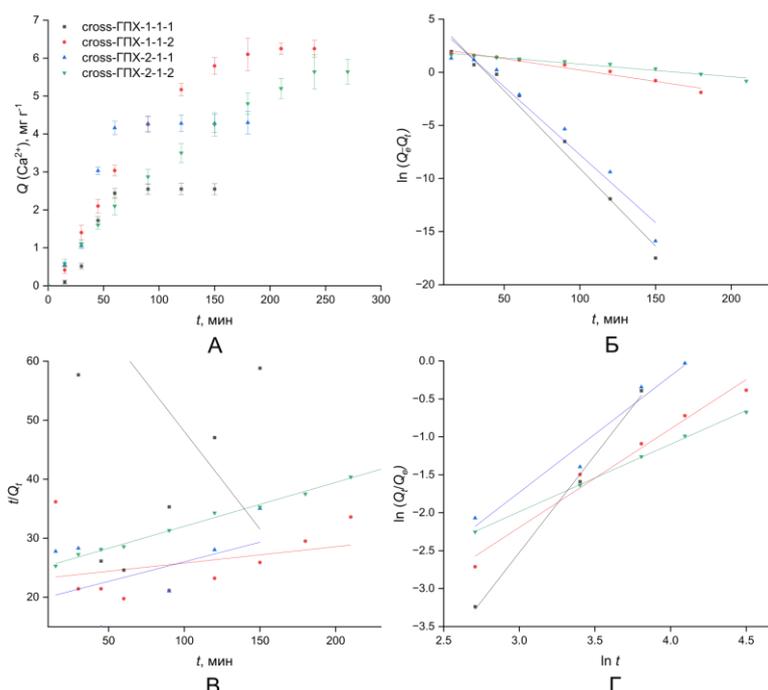


Рис. 2. Временные зависимости сорбции ионов кальция на гидрогелях ГПХ (А) и результаты их обработки с помощью кинетических моделей псевдо-первого (Б), псевдо-второго (В) порядков и Ритгера-Пеппаса (Г).

Fig. 2. Kinetic profiles of calcium ion sorption on *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan hydrogels (A) and their fitting using pseudo-first-order (B), pseudo-second-order (C), and Ritger–Peppas (D) kinetic models.

Таблица 2. Некоторые параметры кинетических моделей сорбции кальция.
 Table 2. Representative parameters of calcium sorption kinetic models.

Гидрогель	Модель					
	псевдопервого порядка		псевдовторого порядка		Ритгера-Пеппаса	
	R ²	k ₁	R ²	k ₂	R ²	n
Cross-ГПХ-1-1-1	0.98	0.15	0.03	-0.30	0.99	2.57
Cross-ГПХ-1-1-2	0.96	0.02	0.02	0.03	0.97	1.30
Cross-ГПХ-2-1-1	0.95	0.13	0.02	0.07	0.94	1.53
Cross-ГПХ-2-1-2	0.96	0.02	0.83	0.07	0.99	1.10

Таблица 3. Некоторые параметры кинетических моделей десорбции ионов кальция.
 Table 3. Representative parameters of calcium desorption kinetic models.

Гидрогель	Модель			
	первого порядка		Корсмейера-Пеппаса	
	R ²	k _{1r}	R ²	n
Cross-ГПХ-1-1-1	0.93	0.004	0.87	0.49
Cross-ГПХ-1-1-2	0.99	0.003	0.95	0.58
Cross-ГПХ-2-1-1	0.89	0.005	0.87	0.46
Cross-ГПХ-2-1-2	0.93	0.005	0.92	0.48

полученных результатов, модель псевдопервого порядка более корректно описывает полученные экспериментальные

данные для всех изучаемых нами гидрогелей. Таким образом, можно заключить, что лимитирующим фактором сорбции ионов кальция на исследуемых гидрогелях

является их диффузия через границу раздела фаз сорбент-раствор сорбата. Стоит отметить, что полученные результаты коррелируют с ранее описанными схожими системами на основе хитозана, предложенными для сорбции кальция [33].

Для выявления типа диффузии ионов кальция в фазе гидрогелей экспериментальные данные были обработаны с помощью степенной модели Ритгера-Пеппаса. Величина параметра n , определяемая как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln Q_t/Q_e - \ln t$, указывает на конкретный тип диффузии. Во всех исследуемых случаях величина n отвечает условию $n > 1$, т.е. наблюдается особый случай нефиковской диффузии, при которой скорость диффузии ионов кальция значительно превышает скорость релаксации сетки полимера, т.е. происходит

ускоренное продвижение фронта набухания вглубь фазы гидрогеля. Этому дополнительно способствует пористая лиофилизованная структура полученных сетчатых полимеров. Кроме того, подобное поведение характерно для застеклованных полимеров, помещенных в «хороший» растворитель. Исследуемые гидрогели получены на основе гидрофильномодифицированного хитозана, для которого водные среды, согласно теории Флори-Хаггинса, являются «хорошими» растворителями, а температура стеклования хитозана обычно превышает 140°C [34], что также указывает на корректность результатов, полученных с помощью степенной модели.

Другим важным параметром, определяющим возможность использования исследуемых композиций в качестве полифункциональных гемостатиков, является

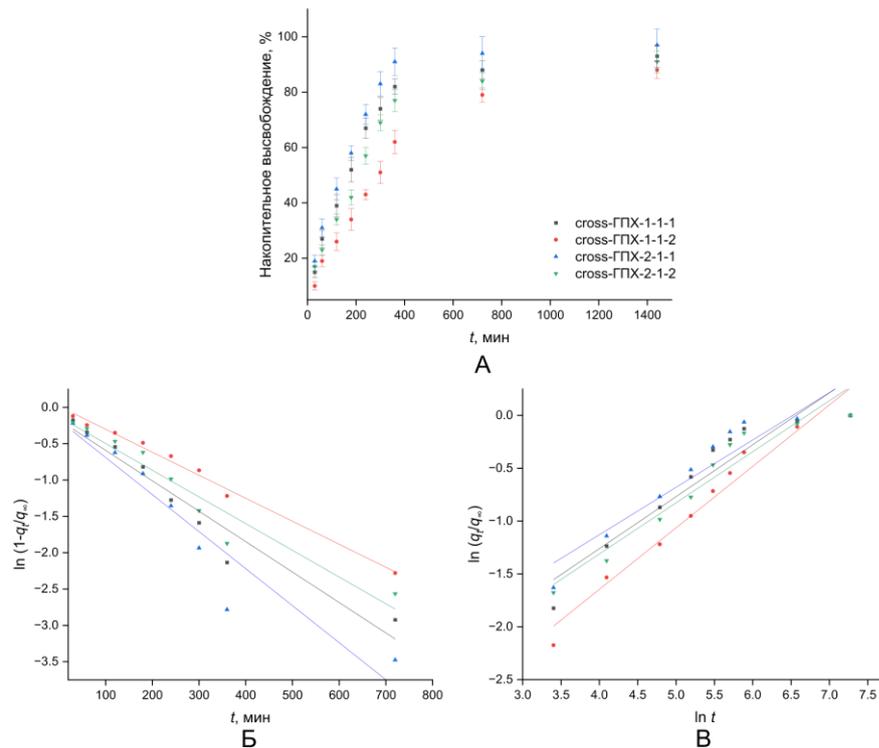


Рис. 3. Зависимости десорбции кальция из гидрогелей ГПХ в 0.05 М Трис-НСl буфере с рН 7.4 при 37°C от времени (А) и результаты их обработки с помощью моделей первого порядка (Б) и Корсмейера-Пеппаса (В).

Fig. 3. Calcium desorption profiles from *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan hydrogels in 0.05 M Tris-HCl buffer (pH 7.4) at 37°C (A) and their fitting with first-order (Б) and Korsmeyer-Peppas (B) models.

их способность десорбировать зафиксированные на гидрогелях ионы кальция. Эксперименты по десорбции Ca^{2+} проводили в условиях, приближенных к среде крови: при pH 7.4 и 37°C. На рис. 3А представлены зависимости десорбции ионов кальция в течение 24 ч – максимального срока использования гемостатирующего материала. В ходе проведения эксперимента десорбируется до 93% кальция, подтверждая высокий потенциал использования полученных материалов в качестве гемостатиков. При этом, как и в случае сорбции Ca^{2+} , процесс протекает быстрее для гидрогелей, содержащих меньшее количество сшивающего агента, что связано с меньшей жесткостью их макромолекулярных сеток.

Для более глубокого понимания причин десорбции кальция из гидрогелевых композиций экспериментальные данные были обработаны с помощью математических моделей кинетики первого порядка и степенной модели Корсмейера-Пеппаса (рис. 3Б-В, таблица 3). Из представленных данных видно, что десорбция ионов кальция во всех исследуемых системах достаточно адекватно описывается уравнением кинетики первого порядка, т.е. скорость десорбции зависит от остаточной концентрации Ca^{2+} в гидрогеле и процесс замедляется с ее снижением. Подобная картина часто наблюдается в системах, где десорбция контролируется диффузией или разрушением матрицы носителя.

Для выявления движущей силы десорбции и типа диффузии ионов кальция экспериментальные данные были обработаны с помощью степенной модели Корсмейера-Пеппаса, где показатель n указывает на тип определяемого параметра. Для всех рассматриваемых систем

наблюдается случай $0.45 < n < 0.89$, при котором десорбция обусловлено сочетанием диффузии Ca^{2+} и эрозии гидрогеля [30], обусловленной частичным гидролизом его поперечных сшивок.

Заключение

На основании проведенных нами исследований, можно заключить, что сорбция ионов кальция на синтезированных гидрогелях на основе *N*-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмоний хитозана контролируется процессом их диффузии через границу фаз сорбент-раствор хлорида кальция, в то же время в фазе гидрогелей наблюдается нефиковская диффузия сорбата, приводящая к ускоренному продвижению фронта набухания полимеров. Десорбция ионов кальция, описываемая уравнением кинетики первого порядка и обусловленная факторами диффузии и эрозии гидрогелей, является практически полной. Кроме того, синтезированные гидрогели характеризуются высокими степенями набухания как в воде, так и в белковых растворах.

Таким образом, показано, что предложенные гидрогели могут выступать в качестве перспективных многофункциональных гемостатиков, способных сорбировать и десорбировать ионы кальция (фактора свертываемости крови IV) в среде, приближенной к крови человека.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Setevoe izdanie «Registr lekarstvenny`x sredstv Rossii RLS», razdel ATH klassifikacii «B02BC Mestny`e gemostatiki». Available at:

<https://www.rlsnet.ru/atc/mestnye-gemostatiki-1529> (accessed 15 August 2025).

2. Okata S., Hoshina K., Hanada K., Kamata H., Fujisawa A., Yoshikawa Y., Sakai T., *Basic Science Research*, 2022; 84: 398-404. <https://doi.org/10.1016/j.avsg.2022.01.016>



3. Huang Y., Jing W., Zeng J., Xue Y., Zhang Y., Yu X., Wei P., Zhao B., Dong J., *Advanced Healthcare Materials*, 2023; 12: 2301086. <https://doi.org/10.1002/adhm.202301086>
4. Broekema F.I., van Oeveren W., Selten M.H.A., Meijer R.J.H., de Wolf J.T.M., Bos R.R.M., *Clin. Oral. Investig.*, 2013; 17: 1273-1278. <https://doi.org/10.1007/s00784-012-0809-y>
5. Dorkhani E., Faryabi A., Noorafkan Y., Heirani A., Behboudi B., Fazeli M.S., Kazemini A., Keramati M.R., Keshvari A., Tafti S.M.A., *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, 2023; 21: 22808000231198803. <https://doi.org/10.1177/22808000231198803>
6. Kim M.J., Song Y.J., Kwon T.G., Lee J.H., Chun S.Y., S. Oh H., *Tissue Eng. Regen. Med.*, 2024; 21: 995-1005. <https://doi.org/10.1007/s13770-024-00656-y>
7. Lee I.K., You S.J., Yun Y.J., Kim J.K., Yang D.H., Chun H.J., Ko J., Koh Y., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023; 118: 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.10.049>
8. Ilie-Ene A., Tosa V.P., Gherman L.-M., Pop R.M., Hantig L.-M., Popa C.O., Dindelegan G.C., *Materials*, 2025; 18: 1271. <https://doi.org/10.3390/ma18061271>
9. Verma S.K., Yaghoobi H., Kreplak L., Frampton J.P., *Advanced Materials Interfaces*, 2023; 10: 2202119. <https://doi.org/10.1002/admi.202202119>
10. Guo Y., Wang M., Liu Q., Liu G., Wang S., Li J., *Theranostics*, 2023; 13: 161-196. <https://doi.org/10.7150/thno.79639>
11. Ren Z., Wang Y., Wu H., Cong H., Yu B., Shen Y., *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024; 257: 128299. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128299>
12. Shagdarova B., Lunkov A., Il'ina A., Varlamov V., *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019; 124: 994-1001. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.209>
13. Dhlamini K.S., Selepe C.T., Ramalapa B., Cele Z., Malatji K., Govender K.K., Tshweu, L., Ray S.S., *Polymers*, 2024; 16: 2999. <https://doi.org/10.3390/polym16212999>
14. Olshannikova S.S., Redko Y.A., Lavlinskaya M.S., Sorokin A.V., Holyavka M.G., Yudin N.E., Artyukhov V.G., *Condensed Matter and Interphases*, 2022; 24(4): 523-528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10556>
15. Sorokin A.V., Olshannikova S.S., Malykhina N.V., Sakibaev F.A., Holyavka M.G., Lavlinskaya M.S., Artyukhov V.G., *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2022; 48: 310-320. <https://doi.org/10.1134/S1068162022020212>
16. Red'ko, Y.A., Ol'shannikova, S.S., Holyavka, M.G., Sorokin A.V., Artyukhov V.G., *Pharm. Chem. J.*, 2022; 56: 984-988. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02737-5>
17. Singh S., Dodt J., Volkers P., Hethershaw E., Philippou H., Ivaskevicius V., Imhof D., *Sci. Rep.*, 2019; 9: 11324. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47815-z>
18. Mikaelsson M.E. The Role of calcium in coagulation and anticoagulation. In: Sibinga C.T.S., Das P.C., Mannucci P.M. (eds) Coagulation and blood transfusion. Developments in hematology and immunology, Springer, Boston, MA, 1991: 29-37. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3900-1_3
19. Paulino A.T., Belfiore L.A., Kubota L.T., Muniz E.C., Almeida V.C., Tambourgi E.B. *Desalination*, 2011; 275: 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.056>
20. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. *Carbohydrate Polymers*, 2011; 83: 1446-1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
21. Nagireddi S., Katiyar V., Uppaluri R. *Journal of Biological Macromolecules*, 2017; 94: 72-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.088>
22. Meenam P., Phonlakan K., Nijpanich S., Budsombat S. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024; 255: 128261. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128261>
23. Tatsumi T., Tahara Y., Matsumoto M. *Separations*, 2021; 8(11): 202. <https://doi.org/10.3390/separations8110202>
24. Rahmana H., Marufuzzamana, Rahmana A., Mondal I.H. *Heliyon*, 2025, 11: e42932. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42932>
25. Lagergreen S., *Z. Chem. Ind. Kolloide*, 1907; 2: 15. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>
26. Ho Y., McKay G., *Process Biochem.*, 1999; 34: 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
27. Peppas N.A., Khare A.R., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1993; 11: 1-35. [https://doi.org/10.1016/0169-409X\(93\)90025-Y](https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90025-Y)
28. Uskoković V., Abuna G., Hampton J.R., Geraldini S. *Pharmaceutics*, 2024; 16(1): 39. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16010039>
29. Aucoin H.R., Wilson A.N., Wilson A.M., Ishihara K., Guiseppi-Elie A., *Polymers*, 2013;



5(4): 1241-1257.
<https://doi.org/10.3390/polym5041241>

30. Korsmeyer R.W., Gurny R., Doelker E., Buri P., Peppas N.A., *Int. J. Pharm.*, 1983; 15: 25-35. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(83\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0378-5173(83)90064-9)

31. Malakhova I., Privar Yu., Parotkina Yu., Eliseikina M., Golikov A., Skatova A., Bratskaya S. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020; 8(6): 104395. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104395>

32. Umland F., Yansen A., Tiring D., Vunsh, G. *Complex Compounds in Analytical Chemistry*. Mir, Moscow. 1975. 531 p. (In Russ.)

33. Skwarczynska-Wojta A.L., Chacuk A., Modrzejewska Z., Puskarewicz A., *Desalination*, 2022, 540: 116024. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116024>

34. Dong Y., Ruan Y., Wang H., Zhao Y., Bi D. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004; 93: 1553-1558. <https://doi.org/10.1002/app.20630>

Информация об авторах / Information about the authors

М.С. Лавлинская – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

А.В. Сорокин – к.б.н., старший научный сотрудник и доцент кафедры высокомолекулярных соединений Воронежского государственного университета, старший научный сотрудник кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

А.В. Скорлукханова – аспирант Федерального исследовательского Центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

В.А. Королева – магистрант и младший научный сотрудник кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета; ассистент кафедры биологии Воронежского государственного медицинского университета, Воронеж, Россия

М.Г. Холявка – д.б.н., доц., профессор кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета; профессор кафедры «Физика» Севастопольского государственного университета, Воронеж, Россия

В.Г. Артюхов – д.б.н., проф., заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

M.S. Lavlinskaya – PhD (Chem), Senior Researcher of Biophysics and Biotechnology Department of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

A.V. Sorokin – PhD (Biol) Senior Researcher, Associate Professor of Polymer Science and Colloid Chemistry Department of Voronezh State University, Senior Researcher of Biophysics and Biotechnology Department of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

A.V. Skorlukhanova – Post-Graduated Student of Russian Academy of Sciences Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Federation; e-mail: nas-tya.smolianinova@icloud.com

V.A. Koroleva – Master Student and Junior Researcher of Biophysics and Biotechnology Department of Voronezh State University; Assistant Professor of Biology Department of Voronezh State Medical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: koroleva_victoria@bk.ru

M.G. Holyavka – PhD (Biol), Professor of Biophysics and Biotechnology Department of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, Professor of Physics Department, Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation; e-mail: holyavka@rambler.ru

V.G. Artyukhov – PhD (Biol), Professor, Head of Biophysics and Biotechnology Department of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: artyukhov@bio.vsu.ru

Статья поступила в редакцию 09.09.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 09.09.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.112.083: 543.054: 543.062

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13580

Сорбция апоптоз-индуцирующего фактора на поливинилиденфторидной мембране для определения его содержания в сердце крыс с диклофенак-индуцированным повреждением миокарда

Евгений Дмитриевич Крыльский[✉], Татьяна Николаевна Попова, Ольга Андреевна Щербакова, Алексей Николаевич Веревкин

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, evgenij.krylsky@yandex.ru[✉]

Аннотация. В ходе настоящего исследования был осуществлен анализ уровня апоптоз-индуцирующего фактора (AIF), сорбированного на поливинилиденфторидной (PVDF) мембране, из сердца крыс (*Rattus norvegicus* линии Wistar) с повреждением миокарда, вызванным введением диклофенака. Лабораторные животные были распределены на две экспериментальные группы по 10 особей. Крысам контрольной группы с 15 дня эксперимента вводили внутривенно физиологический раствор на протяжении 7 дней. Животным второй группы производили подкожную инъекцию 100 мкл полного адьюванта Фрейнда в подошвенную поверхность задней лапы. Спустя 15 дней крысам внутривенно вводили диклофенак натрия в дозе 10 мг/кг, 1 раз в сутки, на протяжении 7 дней. Через 24 часа после последней инъекции крыс выводили из эксперимента, забирали образцы крови и сердца для анализа. Маркерные ферменты цитолиза кардиомиоцитов в сыворотке крови определяли с применением коммерческих наборов. Анализ состояния оксидативного статуса производили методом биохимилюминесценции, индуцированной пероксидом водорода с сульфатом железа. Для оценки уровня AIF применяли метод вестерн-блоттинга. Белки лизатов тканей сердца разделяли с помощью электрофореза в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия, после чего сорбировали на PVDF мембранах в течение 1 часа при 4 °С и напряжении 35 В. После процесса сорбции мембраны инкубировали со специфическими антителами. Детекцию целевых белков осуществляли с применением вторичных антител, конъюгированных с пероксидазой хрена, и хемилюминесцентного субстрата. Уровень мРНК гена AIF определяли с помощью полимеразной цепной реакции в реальном времени. В результате работы было показано, что у крыс с патологией повышались параметры биохимилюминесценции в сердце и сыворотке крови, что свидетельствовало об интенсификации процессов свободнорадикального окисления. В ходе проведения вестерн-блоттинга разделенные по молекулярной массе белки из сердца крыс были успешно сорбированы на PVDF мембране, а в ходе детекции было показано значительное увеличение уровня AIF. Введение крысам диклофенака, помимо этого, приводило к возрастанию в ткани сердца уровня мРНК гена AIF. Наблюдаемые изменения могли быть связаны с усилением генерации активных форм кислорода под действием лекарственного средства и свидетельствуют о существенной роли AIF, запускающего каспазозависимый апоптоз, в патогенезе диклофенак-индуцированного повреждения миокарда.

Ключевые слова: диклофенак, активные формы кислорода, миокард, вестерн-блоттинг, поливинилиденфторидная мембрана, апоптоз-индуцирующий фактор.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-25-00261).

Для цитирования: Крыльский Е.Д., Попова Т.Н., Щербакова О.А., Веревкин А.Н. Сорбция апоптоз-индуцирующего фактора на поливинилиденфторидной мембране для определения его содержания в сердце крыс с диклофенак-индуцированным повреждением миокарда // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 963-971. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13580>

Original article

Sorption of apoptosis-inducing factor on a polyvinylidene fluoride membrane to determine its content in the heart of rats with diclofenac-induced myocardial injury

Evgenii D. Kryl'skii[✉], Tatyana N. Popova, Olga A. Scherbakova, Aleksei N. Verevkin
Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, evgenij.krylsky@yandex.ru[✉]

Abstract. In the course of this study, the level of apoptosis-inducing factor (AIF), sorbed on a polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, was analyzed from the heart of rats (*Rattus norvegicus* of the Wistar line) with myocardial damage caused by diclofenac administration. Laboratory animals were randomly assigned to two experimental groups, with 10 animals in each group. From the 15th day of the study, a saline solution was administered intraperitoneally to the rats in the control group for a period of 7 days. Animals in the second group received an injection of 100 µl of Freund's Complete Adjuvant subcutaneously into the plantar surface of their hind paw. Fifteen days later, rats in this group were administered diclofenac sodium intraperitoneally at a dose of 10 mg/kg, once daily for 7 consecutive days. 24 hours following the final injection, the rats were removed from the study, and blood and cardiac tissue samples were collected for analysis. Commercial kits were used to determine marker enzymes of cardiomyocyte cytolysis in serum. The oxidative state was analysed by biochemiluminescence induced with hydrogen peroxide and iron sulfate. The Western blotting technique was employed to evaluate the level of AIF. The proteins in the lysate of heart tissue were separated by electrophoresis on a polyacrylamide gel containing sodium dodecyl sulfate. Following this, they were adsorbed onto PVDF membranes for one hour at 4°C at a voltage of 35V. After adsorption, the membranes were incubated with specific antibodies. The target proteins were then detected using secondary antibodies linked to horseradish peroxidase and a chemiluminescent substrate. The mRNA level of the AIF gene was measured using real-time polymerase chain reaction. The results showed that the levels of biochemiluminescence in the hearts and blood serum of rats with pathology were increased, indicating an intensification of free radical-induced oxidation. During Western blotting, rat heart proteins were successfully separated by molecular weight and sorbed onto a PVDF membrane. Detection revealed a significant increase in AIF levels. In addition, administration of diclofenac to rats led to an increase in mRNA levels of the AIF gene in heart tissue. The observed changes may be due to an increase in the production of reactive oxygen species as a result of drug action and indicate a significant role for AIF in triggering caspase-independent apoptosis in the pathogenesis of myocardial damage caused by diclofenac.

Key words: diclofenac, reactive oxygen species, myocardium, western blotting, polyvinylidene fluoride membrane, apoptosis-inducing factor.

Acknowledgments: the work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 25-25-00261).

For citation: Kryl'skii E.D., Popova T.N., Scherbakova O.A., Verevkin A.N. Sorption of apoptosis-inducing factor on a polyvinylidene fluoride membrane to determine its content in the heart of rats with diclofenac-induced myocardial injury. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 963-971. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13580>

Введение

В настоящее время одними из наиболее широко используемых препаратов, отпускаемых без рецепта, являются нестероидные противовоспалительные средства (НПВС). Вместе с тем, для данных медикаментов характерно наличие ряда побочных эффектов, в первую очередь, со стороны желудочно-кишечного тракта и сердечно-сосудистой системы [1]. В основе кардиотоксического дей-

ствия НПВС могут лежать как функциональные, так и структурно-морфологические изменения миокарда, возникающие вследствие ухудшения кровоснабжения, генерации активных форм кислорода (АФК), сдвигов кальциевого гомеостаза и других дисфункций [2].

Одним из часто применяемых НПВС является диклофенак – производное фенилуксусной кислоты, биологический эффект которого заключается в подавлении синтеза ряда простаноидов, таких как простаглицлин (ПГІ2) и тромбоксан А2



(ТКА2), посредством ингибирования активности циклооксигеназ (ЦОГ) ЦОГ-1 и ЦОГ-2 [3]. Диклофенак обладает различной селективностью к формам ЦОГ, в результате чего может формироваться дисбаланс в секреции простаноидов с последующим формированием тромботических осложнений и увеличением риска неблагоприятных сердечно-сосудистых исходов [1]. В исследованиях было показано, что помимо негативного воздействия на кровоснабжение миокарда посредством ингибирования ЦОГ, диклофенак способен усиливать продукцию АФК в изолированных кардиомиоцитах, уменьшать трансмембранный потенциал митохондрий, стимулировать секрецию провоспалительных цитокинов с последующей активацией фибробластов и вызывать гибель кардиомиоцитов [4].

Чрезмерная генерация АФК и последующее развитие окислительного стресса, помимо повреждения клеточных мембран, окисления тиоловых групп белков, истощения NAD^+ и усугубления энергодифицита, способствуют открытию митохондриальной поры переходной проницаемости (mPTP), что запускает апоптоз посредством выхода в цитоплазму проапоптотических белков [5]. Одним из ключевых проапоптотических митохондриальных белков является апоптоз-индуцирующий фактор (AIF), который в норме локализован в митохондриях и выполняет ряд физиологических функций, однако при выходе из митохондрии запускает клеточный апоптоз [6]. Несмотря на существенную роль AIF при различных патологиях, остаются вопросы касательно роли данного фактора в патогенезе диклофенак-индуцированного поражения миокарда.

Таким образом, целью настоящей работы явилась оценка уровня AIF с применением метода вестерн-блоттинга, а также анализ окислительного статуса у крыс с диклофенак-индуцированным поражением миокарда.

Экспериментальная часть

В ходе исследования использовали 20 крыс-самцов линии Вистар с массой 200-250 г (Стезар, г. Владимир), содержащихся при 12-часовом световом цикле и неограниченном доступе к воде и пище. Исследование на животных проводили в соответствии с Директивой 2010/63/ЕС. Крысы были разделены на две группы по 10 животных в каждой. Группа 1 (Кон) с 15 дня эксперимента получала внутрибрюшинно физиологический раствор на протяжении 7 дней [7]. Образцы крови брали из сердца, сыворотку отделяли центрифугированием (2500 об/мин в течение 15 мин) и хранили при температуре -80°C . Ткани сердца извлекали, сушили и немедленно замораживали при температуре -80°C .

Активность креатинкиназы МВ (СК-МВ), аспартатаминотрансферазы (АсАТ) и аланинаминотрансферазы (АлАТ) в сыворотке крови определяли с помощью диагностических наборов Abris+ (Россия).

Для анализа состояния окислительного статуса использовали метод биофлуоресценции (БХЛ), индуцированной пероксидом водорода с сульфатом железа [8], с применением биофлуориметра Lum-100 (ДИСофт, Россия). Кинетическую кривую БХЛ регистрировали в течение 30 с, определяли максимальное значение хемилюминесценции (Maximum) и площадь под кривой (Integral), которые характеризуют активность протекания свободнорадикальных процессов в образце, а также средний наклон кривой хемилюминесценции (average slope, AS), отражающий общий антиоксидантный потенциал в пробе. Реакционная среда содержала $0.4 \text{ см}^3 0.02 \text{ мМ}$ калий-фосфатного буфера (рН 7.5), $0.4 \text{ см}^3 0.01 \text{ мМ}$ FeSO_4 и $0.2 \text{ см}^3 2\%$ раствора пероксида водорода, вносимого непосредственно перед измерением. Исследуемый материал добавляли в объеме 0.1 см^3 до внесения пероксида водорода.

Для анализа уровня AIF применяли метод вестерн-блоттинга. Образцы ткани

сердца массой 50 мг подвергали лизису в 500 мкл 50 mM Tris-HCl буфера, pH 7.8 mM, содержащего 150 mM NaCl, 0.1% Triton X-100 и коктейль ингибиторов протеаз (Servicebio, Китай), после чего инкубировали в течение 120 мин на льду с постоянным перемешиванием. После центрифугирования при 10 000 g супернатант отбирали и определяли в нем концентрацию белка с помощью набора BCA Protein Colorimetric Assay Kit (Elabscience, США). Пробу, содержащую 30 мкг белка отбирали, смешивали с буфером для нанесения (0.125 M трис-HCl, pH 6.8, 4% додецилсульфата натрия, 10% 2-меркаптоэтанол, 20% глицерина, 0.004% бромфенолового синего), прогревали при 99°C 5 мин и подвергали вертикальному электрофорезу с применением набора реагентов для приготовления полиакриламидного геля с додецилсульфатом натрия (SDS-PAGE) (Servicebio, Китай). После завершения электрофореза разделенные белки из геля сорбировали на поливинилиденфторидных (PVDF) мембранах, предварительно подготовленных путем их инкубации поочередно в метаноле, дистиллированной воде и буфере для переноса (20% метанола и 80% 25 mM трис-HCl буфера, pH 8.3, содержащего 190 mM глицин и 0.1% додецилсульфат натрия). Перенос белков и их сорбция на мембране проходили в течение 1 часа при 4°C и напряжении 35 В. После сорбции белков на мембране осуществляли её инкубацию в блокирующем буфере, включающем 10 mM Трис, pH 7.6, 150 mM NaCl, 0.1% Твин-20 и 5% обезжиренное молоко, при комнатной температуре в течение часа. После этого мембраны инкубировали в течение ночи при температуре 4°C с кроличьими антикрысиными антителами против AIF (Thermo Fisher Scientific, PA5-29693) и β -актина (ABclonal, AC006.50ul), разведенными 1:2000 в блокирующем буфере. Далее после трех 5-минутных промывок в трис-буфере с NaCl и Твин-20 мембраны инкубировали с козьиими антикроличьими антителами,

конъюгированными с пероксидазой хрена (Thermo Fisher Scientific, PA527882), разведенным в соотношении 1:6000 в блокирующем буфере в течение 1 часа. После трех промывок целевые белки визуализировали с использованием субстрата Clarity Max Western ECL (BioRad, США). Анализ люминесценции проводили с использованием прибора Fusion Solo.6X (Vilber, Франция). Результаты представлены в виде кратного изменения экспрессии белка, нормализованного к β -актину.

Тотальную РНК выделяли из ткани сердца с помощью реагента Лира Кариб (Биолабмикс, Россия). Контроль качества выделения РНК осуществляли с помощью электрофореза в агарозном геле. Обратную транскрипцию проводили в двух аналитических повторностях с использованием набора MMLV RT (Биолабмикс, Россия) в соответствии с инструкциями. Количество мРНК каждого гена было нормализовано по уровню мРНК *Gapdh* и *Actb*, используемых в качестве генов «домашнего хозяйства». ПЦР в реальном времени проводили с использованием qPCRmix-HS SYBR (Биолабмикс, Россия) на приборе CFX-Connect (BioRad, США). Анализ результатов проводили с использованием метода $2^{-\Delta\Delta C_t}$. Специфичность реакции оценивали на основании кривых плавления.

Список праймеров:

Aifm1 F: 5'- AG-TCCTTATTGTGGGCTTATCAAC-3'
Aifm1 R: 5'- TTGGTCTTCTTTAA-TAGTCTTGTAGGC-3'
Gapdh F: 5'-CCCTCAAGATTGTCAGCAATG-3'
Gapdh R: 5'-AGTTGTCATGGATGACCTTGG-3'
Actb F: 5'- CCCGCGAGTACAACCTTCT -3'
Actb R: 5'-CGTCATCCATGGCGAACT -3'

Данные были проанализированы с использованием программного обеспечения SPSS Statistics 23.0 с применением критерия Колмогорова-Смирнова для

оценки нормальности распределения переменных. Сравнение значений показателей между группами проводили с использованием Т-критерия Стьюдента или критерия Манна-Уитни. Статистически значимыми считали различия при $p < 0.05$. В таблицах и рисунках данные представлены в виде среднего значения \pm стандартное отклонение (SD).

Обсуждение результатов

С целью подтверждения диклофенак-индуцированного повреждения миокарда нами было проведено определение активности КК-МВ, АсАТ и АлАТ в сыворотке крови, а также коэффициента де Ритис (отношение активности АсАТ к активности АлАТ), повышение которого свидетельствует о повреждении ткани сердца. Кардиотоксичность, вызванная диклофенаком, сопровождалась значительным повышением активности исследуемых ферментов и коэффициента де Ритис, что свидетельствует о повреждении клеток миокарда и последующем высвобождении внутриклеточного содержимого в кровотоки (табл. 1). Известно, что АФК, которые образуются в условиях ишемии миокарда, вызванной действием диклофенака, повреждают клеточные компоненты, включая цитоплазматические мембраны. Это приводит к нарушению целостности кардиомиоцитов и выбросу внутриклеточных ферментов в кровотоки

[9]. Показано, что возрастание концентрации данных маркеров в сыворотке крови отражает степень некроза миокарда и коррелирует с гистологическими изменениями, включая потерю поперечных исчерченностей, конденсацию хроматина, эозинофильную инфильтрацию и некроз [10].

Как показали исследования, развитие кардиотоксичности у крыс сопровождалось увеличением показателей интенсивности свободнорадикального окисления Maximum и Integral в сыворотке крови и сердце (табл. 2), что согласуется с данными о генерации АФК под действием диклофенака. Так, известно, что различная степень ингибирования активности ферментов ЦОГ-1 и ЦОГ-2 диклофенаком приводит к дисбалансу синтеза ПГ2 и ТКА2 с последующим развитием сужения сосудов и активацией тромбоза [11]. Формирующаяся в результате этого острая ишемия миокарда сопровождается нарушением окислительного фосфорилирования в митохондриях, накоплением лактата и образованием избыточного количества АФК комплексами дыхательной цепи митохондрий, а также такими ферментами, как ксантиноксидаза и NADPH-оксидаза [12]. Помимо этого, в сердце и сыворотке крыс с патологией наблюдалось увеличение показателя AS, отражающего общую антиоксидантную актив-

Таблица 1. Активность креатинкиназы-МВ, аспаратаминотрансферазы, аланинаминотрансферазы и коэффициент де Ритис в сыворотке крови крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью.

Table 1. Activity of creatine kinase-MB, aspartate aminotransferase, alanine aminotransferase and de Ritis coefficient in blood serum of rats with diclofenac-induced cardiotoxicity.

Группа животных	КК-МВ	АсАТ	АлАТ	Де Ритис
Контроль	115 \pm 22	0.245 \pm 0.051	0.257 \pm 0.068	0.953 \pm 0.226
Диклофенак	207 \pm 52*	0.405 \pm 0.081*	0.335 \pm 0.067*	1.208 \pm 0.242*

Примечание: Данные представлены как средние значения \pm SD (n=10). * - $p < 0.05$ по сравнению с контрольной группой. КК-МВ – креатинкиназа-МВ; АсАТ – аспаратаминотрансфераза; АлАТ – аланинаминотрансфераза

Таблица 2. Параметры биохемилуминесценции в сыворотке крови и сердце крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью.

Table 2. Parameters of biochemiluminescence in blood serum and heart of rats with diclofenac-induced cardiotoxicity.

Показатель	Maximum сыворотка	Maximum сердце	Integral сыворотка	Integral сердце	AS сыворотка	AS сердце
Контроль	65.6 ±10.5	52.9 ±7.4	121.7 ±18.2	51.4 ±7.2	8.76 ±1.31	6.98 ±0.92
Диклофенак	94.6 ±18.0*	70.7 ±12.7*	214.7 ±40.8*	64.2 ±11.6*	12.18 ±2.27*	9.49 ±1.73*

Примечание: Данные представлены как средние значения ± SD (n=10). * - p<0.05 по сравнению с контрольной группой. Maximum – максимальное значение хемилуминесценции; Integral – площадь под кривой хемилуминесценции; AS – средний наклон кривой хемилуминесценции.

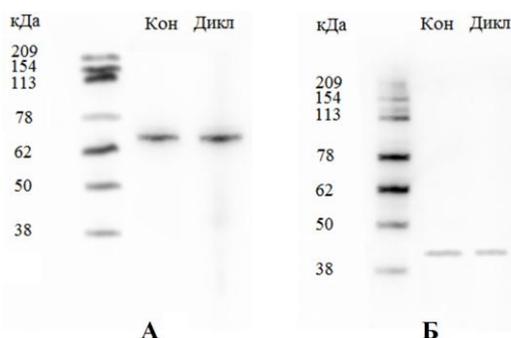


Рис. 1. Визуализация целевых белков после сорбции на PVDF-мембране. А. AIF, положение которого соответствует молекулярной массе 67 кДа. Б. β-актин, положение которого соответствует молекулярной массе 42 кДа. Кон – контрольная группа животных.

Дикл – группа крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью.

Fig. 1. Visualization of target proteins after sorption on a PVDF membrane. A. AIF, whose position corresponds to a molecular weight of 67 kDa. B. β-actin, whose position corresponds to a molecular weight of 42 kDa. Con is a control group of animals. Dicl is a group of rats with diclofenac-induced cardiotoxicity.

ность в образце. По-видимому, наблюдаемые изменения отражали развитие компенсаторной реакции на чрезмерно генерируемые АФК при патологии.

С целью анализа уровня AIF в сердце экспериментальных животных было осуществлено разделение белков из тканевых лизатов в SDS-PAGE, после чего белки были успешно сорбированы на PVDF-мембране, о чем свидетельствовала детекция маркеров молекулярного веса и целевых белков – β-актина с молекулярной массой 42 кДа и AIF с молекулярной массой 67 кДа (рис. 1)

Проведенные исследования показали, что у крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью наблюдалось увеличение содержания AIF в сердце (рис. 2).

С применением метода ПЦР в реальном времени было показано, что повышение концентрации AIF в сердце крыс с патологией было сопряжено с накоплением мРНК гена данного белка (рис. 3).

Известно, что ишемия миокарда, развитие которой происходит на фоне воздействия диклофенака, сопряжена с запуском апоптоза [13]. Важным компонентом данного процесса выступает белок AIF, который локализован в митохондриях и регулирует стабильность и сборку комплекса I электрон-транспортной цепи, метаболизм ферредоксина, образование АФК и выработку АТФ [14]. В стрессовых условиях AIF запускает клеточный апоптоз каспазозависимым образом, вызывая двухцепочечные разрывы ДНК, а также активируя экспрессию

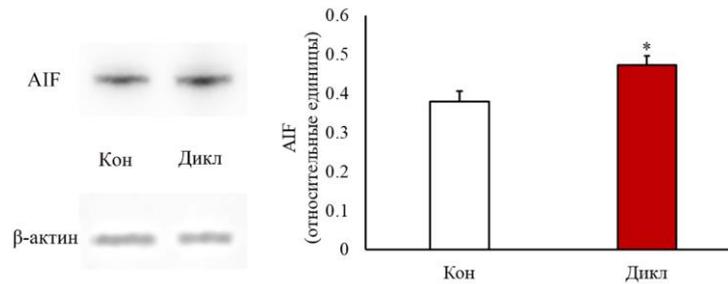


Рис. 2. Экспрессия AIF в сердце крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью. Данные представлены как средние значения \pm SD (n=3). * - $p < 0.05$ по сравнению с контрольной группой. Кон – контрольная группа животных. Дикл – группа крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью.

Fig. 2. AIF expression in the heart of rats with diclofenac-induced cardiotoxicity. The data are presented as average values \pm SD (n=3). * - $p < 0.05$ compared to the control group. Con is a control group of animals. Dicl is a group of rats with diclofenac-induced cardiotoxicity.

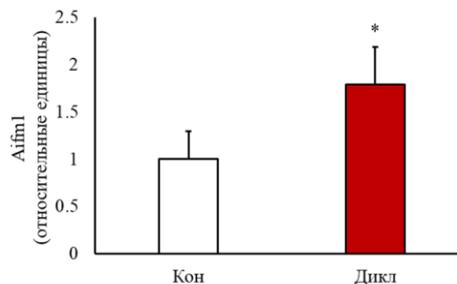


Рис. 3. Уровень мРНК гена AIF в сердце крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью. Данные представлены как средние значения \pm SD (n=10). * - $p < 0.05$ по сравнению с контрольной группой. Кон – контрольная группа животных. Дикл – группа крыс с диклофенак-индуцированной кардиотоксичностью.

Fig. 3. AIF gene mRNA level in the heart of rats with diclofenac-induced cardiotoxicity. The data are presented as average values \pm SD (n=10). * - $p < 0.05$ compared to the control group. A control group of animals. Dicl is a group of rats with diclofenac-induced cardio toxicity.

белка p53 – центрального регулятора апоптоза. Высвобождение AIF из митохондрий включает в себя два важных этапа: ограниченный протеолиз белка с образованием усеченной «высвобожденной» формы AIF и формирование мРТР, что обеспечивает его выход [15]. Потеря AIF разрушает структуру и функцию митохондрий и снижает содержание белковых комплексов дыхательной цепи, нарушая окислительное фосфорилирование [14]. Имеются сведения, что AIF аномально экспрессируется в ткани миокарда мышей с перевязанной передней нисходящей коронарной артерией и в клетках H9c2, подвергшихся гипоксии, что согласуется с полученными нами дан-

ными по уровню данного белка и содержанию мРНК его гена *Aifm1* в сердце крыс с диклофенак-индуцированным поражением миокарда [6].

Таким образом, с применением вестерн-блоттинга в ходе настоящего исследования удалось провести сорбцию белков из лизата тканей сердца на PVDF мембране и установить, что увеличение уровня AIF играет значимую роль в повреждении кардиомиоцитов при диклофенак-индуцированном повреждении миокарда.

Заключение

Осуществлена сорбция разделенных по молекулярной массе белков в SDS-PAGE на PVDF мембране с последующей

детекцией мечеными антителами целевых протеинов, положение которых соответствовало известным значениям их молекулярной массы. На основе результатов работы было показано, что одним из важных механизмов повреждения ткани сердца вследствие кардиотоксического эффекта диклофенака является активация AIF, отвечающего за реализацию каспазо-независимого пути апоптоза, что может происходить вследствие усиления генерации АФК под действием лекар-

ственного препарата. Полученные данные указывают на актуальность AIF как терапевтической мишени для коррекции сердечно-сосудистых осложнений приема НПВС.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Leonova M.V., *Consilium Medicum*, 2019, 21(10): 107-116. <https://doi.org/10.26442/20751753.2019.10.190191>
2. Seal S., Spjuth O., Hosseini-Gerami L., García-Ortegón M., Singh S., Bender A., Carpenter A.E., *J Chem Inf Model.*, 2024, 64(4): 1172-1186. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.3c01834>
3. Gül M., Kandemir Ö., Akaras N., Şimşek H., Çağlayan C., *Bratisl. Med. J.*, 2025, 126: 2543-2555. <https://doi.org/10.1007/s44411-025-00268-5>
4. Thai P.N., Ren L., Xu W., Overton J., Timofeyev V., Nader C.E., Haddad M., Yang J., Gomes A.V., Hammock B.D., Chiamvimonvat N., Sirish P., *Cardiovasc Drugs Ther.*, 2023, 37(1): 25-37. <https://doi.org/10.1007/s10557-021-07253-4>
5. Murphy E., Steenbergen C., *Physiological Reviews*, 2008, 8: 581-609. <https://doi.org/10.1152/physrev.00024.2007>
6. Zhou W., Ji L., Liu X., Tu D., Shi N., Yangqu W., Chen S., Gao P., Zhu H., Ruan C., *Biomedical Journal*, 2022, 45(6): 870-882. <https://doi.org/10.1016/j.bj.2021.11.012>
7. Al-Lawati H., Vakili M.R., Lavasanifar A., Ahmed S., Jamali F., *Mol Pharm.*, 2020, 17(4): 1377-1386. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.0c00069>
8. Piskarev I.M., Trofimova S.V., Burkhina O.E., Ivanova I.P., *Biophysics.*, 2015, 60: 400e408. <https://doi.org/10.1134/S0006350915030148>
9. Jacob R., Khan M., *Indian J. Cardiovasc. Dis. Women*, 2018, 3: 240-244. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1679104>
10. Jennings R.B., *Circulation Research*, 2013, 113: 428-438. <https://doi.org/10.1161/CIRCRESAHA.113.300987>
11. Hanna V.S., Hafez E.A.A., *Adv Res.*, 2018, 11: 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.03.005>
12. Panth N., Paudel K.R., Parajuli K., *Adv Med.*, 2016, 2016: 9152732. <https://doi.org/10.1155/2016/9152732>
13. He J., Liu D., Zhao L., Zhou D., Rong J., Zhang L., Xia Z., *Experimental and Therapeutic Medicine*, 2022, 23(6): 430. <https://doi.org/10.3892/etm.2022.11357>
14. Ma C., Wang X., He S., Zhang L., Bai J., Qu L., Qi J., Zheng X., Zhu X., Mei J., Guan X., Yuan H., Zhu D., *Cell Biosci.*, 2022, 12: 9. <https://doi.org/10.1186/s13578-022-00744-3>
15. Qamar A., Zhao J., Xu L., McLeod P., Huang X., Jiang J., Liu W., Haig A., Zhang Z.-X., *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, 22: 11038. <https://doi.org/10.3390/ijms222011038>



Информация об авторах / Information about the authors

Е.Д. Крыльский – доцент кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, к.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Т.Н. Попова – декан медико-биологического факультета, д.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

О.А. Щербакова – студент кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.Н. Веревкин – доцент кафедры медицинской биохимии, молекулярной и клеточной биологии, к.б.н., Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E. D. Kryl'skii – docent, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Ph.D (biology), Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, evgenij.krylsky@yandex.ru

T.N. Popova – Dean of the Faculty of Medicine and Biology, grand Ph.D (biology), department of medical biochemistry and microbiology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

O.A. Scherbakova – student, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

A.N. Verevkin – docent, department of medical biochemistry, molecular and cell biology, Ph.D (biology), Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 19.11.2025; одобрена после рецензирования 07.12.2025; принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 19.11.2025; approved after reviewing 07.12.2025; accepted for publication 17.12.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 577.218

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13581

Применение модифицированного SEPHADEX^R в качестве аффинного сорбента для выделения микроРНК775A

Дмитрий Николаевич Федорин¹✉, Анна Евгеньевна Хомутова¹,
Екатерина Валерьевна Хомутова², Александр Трофимович Епринцев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bc366@bio.vsu.ru✉

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия

Аннотация. Важным показателем в исследованиях малых некодирующих РНК является их количество, в связи с чем возникает необходимость получения их в чистом виде. Существует несколько методик выделения микроРНК, основанных на различных принципах, в каждом из которых есть недостатки. Стандартные методы выделения РНК из растений, основанные на фенол-хлороформной экстракции со специфическими соосадителями нуклеиновых кислот, таким как хлорид, позволяют получать препараты суммарной клеточной РНК с преобладанием высокомолекулярных типов рибонуклеиновых кислот. Это в значительной степени затрудняет проведение идентификации и количественной оценки микроРНК в препаратах образцов. Изучение микроРНК и применение их в биотехнологии – активно развивающаяся область науки, поэтому разработка метода очистки для конкретной микроРНК позволит использовать данные малые РНК, например, в качестве биомаркеров. Нами был разработан протокол получения аффинного сорбента на основе Sephadex^R G-75, представляющего собой полимерную декстрановую подложку с прикрепленными к ней комплементарными нуклеотидными последовательностями к микроРНК775A. В качестве линкера выступает аденозинтрифосфат, который под воздействием УФ-излучения присоединяется к цепочке декстранов, как предполагается, путем образования эфирной связи. Вследствие прикрепления dATФ к сефадексу, появилась возможность провести лигазную реакцию с комплементарной последовательностью, представляющую собой лиганд для малой РНК, с флуоресцентно-меченым карбокси-Х родамином (ROX) олигонуклеотидом на 3'-конце. УФ-модифицированный Sephadex^R G-75 с присоединенным лигандом, комплементарным к микроРНК775A, позволил выделить анализируемую микроРНК из общей мРНК клеток листьев кукурузы. Результаты аффинной хроматографии с применением модифицированного Sephadex^R G-75 подтвердились ПЦР в реальном времени. Разработанный метод аффинной хроматографии для микроРНК775A позволил получить ее гомогенный препарат с эффективностью выделения 92%. Оценка количественного содержания других микроРНК (микроРНК165а, микроРНК159b) в образце с суммарной РНК, выделенной из растительного материала, не показала их наличия, что указывает на специфичность полученного модифицированного Sephadex^R G-75 к целевой микроРНК775A.

Ключевые слова: микроРНК, аффинная хроматография, Sephadex, dATФ, УФ-излучение.

Для цитирования: Федорин Д.Н., Хомутова А.Е., Хомутова Е.В., Епринцев А.Т. Применение модифицированного SEPHADEX^R в качестве аффинного сорбента для выделения микроРНК775A // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 972-980. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13581>

Original article

Application of modified SEPHADEX^R as an affinity sorbent for isolation of microRNA775A

Dmitry N. Fedorin¹✉, Anna E. Khomutova¹, Ekaterina V. Khomutova²,
Alexander T. Eprintsev¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, bc366@bio.vsu.ru✉

²L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, Russian Federation



Abstract. An important indicator in the study of small non-coding RNAs is their quantity, which necessitates their obtaining in pure form. There are several methods for isolating microRNAs based on different principles, each of which has its drawbacks. Standard methods for isolating RNA from plants based on phenol-chloroform extraction with specific co-precipitants of nucleic acids, such as chloride, allow obtaining preparations of total cellular RNA with a predominance of high-molecular types of ribonucleic acids. This significantly complicates the identification and quantitative assessment of microRNA in sample preparations. The study of microRNA and their application in biotechnology is an actively developing field of science, so the development of a purification method for a specific microRNA will allow using these small RNAs, for example, as biomarkers. We have developed a protocol for obtaining an affinity sorbent based on SephadexR G-75, which is a polymer dextran substrate with complementary nucleotide sequences to microRNA775A attached to it. Adenosine triphosphate acts as a linker, which, under the influence of UV radiation, is attached to the dextran chain, presumably by forming an ether bond. Due to the attachment of dATP to Sephadex, it became possible to perform a ligase reaction with a complementary sequence, which is a ligand for small RNA, with a fluorescently labeled carboxy-X rhodamine (ROX) oligonucleotide at the 3' end. UV-modified SephadexRG-75 with an attached ligand complementary to microRNA775A allowed the isolation of the analyzed microRNA from total mRNA of maize leaf cells. The results of affinity chromatography using the modified SephadexRG-75 were confirmed by real-time PCR. The developed method of affinity chromatography for microRNA775A allowed obtaining its homogeneous preparation with an extraction efficiency of 92%. Evaluation of the quantitative content of other microRNAs (microRNA165a, microRNA159b) in a sample with total RNA isolated from plant material did not show their presence, which indicates the specificity of the obtained modified SephadexRG-75 to the target microRNA775A.

Key words: microRNA, affinity chromatography, Sephadex, dATP, UV radiation

For citation: Fedorin D.N., Khomutova A.E., Khomutova E.V., Eprintsev A.T. Application of Modified SEPHADEX^R as an Affinity Sorbent for Isolation of MicroRNA775A. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2025. 25(6): 972-980. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13581>

Введение

В настоящее время большое внимание уделяют исследованиям роли малых некодирующих РНК, в частности, микроРНК. Важным показателем в исследованиях малых некодирующих РНК является их количество, в связи с чем возникает необходимость получения их в чистом виде. Существует несколько методик выделения микроРНК, основанных на различных принципах, в каждом из которых есть недостатки. Стандартные методы выделения РНК из растений, основанные на фенол-хлороформной экстракции со специфическими соосадителями нуклеиновых кислот, таким как хлорид лития [1], позволяют получать препараты суммарной клеточной РНК с преобладанием высокомолекулярных типов рибонуклеиновых кислот. Это в значительной степени затрудняет проведение идентификации и количественной оценки микроРНК в препаратах образцов.

Полимерные носители, содержащие нуклеиновые кислоты (НК) и их фрагменты, уже давно привлекают внимание

специалистов в различных областях биохимии, генной инженерии и молекулярной биологии. Так НК-содержащие сорбенты являются эффективными инструментами для выделения отдельных НК и НК-зависимых ферментов. Синтез аффинных сорбентов основан на уникальном принципе: лиганды (например, полинуклеотиды) иммобилизуются на носителе через линкер или спейсер, либо без них. Методы иммобилизации НК на полимерные носители условно можно разделить на два типа: чисто химические способы, когда ковалентное присоединение НК к матрице происходит в результате химической реакции, и другие способы, когда для присоединения НК помимо химических реагентов необходимо введение ферментов, либо применение специального оборудования или особых условиях, например, облучения [2].

Для аффинной хроматографии РНК используются различные матрицы, которые иммобилизуют РНК на твердой основе ковалентно или нековалентно. Например, сефароза, активированная

бромистым цианогеном, и агароза с дигиразином адипиновой кислоты широко используются для ковалентной иммобилизации РНК. Также белки, связанные с поли-А-хвостовой РНК, могут быть выделены с помощью поли-U сефарозы, которая нековалентно иммобилизует поли-А-хвостовую РНК. Если говорить о нековалентных взаимодействиях, то РНК, содержащая распознающие последовательности для MS2 (белка оболочки бактериофага), может прикрепляться к остаткам амилозы с помощью рекомбинантного химерного белка MS2-MBP (белок, связывающий мальтозу) [3,4].

В качестве матрицы для хроматографии может выступать декстран. Он состоит из звеньев D-глюкозы, соединенных β -1,6-связями. Перекрестные сшивки между цепями декстрана образуются под действием эпихлоргидрина. Декстран устойчив в щелочной среде до pH 12 и обладает гидрофильными свойствами. Примером может выступать Sephadex. Диапазон фракционирования регулируется путем изменения степени сшивания декстрановых остатков. Сефадекс стабилен в буферных растворах с добавками как ионных, так и неионных детергентов, а также денатурирующих агентов. Существуют различные типы сефадексов с селективностью к определенным размерам молекул. Хотя коммерческие хроматографические колонки с сефадексом в качестве сорбента чаще всего называют обессоливающими, область применения их значительно шире. Так с помощью сефадексов очищают культуральные жидкости перед анионообменной хроматографией от фенолового красного, или удаляют свободные, непрореагировавшие низкомолекулярные метки, такие как [a-32P] аденозинтрифосфат (АТФ), в реакциях меченая нуклеиновых кислот и другие [5].

Разработанные ранее способы очистки целевых микроРНК основаны на применении в качестве разделяющего элемента белка (антитела или биотин), которые

очень чувствителен к внешним параметрам, в том числе и температуре, повышение которой вызывает конформационные изменения и снижает эффективность очистки микроРНК. В связи с этим, целью данного исследования является разработка способа выделения в чистом виде целевой зрелой микроРНК775А с применением Sephadex^R G-75 в качестве аффинного сорбента.

Экспериментальная часть

Выделение и аналитический электрофорез нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты из листьев кукурузы выделяли методом фенол-хлороформной экстракции с хлоридом лития в качестве осадителя РНК [6]. Использованы листья 14-дневной кукурузы (*Zea mays* L.), которая была выращена гидропонным способом при дневном 12 часовом свете, интенсивность света составляла 90 мкмоль квантов $m^{-2} \cdot c^{-1}$. Качественный анализ нуклеиновых кислот проводили путем электрофоретического исследования в геле 1% агарозы. Красителем выступал бромистый этидий.

Проведение обратной транскрипции. Для получения кДНК проводили обратную транскрипцию с набором MMLV (СибЭнзим, Россия) со специфическими разработанными зондами для микроРНК775А [7], микроРНК165а [8], микроРНК159 [9] и Oligo(dT)₁₅ для мРНК, для чего брали 100 нг нуклеиновых кислот из каждой фракции. Параметры проведения обратной транскрипции для мРНК были согласно рекомендациям производителя, для микроРНК775А: инкубация смеси при 16°C – 30 мин, 42°C – 30 мин, 85°C – 5 мин [10].

Полимеразная цепная реакция в реальном времени. Полимеразную цепную реакцию с генспецифичными праймерами проводили с помощью набора реактивов AmpliSence (Хеликон, Россия). Референсным геном выступал ген *EF-1A* фактора элонгации [11]. Нуклеотидный состав праймеров:



- для микроРНК775А: прямой – 5'-САСТГАТТСГАТГТСТАГ-3'; обратный – 5'-GTGCAGGGTCCGAGGT-3';

- для микроРНК165а: прямой – 5'-САСТГАТСГГАССАГГСТТСА-3'; обратный – 5'-GTCGTATCCAGTGCAGGGTCC-3';

- для микроРНК159b: прямой – 5'-АССТГГСГТТТГГАТТГААГ-3', обратный 5'-GTGCAGGGTCCGAGGT-3'.

Параметры амплификации были следующие: предварительная денатурация – 95°C 5 минут, цикл – 95°C – 30 сек., 58°C – 30 сек., 72°C – 30 сек. (детекция), финальная элонгация – 72°C – 10 минут.

УФ-модификация Sephadex^R G-75. Для проведения модификации Sephadex^R G-75 предварительно инкубировали в 20 mM Трис-НСl, рН 7,4 в соотношении 1:10 по массе в течение 8 часов. Модификацию Sephadex^R G-75 для присоединения dATФ под воздействием УФ-облучения проводили на трансиллюминаторе SERVA BlueCube 300 (SERVA, Тайвань). Длина волны УФ-света составляла 312 нм, интенсивность света составляла 0.585 мВт/см².

ИК-спектроскопический анализ. ИК-Фурье-спектры образцов исходных коммерческих образцов Sephadex^R G-75 (Pharmacia, Uppsala, Sweden), аденозинтрифосфорной кислоты (dATФ, ЗАО Евrogen, Москва), а также полученных комплексов Sephadex^R G-75-dATФ и Sephadex^R G-75-dATФ с комплементарной последовательностью к микро РНК775А с карбокси-Х родамином (ROX) на 3'-конце - были получены на спектрометре Bruker Alpha, оснащенный детектором на основе дейтерированного триглицинсульфата в матрице KBr, содержащие около 2% материала по массе. Измерения проводились в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением по волновому числу 4 см⁻¹, а данные представлены как среднее значение 16 сканирований для каждого образца.

Спектрофотометрический анализ. Анализ спектров поглощения dATФ и се-

фадекса Sephadex^R G-75-dATФ проводили в водном растворе в разбавлении 1:1000 на спектрофотометре Thermo Scientific Evolution 260 BIO (Thermo Scientific, USA, Madison). Изучение спектра поглощения проводили в диапазоне 190-300 нм со скоростью сканирования 1200 нм/мин. Обработку данных осуществляли с помощью программного обеспечения Thermo Insight 2.5 (Thermo Scientific, USA, Madison).

Статистическая обработка данных. Опыты проводили в трех биологических и четырех аналитических повторностях. Данные были подвергнуты двустороннему дисперсионному анализу (ANOVA) с использованием программного обеспечения для анализа данных STATISTICA версии 9.0 (Statsoft Wipro, USA). Результаты представлены в виде средних значений и стандартных отклонений (SD). Обсуждаются статистически значимые различия при P < 0.05 [12].

Обсуждение результатов

Модификация Sephadex^R G-75. Для получения универсальной «базы» для присоединения специфического лиганда к микроРНК775А Sephadex^R G-75 был модифицирован путём присоединения dATФ под воздействием УФ-излучения согласно разработанному нами протоколу. К равному объему Sephadex^R G-75 добавили равный объем 2 mM раствора dATФ и перемешали. Инкубировали 30 минут при +4°C. Распределили смесь тонким слоем на кварцевом стекле и облучали УФ-лампой (312 нм) 2 минуты, затем смесь перемешали. Процедуру повторили 3 раза. Полученную смесь промыли трижды водой, отфильтровывая её каждый раз через бумажную воронку. Полученный модифицированный сефадекс хранили при +4°C.

Для получения аффинного сорбента, специфично связывающего микроРНК775А, к полученному модифицированному Sephadex^R G-75-dATФ путем

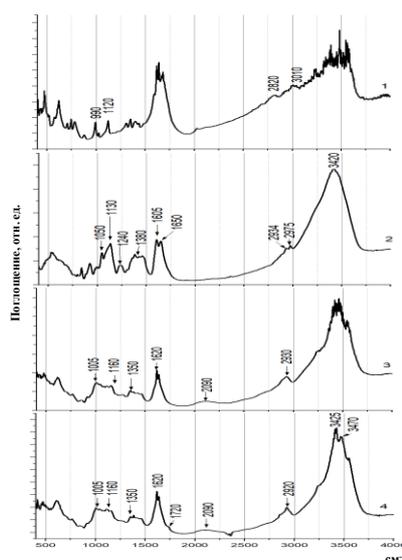


Рис. 1. Приведены ИК-спектры Sephadex^R G-75 (1), аденозинтрифосфорной кислоты dATФ (2), продукта взаимодействия dATФ и Sephadex^R G-75 под воздействием УФ облучения (3) и Sephadex^R G-75 (М.) (4).

Fig. 1. IR spectra of Sephadex^R G-75 (1), adenosine triphosphate dATP (2), a product of the interaction of dATP and Sephadex^R G-75 under UV irradiation (3) and Sephadex^R G-75 (M.) (4) are shown.

лигазной реакции присоединили комплементарную последовательность к соответствующей микроРНК: (последовательность зонда). К 200 мкл Sephadex^R G-75-dATФ добавили 40 мкл 10х буфера для лигирования, 3 мкл T4-лигазы, 50 мкл разбавленного в 20 раз лиганда и 107 мкл стерильной воды. Инкубировали полученную смесь 1 час при комнатной температуре. Полученный аффинный сорбент Sephadex^R G-75 (М) хранили при +4°C.

ИК-спектроскопический анализ продуктов взаимодействия Sephadex^R G-75 с dATФ. На рисунке 1 приведены ИК спектры исходного Sephadex^R G-75 (спектр 1), аденозинтрифосфорной кислоты dATФ (спектр 2), продукта взаимодействия dATФ и Sephadex^R G-75 под воздействием УФ облучения (спектр 3) и Sephadex^R G-75 (М) (спектр 4). Из приведенных спектров можно сделать предположение, что в результате воздействия УФ облучения произошла активация химических связей и произошло взаимодействие между молекулами dATФ и Sephadex^R G-75. Так при сравнении спектров исход-

ных соединений и спектра продукта взаимодействия dATФ и Sephadex^R G-75 (рис.1 спектр 3) можно наблюдать изменение интенсивности пиков в области 1300-1200 см⁻¹, связанное с растяжением С-О и Р-О. Пик при 1240 см⁻¹, характерный для ассиметричных валентных колебаний Р-О связи в молекуле dATФ, исчезает в спектре продукта взаимодействия dATФ с Sephadex^R G-75. Исчезновение пика при 1240 см⁻¹ может указывать на формирование эфирной связи Р-О-С между фосфатным остатком молекулы dATФ и гидроксильной группой Sephadex^R G-75. На образование новой химической связи также указывает сужение пика в диапазоне частот от 1650 до 1600 см⁻¹, характерном для изгиба N-H связи в аминогруппе пуринового кольца молекулы dATФ. На спектре dATФ пик в этом диапазоне имеет выраженный дублет с максимумами при 1605 и 1650 см⁻¹. Наличие дублета в этом диапазоне связано со взаимодействием аминогруппы аденина с другими функциональными группами молекулы (например, фосфатами) или водородными связями, с которыми связаны

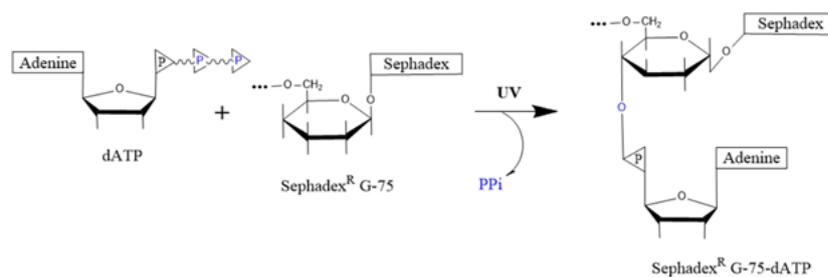


Рис. 2. Гипотетическая схема взаимодействия Sephadex^R G-75 с dATФ
 Fig. 2. Hypothetical interaction scheme of Sephadex^R G-75 with dATФ

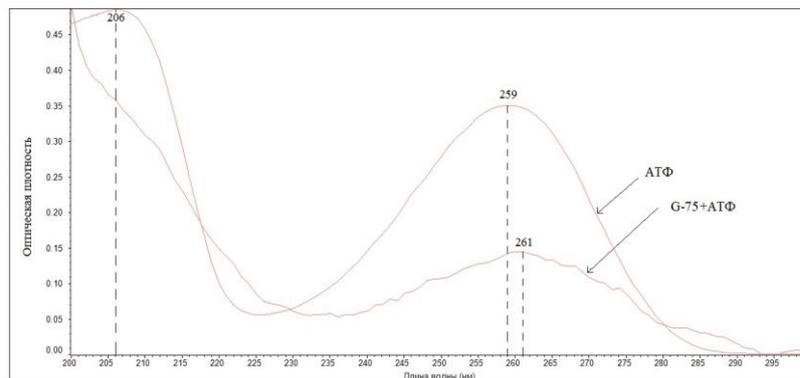


Рис. 3. Спектр поглощения dATФ и сепхадекса Sephadex^R G-75-dATФ в водном растворе в разбавлении 1:1000 в диапазоне 190-300 нм.

Fig. 3. Absorption spectrum of dATФ and Sephadex^R G-75-dATФ in an aqueous solution at a dilution of 1:1000 in the range of 190-300 nm.

конформационным изменениям в молекуле dATФ. Сужение этого пика на спектре 3 может быть обусловлено изменением гибкости и конфигурации молекулы dATФ в результате взаимодействия с функциональными группами Sephadex^R G-75. Схема взаимодействия dATФ с сепхадексом показана на рис. 2.

На формирование комплекса Sephadex^R G-75-dATФ также указывает изменение профиля спектра в области 1100-850 см⁻¹, характерной для растяжения связи С-О при формировании эфирной связи с участием гидроксильной группы пиранозы декстрана.

Наличие свободной ОН-группы рибозы в составе dATФ, связанной с Sephadex^R G-75 фосфоэфирной связью, дало возможность проведения лигазной реакции с комплементарной последовательности с ROX на 3'-конце.

Следует отметить отсутствие значимых изменений в профиле спектра Sephadex^R G-75 (M) (рис. 1, спектр 4) при

сравнении со спектром Sephadex^R G-75-dATФ (рис. 1, спектр 3). Это может быть связано с формированием родственных химических связей в молекулах Sephadex^R G-75 (M) [13]. Однако на наличие родамина в структуре комплекса Sephadex^R G-75 (M) может указывать появление небольшого плеча при 1720 см⁻¹, которому соответствует растяжение С=О связи в молекуле родаминовой кислоты и небольшое изменение интенсивности частот в области 1100-1070 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи -С-О-С- в углеводном кольце [14].

Спектрофотометрический анализ продуктов взаимодействия Sephadex^R G-75 с dATФ. На рис. 3 приведены УФ спектры аденозинтрифосфорной кислоты dATФ (спектр 1) и продукта взаимодействия dATФ и Sephadex^R G-75 (спектр 2) после воздействия УФ облучения. Из приведенного спектра видно, что характерный максимум поглощения фосфатных групп

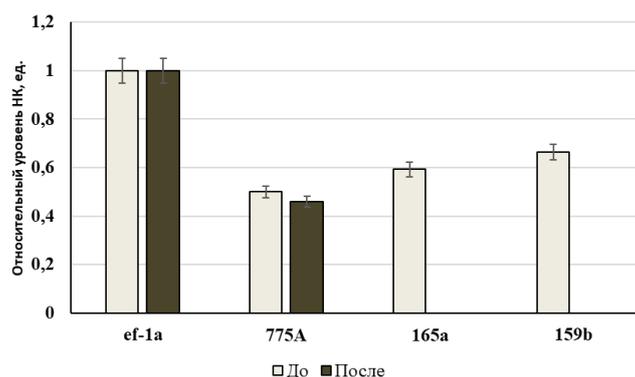


Рис. 4. Содержание микроРНК до и после аффинной хроматографии с применением модифицированного сорбента на основе Sephadex^R G-75. ef-1a – референсный ген, фактор элонгации EF-1A, 775A – микроРНК775A, 165a – микроРНК775A65a, 159b – микроРНК159b.

Fig. 4. MicroRNA content before and after affinity chromatography using a modified sorbent based on Sephadex^R G-75. ef-1a – reference gene, elongation factor EF-1A, 775A – microRNA775A, 165a – microRNA775A65a, 159b – microRNA159b.

АТФ при 206 нм испытывает гипохромный эффект, что указывает на участие фосфатных групп dATФ в образовании химических связей. Кроме того, обращает внимание, что максимум поглощения пуринового кольца dATФ при длине волны равной 259 нм, смещается в сторону более длинных длин волн (батохромный сдвиг) в продукте взаимодействия Sephadex^R G-75 с dATФ. Полученные результаты указывают на успешную модификацию исходного Sephadex^R G-75 путем присоединения dATФ при воздействии УФ облучения.

Аффинная хроматография микроРНК775А с применением модифицированного Sephadex^R G-75. Для получения очищенного препарата микроРНК775А использовали в качестве хроматографической колонки инсулиновый шприц на 0,1 мл. Колонку заполнили полученным аффинным сорбентом ($V=0.35 \text{ см}^3$) на основе Sephadex^R G-75, в качестве элюента использовали стерильную воду. 30 мкл пробы суммарной РНК, выделенной из растительного материала, нанесли на колонку. Пропустили 200 мкл элюента, собрали фракцию, содержащую несвязанные РНК. Колонку промыли 200 мкл 500 мМ NaCl и собрали фракцию, содержащую

микроРНК775А. К полученному препарату добавили равный объем 70% этилового спирта, центрифугировали 5 минут при 13 000 об/мин, осадок растворили в 50 мкл стерильной воды.

Для подтверждения связывания микроРНК с лигандом и дальнейшей её очистки провели ряд исследований с применением ПЦР в реальном времени. Во-первых, оценили количественное содержание нескольких микроРНК (микроРНК775А, микроРНК165/166, микроРНК159) в образце с суммарной РНК, выделенной из растительного материала. Во-вторых, после проведения аффинной хроматографии оценили количественное содержание микроРНК в полученном препарате с предполагаемой очищенной микроРНК775А. Результаты ПЦР в реальном времени показали, что в полученной фракции присутствует только микроРНК775А, в то время как микроРНК165а и микроРНК159b не были обнаружены (рис. 4).

В исходном образце с суммарной РНК количество микроРНК775А составило 0.5 отн.ед. Полученный препарат после аффинной хроматографии содержал 0.46 отн.ед свободной микроРНК775А, следовательно, выход составил 92%.

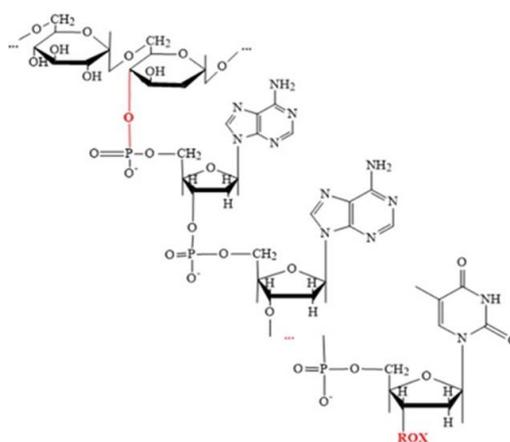


Рис. 5. Структура формирования УФ-модифицированного Sephadex^R G-75 в присутствии dATФ и лигандом для микроРНК775А с указанием формируемой ковалентной связи.

Fig. 5. Structure of the modified UV-modified Sephadex^R G-75 formation in the presence of dATP and a ligand for microRNA775A, indicating the covalent bond formed

Заключение

Применение УФ-модификации Sephadex^R G-75 в присутствии dATФ способствовало образованию Р-О связей, что находит отражение в изменении соответствующих связей немодифицированных компонентов при проведении ИК-спектроскопии. Наличие свободной ОН-группы рибозы в составе dATФ, связанного с Sephadex^R G-75, дает возможность проведения лигазной реакции с олигонуклеотидной последовательностью с ROX на 3'-конце (рис. 5). Использование в качестве олигонуклеотидного лиганда для присоединения к свободной 3'-ОН-группы рибозы в составе dATФ, комплементарной последовательности к микроРНК775А позволяет обеспечить формирование аффинной структуры для ее последующего выделения, способствуя не только специфической преципитации микроРНК, но и дополнительной ее очистке от ДНК. Это имеет важное значение в последующем качественном и ко-

Список литературы/References

1. Verwoerd T.C., Dekker B.M., Hoekema A. *Nucleic Acids Res.* 1989; 17: 2362. <https://doi.org/10.1093/nar/17.6.2362>
2. Shishkina G., Levina A.S., Zarytova V.F. *Chem. Reviews.* 2001; 70: 509-533. <https://doi.org/10.1070/rc2001v070n06abeh000640>

личественном анализе микроРНК методом ПЦР, поскольку присутствие иных нуклеиновых кислот в анализируемом образце может приводить к формированию нецелевых ампликонов и, как следствие, снижению эффективности всего анализа.

УФ-модификации Sephadex^R G-75 в присутствии dATФ с последующим легированием лиганда для микроРНК775А, позволила применить данный метод для выделения анализируемой микроРНК из общей мРНК клеток листьев кукурузы. Разработанный метод аффинной хроматографии для микроРНК775А на основе Sephadex^R G-75 и dATФ позволила получить ее гомогенный препарат с эффективностью выделения 92%.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

3. Thakor N., Holcik M. *InTech.* 2012: 145-164. <https://doi.org/10.5772/34061>

4. Rodriguez E.L., Poddar S., Iftexhar S., Suh K., Woolfork A.G., Ovbude S., Pekarek A., Walters M., Lott S., Hage D.S. *Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 2020; 1157: 122332. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122332>



5. Principles and methods of biochemistry and molecular biology: a textbook / edited by K. Wilson, J. Walker; translated from English by T.P. Mosolova, E.Yu. v 3rd ed. – Moscow: Knowledge Laboratory, 2020. 855 p.
6. Chomczynski P., Sacchi N. *Anal. Biochem.* 1987; 162: 156-159. <https://doi.org/10.1006/abio.1987.9999>
7. Fedorin D.N., Khomutova A.E., Eprintsev A.T., Igamberdiev A.U. *Int. J. Mol. Sci.* 2025; 26: 865. <https://doi.org/10.3390/ijms26030865>
8. Fedorin D.N., Eprintsev A.T., Chuykova V.O., Igamberdiev A.U. *Int. J. Mol. Sci.* 2024; 25: 5733. <https://doi.org/10.3390/ijms25115733>
9. Chuykova V.O. *Organization and regulation of physiological and biochemical processes.* 2023; 25: 316-321.
10. Kramer M.F. *Curr Protoc Mol Biol.* 2011. CHAPTER: Unit15.10.
11. Nicot N., Hausman J.F., Hoffmann L., Evers D. *J Exp Bot.* 2005; 56(421): 2907-2914. <https://doi.org/10.1093/jxb/eri285>
12. Lakin G.F. *Biometry.* Moscow: Vyssh. shk., 1990. 351 p. (In Russ.)
13. Laboratory practical training on the genetics of microorganisms: guidelines / O.K. Davydova, I.V. Gryazeva; Orenburg State University. – Orenburg: OSU, 2013. 53 p. (In Russ.)
14. Zhizhina G.P., Oleynik E.F. *Usp. chem.* 1972; 41: 474-511. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Д.Н. Федорин – доцент кафедры биохимии и физиологии клетки, доцент, кандидат биологических наук, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.Е. Хомутова – бакалавр кафедры биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Е.В. Хомутова – директор Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М.Литвиненко», к.б.н., ДНР, г. Донецк, Россия

D.N. Fedorin – Associate Professor of the Department of Biochemistry and Cell Physiology, Associate Professor, Candidate of Biological Sciences. Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

A.E. Khomutova – Bachelor of the Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

E.V. Khomutova – director of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L.M. Litvinenko, Candidate of Biological Sciences, DPR, Donetsk, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 11.09.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 11.09.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.

Персоналии

Шелеховой Тамаре Михайловне 85 лет



15 декабря 2025г. исполнилось 85 лет российскому ученому, специалисту в области фундаментальных и прикладных проблем алкогольной промышленности, кандидату технических наук Шелеховой Тамаре Михайловне, основоположнику внедрения газохроматографических методов в своей отрасли.

Шелехова Т.М. родилась в семье военнослужащих, что, вероятно, заложило основы дисциплины и целеустремленности в её характере. После окончания Московского технологического института пищевой промышленности в 1963 г. она поступила на работу во Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии (ВНИИПБТ).

Научный путь Тамары Михайловны начался под руководством Заслуженного деятеля науки и техники

РСФСР д.т.н., профессора Виктора Львовича Яровенко и д.т.н., профессора Бориса Алексеевича Устинникова. Под их руководством были проведены ее первые теоретические и экспериментальные исследования в области разработки технологии сбраживания мелассы, выращивания пекарских дрожжей, получения и сбраживания диффузионных соков, очистки концентрированных стоков мелассно-спиртовых заводов. Особую значимость имели исследования, направленные на изучение состава продуктов, полупродуктов и отходов спиртового производства с применением бумажной и тонкослойной хроматографии.

Важным этапом профессионального становления Шелеховой Т.М. стало знакомство с научными разработками д.т.н., профессора Калмановского Владимира Ильича и д.х.н., профессора Яшина Якова Ивановича, что и определило дальнейший вектор формирования её научно-профессиональной траектории.

В 1968 г. Тамара Михайловна была зачислена в очную аспирантуру по специальности «Технология продуктов брожения и безалкогольных напитков». Цель исследований состояла в разработке технологии очистки мелассной барды с использованием различных физико-химических и биологических методов.

При разработке технологии очистки мелассной барды Тамарой Михайловной были применены физико-химические методы коагуляции и ионного обмена, показана возможность очистки мелассной барды на ионообменных установках с получением технической воды, при этом эффект очистки составил по ХПК 96.9%, по БПКп 99.4%. В ходе исследований разработана технология физико-химической очистки мелассной барды с получением технической воды, которая может быть использована при проектировании заводов с комплексной переработкой мелассы при создании безотходного производства.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение возможности биологической очистки мелассной барды с использованием бактерий активного ила. В результате проведенных исследований и производственных испытаний был разработан «Пусковой регламент на производство гранулированного дрожже-бактериального кормового продукта», используемого в рационе сельскохозяйственных животных.

В результате проведенных теоретических исследований и производственных испытаний Шелеховой Т.М. впервые разработана и внедрена на АО Биохим (Расказовский биохимический завод) инновационная «Технологическая схема биотехнологической

очистки меласной барды с получением кормового белка». Разработанная технология рекомендована для применения в промышленности. В 1984 г. под руководством д.т.н., профессора Яровенко В.Л. Шелехова Т.М. защитила кандидатскую диссертацию по теме «Разработка технологии биохимической очистки меласной барды с получением кормового белка». В результате проведенных исследований была решена проблема полной утилизации барды, впервые созданы технологии, обеспечивающие повышенный выход кормового продукта, достигнуто наиболее полное использование сухих веществ барды для производства кормового белка микробного происхождения, разработан «Опытно-промышленный регламент на производство дрожже-бактериального продукта».

В период с 1967 по 1995 год Тамара Михайловна проводила исследования в области разработки хроматографических методик определения компонентного состава продукции и промежуточных продуктов спиртового и ликёро-водочного производства. Были разработаны и успешно внедрены в практику предприятий, производящих алкогольную продукцию, инновационные методики анализа с применением насадочных колонок на базе отечественных хроматографических систем. В 1995 году Шелехова Т. М. была назначена заведующей Лаборатории хроматографии ВНИИПБТ, что стало логическим продолжением её профессионального пути.

Под руководством Шелеховой Тамары Михайловны и при ее непосредственном участии был достигнут значительный научный прорыв в области аналитического контроля алкогольной продукции. На основе методов газовой хроматографии, капиллярного электрофореза, хромато-масс-спектрометрии, Лабораторией хроматографии ВНИИПБТ впервые были разработаны и внедрены более чем на 250 предприятиях отрасли экспрессные методики определения химического состава продуктов, полупродуктов и отходов спиртового и ликеро-водочного производства, которые легли в основу 14 межгосударственных и национальных стандартов. Разработанные национальные и межгосударственные стандарты нашли широкое применение не только на территории Российской Федерации, но и в Армении, Азербайджана, Белоруссии, Вьетнаме, Казахстане, Киргизии, Монголии, Молдове, Таджикистане, Узбекистане и других государствах.

Под научным руководством и при непосредственном участии Тамары Михайловны, в целях обеспечения единства измерений и требуемой точности измерений посредством градуировки, метрологического контроля средств измерения, контроля точности результатов измерений, валидации методик измерения, в 2003 г. были проведены исследования в области метрологического обеспечения единства измерений, результатом которых стало создание государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов токсичных микропримесей: ГСО РС 8404-2003 (МСО 1748:2011) и ГСО РВ 8405-2003 (МСО 1749:2011). Разработанные ГСО получили статус межгосударственных стандартных образцов (МСО) и были зарегистрированы в Реестре МСО. Разработанные МСО используют для градуировки газовых хроматографов, поверки, контроля точности результатов и аттестации методик измерений.

В результате внедрения на спиртовых и ликеро-водочных предприятиях методик, разработанных руководством и при непосредственном участии Тамары Михайловны, метод газовой хроматографии получил статус «золотого стандарта отрасли». Тамара Михайловна Шелехова была удостоена Почётной медали имени М.С. Цвета «За заслуги в развитии хроматографии» от ассоциации им. М.С. Цвета.

Высокий профессионализм и накопленные знания нашли отражение в многочисленных научных трудах, имеющих высокую теоретическую и практическую значимость. Шелехова Тамара Михайловна автор более 160 научных работ, в том числе опубликованных в ведущих отечественных и международных изданиях, 10 патентов на изобретения, 16 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ, 1 монографии. Материалы работ по газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и капиллярному электрофорезу экспонировались на российских и международных выставках и отмечены дипломами, 10 золотыми и 1 серебряной медалями.



Научный стаж Тамары Михайловны во ВНИИПБТ составляет 62 года. Она прошла путь от инженера до заведующей Лабораторией хроматографии. Шелехова Т.М. за многолетний и добросовестный труд награждена Почетной грамотой в связи с 90-летием ВНИИПБТ, медалью «Ветеран труда», Почетной грамотой Российской академии сельскохозяйственных наук и Почетной грамотой министерства сельского хозяйства РФ, Юбилейной медалью «80 лет Победы в Великой Отечественной войне 1942-1945 гг.». За заслуги и достигнутые результаты в области идентификации качества и безопасности алкогольной продукции Департаментом потребительского рынка и услуг Правительством Москвы Тамаре Михайловне объявлена благодарность.

Редколлегия журнала «Сорбционные и хроматографические» поздравляет Тамару Михайловну с юбилеем и желает крепкого здоровья, благополучия, успехов в работе, новых творческих и научных достижений.



ВЕКТОН-ЦЕНТР

ВСЕ НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ

- ✓ лабораторное оборудование
- ✓ лабораторная мебель
- ✓ химические реактивы
- ✓ лабораторная посуда



Вектон-Центр исполнит любой каприз для вашей лаборатории

Общество с ограниченной ответственностью «Вектон-Центр» было основано в 2007 году как представительство крупнейшей компании ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург, которая уже более 20 лет занимается производством химических реактивов.

Первоначально основным направлением работы компании была поставка химических реактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий. Сейчас мы занимаемся комплексным оснащением лабораторий практически во всех отраслях Российской промышленности, образования и науки. Мы готовы предоставить широкий ассортимент лабораторной мебели и оборудования различного назначения для применения в пищевой, тяжелой и легкой промышленности, а так же в нефтегазовой отрасли.

Современные потребности лабораторий предъявляют высокие требования к качеству используемого оборудования, химических реактивов и расходных материалов. Компания «Вектон-Центр» готова предложить лучшую продукцию для осуществления поставленных задач. Мы предъявляем высокие требования не только к поставляемой продукции, но и к работающему персоналу.

Сотрудники компании могут оказать профессиональную консультацию при подборе лабораторного оборудования, лабораторной мебели, химреактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий.

6 причин для сотрудничества с нами



С нами надежно и спокойно
мы не исчезнем завтра с рынка - с 2007 года стабильно растем и развиваемся



С нами удобно
это действительно удобно, когда можно купить все необходимое в одном месте



Разные варианты оплаты
предоплата по договору в размере 100%, 50/50, 30/70 или отсрочка



С нами выгодно
предлагаем оптимальные цены, работаем по прайсам производителей



Любые варианты доставки
самовывоз, транспортная компания или с помощью наших машин



Система скидок и поощрений
для наших постоянных клиентов

Для вас и за вас решим даже самые сложные задачи по комплексному оснащению лабораторий, созданию лабораторий под ключ, подбору оптимального оборудования под ваши цели с учетом технических требований.



Простые и сложные химические соединения, наборы



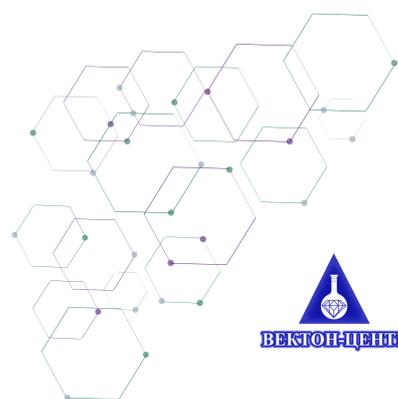
Лабораторный пластик, стекло, принадлежности



Общелабораторное и аналитическое оборудование



Лабораторная мебель различных конфигураций и цветов



Если вы согласны с тем, что время - деньги, приходите к нам за решением своих задач по оснащению лаборатории!

Задать вопросы или оставить заявку вы можете любым удобным способом:

по телефонам +7 (473) 260-20-54, +7 (473) 232-40-49
или по электронной почте vektionvm@list.ru

Подробную информацию о нас вы найдете на сайте www.vektionvm.ru
Адрес офиса: г. Воронеж, 394026, проспект Труда, 48/5, 2 этаж



ХРОМАТОГРАФИЯ – ОБЛАСТЬ НАШЕЙ КОМПЕТЕНЦИИ

инновации, технологии, оборудование и расходные материалы

РАЗРАБАТЫВАЕМ:

- технологии очистки субстанций
- методы выделения и очистки примесей
- сорбенты для всех видов жидкостной хроматографии
- методы контроля безопасности и подлинности продуктов питания и кормов



ПРОИЗВОДИМ:

- сорбенты для хроматографии
- концентрирующие патроны «Диапак»
- аналитические ВЭЖХ-колонки «Диасфер» и «Наутилус»
- аналитические комплекты для экологического анализа и контроля подлинности и безопасности продуктов питания и кормов
- препаративные колонны динамического аксиального сжатия АХИОМА диаметром 100 и 200 мм для очистки субстанций методом ВЭЖХ
- стеклянные колонки аксиального сжатия диаметром от 24 до 450 мм, объемом до 50 л
- автоматизированные хроматографические комплексы низкого давления АХИОМА для очистки субстанций с потоками элюента до 1 литра в минуту

К нам обращаются фармацевтические компании и другие организации для разработки технологий очистки субстанций «под ключ» и наработки стандартных образцов или примесей субстанций, когда это сложно или невыгодно делать на собственном производстве. Мы изучаем и сравниваем существующие методы очистки, опираясь на 30-летний опыт работы, добиваемся целевых показателей, масштабируем результаты, подбираем оборудование и расходные материалы, обучаем персонал заказчика. Не занимаемся технологиями очистки в нормально-фазовом режиме с применением органических растворителей в качестве элюентов.

Рассматриваем работы как по выделению и очистке небольших количеств субстанций или примесей, так и технологии очистки промышленного масштаба. Внедрим технологию на вашем производстве, используя современные непрерывные технологии очистки и колонки большого диаметра, увеличим производительность, снизим риск ошибок, обеспечим устойчивость технологического процесса.



Biotage

ChromaCon

KNAUER

Kromasil

ПРЕДСТАВЛЯЕМ ПРОДУКЦИЮ:

- **Biotage AB (Швеция)** – пробоподготовка, органический и пептидный синтез
- **Chromacon (Швейцария)** – препаративные системы для непрерывной хроматографии
- **Knauer GmbH (Германия)** – препаративная и аналитическая хроматография
- **Nouryon (Швеция)** – сорбенты и колонки для хроматографии
- **A.I.T.France (Франция)** – оборудование для безопасной работы с растворителями

Увеличьте производительность пептидного и органического синтеза, используя микроволновые реакторы Initiator+. Для быстрой очистки полученных соединений используйте флеш-хроматографы Select. Высокоскоростные упариватели позволят вам получить готовое вещество из раствора за считанные минуты. Быстрота получения результатов, удобство работы и надежность оборудования – девиз компании Biotage.

Компания Chromacon с препаративной хроматографической системой Contichrom не имеет аналогов в мире. Она позволяет в непрерывном режиме MCSGP нарабатывать высокоочищенные субстанции, а в режиме N-Rich – примеси с производительностью и качеством, недостижимыми традиционными методами.

Препаративные хроматографические системы AZURA позволяют на одном приборе и разрабатывать, и масштабировать метод очистки за счет широкого диапазона скоростей потока и разнообразия используемых модулей в блоках Assistant.

Автоматизированное оборудование Biotage для подготовки проб позволит сделать рутинную работу легкой и займет совсем немного времени, а хроматографические сорбенты и ВЭЖХ-колонки Kromasil (Nouryon) незаменимы, если важна максимальная воспроизводимость от партии к партии как в контроле фармацевтических препаратов, так и в технологиях очистки.

Простое оборудование A.I.T.France обеспечит безопасную работу Вашего персонала с элюентами, содержащими токсические компоненты и растворители.

Цена свободная

*При перепечатке и цитировании
ссылка на «Сорбционные и хроматографические процессы»
обязательна*

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы статей, опубликованных в данном журнале, декларируют отсутствие явных
и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией их статей*

Подписано в печать 12.01.2026. Формат 60×84 ½

Дата выхода в свет 19.02.2026

Усл. печ. л. 20,93. Тираж 40 экз. Заказ 18

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»

394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5

Тел.: +7 (473) 229-32-87

<http://www.n-kniga.ru> E-mail: nautyp@yandex.ru

6+