

Научный журнал

Основан в 2003 г.

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций
ПИ № ФС77-61027 от 5 марта 2015 г.

Учредитель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

Редакционная коллегия серии:

д-р хим. наук П.М. Пахомов (*глав. редактор*);
чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.Н. Озерин; чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.А. Ярославов;
д-р хим. наук Е.В. Черникова; д-р физ.-мат. наук С.В. Бронников;
д-р хим. наук Л.И. Ворончихина; д-р хим. наук В.М. Никольский;
д-р хим. наук В.Г. Алексеев; д-р физ.-мат. наук П.В. Комаров;
канд. хим. наук Н.П. Русакова;
канд. хим. наук Д.В. Вишневецкий (*зам. гл. редактора*);
асс. Я.В. Андрианова (*науч. редактор*);
канд. хим. наук М.А. Феофанова (декан химико-технологического ф-та)

Адрес редакции:

Россия, 170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, каб. 408
Тел.: +7 (4822) 58-85-72

*Все права защищены. Никакая часть этого издания
не может быть репродуцирована без письменного разрешения издателя.*

© Тверской государственный
университет, 2026

Scientific Journal

Founded in 2003

Registered by the Federal Service for Supervision of Communications,
Information Technology and Mass Media
PI № ФC77-61027 of March 5, 2015

Translated Title:

Herald of Tver State University. Series: Chemistry

Founder:

Federal State Budget Educational Institution
of Higher Education
«Tver State University»

Editorial Board of the Series:

Dr. of Chemical Sciences, prof. P.M. Pakhomov (*editor-in-chief*);
Corresponding Member of RAS, Dr. of Chemical Sciences, prof. A.N. Ozerin;
Corresponding Member of RAS, Dr. of Chemical Sciences, prof. A.A. Yaroslavov;
Dr. of Chemical Sciences, prof. E.V. Chernikova;
Dr. of Physical and Mathematical Sciences, prof. S.V. Bronnikov;
Dr. of Chemical Sciences, prof. L.I. Voronchihina;
Dr. of Chemical Sciences, prof. V.M. Nikolskiy;
Dr. of Chemical Sciences, prof. V.G. Alekseev,
Dr. of Physical and Mathematical Sciences, prof. P.V. Komarov;
Cand. of Chemical Sciences N.P. Rusakova;
Cand. of Chemical Sciences D.V. Vishnevetskii (*dep. editor-in-chief*);
Ass. Y.V. Andrianova (*sci. editor*);
Cand. of Chemical Sciences M.A. Feofanova
(*Dean at Faculty of Chemical and Technical Sciences*)

Editorial Office:

Office 408, 35, Sadovy pereulok, Tver, 170002, Russia
Tel.: +7 (4822) 58-85-72

*All rights reserved. No part of this publication
may be reproduced without the written permission of the publisher.*

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Бурлаков Е.С., Семихина А.И., Феофанова М.А., Вишневецкий Д.В. Исследование процессов самосборки в системах на основе водных растворов L-цистеин метилового эфира и солей серебра	7
Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Влияние гранулометрического и марочного состава углей Кузбасса на выход и прочностные характеристики кокса	20
Кузнецова Ю.В., Веролайн Н.В., Темникова С.А., Калашникова А.О. Получение локальных значений модуля Юнга на поверхности пленок поливинилхлорида методом контактной силовой спектроскопии	33
Салазкин Н.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. «Зеленый» синтез наночастиц серебра с использованием экстрактов листьев бадана, можжевельника и ревеня	43
Спиридонова Ю.В., Быков А.В. Влияние дефектов в структуре наночастиц металлов на адсорбционные свойства и каталитическую активность при проведении реакций гидрирования непредельных углеводородов	59
Тихомирова Е.И., Тихонова И.Л., Наронова Н.А. Исследование соотношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в детских кашах, приготовленных на разных типах напитков	69
Шабловский Я.О. Термодинамика безравновесных гомофазных реакций в полимерных и гелевых системах	84
Шашуев А.А., Акинчиц М.В., Маркова М.Е., Степачёва А.А. Текстульные характеристики биоуглей, полученных методом гидротермальной карбонизации	99
Шейх-Заде М.И. Методические аспекты построения контура Фойгта на примере контура полосы поглощения 1035 см^{-1} в ИК спектре жидкого бензола	108

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Вилкова Н.Г., Мишина С.И., Растрепин А.С. Капиллярное давление в пенах, содержащих гидрофобизованные частицы 115
- Гудкова Е.А., Устинова М.Н. Оценка свободнорадикальной активности канцерогенных минералов 124
- Журавлев О.Е., Арфьев А.А. Получение и термическая стабильность N-алкилпиридиниевых галогенкадматных ионных жидкостей 139
- Катаева Н.Н., Пухова А.С., Кодолова А.И., Пимонова Ю.А. Оценка взаимосвязи пенообразующей способности и смываемости синтетических моющих средств с поверхностей разного типа 146
- Кафтанов А.Д., Журавлев О.Е. Синтез и термическая стабильность парамагнитных аммониевых ионных жидкостей с бромтрихлорфerrat-анионом 157

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Великородов А.В., Русакова Е.Г. Изучение химического состава корневищ *Butomus umbellatus*, дикорастущего в Астраханской области 166
- Спиридонова С.А., Прутенская Е.А., Феофанова М.А. Ферментативная активность липаз насекомых 178

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

- Бахарева О.Н., Чичановская Л.В., Слюсарь Н.Н., Виноградова А.А., Бахарев С.А. Структура нейроиммунологических маркеров поражения ЦНС в зависимости от коморбидной патологии 190

ЭКОЛОГИЯ

- Тихомиров О.А., Охлобыстин К.Ю. Эколого-гидрохимический анализ качества воды верхней Волги 201

CONTENT

PHYSICAL CHEMISTRY

Burlakov E.S., Semikhina A.I., Feofanova M.A., Vishnevetskii D.V. The investigation of self-assembly processes in systems based on aqueous solutions of L-cysteine methyl ether and silver salts	7
Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Influence of granulometric and grade composition of Kuzbass coals on coke yield and strength characteristics	20
Kuznetsova Yu.V., Verolainen N.V., Temnikova S.A., Kalashnikova A.O. Obtaining local values of young's modulus on the surface of polyvinyl chloride the method of contact force spectroscopy	33
Salazkin N.S., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. «Green» synthesis of silver nanoparticles using aqueous extracts of bergenia, juniper, and rhubarb leaves	43
Spiridonova Yu.V., Bykov A.V. Influence of defects in the structure of metal nanoparticles on the adsorption properties and catalytic activity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons	59
Tikhomirova E.I., Tikhonova I.L., Naronova N.A. Investigation of the $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ratio in baby porridges made with different types of drinks	69
Shablovsky Ya.O. Thermodynamics of equilibriumless homophase reactions in polymer and gel media	84
Shashuev A.A., Akinchits M.V., Markova M.E., Stepacheva A.A. Textural characteristics of biochars obtained by hydrothermal carbonation	99
Sheikh-Zade M.-I. Methodical aspects of constructing the voigt contour using the example of the absorption band contour at 1035 cm^{-1} in the IR spectrum of liquid benzene	108

ORGANIC CHEMISTRY

- Vilkova N.G., Mishins S.I., Rastrepin A.S. Capillary pressure in foams containing hydrophobized particles 115
- Gudkova E.An., Ustinova M.N. Assessment of free radical activity of cancer-inducing minerals 124
- Zhuravlev O.E., Arefev A.A. Preparation and thermal stability of N-alkylpyridinium halogenadmatic ionic liquids 139
- Kataeva N.N., Puhova A.S., Kodolova A.I., Pimonova U.A. Relationship evaluation between foaming and washability of syntetic detergens from different surfaces types 146
- Kaftanov A.D., Zhuravlev O.E. Synthesis and thermal stability of paramagnetic ammonium ionic liquids with bromotrichloroferrate-anion 157

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Velikorodov A.V., Rusakova E.G. Study of the chemical composition of butomus umbellatus rhizomes growing wild in the Astrakhan region 166
- Spiridonova S.A., Prutenskaya E.A., Feofanova M.A. Enzymatic activity of insect lipases 178

MEDICAL CHEMISTRY

- Bakhareva O.N., Chichanovskaya L.V., Slyusar N.N., Vinogradova A.A., Bakharev S.A. The structure of neuroimmunological markers in nervous system damage 190

ECOLOGY

- Tikhomirov O.A., Okhlobystin K.Yu. Ecological and hydrochemical analysis of the water quality of the upper Volga 201

Физическая химия

УДК 544.733.422

DOI 10.26456/vtchem2026.1.1

Исследование процессов самосборки в системах на основе водных растворов L-цистеин метилового эфира и солей серебра

Е.С. Бурлаков, А.И. Семихина, М.А. Феофанова, Д.В. Вишневецкий

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В данной работе методами УФ-видимой спектроскопии, динамического рассеяния света (ДРС), электрофоретического рассеяния света (ЭРС), рН-метрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было исследовано влияние солей серебра на процесс самосборки в водном растворе L-цистеин метилового эфира гидрохлорида (L-ЦМЭГ). Нитратные и ацетатные системы визуально устойчивы после 2 месяцев при стоянии в покое в отсутствии света, в то время как нитритные начинают выпадать в осадок уже через пару дней. На УФ-спектрах не фиксируются характеристические полосы поглощения, при этом область рассеяния отсутствует, что говорит о стабильности и гомогенности образцов. Согласно значениям дзета-потенциала оказалось, что наиболее стабильными являются образцы с соотношениями 1 – 1,5 и 1 – 1,75 в обеих системах. Результаты ДРС показали, при недостатке ионов серебра образуется малое количество наночастиц, а в избытке ионов серебра их достаточно для определения размеров частиц. Результаты измерения водородного показателя различны для ацетатной и нитратной систем. Данные ПЭМ и дифрактографии показывают, что в полученных системах формируются аморфные полидисперсные наночастицы сферической формы размерами от 5 до 60 нм, а некоторые достигают 200 нм.

Ключевые слова: L-цистеин метиловый эфир, нитрат серебра, нитрит серебра, ацетат серебра, самосборка, наноструктурированные системы.

Введение

Ранее был исследован необычный процесс самосборки с участием водных растворов L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина с различными солями серебра. Данные системы способны образовывать гидрозоли, которые далее при добавлении к ним электролитов, как правило, солей металлов, формируют супрамолекулярные тиксотропные гели [1]. Оказалось, что как химическая природа аминокислоты, так и соли серебра, оказывает влияние на коллоидно-дисперсные характеристики конечных систем, что в свою очередь

отражается на их различной биологической активности, а также способности приобретать дополнительные свойства [2,3,4]. Согласно данным литературного обзора какая-либо информация о процессе самосборки с участием производного L-цистеина с замещенной карбоксильной группой (L-ЦМЭГ) и солей серебра отсутствует.

Таким образом, цель данной работы – исследование влияния химической природы соли серебра при их взаимодействии с водным раствором L-ЦМЭГ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать системы с различным молярным соотношением L-ЦМЭГ/ Ag^+ (от 1 – 0.25 до 1 – 2) с фиксацией концентрации как L-ЦМЭГ, так и ионов серебра;
- выявить наиболее стабильные системы для последующих исследований;
- исследовать кислотность (pH) систем;
- методами УФ-видимой спектроскопии охарактеризовать образующиеся наноструктуры;
- определить размеры наночастиц, их дзета-потенциал, а также электропроводность методами ДРС и ЭРС;
- охарактеризовать полученные системы методом ПЭМ.

Экспериментальная часть

В работе использованы реактивы: L-цистеин метиловый эфир гидрохлорид 98 % (MACKLIN), нитрат серебра 99, % (RedOx), нитрит серебра 99% (MACKLIN), ацетат серебра 99,95% (Aladdin).

Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Для приготовления образцов использовалась следующая методика: готовился водный раствор L-ЦМЭГ и соли серебра в концентрации 10 мМ. Далее в пустой сосуд сначала наливали необходимое количество воды, далее добавляли раствор L-ЦМЭГ и добавляли раствор соли серебра в указанных ниже соотношениях:

Таблица 1

Методика приготовления образцов

L-ЦМЭГ/соль серебра	Вода, мл.	L-ЦМЭГ, мл.	Соль серебра, мл.	C (Ag^+), мМ
1:0.25	1.25	0.6	0.15	0,75
1:0.5	1.1	0.6	0.3	1,5
1:0.75	0.95	0.6	0.45	2,25
1:1	0.8	0.6	0.6	3
1:1.25	0.65	0.6	0.75	3,75
1:1.5	0.5	0.6	0.9	4,5

1:1.75	0.35	0.6	1.05	5,25
1:2	0.2	0.6	1.2	6

Полученные растворы оставляли в темном сухом месте до полного созревания.

Измерения электронных спектров производились на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр). Опыты проводились в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 5 мм.

Измерение размеров частиц в исследуемых растворах проводили с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern). Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°). Математическая обработка результатов кросс-корреляционной функции проводилась в программе Zetasizer Software методом кумулянтов. Результатом решения являлась функция $z(D)$. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна (1):

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура; η – вязкость среды; R – радиус рассеивающих частиц.

Измерение дзета-потенциала частиц в образцах проведено в U-образных капиллярных кюветах Malvern DTS 1070. Для оценки связи электрофоретической подвижности частиц с дзета-потенциалом в вычислительном аппарате анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern) является теория Смолуховского, выраженная уравнением (2):

$$\zeta = \frac{\mu \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (2)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; μ – электро-форетическая подвижность; ε_0 – электрическая постоянная; η – динамическая вязкость; ζ – дзета-потенциал,

Для измерения водородного показателя (рН) был использован рН-метр рН-410 (Аквилон).

ПЭМ-изображения и дифрактограммы получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL Ltd.) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Результаты и их обсуждение

В дальнейшем будут представлены результаты исследований только для систем с фиксацией концентрации L-ЦМЭГ, т.к. они схожи с данными по системам с фиксацией концентрации ионов серебра.

В начале была проведена проверка систем на устойчивость во времени, по результатам которой на данный момент можно сказать, что нитритные образцы в избытке ионов серебра уже через 10 минут меняли окраску (Рис. 1а), впоследствии выпадали в осадок уже через несколько дней, а по прошествии 1 месяца оставшиеся образцы также выпали в осадок (Рис. 1б). Из-за их неустойчивости было принято решение в дальнейшем их не исследовать. При этом нитратные и ацетатные образцы в первые минуты и даже дни не изменяли окраску, а также показали хорошую устойчивость по прошествии 1 месяца (Рис. 1б). Однако после 2 месяцев ацетатные образцы в соотношениях 1 – 1.75 и 1 – 2 также выпали в осадок (Рис. 1в). Все нитратные образцы остались стабильными за тот же промежуток времени (Рис. 1в). Данные результаты полностью идентичны и для систем с фиксацией концентрации ионов серебра.

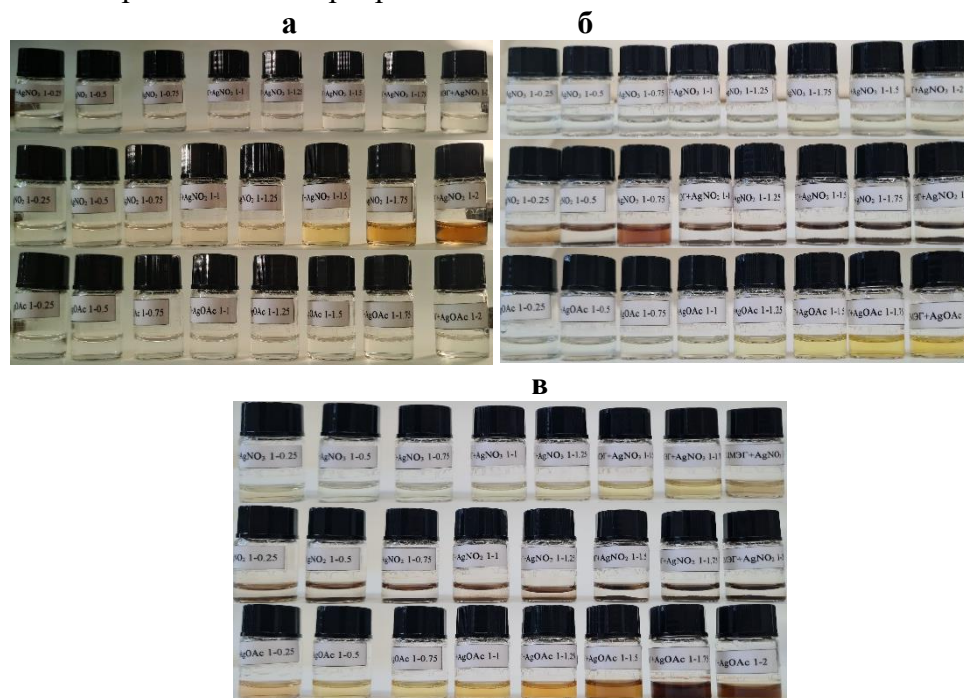


Рис. 1. Визуальный анализ систем на основе L-ЦМЭГ и солей серебра (нитрат, нитрит и ацетат соответственно) через 1 день – а, 1 месяц – б и 2 месяца – в от начала смешивания прекурсоров

Как видно из УФ-спектров (Рис. 2а,б), характеристические полосы поглощения не фиксируются, но при увеличении содержания ионов серебра в системе они сдвигаются в длинноволновую область. Область рассеяния отсутствует, что говорит о стабильности и гомогенности образцов.

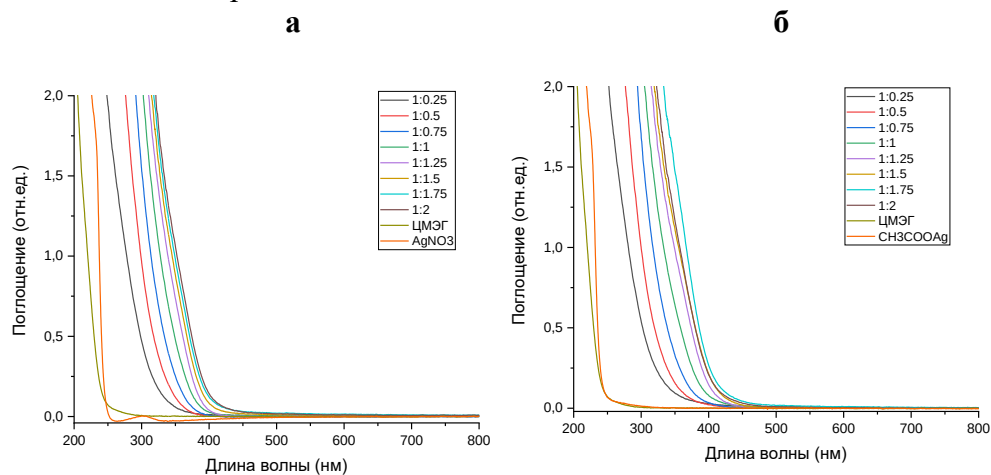


Рис. 2. УФ-спектры систем L-ЦМЭГ/ AgNO_3 – а и L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 – б

Полученные графики распределения частиц по значениям дзета-потенциала показали (Рис. 3а,б), что системы с недостатком ионов серебра полимодальны и имеют низкое значение ζ -потенциала. При этом в избытке ионов серебра значения дзета-потенциала растут, а распределение частиц по значениям дзета-потенциала становится унимодальным. Самыми стабильными являются системы с соотношениями 1 – 1.5 и 1 – 1.75 со значениями ζ -потенциала 63 мВ для нитратной системы, 34 и 47 мВ для ацетатной соответственно. Системы с двукратным избытком ионов серебра также имеют высокие значения ζ -потенциала, но их распределения полимодальны.

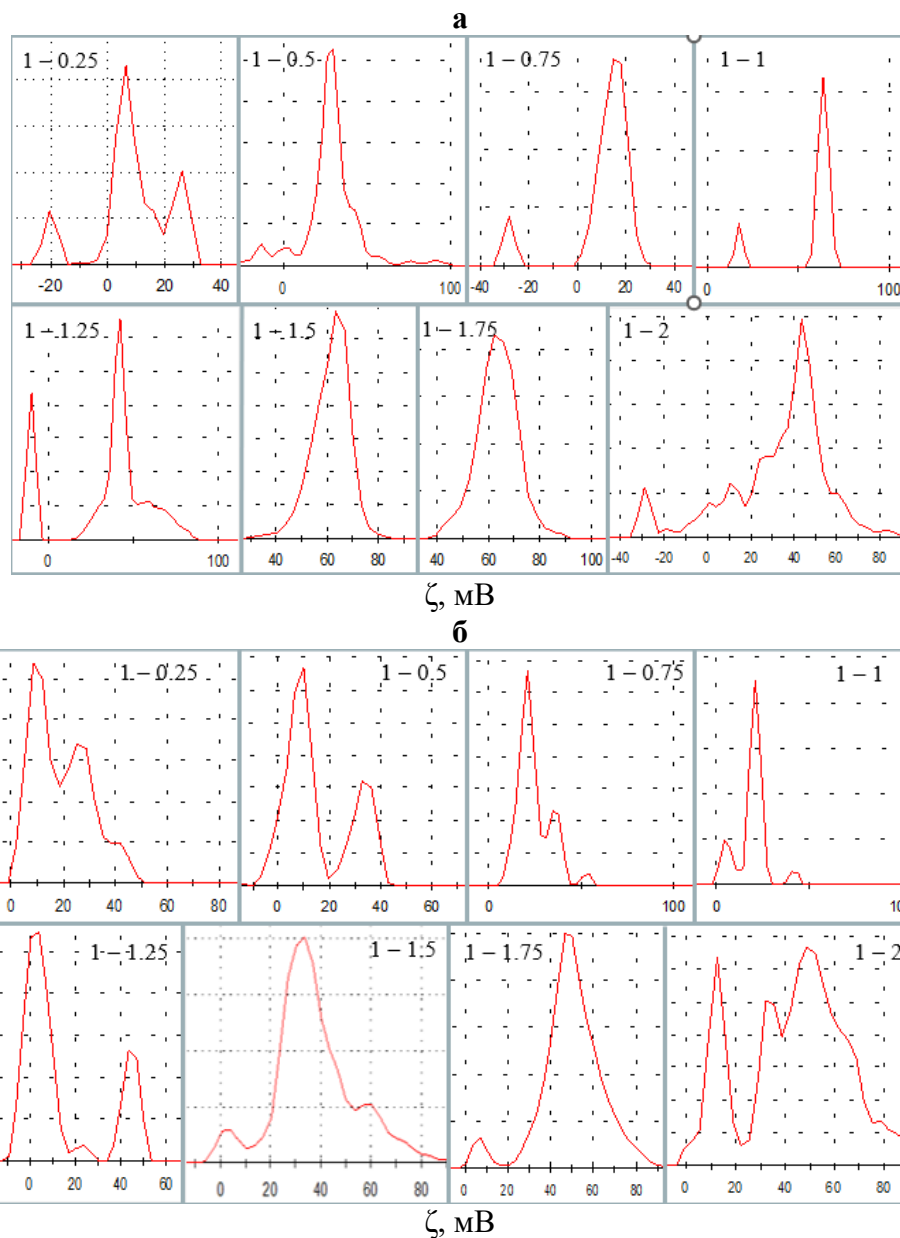


Рис. 3. Распределение частиц по значениям дзета-потенциала для систем L-ЦМЭГ/ AgNO_3 – **а** и L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 – **б**

Из графика зависимости ζ -потенциала от концентрации ионов серебра можно сказать, что при увеличении содержания ионов серебра ζ -потенциал суммарно растет, но реальная зависимость довольно сложная и она схожа для обеих систем (Рис. 4а). В тоже время, значение электропроводности в нитратной системе увеличивается с повышением

концентрации ионов серебра, а в ацетатной уменьшается (Рис. 4б), что вероятно связано с формированием более крупных наночастиц в ацетатной системе в сравнении с нитратной.

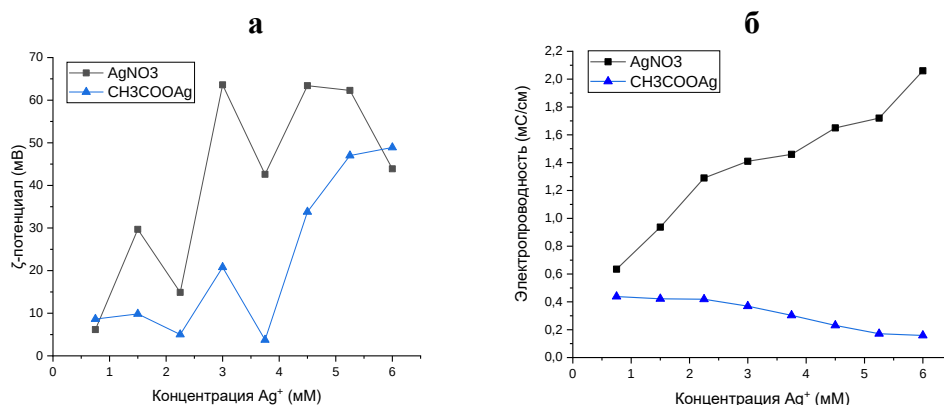


Рис. 4. Зависимость ζ -потенциала – а и электропроводности – б от концентрации ионов серебра для систем L-ЦМЭГ/ $AgNO_3$ и L-ЦМЭГ/ $AgOOCCH_3$

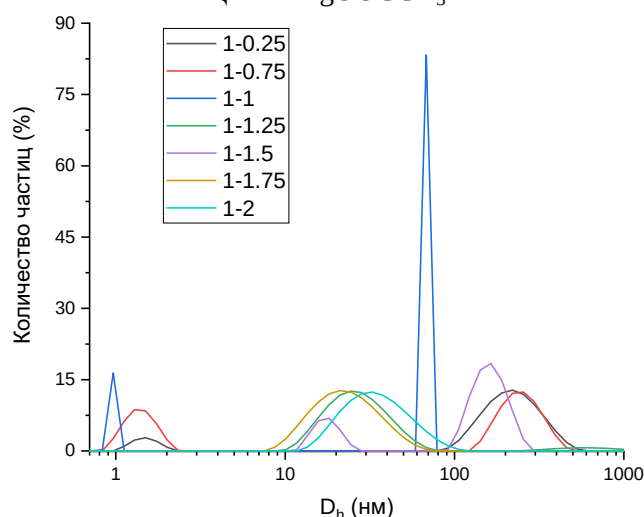


Рис. 5. Распределение частиц по размерам в системе L-ЦМЭГ/ $AgNO_3$

На рисунке Рис. 5 видно, что в недостатке Ag^+ распределение частиц по размерам бимодально. Однако, анализируя график кросс-корреляционной функции (Рис. 6а), можно сделать вывод, что концентрация наночастиц в системе крайне низкая и обработка этой функции методом кумулянтов дает крайне грубую оценку размеров формирующихся частиц. В избытке ионов серебра кросс-корреляционная функция становится сглаженной (Рис. 6б), амплитуда светорассеяния значительно увеличивается и метод кумулянтов показывает унимодальное распределение частиц по размерам.

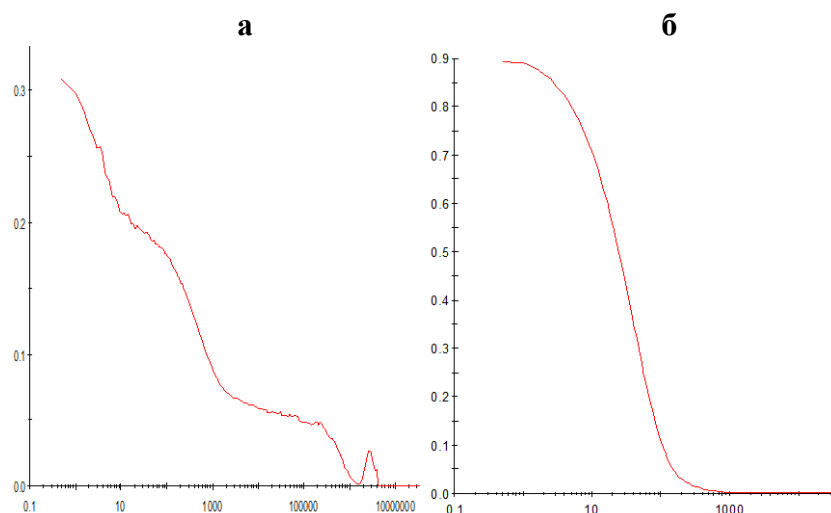


Рис. 6. Графики кросс-корреляционной функции для системы L-ЦМЭГ/ AgNO_3 при соотношениях прекурсоров 1 – 0.75 – а и 1 – 1.25 – б соответственно

В ацетатной системе (Рис. 7) результаты похожи, однако только образцы в соотношениях исходных реагентов 1 – 1.75 и 1 – 2 (Рис. 8) имеют нормальную кросс-корреляционную функцию (Рис. 8). Результаты ДРС имеют хорошую корреляцию с данными ЭРС: размеры наночастиц для нитратной системы (1 – 1.75) около 20 нм., а для ацетатной при таком же соотношении прекурсоров – около 100 нм и они более полидисперсны, при этом значение дзета-потенциала выше для нитратной системы, что объясняется более высокой плотностью заряда на поверхности более мелких частиц.

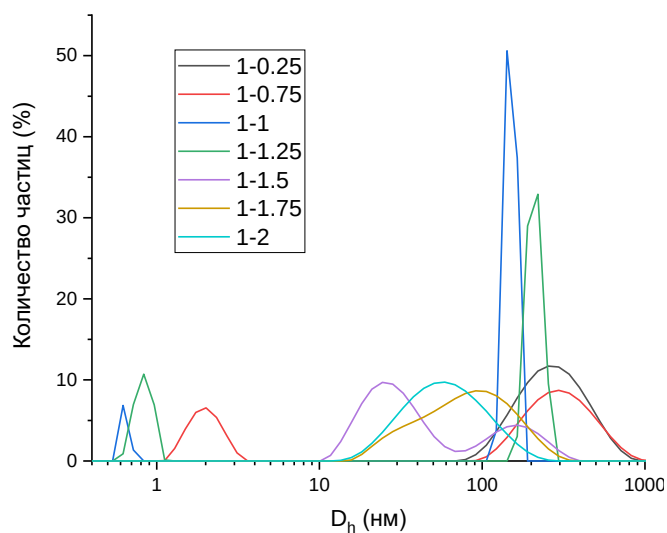


Рис. 7. Распределение частиц по размерам в системе L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3

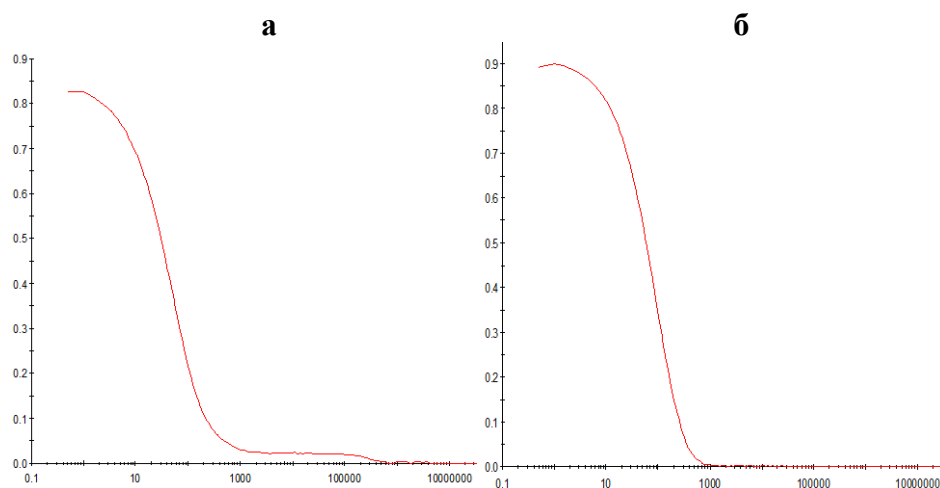


Рис. 8. Графики кросс-корреляционной функции для системы L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 при соотношениях прекурсоров 1 – 1,5 – **а** и 1 – 1,75 – **б** соответственно

Согласно Рис. 9 видно, что увеличение концентрации соли серебра ведет к падению кислотности раствора, что косвенно указывает на замещение ионов водорода у SH-группы ионами серебра. Однако в ацетатной системе зависимость отличается от нитратной тем, что, при концентрации ионов серебра более 3 мМ водородный показатель растет (Рис. 9б). Кислотность раствора в данном случае определяется образующимися азотной и уксусной кислотой, одна из которых сильная, а другая слабая.

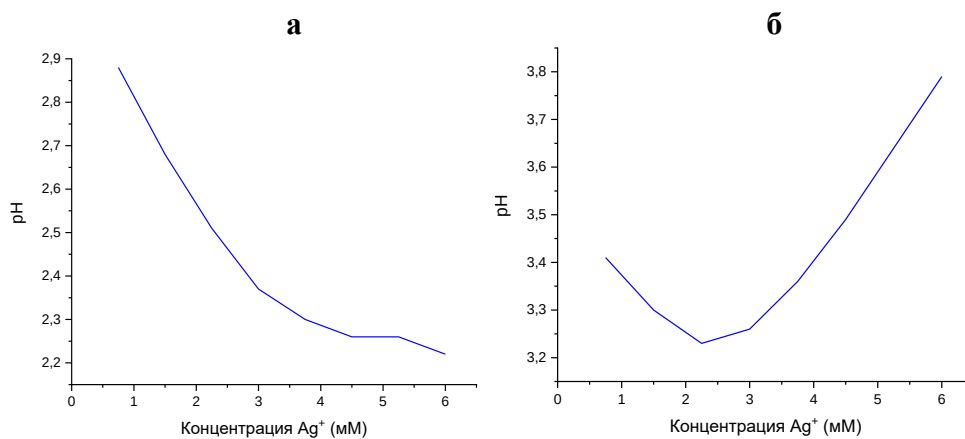


Рис. 9. Зависимость pH от концентрации ионов серебра для системы L-ЦМЭГ/ AgNO_3 – **а** и L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 – **б**

Данные ПЭМ были получены предварительно только для образцов с соотношением прекурсоров 1 – 0.75 (Рис. 10). Частицы нитрата серебра (контроль) характеризуются высокой полидисперсностью и имеют близкую к сферической форму без четко выраженной огранки, размеры наночастиц варьируются от 5 до 40 нм, наблюдаются также крупные агрегаты, достигающие размеров 1 мкм. По поверхности сетки исследуемые частицы распределены неравномерно, видны области с высокой концентрацией наночастиц, а также участки с единичными, относительно изолированными частицами. Наночастицы в системе L-ЦМЭГ/ AgNO_3 имеют сферическую форму без выраженной огранки, размер частиц колеблется от 6 до 60 нм, некоторые частицы достигают размера около 200 нм. По поверхности сетки исследуемые наночастицы распределены неравномерно, располагаются в основном по границам растворителя. Частицы в системе L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 характеризуются выраженной полидисперсностью и склонностью к агрегации. Основная масса частиц имеет близкую к сферической форму без выраженной огранки, размер отдельных частиц составляет порядка 5 – 15 нм. Распределение частиц по поверхности углеродной подложки неравномерное, встречаются как отдельные изолированные наночастицы, так и агломераты неправильной формы с характерными размерами от десятков до сотен нанометров, вплоть до 200 нм.

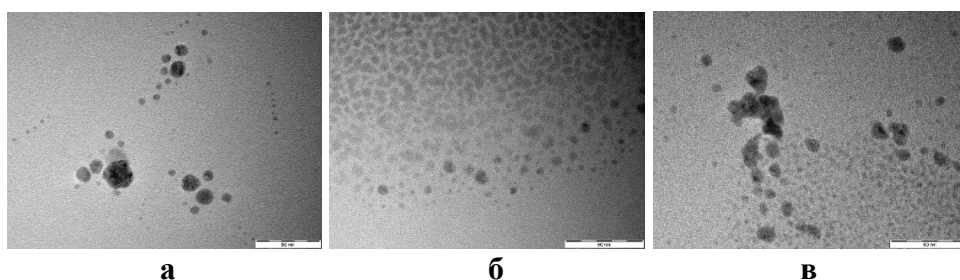


Рис. 10. ПЭМ-изображения для AgNO_3 – а, L-ЦМЭГ/ AgNO_3 – б и L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 – в. Масштаб – 50 нм

По данным дифрактограмм можно говорить о полностью аморфных нитрате серебра и нитратной системе, в то время как в ацетатной наблюдаются рефлексы, которые указывают на кристаллические включения, предположительно наночастицы серебра.

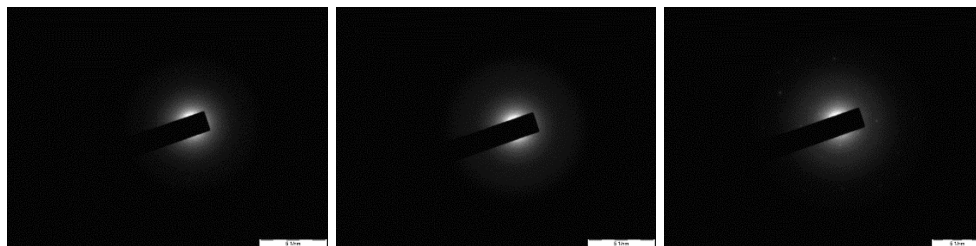


Рис. 11. Дифрактограммы для AgNO_3 – а, L-ЦМЭГ/ AgNO_3 – б и L-ЦМЭГ/ AgOOCCH_3 – в. Масштаб – 5 нм

Информация о финансовой поддержке

Информация отсутствует.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. D.V. Vishnevetskii, D.V. Averkin, A.A. Efimov, A.A. Lizunova, O.V. Shamova, E.V. Vladimirova, M.S. Sukhareva, A.R. Mekhtiev // L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine mediated synthesis of nanosilver-based sols and hydrogels with antibacterial and antibiofilm properties // *J. Mater. Chem. B*, 2023, 11, 5794
2. D.V. Vishnevetskii, E.E. Polyakova, Y.V. Andrianova, A.R. Mekhtiev, A. Ivanova, D.V. Averkin, V.G. Alekseev, A.A. Bykov, M.G. Sulman // L-Cysteine/Silver Nitrate/Iodate Anions System: Peculiarities of Supramolecular Gel Formation with and Without Visible-Light Exposure // *Gels*, 2024, 10, 809.
3. D.V. Vishnevetskii, F.A. Metlin, E.E. Polyakova, Y.V. Andrianova, A.R. Mekhtiev, A. Ivanova, D.V. Averkin // Preparation of Composite Hydrogels Based on Cysteine–Silver Sol and Methylene Blue as Promising Systems for Anticancer Photodynamic Therapy // *Gels*, 2024, 10, 577.
4. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, D.V. Averkin, E.E. Polyakova // Cysteine–Silver–Polymer Systems for the Preparation of Hydrogels and Films with Potential Applications in Regenerative Medicine // *Gels*, 2023, 9, 924.

Об авторах:

БУРЛАКОВ Егор Сергеевич – аспирант 1 года обучения кафедры аналитической и неорганической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35), e-mail: EGOR6427@GMAIL.COM, SPIN-КОД: 6623-3001, РИНЦ AUTHOR ID: 1336189.

СЕМИХИНА Анастасия Игоревна – студент 3 курса бакалавриата кафедры физической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35); e-mail: nsemixina@bk.ru

ВИШНЕВЕЦКИЙ Дмитрий Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35), e-mail: rickashet@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-1382-9451, SPIN-код: 2891-3298, РИНЦ Author ID: 1091139.

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – к.х.н., доцент, декан, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, Тверской государственный университет (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru, SPIN-код: 6178-6092, РИНЦ Author ID: 511430.

The investigation of self-assembly processes in systems based on aqueous solutions of L-cysteine methyl ether and silver salts

E.S. Burlakov, A.I. Semikhina, M.A. Feofanova, D.V. Vishnevetskii

Tver State University, Tver

In this work, the effect of silver salts on the self-assembly process in an aqueous solution of L-cysteine methyl ester hydrochloride (L-CMEH) was studied using UV-visible spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), electrophoretic light scattering (ELS), pH-metry and transmission electron microscopy (TEM). The nitrate and acetate systems were visually stable after 2 months of standing at rest in the absence of light, while the nitrite systems began to precipitate after a couple of days. The UV spectra do not show characteristic absorption bands, and there is no scattering region, indicating the stability and homogeneity of the samples. According to the zeta potential values, the samples with ratios of 1-1.5 and 1-1.75 in both systems are the most stable. The DRS results showed that a small number of nanoparticles are formed when there is a lack of silver ions, while an excess of silver ions is sufficient to determine the particle size. The results of the hydrogen index measurement are different for the acetate and nitrate systems. The data from the TEM and diffraction show that the obtained systems form amorphous polydisperse spherical nanoparticles with sizes from 5 to 60 nm, and some reach 200 nm.

Keywords: *L-cysteine methyl ester, silver nitrate, silver nitrite, silver acetate, self-assembly, nanostructured systems.*

Дата поступления в редакцию: 02.03.2026.

Дата принятия в печать: 09.03.2026.

УДК 662.74:662.8.057.2
DOI 10.26456/vtchem2026.1.2

Влияние гранулометрического и марочного состава углей Кузбасса на выход и прочностные характеристики кокса

Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

В работе представлены результаты модельных экспериментов по коксованию индивидуальных марок углей (Д, ДГ, Г, ГЖ, Ж, К) Кузнецкого бассейна и составленных на их основе шихт. Исследовано влияние степени метаморфизма, гранулометрического состава (классы <0,2 мм, <0,5 мм, 0,5–3 мм, 3–10 мм) и марочного состава шихты на выход кокса и его прочностные характеристики, оцениваемые по индексам сбрасывания S_{10} и S_{25} . Установлено, что угли марок ГЖ, Ж и К с размерами частиц $\leq 0,5$ мм пригодны для использования в шихте, формируя спекшийся кокс. Показано, что отделение класса <0,5 мм для угля марки Ж повышает прочность кокса, а максимальная прочность наблюдается у кокса из угля марки ГЖ (класс $\leq 0,5$ мм). Определен оптимальный состав шихты: ГЖ (53,98%), Ж (24,32%), К (21,70%), обеспечивающий получение высокопрочного кокса с индексом $S_{25}=99,4\%$.

Ключевые слова: уголь, коксование, кокс, шихта, выход кокса, гранулометрический состав, индекс сбрасывания, прочность кокса.

Введение

Каменноугольный кокс, представляющий собой науглероженный остаток пиролиза ($T > 800$ °C) угля или шихты, является критически важным восстановителем и топливом в доменном процессе производства чугуна [1, 2]. Для получения кокса заданного качества при рациональном использовании ресурсов коксующихся углей применяют сложные угольные шихты. Типовая структура металлургической шихты включает: спекающую основу (угли марок ГЖ, Ж), коксовые присадки (марки К, КО, ОС) и отошающие присадки (марки КС, КСН) [3].

Одним из ключевых факторов, влияющих на качество конечного продукта, является гранулометрический состав шихты. В литературе существуют разнонаправленные данные о влиянии мелких фракций. С одной стороны, показано, что высокое содержание частиц <0,5 мм может снижать горячую прочность кокса (CSR) [6]. С другой стороны, ряд исследований демонстрирует, что увеличение доли углей марки К в шихте позволяет получать кокс с высокими показателями CSR и

механической прочности (M_{25}) даже при наличии мелких частиц [7, 8]. Работы [9-11] подтверждают, что рост содержания фракции $<0,5$ мм в шихтах с высоким содержанием угля марки К может способствовать повышению значений M_{25} и CSR для коксов.

Таким образом, актуальной задачей является установление четкой взаимосвязи между марочным и гранулометрическим составом углей конкретного бассейна (Кузнецкого) и технологическими показателями коксования – выходом и прочностью кокса. Целью данной работы являлось проведение модельных экспериментов по коксованию индивидуальных марок углей и их смесей для определения оптимального состава шихты, обеспечивающего высокий выход и прочность кокса. Новизна исследования заключается в комплексной оценке влияния класса крупности для различных марок углей Кузбасса на индекс сбрасывания кокса.

Экспериментальная часть

В работе использовали угли Кузнецкого бассейна марок Д, ДГ, Г, ГЖ, Ж, К, основные характеристики которых приведены в Таблице 1. Анализы проводили по стандартным ГОСТ: выход летучих веществ (V^{daf}) – ГОСТ Р 55660-2013, зольность (A^d) – ГОСТ Р 55661-2013, влажность (W^a) – ГОСТ Р 52911-2020, индекс вспучивания (SI) – ГОСТ Р 59250-2020, сумма отошающих (фюзинитовых) компонентов ΣOK – ГОСТ 55662-2013.

Таблица 1

Основные характеристики используемых углей

№	Марка углей, название шахты/разреза	V^{daf} , %	A^d , %	W^a , %	SI	ΣOK , %
1	Д, ш. Грамотеинская	44,0	8,5	5,1	0,5	7
2	ДГ, р. Восточный	40,7	12,6	5,9	1,5	7
3	Г, ш. Комсомолец, пласт Бреевский	44,0	6,5	2,4	2,5	6
4	ГЖ, ш. Распадская	37,5	11,8	1,5	8,0	10
5	Ж, ш. Тихова	34,3	6,5	1,2	9,0	29
6	Ж, СДС-Уголь	29,1	12,1	1,2	Н.О.	46
7	К, уч. Коксовый	22,8	4,35	1,2	8,5	11

Угли измельчали и разделяли методом ситового обора на следующие классы: $<0,2$ мм, $<0,5$ мм, $0,5-3$ мм, $3-10$ мм. Коксование навесок массой 8 г проводили в керамических тиглях в муфельной печи при температурах $800-1200^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 час. Определяли общий выход кокса (B_K) и выход спекшегося кокса (B_K^C).

Механическую прочность оценивали методом сбрасывания с высоты 1,8 м. Индекс сбрасывания S_x определяли, как массовую долю

кокса, оставшегося на сите с размером ячеек X мм ($X = 10, 25$) после испытания.

Результаты и обсуждение

При коксовании ($T = 900^{\circ}\text{C}$) углей низких стадий метаморфизма (Д, ДГ, Г) с размером частиц $<0,2$ мм, а также угля Ж (образец №6), образовывался порошкообразный кокс, что коррелирует с их низкими значениями индекса вспучивания SI (таблица 1). Для углей марок ГЖ, Ж и К (образцы №4, №5 и №7) наблюдалось образование спекшейся массы. Данные по выходам и прочности приведены в Таблице 2.

Таблица 2
Данные о выходах коксов полученных путем коксования углей (класс ≤ 0.2 мм) при 900°C , в течение 1 часа

№	Марка угля	B_k , %	B_k^C , %	S_{10} , %	S_{25} , %
1	Д, ш. Грамотеинская	40,0	0	—	—
2	ДГ, р. Восточный	58,3	0	—	—
3	Г, ш. Комсомолец, пласт Бреевский	65,5	0	—	—
4	ГЖ, ш. Распадская	63,2	59,4	95,8	83,3
5	Ж, ш. Тихова	67,7	67,0	93,9	93,9
6	Ж, СДС-Уголь	63,5	0	—	—
7	К, уч. Коксовый	73,2	70,0	88,2	70,6

Наибольший выход спекшегося кокса характерен для угля марки К. Для углей ГЖ и Ж (образцы №4 и №5) значения B_k и B_k^C близки, что указывает на перспективность их мелких классов ($\leq 0,2$ мм) в качестве компонентов шихты. 7). Также при коксовании угля марки Г с дополнительной выдержкой в течение 1 часа, при 430°C (температура пластификации угля согласно [12]) кокс представлен также в виде порошка. Следует отметить, что для получаемого кокса из угля марки Г доля частиц $\geq 0,2$ мм была $\sim 40\%$, что говорит о частичном спекании.

Исследование влияния гранулометрии показало, что отделение мелких частиц ($<0,5$ мм) для углей марок ГЖ и Ж увеличивает общий выход кокса (рисунок 1). Вероятно, из мелких частиц летучие вещества выделяются, не успевая полностью конденсироваться и участвовать в спекании, тогда как в более крупных классах ($\geq 0,5$ мм) процессы конденсации пиролизных смол протекают эффективнее, способствуя образованию монолита [4, 5].

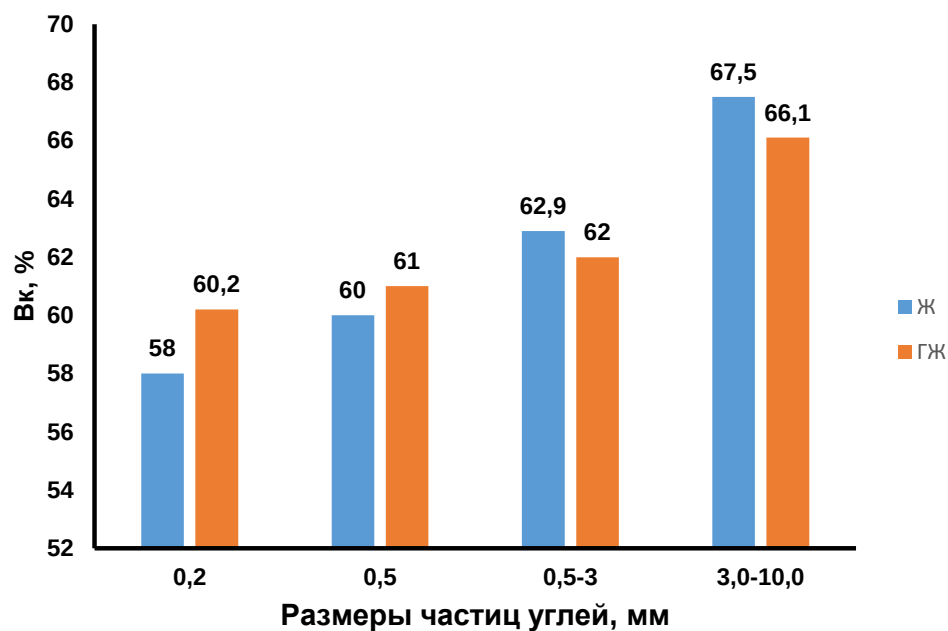


Рис. 1. Зависимость выхода коксов B_k , для различных классов частиц углей марок ГЖ и Ж

Прочностные характеристики кокса, оцениваемые по индексам S_{10} и S_{25} , также зависят от гранулометрии исходного угля (рисунки 2 и 3). Для кокса из угля марки ГЖ максимальная прочность ($S_{10} \approx S_{25} \approx 97,5\%$) достигается при использовании класса $\leq 0,5$ мм. Для угля марки Ж наблюдается рост прочности с увеличением размера частиц от 0,5 мм до 3-10 мм. Минимальная прочность у кокса из угля марки К (класс $< 0,2$ мм), однако увеличение времени выдержки при 900 °С до 5 часов повышает S_{10} и S_{25} до 96-99%.

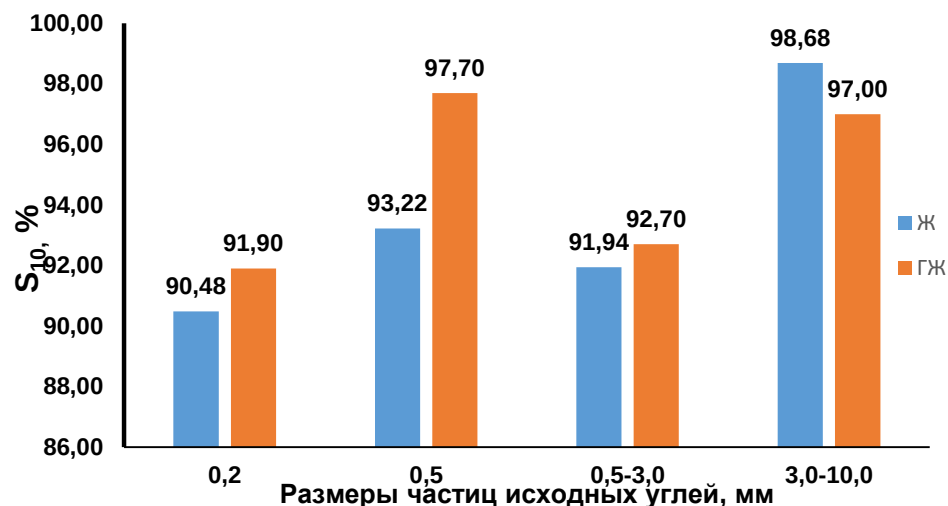


Рис. 2. Зависимость индекса сбрасывания S_{10} , для различных классов частиц углей марок ГЖ и Ж

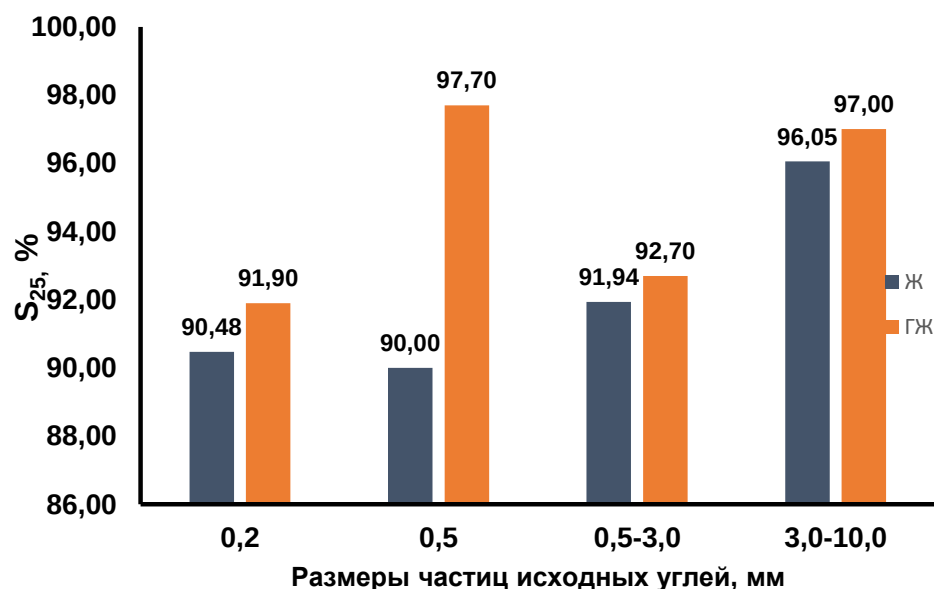


Рис. 3. Зависимость индекса сбрасывания S_{25} , для различных классов частиц углей марок ГЖ и Ж

При использовании угля марки Ж (образец №6), размерами частиц 0,5-3,0 мм, с коксованием при 900 °С, в течение 1 часа, получали кокс с выходом $V_k = 68,5$ %, и содержанием спекшейся части $V_k^C = 48$ %. Для данного образца кокса характерны $S_{25} = S_{10} = 83\%$. При коксовании (1000 °С) углей марок Г и ДГ, класса 0,5-3,0 мм, получали коксы с выходом $V_k = 57,8$ % для угля марки ДГ и выходом $V_k = 55$ % и $V_k^C = 13,5$ %.

Методом ситового анализа показано для кокса угля марки ДГ доля частиц более 3 мм ~ 4 %, а для угля марки Г ~ 30 %. Данный факт также говорит о частичном спекании частиц углей во время коксования.

Зольность кокса возрастает по сравнению с зольностью исходного угля и зависит от его гранулометрии (Рис. 4, 5). Для угля ГЖ отделение мелких фракций снижает зольность, для угля Ж – повышает.

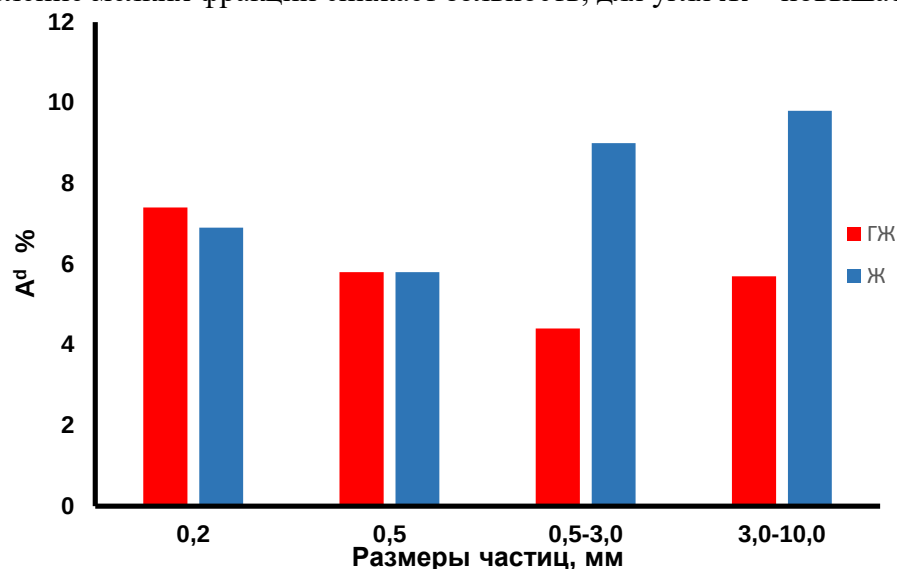


Рис. 4. Распределение зольности исходных углей по гранулометрическим классам частиц

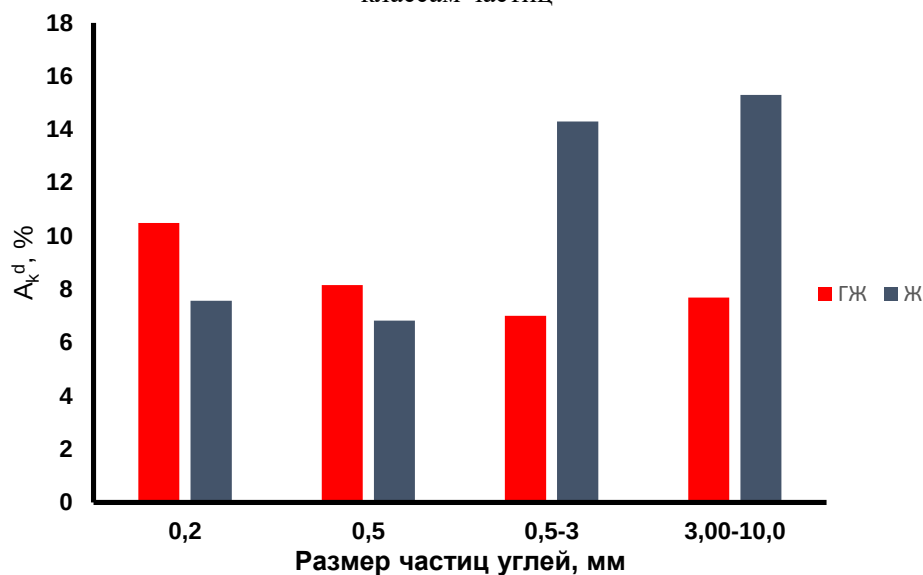


Рис. 5. Распределение зольности коксов по гранулометрическим классам частиц

Повышение температуры коксования приводит к снижению выхода кокса (B_k и B_k^C) для обеих марок, причем для угля Ж это

снижение более интенсивное (рисунки 6, 7). Можно предположить, что при коксовании угля марки Ж, увеличение объема кокса в результате вспучивания в процессе коксования приводило к частичной термической деструкции кокса, тем самым снижая B_k^c . На рис.8 показаны значения S_{25} для различных температур. Прочность кокса (S_{25}) с ростом температуры увеличивается для угля ГЖ и уменьшается для угля Ж (рисунок 8), что может быть связано с интенсивным вспучиванием последнего (высокий SI, таблица 1) и образованием внутренних дефектов.

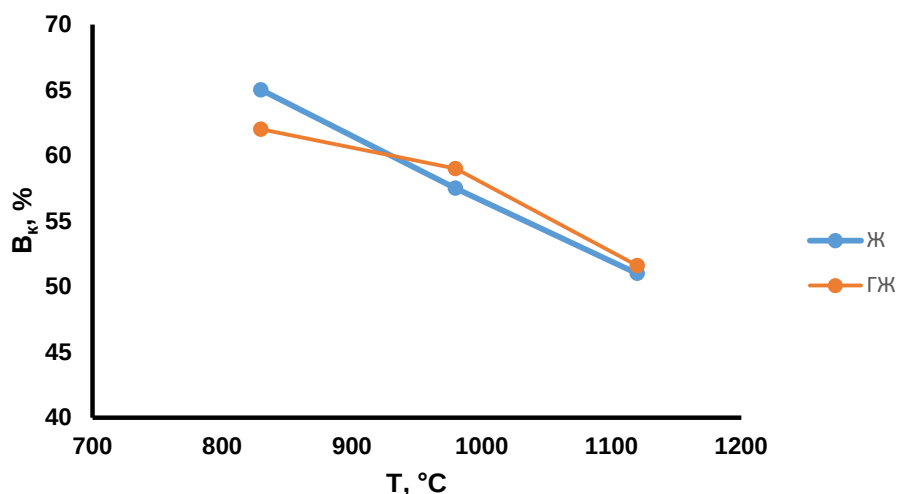


Рис. 6. Зависимость выхода коксов B_k , от температуры коксования T

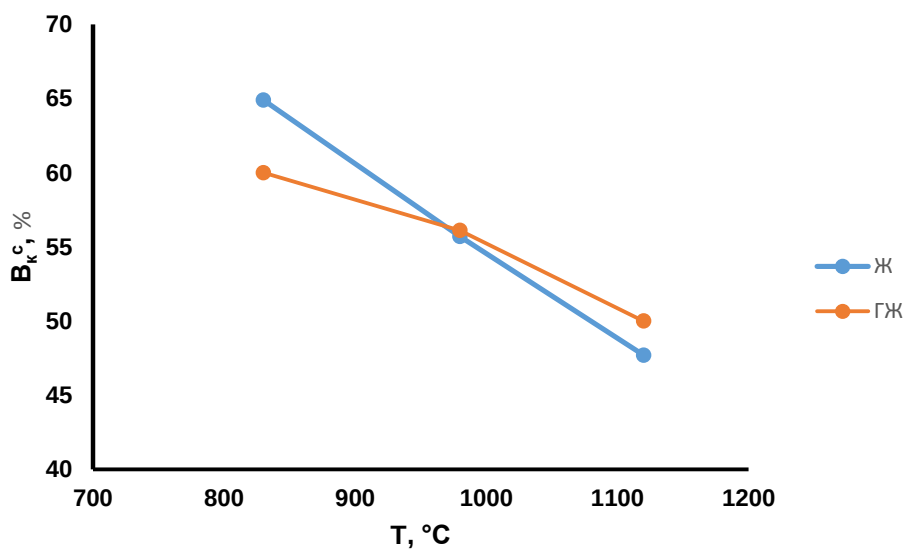


Рис. 7. Зависимость выхода спекшегося кокса B_k^c от температуры коксования T

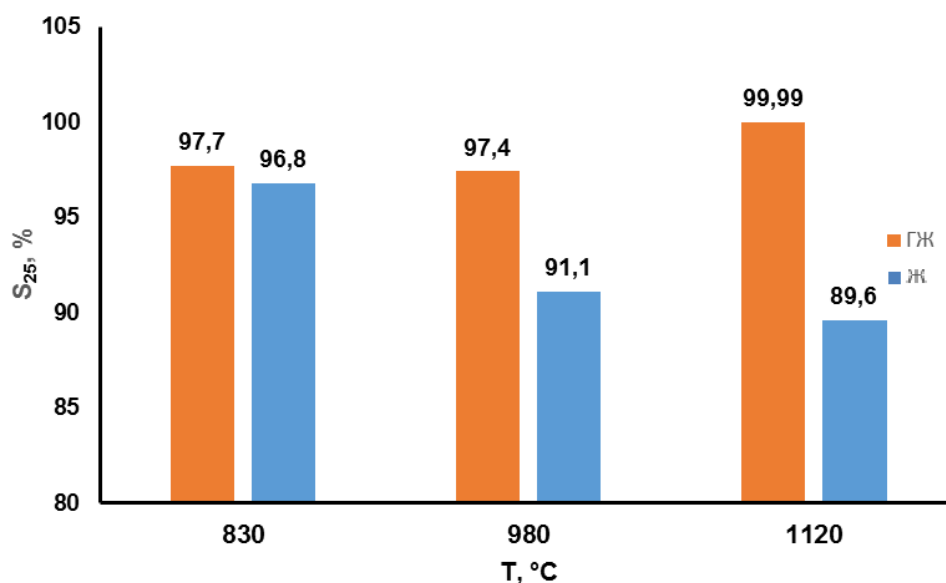


Рис. 8. Зависимость индекса S_{25} от температуры коксования для углей марок ГЖ и Ж

Анализ зависимости прочностных характеристик кокса от температуры коксования выявил разнонаправленное влияние для углей разных марок. Как видно из рисунка 8, индекс сбрасывания S_{25} для кокса из угля марки ГЖ демонстрирует положительную корреляцию с температурой, тогда как для кокса из угля марки Ж наблюдается обратная зависимость. Объяснением данного явления может служить различное поведение углей в процессе пластификации и вспучивания. Для угля марки Ж, характеризующегося более высоким индексом вспучивания (SI), вероятно, именно это и приводит к формированию в структуре кокса макропор и микротрещин. Эти структурные дефекты снижают механическую целостность материала, что и проявляется в уменьшении значения S_{25} .

Распределение частиц полученного кокса из угля марки К по классам крупности, свидетельствующее о процессах спекания и термической деструкции, представлено в таблице 3. При коксовании следующего класса ($<0,5$ мм) зафиксирован максимальный выход спекшегося кокса ($B_k^C = 64,4\%$) и абсолютная прочность ($S_{10} = S_{25} = 100\%$). Использование более крупных классов (0,5-3 мм и 3-10 мм) приводило к образованию несвязанных частиц кокса с общим выходом B_k 75,5% и 73,0% соответственно.

Таблица 3

Распределение классов коксов, полученных из угля марки К при 1000 °С, в течение 1 часа

№	Класс частиц угля марки К, мм	Распределение кокса по размерам частиц, %		
		<0,5 мм	0,5-3 мм	3-10 мм
1	0,5-3	0,00	80,55	19,46
2	3-10	2,56	14,10	83,34

Для дальнейшего исследования влияния состава на свойства конечного продукта составлены и прококсованы модельные шихты на основе углей марок ГЖ, Ж и К без отошающих присадок. Коксование навесок проводили в тиглях в муфельной печи с нагревом до 1000 °С со скоростью 7°С/мин и последующей изотермической выдержкой в течение 1 часа. Марочный и гранулометрический состав восьми исследованных шихт, вариация которых позволила выявить влияние отдельных компонентов, приведен в таблице 4.

Таблица 4

Состав модельных угольных шихт, %

Марка угля	Класс, мм	Состав шихты							
		№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
ГЖ	≤ 0,5	19,19	23,63	29,54	6,88	10,35	34,07	19,60	0
	0,5–3	0	0	0	17,35	0	0	23,41	0
	3–10	0	0	0	0	20,92	19,91	14,15	30,53
Ж	≤ 0,5	0	18,47	36,96	30,47	22,18	0	8,45	0
	0,5–3	16,50	19,48	0	0	0	0	0	0
	3–10	27,65	0	0	0	12,02	24,32	0	34,01
К	≤ 0,5	16,55	10,77	7,73	12,50	21,31	21,70	18,00	35,46
	0,5–3	0	27,65	0	10,26	0	0	0	0
	3–10	20,11	0	25,77	22,54	13,22	0	16,39	0

Технологические показатели полученных коксов (выходы и индексы сбрасывания) представлены в таблице 5. Для части образцов

(шихты №№1, 2, 3, 5, 7) применяли режим охлаждения с печью до 650°C с последующей выгрузкой и остыванием на воздухе. Шихты №4, №6 и № 8 охлаждались вместе с печью до комнатной температуры.

Таблица 5

Свойства полученных коксов				
№ шихты	B_k , %	B_k^C , %	S_{10} , %	S_{25} , %
1	75,7	74,9	92,2	92,2
2	74,5	70,1	96,2	96,2
3	74,5	72,2	86,8	86,8
4	76,5	76,2	98,3	82,4
5	75,0	75,4	98,5	24,7
6	73,2	73,2	99,4	99,4
7	75,7	74,8	97,8	97,8
8	76,1	75,6	94,7	38,1

Наибольший общий выход кокса (B_k) отмечен для шихт № 1, 4 и 8 (от 75,7 до 76,5%), что коррелирует с повышенным содержанием в них крупных фракций (3-10 мм) углей марок Ж и К, демонстрирующих высокий выход при индивидуальном коксовании. Максимальный выход спекшегося кокса (B_k^C) также зафиксирован для этих же шихт.

Наибольшую прочность, характеризующуюся значениями индексов S_{10} и S_{25} на уровне 99,4%, показал кокс из шихты №6. Важно отметить, что данный кокс сохранял высокую прочность ($S_{10} \approx S_{25} \approx 99\%$) даже после многократного цикла испытаний на сбрасывание. Этот образец отличался максимальной, среди всех шихт, долей мелкого класса ($\leq 0,5$ мм) угля марки ГЖ (34,07%). Минимальная прочность по индексу S_{25} (24,7%) зафиксирована у кокса из шихты №5. Для большинства шихт (№ 1, 2, 3, 6, 7) значения индексов S_{10} и S_{25} были равны, что указывает на равномерный характер разрушения кокса.

Выводы

1. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность использования классов ($\leq 0,2$ мм и $\leq 0,5$ мм) углей марок ГЖ, Ж и К, Кузнецкого бассейна в составе коксовой шихты, так как они образуют спекшийся кокс.

2. Установлено, что влияние гранулометрического состава на прочность кокса имеет марочную специфику: для угля ГЖ максимальная прочность достигается при использовании класса $\leq 0,5$ мм, а для угля Ж прочность растет с увеличением размера частиц.

3. Определен оптимальный марочно-гранулометрический состав шихты, обеспечивающий получение высокопрочного кокса: уголь марки ГЖ 34,07% (класс $\leq 0,5$ мм) и 19,91 (класс 3-10 мм), уголь марки

Ж 24,30% (класс 3-10 мм), уголь марки К 21,70% (класс $\leq 0,5$ мм). Данная шихта позволяет получить кокс с рекордным значением индекса сбрашивания $S_{25}=99,4\%$.

4. Показано, что повышенная температура коксования (до 1120°C) снижает выход кокса, а ее влияние на прочность противоположно для углей ГЖ (прочность растет) и Ж (прочность падает), что связано с разной склонностью к вспучиванию.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН» проект № 124041100047-4.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Камнева А. И. Химия горючих ископаемых. Москва: Химия, 1974. 271 с.
2. Вегман Е. Ф., Жеребин Б. Н., Похвиснев А. Н. и др. Металлургия чугуна: Учебник для вузов / под ред. Ю. С. Юсфина. 3-е издание, переработанное и дополненное. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 774 с.
3. Станкевич А.С., Смелянский А.З., Беркутов Н.А., и др. Рациональное распределение углей и состава шихт для коксования // Кокс и химия. 2003. № 9. С. 16-21.
4. Беляев Е.В., Лазовский И.М., Грязнов Н.С., Фомин А.П. Эффективность подготовки углей перед коксованием способом пневматической сепарации. сборник: Подготовка и коксование углей, Свердловск. 1969. VIII. С. 98-107.
5. Пат. Р.Ф. 2550874. Способ подготовки угольной шихты для коксования. Гилязетдинов Р. Р., Сухов И. Ю; заявлено 27.11.2013, опубл. 27.11.2013; Бюл. № 33.
6. Карунова Е. В., Калько О. А., Сорокина И. В. Исследование влияния гранулометрического состава угольной шихты для коксования на Качественные характеристики получаемого кокса // Кокс и химия. 2025. № 2. С. 12-16.
7. Горанский П.Ю., Буланый С.М., Черкасов И.И., Дедушева В.И., Яценко Ю.А., Мирошниченко Д.В., Давидзон А.Р. Подготовка угольной шихты при производстве высококачественного кокса в условиях ЧАО «Макеевкокс» // Углехимический журнал. 2012. № 5-6. С. 20-26.
8. Манзор, Д. Э., Грузман В. М. Оптимизация угольной шихты для коксования // Кокс и химия. 2016. № 10. С. 8-10.
9. Кривонос В.В., Данилов А.Б., Вердибоженко Г.С., Лозинский О.Б., Дроздник И.Д., Кафтан Ю.С., Бидоленко Н.Б., Сороктяга К.Н. Оптимизация схемы подготовки и уровня измельчения групп углей и

- шихты в углеподготовительном цехе № 1 ПАО «Алчевсккокс»// Угледобывающий журнал. 2013. № 1-2. С. 15-22.
10. Давидзон А.Р., Дроздник И.Д. Технологические возможности улучшения качества кокса // Кокс и химия.-2006.- 8.-15-18.
 11. Ильяшов М.А., Давидзон А.Р., Коломийчинко А.И., Василенко С.Г., Дроздник И.Д., Кафтан Ю.С., Бидоленко Н.Б. Использование углей шахтоуправления «Покровское» в качестве основного компонента сырьевой базы коксования ЧАО «Макеевкокс» // Угледобывающий журнал. 2012. № 5-6. С. 27-34.
 12. Степанов Ю.В., Попова Н.К., Махортова Л.А. Теория и практика шихтовки в современных условиях // Кокс и химия. 2005. №7. С. 6-10.

Об авторах:

КОВАЛЕВ Родион Юрьевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и угледобывающей химии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, Кемеровская область, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). e-mail: kovaleviuhm@yandex.ru. ORCID: 0009-0001-7776-7440, SPIN-код: 8244-8479, РИНЦ AuthorID: 802341.

НИКИТИН Андрей Павлович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и угледобывающей химии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, Кемеровская область, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). e-mail: nikitinandrey@yandex.ru. ORCID: 0000-0003-2187-2281, SPIN-код: 2980-7637, РИНЦ AuthorID: 113850.

Influence of granulometric and grade composition of Kuzbass coals on coke yield and strength characteristics

R.Yu. Kovalev, A.P. Nikitin

The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS, Kemerovo

This paper presents the results of model experiments on the coking of individual coal grades (D, DG, G, GZh, Zh, K) from the Kuznetsk Basin and charges formulated from them. The influence of the degree of metamorphism, granulometric composition (size classes: <0.2 mm, <0.5 mm, 0.5-3 mm, 3-10 mm), and grade composition of the charge on coke yield and its strength characteristics, assessed by the shatter indices S_{10} and S_{25} , was investigated. It was found that GZh, Zh, and K grade coals with particle sizes ≤ 0.5 mm are suitable for use in the charge, forming sintered coke. It was shown that separating the <0.5 mm fraction for Zh grade coal increases coke strength, while maximum strength is observed for coke from GZh grade coal (≤ 0.5 mm fraction). The optimal charge composition (GZh: 53.98%, Zh: 24.32%, K: 21.70%) was determined, ensuring the production of high-strength coke with a shatter index of $S_{25}=99.4\%$.

Keywords: coal, coking, coke, charge, coke yield, granulometric composition, shatter index, coke strength.

Дата поступления в редакцию: 12.01.2026.

Дата принятия в печать: 19.01.2026.

УДК 539.32

DOI 10.26456/vtchem2026.1.3

Получение локальных значений модуля Юнга на поверхности пленок поливинилхлорида методом контактной силовой спектроскопии

**Ю.В. Кузнецова, Н.В. Веролайнен,
С.А. Темникова, А.О. Калашникова**

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

С помощью метода контактной силовой спектроскопии на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 найдены локальные значения модуля Юнга на поверхности полученных пленок поливинилхлорида с различным процентным содержанием пластификатора сложного эфира адипиновой кислоты и ОС-20.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, метод контактной силовой спектроскопии, модуль Юнга, модуль упругости, задача Герца.

Полимерные пленки активно используются во всех отраслях техники, строительстве, сельском хозяйстве, в быту и т. п. Столь широкое применение полимерных материалов связано, как с доступностью сырья для их производства [1], так и с возможностью комбинирования полимеров с веществами другой природы и структуры, позволяющей получать композиционные материалы с комплексом заранее заданных необходимых функциональных свойств [2]. В зависимости от сферы применения к функциональным характеристикам пленок предъявляются различные требования по термостабильности, оптическим, физикомеханическим, электрофизическим, барьерным свойствам, стойкости к различным видам излучения и т.п. Повлиять на указанные параметры можно, как воздействием на полимеры физическими методами [3–5], химическим модифицированием исходного сырья [1] или поверхности готового полимера [6, 7], так и введением в состав полимерной матрицы наполнителей, способных направленно изменять свойства получаемого композита [2].

К числу наиболее перспективных полимерных материалов относятся наполненные композиты, которые всё чаще применяются в тех случаях, когда ни один другой материал не отвечает всё более повышающимся требованиям к эксплуатации полимерных изделий. При этом становится актуальным отклик влияния внешних сил на разрушение полимерных образцов [5–7].

Модуль Юнга характеризует сопротивление полимера изменению размера и формы под действием приложенной внешней силы. Чем больше численное значение модуля Юнга, тем больше сопротивление материала растяжению или сжатию при упругой деформации.

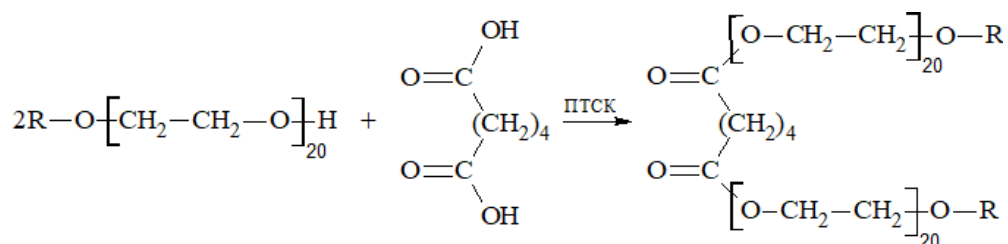
Атомно-силовая микроскопия (АСМ) широко применяется для контроля, диагностики и модификации различных поверхностей, в том числе и для изучения неорганических и синтетических материалов. С помощью АСМ можно получить не только изображения поверхности, но и изучить упругие и адгезионные свойства поверхности [6-9]. В данной работе с помощью контактного метода спектроскопии (КСС) на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 исследованы локальные значения модуля упругости с использованием модели «сфера-плоскость» задачи Герца [6, 10].

Среди факторов, оказывающих влияние на модуль Юнга, является среда, в которой находится материал, температура, плотность материала, наличие деформаций, а также количество примесей и добавок в полимере, состав и природа полимерной матрицы, функциональность мономеров [7]. Примерами влияния данных факторов могут послужить следующие работы: в своем исследовании авторы [8] применяли различные виды растворителей, для получения плёночных образцов одного и того же полимера, что привело к изменению модуля упругости в 2,5 раза. В исследовании [9] обнаружено, что существенное влияние на рост модуля Юнга оказывает приложение к объекту изучения внешнего однородного магнитного поля. Однако, вопрос влияния степени наполнения полимерных пленок пластификатором, в качестве наполнителя, на упругие свойства полимеров изучен недостаточно полно.

Цель работы – исследование полимерных пленок поливинилхлорида (ПВХ) с различным процентным содержанием пластификатора сложного эфира адипиновой кислоты и ОС-20 методом атомно-силовой микроскопии, получение локальных значений модуля Юнга методом контактной силовой спектроскопии на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 с применением программного обеспечения микроскопа [9, 11].

Изготовление образцов

Получение пластификатора для поливинилхлорида, сложного эфира на основе адипиновой кислоты и ОС-20 проводили в работе с помощью реакции этерификации согласно схеме:



где: R=C18-C16, ПТСК – п-толуолсульфоновая кислота

Методика: получение сложного эфира на основе адипиновой кислоты (гександиовой дикарбоновой кислоты, используемой в производстве полимеров и пластификаторов) и ОС-20 (оксизтилированного спирта Синтанол ОС-20, представляющего собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров, синтетических первичных высших жирных спиртов C16-C18) проводят в трехгорлой колбе, снабженной, механической мешалкой, затвором, термометром на 100°C и обратным холодильником. Нагрев производят с помощью плитки. В колбу помещают 10 г ОС-20, 0,4 г катализатора п-толуолсульфоновую кислоту, доводят температуру смеси до 45-50°C, активно перемешивают на протяжении 15-20 минут до полного расплавления и смешения реагентов. После этого в реакционную смесь добавляют адипиновую кислоту 0,6 г, повышают температуру до 75-80°C и активно перемешивают в течение 3,5 часа. Образовавшийся эфир переносят в чашку Петри и ждут полного остывания. Сложный эфир высушивают под вакуумом в течение двух часов. Выход сложного эфира составляет 56 %. Состав и строение продукта подтверждали данными ИК-спектроскопии.

Получение пленок поливинилхлорида с пластификатором в работе проводили по следующей методике: поливинилхлорид (ПВХ) и полученный пластификатор в количестве от массы полимера 43%, 29%, 14% помещали в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником, растворяли в тетрагидрофуране при нагревании на песчаной бане. После полного растворения смеси тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 15-20 минут. Хорошо перемешанные растворы ровным слоем переливали в чашки Петри и помещали под тягу до полного испарения растворителя [12]. Толщина сформированных полимерных пленок составляла 0,3 мм. Для дальнейшего исследования пленки были помещены на сапфировую подложку, поверхность которой является атомарно гладкой.

При внедрении в пленку поливинилхлорида пластификатора в соотношении 0,3 г пластификатора/0,7 г поливинилхлорида, т.е. 43% наполнение, пленка остается прозрачной, становится мягкой и

пластичной по сравнению с 14% и 29%-ным наполнением. Свойства сохранялись после продолжительной заморозки рис.3.

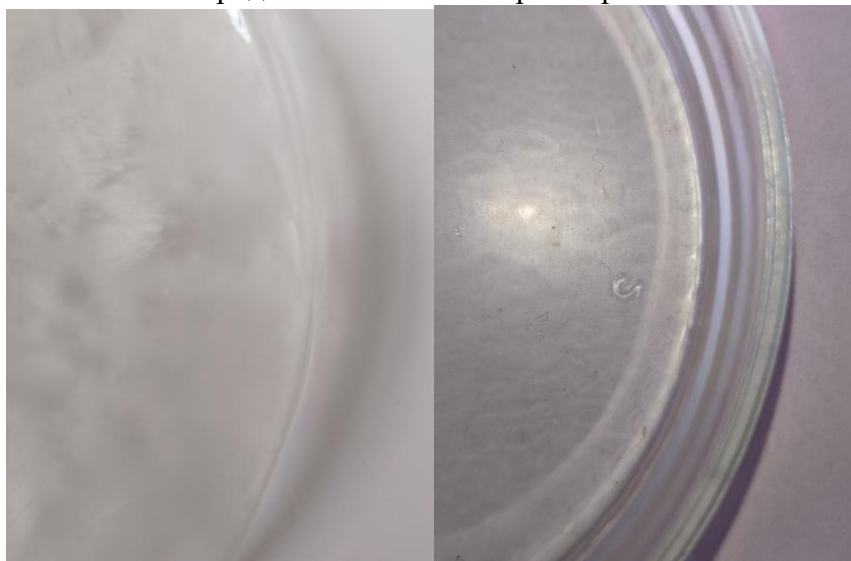


Рис. 3. Фотография пленки поливинилхлорида со сложным эфиром на основе адипиновой кислоты и ОС-20 (0,3 г пластификатора/0,7 г ПВХ)

По результатам синтеза для дальнейшего исследования были выбраны образцы наполненных пленок поливинилхлорида с содержанием пластификатора 43% (0,3 г пластификатора/0,7 г ПВХ).

Эксперимент и обсуждение результатов

Методика измерения модуля упругости заключается в том, что с помощью сканирующего зондового микроскопа записывают кривую взаимодействия между зондом и образцом (силовую кривую) в выбранной точке, регистрируя отклонение кантилевера в зависимости от расстояния между зондом и образцом. Таким образом, записывают силовые кривые как график зависимости электрического напряжения на фотодетекторе от вертикального положения сканера.

Анализ полученных кривых проводился с применением готовых скриптов программного обеспечения микроскопа DFL_to_Force и Sader Normal [11], а также YUNG, разработанного с помощью макроязыка, интегрированного в программное обеспечение ACM и рассмотренного ранее в работе [10].

Нахождение деформаций при локальном соприкосновении тел при воздействии нагрузки F составляет задачу Герца [4,5]. В работе использовалась модель «сфера – плоскость», согласно которой внешняя сила определяется по формуле:

$$F = \frac{4}{3} \cdot \frac{E}{1-\nu^2} \cdot \delta^{3/2} \cdot \sqrt{R} \quad (4)$$

где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона, α – половина открытого угла конуса, R – радиус иглы.

Таким образом

$$F = A \cdot \delta^\gamma \quad (6)$$

где A – коэффициент пропорциональности, γ – показатель степени, который в модели «сфера – плоскость» равен 1,5.

В работе при вычислении локальных значений модуля Юнга были получены средние значение коэффициента $\gamma \approx 1,5$, что свидетельствует о том, что модель «сфера-плоскость» хорошо описывает взаимодействие между кантилевером и поверхностью исследуемого образца. Далее были определены числовые значения модулей Юнга, при этом коэффициент Пуассона при расчетах полагался равным 0,5.

Перед получением локальных количественных характеристик упругих свойств на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47, методом атомно-силовой микроскопии получены изображения поверхности ненаполненной (А) и наполненной пластификатором (Б) полимерных плёнок поливинилхлорида, представленные на рис.2. В работе применялся, как полуконтактный режим сканирования, так и контактный, которые позволяют разрешать элементы поверхности по высоте до 2 мкм. В ходе проведения эксперимента было выявлено, что для ненаполненной полимерной плёнки поливинилхлорида для получения морфологии поверхности более приемлем полуконтактный режим сканирования, поскольку в этом случае сила прижатия кантилевера к образцу минимальна, что позволяет избежать повреждений поверхности образца, которое наблюдалось при полном контакте зонда и образца.

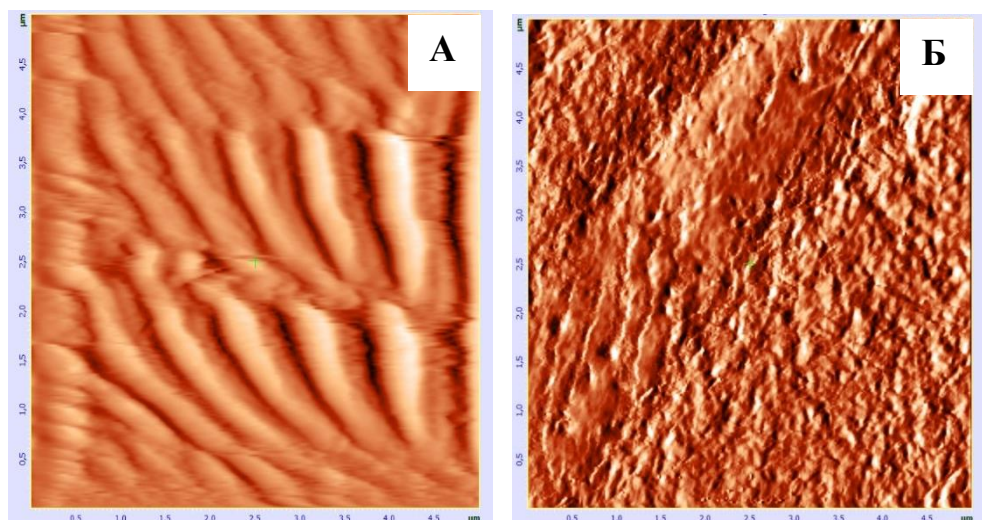


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности плёнок поливинилхлорида: ненаполненный образец (А), 43% наполнения поливинилхлорида пластификатором (Б). Размер скана 5х5 мкм

Далее методом контактной силовой спектроскопии в различных точках поверхности получены серии силовых кривых. Программное обеспечение микроскопа позволяет в данном методе снимать силовые кривые как в одной точке, так и в точках вдоль одной прямой и в виде двумерной точечной матрицы. Далее методом контактной силовой спектроскопии в различных точках поверхности получены серии силовых кривых. Программное обеспечение микроскопа позволяет в данном методе снимать силовые кривые как в одной точке, так и в точках вдоль одной прямой и в виде двумерной точечной матрицы.

В работе были использованы все выше перечисленные способы считывания силовых кривых, в том числе и мультиточечная матрица [5x5] в различных областях поверхности образцов. Таким образом, в работе было получено и обработано более 100 идентичных кривых для каждого рассматриваемого образца. Пример работы программы, а также работы скрипта YUNG показан для образца с ненаполненной пленкой поливинилхлорида на рис. 3.

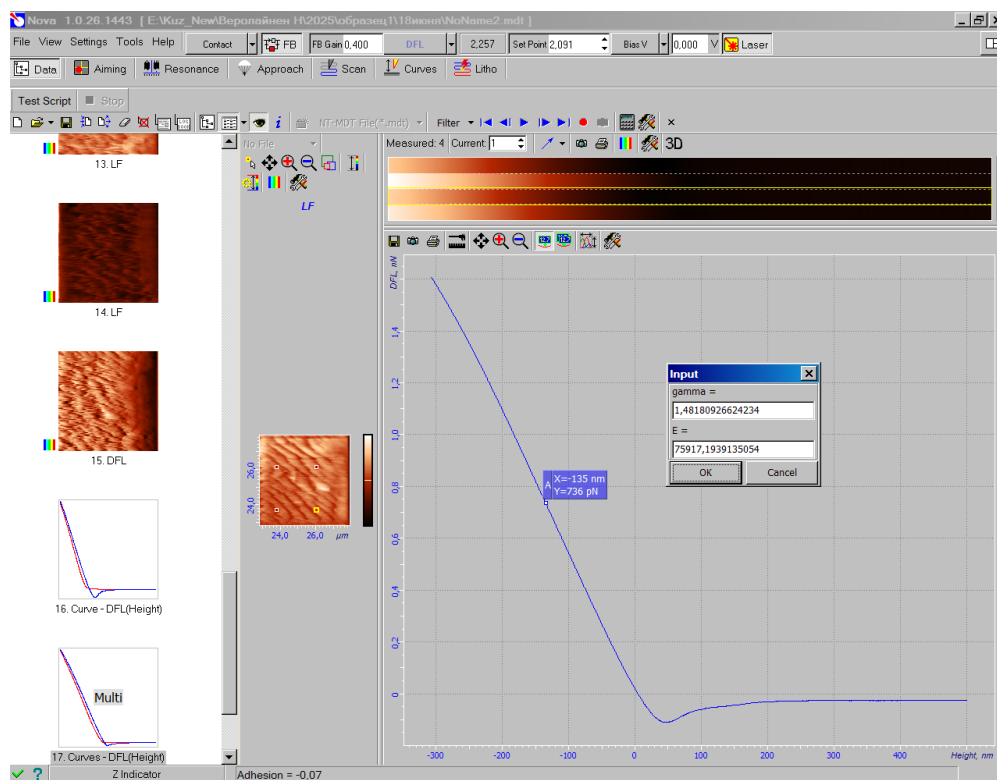


Рис. 3. Пример работы программы Solver P47 и скрипта YUNG для образца ненаполненной пленки поливинилхлорида

Полученные средние локальные значения модуля Юнга представлены в табл.1.

Таблица 1

Локальные значения модуля Юнга пленок поливинилхлорида

Полимер	Модуль Юнга, кПа
Образец пленки поливинилхлорида с пластификатором сложным эфиром адипиновой кислоты и ОС-20	76
Ненаполненный образец пленки поливинилхлорида	33

В результате исследования установлено, что ненаполненная плёнка поливинилхлорида имеет меньшее значение модуля упругости по сравнению с композитом пленки поливинилхлорида с пластификатором сложным эфиром адипиновой кислоты и ОС-20.

В работе выявлено, что постепенное повышение содержания в композите пластификатора приводит к повышению физико-химических свойств материала, т.е. к увеличению локального модуля упругости. Наблюдаемая корреляция между модулем Юнга и степенью наполнения композита свидетельствует о том, что метод контактной силовой спектроскопии может быть применен для получения и анализа локальных значений модуля Юнга на поверхности плёнок поливинилхлорида.

Список литературы

1. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. // Структура аморфного состояния полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
2. Козлов Г.В., Микитаев М.А. Фрактальная физика синтеза полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 341 с.
3. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2001. Т.43. №4. С. 698-706.
4. Веролайнен Н.В. Адсорбционное взаимодействие в системе лестосил-карбонильное железо-ПАВ: Дис. канд. хим. наук. Тверь. 2004. 20 с.
5. Neelova O.V., Panova T.A., Koblova L.B. et al. //Polymer Science, Series D. 2019. P. 345-350.
6. Butt, H.J. Cappella B, Kappl M. // Surface Science Reports. 2005. V. 59. P. 1-152.
7. Kuznetsova Yu.V., Verolainen N.V., Verolainen V.A., Shamarina K.A. Determination of Local Young's Modulus Values on the Polymer Surface by Contact Force Spectroscopy // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. V.96. P.602-606.
8. Ахметова А. И., Дубровин Е. В., Яминский И. В. Силовые кривые в сканирующей зондовой микроскопии //наноиндустрия Учредители: АО" Рекламно-издательский центр" Техносфера". 2025. Т. 18. № 3-4. С. 204-210.
9. Сканирующие зондовые микроскопы и инструменты нанотехнологии на их основе. Руководство пользователя Solver P47. – Режим доступа: [www.url: http://www.nt-mdt.ru](http://www.nt-mdt.ru).
10. Кузнецова Ю.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып.13. С. 243-249
11. Макроязык «Nova Power Script». Справочное руководство. – М.: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2008. –86 с.
12. Кочеткова А. С. И др. Влияние химического модифицирования поверхности наполнителя на структуру и проницаемость композитной пленки на основе поливинилхлорида //Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. №1. С. 115-123.
13. Юламанова Н. С., Корнилов В. М. Исследование микротвердости полимерных пленок методом атомно-силовой микроскопии

//теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. 2021. С. 116-117.

Об авторах:

КУЗНЕЦОВА Юлия Васильевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экономической теории Института экономики и управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170021, г. Тверь, ул. 2-я Грибоедова, д. 22), e-mail: Kuznetsova.YV@tversu.ru, SPIN-код: 4878-2398.

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35,); e-mail: Verolaynen.NV@tversu.ru SPIN-код: 6721-9228.

ТЕМНИКОВА Светлана Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35,); e-mail: Temnikova.SA@tversu.ru, SPIN-код: 3023-9246.

КАЛАНИКОВА Анна Олеговна – магистрант 1 года обучения направления 04.04.01 Химия кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35,), e-mail: annalivian@yandex.ru.

Obtaining local values of Young's modulus on the surface of polyvinyl chloride the method of contact force spectroscopy

**Yu. V. Kuznetsova, N. V. Verolainen,
S.A. Temnikova, A.O. Kalashnikova**

Tver State University, Tver

Using the contact force spectroscopy method on the Solver P47 scanning probe microscope, local values of the Young's modulus were found on the surface of the obtained polyvinyl chloride films with different percentages of the plasticizer adipic acid ester and OS-20.

Keywords: *atomic force microscopy, the method of contact force spectroscopy, Young's modulus, elastic modulus, Hertz model.*

Дата поступления в редакцию: 03.03.2026.

Дата принятия в печать: 10.03.2026.

«Зеленый» синтез наночастиц серебра с использованием экстрактов листьев бадана, можжевельника и ревеня

Н.С. Салазкин, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В данной работе представлены результаты исследования синтеза наночастиц серебра (НЧС) с использованием водных экстрактов листьев бадана, можжевельника и ревеня. Определены оптимальные условия для воспроизводимого синтеза НЧС. Эффективность процесса синтеза и размер образующихся НЧС изучены с помощью методов электронной спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР). Установлено, что образование НЧС сопровождается появлением в электронных спектрах водных растворов полосы плазмонного резонанса, интенсивность которой зависит от концентрации НЧС, а максимум полосы находится в диапазоне ~423–433 нм, что соответствует формированию крупных НЧС. Согласно данным ДСР в водных экстрактах растений наблюдаются НЧС с бимодальным распределением, размер, которых составляет 16 и 80 нм для бадана и 8 и 122 нм для ревеня. Экстракт бадана был признан наиболее подходящим для синтеза НЧС в виду большой эффективности и стабильности в течении 90 дней.

Ключевые слова: экстракты растений, зеленый синтез наночастиц серебра, полоса поверхностного плазмонного резонанса, метод динамического светорассеяния.

Получение наноразмерных материалов и развитие бионанотехнологий направлено на создание новых функциональных наноструктур, востребованных в медицине, фармакологии, аналитической химии и смежных областях [1]. Металлические наночастицы, в частности наночастицы серебра (НЧС), привлекают особый интерес благодаря выраженным оптическим свойствам, антибактериальной активности и высокой химически реакционной поверхности [1,2].

Традиционные методы получения металлических наночастиц часто требуют высоких температур, давления или использования токсичных химических реагентов, что ограничивает их применение в биомедицине и усложняет масштабирование производственных процессов [1-3]. В связи с этим возрастающий интерес вызывает «зелёный» синтез, основанный на использовании водных растительных экстрактов как восстановителей и стабилизаторов [2, 4, 5]. Данный

подход сочетает экологическую безопасность, низкую стоимость и технологическую простоту, а также обеспечивает формирование биосовместимой органической оболочки на поверхности наночастиц [3,6]. Биомолекулы в растениях, такие как фенолы, флавоноиды, полисахариды, аминокислоты и белки определяют кинетику восстановления ионов серебра, морфологию частиц и их оптические свойства, включая положение полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса [3, 7, 8].

Исследования показывают [5, 8], что восстановительная способность растительных экстрактов существенно варьируется в зависимости от биохимического состава растений, что отражается на скорости образования наночастиц и их стабильности. Выбор исходного растительного сырья, а также контроль условий синтеза позволяют направленно регулировать размер, форму и функциональные свойства НЧС [2, 4, 6], что является критически важным для их дальнейшего биомедицинского применения, особенно в задачах целевой доставки и минимизации цитотоксичности [1, 7, 10].

Учитывая растущий интерес к экологически чистым подходам синтеза и перспективы использования биогенных НЧС, актуальной является задача получения НЧС с использованием водных экстрактов различных растений и их комплексная физико-химическая характеристика, что и являлось целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

В работе использованы серебро азотнокислосое (ч.д.а.), вода дистиллированная. Образцы листьев бадана, можжевельника и ревеня были собраны в г. Твери, тщательно промыты дистиллированной водой, высушены и измельчены. Для приготовления водного экстракта листьев к 0,1 г образца добавляли 5 мл воды. Полученные смеси помещали в автоматическую закрытую термобаню и выдерживали при температуре 70°C в течение 12 часов, после чего экстракты центрифугировали в течение 20 минут со скоростью 12000 оборот/мин.

Синтез НЧС осуществляли при комнатной температуре по следующей методике: к 0,4 мл фитоэкстракта добавляли 2,6 мл дистиллированной воды, а затем 0,4 мл раствор нитрата серебра с концентрацией 0,01 М, что соответствовало соотношению объем водного экстракта (V_{extract}) / объем AgNO_3 (V_{AgNO_3}) равным 1:1. Кроме того, для экстракта бадана были получены растворы при соотношении – 1,0:0,5 и 1:2 при условии, что общий объем образца составлял 5 мл. Растворы НЧС хранили в темном боксе при комнатной температуре. В работе также исследовано влияние воздействия видимого света на

агрегатную устойчивость коллоидных растворов наночастиц серебра в экстрактах.

Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых растворах проводили методом динамического светорассеяния (ДСР) с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern»). Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Расчет распределений частиц по размерам производился по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D = kT / 6\pi\eta R, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц.

Электронные спектры растворов регистрировали с помощью спектрометра Evolution Array фирмы «Thermo-Scientific». Для исследования растворов использовали кварцевую кювету с толщиной оптического слоя 0,2 см.

Результаты и обсуждение

Добавление раствора соли серебра в фитоэкстракт приводило к изменению окраски образца от светлых до темно-коричневых оттенков в зависимости от концентрации AgNO_3 , времени хранения образца и вида растения (рис. 1)

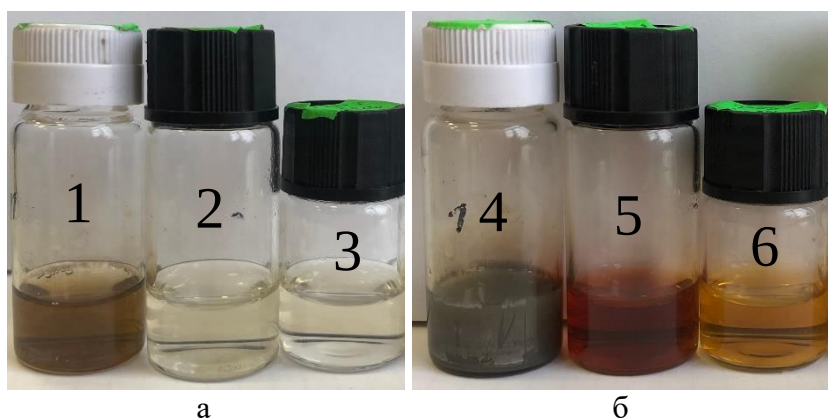


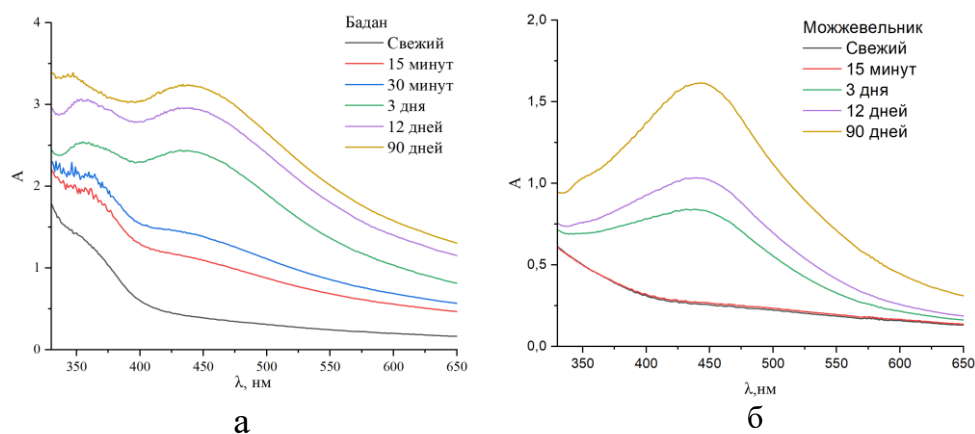
Рис. 1. Фотографии, а – исходные растительные экстракты бадана (1), ревеня (2) и можжевельника (3); б – соответствующие коллоидные растворы НЧС (4-6), полученные после добавления AgNO_3 спустя 12 дней

Электронные спектры водных экстрактов, полученных на основе водных растворов бадана, можжевельника и ревеня после добавления AgNO_3 через 15 мин и 3, 12 и 90 дней при их хранении в условиях

темноты и комнатной температуры, представлены на рис. 2. Известно, что синтез НЧС сопровождается появлением в спектрах растворов полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 390-450 нм, возникновение которой связано с образованием поверхностных плазмонов – коллективных колебаний электронов проводимости металла вблизи границы раздела металл/диэлектрик [4, 8]. Присутствие полосы ППР в спектрах дает возможность анализировать кинетику образования наночастиц, изменение их концентрации и устойчивость во времени.

Действительно, в спектрах образцов наблюдается характерная полоса поглощения плазмонного резонанса НЧС с максимумом при длине волны 430-440 нм, что свидетельствует о появлении НЧС в экстрактах исследуемых растений (рис. 2). Интенсивность и положение этой полосы напрямую связаны с концентрацией, размером и степенью агрегации наночастиц в коллоидном растворе.

В течение первых 15 минут хранения отмечается незначительное увеличение оптической плотности полосы ППР, что может быть связано с завершением процессов восстановления ионов серебра в водном растворе и началом формирования стабильных наночастиц. При хранении в течение 3 и 12 дней наблюдается увеличение значения поглощения: положение максимума поглощения меняется незначительно, что указывает на отсутствие существенного изменения размера частиц. Сохранение четкого плазмонного поглощения, даже через 90 дней хранения, свидетельствует о высокой стабилизирующей способности использованных фитоэкстрактов, компоненты которых, по-видимому, действуют синергически, предотвращая коагуляцию наночастиц.



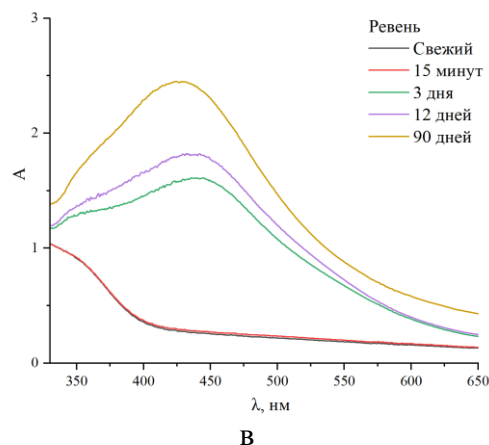


Рис. 2. Электронные спектры водных растворов наночастиц серебра на основе экстрактов листьев бадана (а), можжевельника (б) и ревеня (в) в соотношении (V_{extract}) / объем AgNO_3 (V_{AgNO_3}) равным: 1:1 через 15 минут, 3, 12 и 90 дней

Для количественного сравнения стабильности систем были определены ключевые спектральные характеристики, сведенные в таблице.

Таблица 1

Значения положения максимума полосы поглощения для различных экстрактов с НЧС и величины поглощения в отн. ед.

	Через 3 дня после добавления AgNO_3		Через 12 дней после добавления AgNO_3		Через 90 дней после добавления AgNO_3	
	λ_{max} , нм	A_{max} , отн. ед.	λ_{max} , нм	A_{max} , отн. ед.	λ_{max} , нм	A_{max} , отн. ед.
Бадан	436	2,433	429	2,961	433	3,243
Можжевельник	431	0,840	437	1,033	442	1,615
Ревень	435	1,611	431	1,822	428	2,448

Судя по интенсивности полосы поглощения (A_{max}), наибольшую активность в синтезе наночастиц проявил экстракт бадана. Экстракты ревеня и можжевельник также способствуют синтезу, но в меньшей степени.

Уже через 3 дня хранения в спектрах всех образцов наблюдается полоса поглощения различной интенсивности с максимумом в диапазоне ~430-435 нм. Однако, различие между величиной поглощения находится в диапазоне от 0,840 до 2,433 отн. ед. Такие различия связаны с концентрацией, размером, формой и полидисперсностью (узким или широким распределением

образующихся наночастиц по размерам), а также степенью эффективности конкретного экстракта к синтезу НЧС.

После 90 дней хранения коллоидные растворы продолжали демонстрировать высокую стабильность без видимых признаков макроскопической коагуляции или выпадения осадка. Критическим показателем такой устойчивости является сохранение четко выраженной и интенсивной полосы ППР наночастиц серебра на протяжении всего срока наблюдения. Однако было зафиксировано незначительное изменение положения максимума этой полосы поглощения (λ_{max}) по отношению к положению полосы, отвечающей 3 дням хранения. Данное смещение является диагностическим признаком трансформации наночастиц в растворе.

Наблюдаемое изменение положения полосы поглощения λ_{max} может быть обусловлено несколькими сопряженными процессами. Во-первых, смещение может указывать на продолжающийся в течение длительного времени процесс медленного роста наночастиц, приводящий к увеличению их среднего размера. Во-вторых, сдвиг полосы поглощения может быть следствием изменения формы частиц или степени их агрегации, при которой частицы образуют кластеры, что также влияет на коллективные колебания свободных электронов [8]. Важно подчеркнуть, что эти процессы происходят крайне медленно и контролируемо, о чем свидетельствует плавный характер изменения спектров и отсутствие резкого уширения или исчезновения полосы ППР, что характерно для неконтролируемой быстрой агрегации с последующим выпадением осадка в растворе.

Таким образом, полученные результаты однозначно свидетельствуют о высокой эффективности использованных фитоэкстрактов (бадан, можжевельник, ревень) не только как восстановителя ионов серебра, но и как мощного стабилизирующего агента. Биологически активные компоненты экстрактов (полифенолы, флавоноиды, терпеноиды и др.), адсорбируясь на поверхности формирующихся наночастиц, создают среду, которая эффективно предотвращает их коагуляцию в течение длительного времени даже в условиях продолжающихся в растворе процессов. Это подтверждает перспективность применения подобных растительных экстрактов для получения стабильных коллоидных систем наночастиц серебра с заданными и воспроизводимыми свойствами.

Далее, с целью выявления компонента, ответственного за наиболее высокую эффективность восстановления НЧС в комплексной смеси было проведено сравнительное исследование с использованием экстракта бадана, который проявил наибольшую эффективность. Основное внимание уделялось оптимизации объемного соотношения

«экстракт : AgNO_3 ». В серии экспериментов были изучены системы с соотношениями 0,5:1,0; 1:1 и 1:2. Для получения более достоверных данных по поглощению был увеличен общий объем раствора: к 0,4 мл фитоэкстракта добавляли 5 мл дистиллированной воды, а затем 0,4 мл раствора нитрата серебра.

Результаты исследования (рис. 3) показали выраженную зависимость как эффективности синтеза, так и коллоидной стабильности НЧС от данного параметра. При соотношении 0,5:1,0 (дефицит экстракта) наблюдалось формирование наночастиц, о чем свидетельствовало появление плазмонного резонанса в спектрах поглощения. Однако интенсивность оптической плотности была значительно ниже по сравнению с другими вариантами. Это указывает на неполное восстановление ионов металла или на формирование меньшего количества наночастиц из-за ограниченного содержания восстанавливающих и стабилизирующих фитокомпонентов в системе.

Напротив, система с избытком иона серебра в соотношение 1:2 (рис. 3) демонстрировала в начальный момент высокую скорость реакции и интенсивное поглощение в области плазмонного резонанса. Однако эта система оказалась крайне нестабильной: в течение нескольких дней наблюдалась быстрая коагуляция с видимым выпадением темного осадка. Данный факт объясняется недостаточной концентрацией стабилизирующих компонентов экстракта.

Оптимальные и сбалансированные результаты были достигнуты при соотношении экстракт бадана: $\text{AgNO}_3 = 1:1$. В данном случае синтез протекал с высокой эффективностью, о чем свидетельствовала интенсивная плазменная полоса. Важнейшим результатом является сохранение коллоидной стабильности полученного раствора в течение длительного времени без признаков коагуляции наночастиц. Это подтверждает, что именно при данном соотношении достигается оптимальный баланс между восстановительной способностью экстракта и его мощным стабилизирующим потенциалом. Фитокомпоненты бадана не только обеспечивают полное восстановление ионов серебра, но и формируют на поверхности наночастиц плотный адсорбционный слой, эффективно препятствующий их сближению и агрегации.

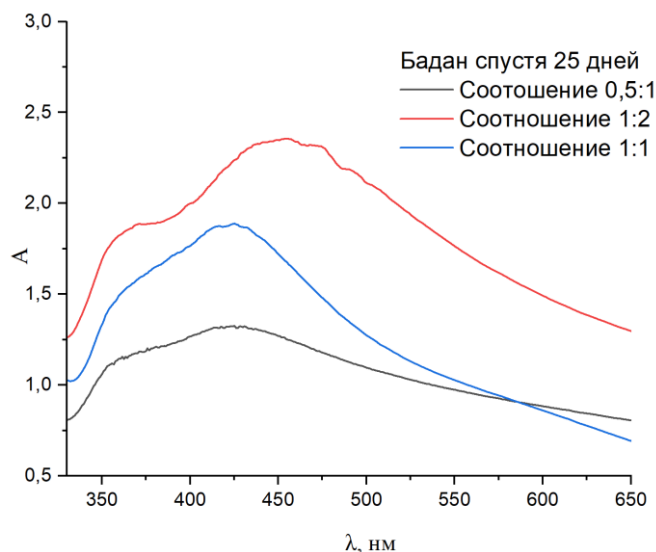


Рис. 3. Электронные спектры водных растворов с НЧС на основе экстрактов листьев бадана в соотношении $V_{\text{extract}} / V_{\text{AgNO}_3}$: 0,5:1,0; 1:1; 1:2

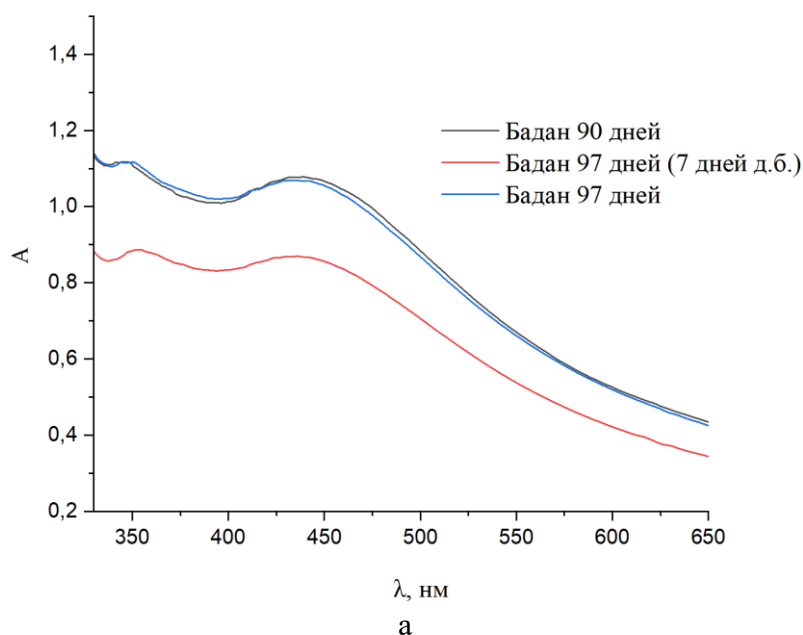
Исходя из результатов долгосрочного мониторинга стабильности, был поставлен дополнительный эксперимент по изучению влияния продолжительного облучения светом в видимом диапазоне коллоидные системы, синтезированные с использованием индивидуальных экстрактов. Образцы, хранившиеся в течение 90 дней в стандартных лабораторных условиях, были подвергнуты интенсивному освещению в течение последующей недели. Данный эксперимент выявил разнонаправленное влияние светового фактора на системы, полученные на основе разных фитоагентов.

Для системы, синтезированной с экстрактом бадана, наблюдалось снижение интенсивности полосы ППР после недели нахождения на свету (рис. 4а). Это указывает на уменьшение концентрации стабильных наночастиц серебра в коллоидном растворе. Первым вероятным объяснением данного эффекта является фотоиндуцированная деградация биомолекул экстракта (полифенолов, флавоноидов), адсорбированных на поверхности наночастиц. Разрушение или десорбция этого защитного слоя под действием света приводит к потере коллоидной стабильности и последующей коагуляции частиц, что и фиксируется как снижение оптической плотности. Второй возможной причиной является прямое фотоокисление поверхности наночастиц.

Напротив, система на основе экстракта ревеня (рис. 4б) продемонстрировала противоположную динамику: после недели нахождения на свету интенсивность полосы поглощения увеличилась.

Этот результат позволяет предположить, что в данной системе световое воздействие сыграло роль дополнительного фактора, активирующего синтез НЧС. Можно выдвинуть две основные гипотезы. Во-первых, в экстракте ревеня могут присутствовать фоточувствительные компоненты, которые под действием света повышают свою восстановительную способность или генерируют дополнительные активные радикалы, способствующие восстановлению остаточных ионов серебра в растворе. Во-вторых, свет мог индуцировать медленное высвобождение или активацию восстановительных агентов из комплексов, сформированных в течение первых 90 дней хранения, что привело к достройке уже существующих наночастиц или образованию новых.

Таким образом, реакция НЧС, стабилизированных растительными экстрактами, на продолжительное световое облучение является специфичной и зависит от химического состава экстракта. Экстракт бадана, демонстрирующий высокую стабильность в темноте, проявляет чувствительность к фотодegradации. Экстракт ревеня, в свою очередь, обнаруживает потенциал к фотоусиленному синтезу или модификации наночастиц. Данные результаты подчеркивают важность учета фактора освещенности при долгосрочном хранении и потенциальном применении подобных биогенных наноматериалов, а также указывают на возможность управления их свойствами с помощью внешних физических воздействий.



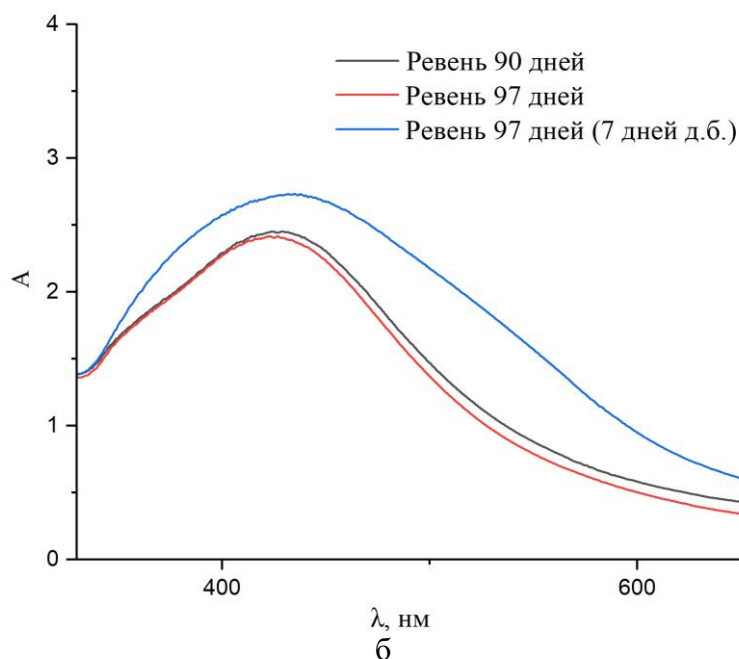


Рис. 4. Электронные спектры водных растворов НЧС на основе экстрактов листьев бадана (а) и ревеня (б) в условиях хранения без доступа света и с облучением светом в видимом диапазоне в течение 1 недели в соотношении $V_{\text{extract}} / V_{\text{AgNO}_3} : 1:1$

На основании данных динамического светорассеяния (ДСР) было проведено исследование изменения размерного распределения НЧС, синтезированных в водных экстрактах бадана и ревеня. Анализ проводился через 3 и 12 дней после приготовления коллоидных систем, что позволило выявить кинетические особенности процесса.

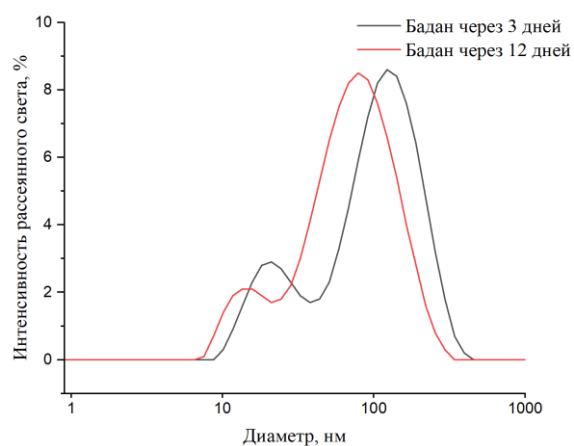
Через три дня в обеих системах наблюдалось бимодальное распределение наночастиц по интенсивности светорассеяния. В экстракте бадана были зафиксированы популяции частиц со средними диаметрами 20 и 122 нм (рис. 5а), а в экстракте ревеня 18 и 141 нм (рис. 5б). Наличие двух мод указывает на гетерогенность формирующихся нанообъектов.

Через 12 дней в обеих системах произошло значительное перераспределение. В случае экстракта бадана распределение оставалось бимодальным, однако средние размеры уменьшились до 16 и 80 нм (рис. 5а), соответственно. Для экстракта ревеня также сохранилась бимодальность со сдвигом пиков до 8 и 120 нм (рис. 5б). Уменьшение размеров обеих популяций, особенно выраженное для крупной фракции. Это может свидетельствовать о процессах фрагментации или растворения крупных агрегатов под действием стабилизирующих компонентов экстрактов, а также о возможном

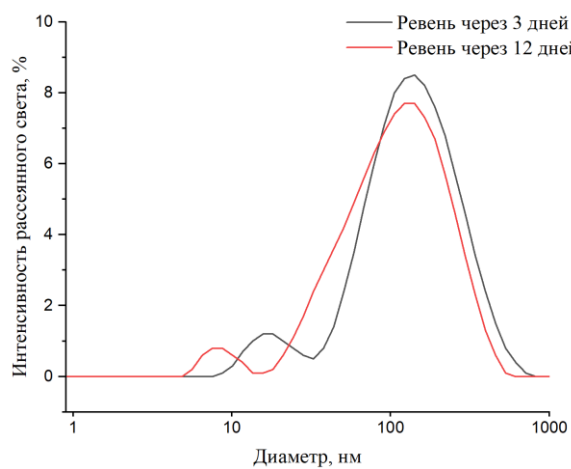
перераспределении материала с крупных частиц на мелкие в ходе продолжающегося созреваия. При этом более значительное уменьшение размеров мелкой фракции в системе с ревенем (с 20 до 8 нм), по сравнению с баданом (с 20 до 18 нм), может указывать на его более высокую стабилизирующую активность, предотвращающую рост первичных кластеров.

Дополнительный анализ распределения частиц по объёму (относительному объёму наночастиц, приходящихся на каждую фракцию) предоставляет ключевую информацию о преобладающих популяциях (рис. 6). Через 3 дня для бадана основная доля по объёму приходилась на фракцию с размером 11 нм, а к 12 дню — на фракцию 10 нм (рис. 6а). Для ревеня эти значения составили 13 и 8 нм, соответственно (рис. 6б). Это подтверждает, что, несмотря на наличие сигнала от крупных агрегатов в распределении по интенсивности система доминирующе состоит из мелких, стабильных наночастиц. Сдвиг пика объемного распределения в сторону меньших размеров к 12 дню согласуется с данными по интенсивности и дополнительно подтверждает тенденцию к уменьшению средних размеров и увеличению численной концентрации самых мелких частиц со временем.

Таким образом, можно заключить, что процессы формирования наночастиц в исследуемых экстрактах не останавливаются после начального синтеза, а продолжают в течение длительного времени, включая стадии преобразования и перераспределения. Бимодальность распределения и его динамика указывают на сложный механизм стабилизации, при котором компоненты экстрактов способны модулировать размер частиц, способствуя формированию и сохранению значительной доли дисперсной фракции. Наблюдаемые различия между экстрактами бадана и ревеня по степени уменьшения размеров частиц коррелируют с их различным поведением при световом облучении, что указывает на индивидуальные кинетические и термодинамические профили взаимодействия их компонентов с растущими наночастицами серебра.

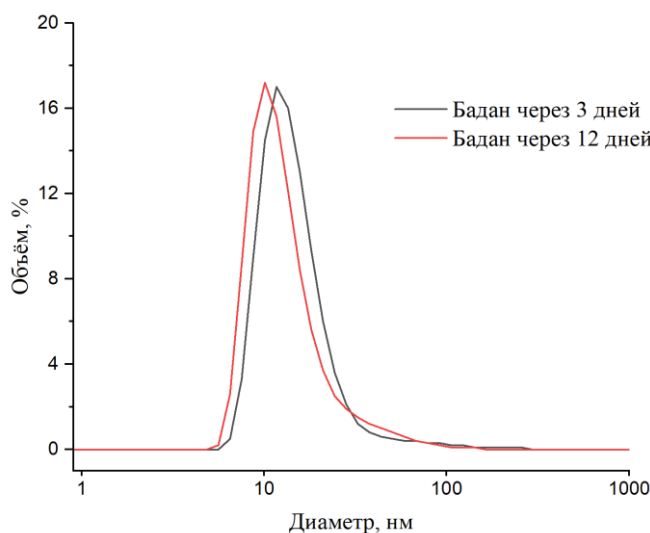


а

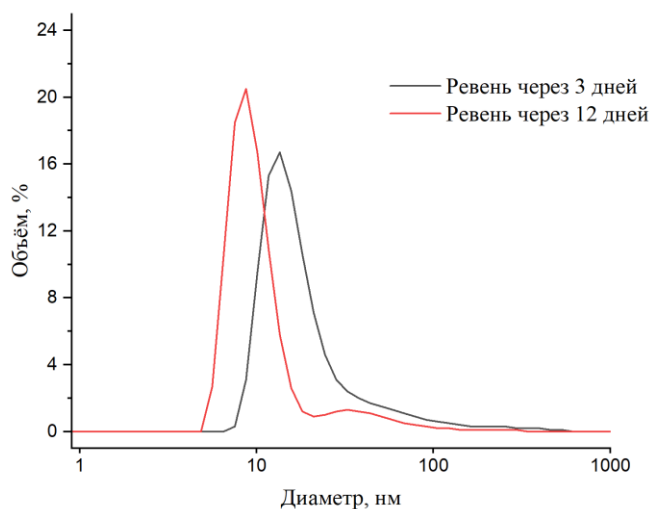


б

Рис. 5. Распределение наночастиц по размерам в водном экстракте листьев бадана (а) и ревеня (б) через 3 и 12 дней после добавления AgNO_3 в соотношение $V_{\text{extract}} / V_{\text{AgNO}_3}$: 1:1



а



б

Рис. 6. Распределение наночастиц по объёмной доле в водном экстракте листьев бадана через 3 и 12 дней (а) и листьев ревеня через 3 и 12 дней (б) после добавления AgNO_3 в соотношение $V_{\text{extract}} / V_{\text{AgNO}_3}$ 1:1

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что фитоэкстракты на основе бадана, можжевельника и ревеня являются высокоэффективной системой для синтеза и долгосрочной (до 90 дней) стабилизации НЧС. Оптимизация процесса с использованием экстракта бадана выявила оптимальное соотношение с AgNO_3 1:1, при котором достигается баланс между восстановительной способностью и стабилизирующим действием. Важным результатом является выявление

специфического влияния светового фактора, тогда как система с экстрактом бадана подвержена фотодеградации, а экстракт ревеня демонстрирует эффект фотоусиленного синтеза. Изучение динамики размерного распределения частиц подтвердило сложный характер процессов формирования наночастиц, выявив бимодальное распределение и тенденцию к уменьшению средних размеров со временем, что свидетельствует о продолжающихся процессах образования НЧС под действием фитокомпонентов. Таким образом, выполненные исследования доказывают возможность управления свойствами и стабильностью биогенных НЧС за счет подбора состава растительного экстракта и условий синтеза.

Список литературы

1. A review on green synthesis of silver nanoparticles (SNPs) using plant extracts: a multifaceted approach in photocatalysis, environmental remediation, and biomedicine // *RSC Advances*. 2025. Т. 15, № 5. С. 3858–3903.
2. Nichita C. Pharmaceutical applications and Bio-synthesis strategies to design colloidal silver solutions // *University of Bucharest Press*, 2021. С. 112–118.
3. Bansal M., et al. Plant-Mediated green synthesis of copper, gold, and silver nanoparticles: Biomedical applications and future prospects // *Indian Journal of Natural Products and Resources*. 2025. Т. 16, № 4. С. 501–518.
4. A Comprehensive Review of Silver Nanoparticles (AgNPs): Synthesis Strategies, Toxicity Concerns, Biomedical Applications, AI-Driven Advancements, Challenges, and Future Perspectives // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2025. Т. 50, № 3. С. 1201–1245.
5. Makwana K., и др. Sustainable synthesis and functional profiling of Ipomoea hederifolia-derived terpenoids-assisted silver nanoparticles: Mechanistic insights into anticancer, antioxidant, antibiofilm, and anti-quorum sensing activities // *Biophysical Chemistry*. 2026. Т. 328. apr. 107524.
6. Damodar S.V., et al. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles Using Medicinal Plant Extracts for Targeted Drug Delivery: A Systematic Review // *Advanced Journal of Chemistry, Section A*. 2026. Т. 9, № 4. С. 594–609.
7. Rónavári A., et al. Green Silver and Gold Nanoparticles: Biological Synthesis Approaches and Potentials for Biomedical Applications // *Molecules*. 2021. Т. 26, № 4. Ст. 1018.
8. Turdikulov I., et al. Synthesis of Silver Nanoparticles: A Comprehensive Review // *Chemical Review and Letters*. 2025. Т. 8, № 2. С. 45–60.
9. Pandey, P., et al. Biosynthesis of silver nanoparticles from plant extracts: a comprehensive review focused on anticancer therapy // *Frontiers in Pharmacology*. 2025. Т. 16. apr. 1600347.
10. Yuzbasioglu D., et al. Green Synthesized Silver Nanoparticles: Genotoxic/Epigenetic Alterations in Human Peripheral Lymphocytes and

Cytotoxicity in Human Colon Cell Lines // Journal of Applied Toxicology. 2026. Т. 46, № 2. С. 210–225.

Об авторах:

САЛАЗКИН Никита Сергеевич – аспирант 3 года обучения химико-технологического факультета ТвГУ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: vecz2000@gmail.com, SPIN-код: 6365-6188

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – к.х.н., доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35,) ORCID 0000-0002-6617-0841 SPIN-код: 4512-5715, AuthorID: 57758

ПАХОМОВ Павел Михайлович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35,). e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru, ORCID 0000-0002-2303-1913, SPIN-код 4060- 8967, AuthorID: 42897.

«Green» synthesis of silver nanoparticles using aqueous extracts of bergenia, juniper, and rhubarb leaves

N.S. Salazkin, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University, Tver, Russia

This paper presents the results of a study on the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using aqueous extracts of *Bergenia*, *Juniper*, and *Rhubarb* leaves. Optimal conditions for the reproducible synthesis of AgNPs were determined. The efficiency of the synthesis process and the size of the resulting nanoparticles were investigated using electronic spectroscopy and dynamic light scattering (DLS). It was established that the formation of AgNPs is accompanied by the appearance of a plasmon resonance band in the electronic spectra of the aqueous solutions. The intensity of this band depends on the concentration of AgNPs, with the band maximum located in the range of ~423–433 nm, indicating the formation of relatively large nanoparticles. According to DLS data, the plant aqueous extracts facilitate the formation of AgNPs with a bimodal size distribution, with sizes of 16 and 80 nm for *Bergenia*, and 8 and 122 nm for *Rhubarb*. The *Bergenia* extract was identified as the most suitable for AgNP synthesis due to its high efficiency and stability over a period of 90 days.

Keywords: *plant extracts, green synthesis of silver nanoparticles, surface plasmon resonance band, dynamic light scattering (DLS).*

Дата поступления в редакцию: 16.02.2026.

Дата принятия в печать: 23.02.2026.

УДК: 544.1

DOI: 10.26456/vtchem2026.1.5

Влияние дефектов в структуре наночастиц металлов на адсорбционные свойства и каталитическую активность при проведении реакций гидрирования непредельных углеводородов

Ю.В. Спиридонова, А.В. Быков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Методом теории функционала плотности (DFT) выполнено моделирование никелевого кластера, состоящего из 58 атомов. В исходную структуру были введены четыре атома углерода, размещённые в подповерхностной области кластера, после чего проведена геометрическая оптимизация, а также построены и оптимизированы адсорбционные комплексы «кластер–субстрат» для молекул водорода, ацетилена, этилена и бензола. Для всех систем рассчитаны энергии хемосорбции соответствующих субстратов, а также энергия когезии кластера для оценки влияния легирующего углерода на устойчивость структуры, геометрическую структуру кластера и характер адсорбции молекул субстратов. Структурный анализ показал, что внедрение четырёх атомов углерода приводит к выраженной реконструкции приповерхностной области кластера и формированию локально активной грани, на которой преимущественно закрепляются молекулы субстратов. Установлено, что допирование углеродом селективно изменяет прочность адсорбции, тогда как присутствие адсорбированного водорода существенно усиливает хемосорбцию всех рассмотренных субстратов и сопровождается характерной миграцией водорода по поверхности кластера.

Ключевые слова: *DFT, наночастица никеля, легирование углеродом, хемосорбция, дефекты поверхности.*

Введение

Каталитические процессы гидрирования ароматических соединений и ненасыщенных углеводородов с двойными и тройными связями играют ключевую роль в производстве топлива, химических промежуточных продуктов и фармацевтических субстанций. Структурные дефекты и легирующие атомы в наночастицах металлов существенно влияют на их адсорбционные свойства и каталитическую активность, определяя селективность и стабильность систем, однако прямое экспериментальное изучение этих эффектов на атомарном

уровне затруднено из-за сложности контроля наноразмерных структур [1-3].

В настоящей работе с использованием методов теории функционала плотности оценивается влияние легирующих атомов углерода в наночастицах Ni на энергии адсорбции бензола, этилена и ацетилен, а также на энергии когезии кластеров.

Экспериментальная часть

Методика проведения квантово-химических расчетов

Все расчеты по теории функционала плотности (DFT) были неограниченными и выполнялись с использованием пакета Orca 5.0.3 (Neese, 2012) с использованием обменно-корреляционного функционала BP. Релятивистские эффекты были учтены с помощью регулярного приближения нулевого порядка (ZORA) к полному релятивистскому гамильтонову формализму. Для C, H и Ni использовался двухэкспоненциальный валентно-расщеплённый базисный набор ZORA-def2-SVP адаптированный для расчёта с учетом ZORA-формализма, включающий в себя диффузные и поляризационные компоненты. Энергии адсорбции рассчитывали следующим образом:

$$E_{адс} = E(MxBn) - E(Mx) - nE(B)$$

где $E(MxBn)$ – энергия адсорбционного комплекса; $E(Mx)$ – энергия кластера металлов; $E(B)$ – это энергия адсорбируемой молекулы.

Энергия когезии рассчитывалась в соответствии с уравнением:

$$E_k = (E(Mn) - nE(M))/n$$

где $E(Mn)$ – энергия кластера, $E(M)$ – энергия атома металла в основном состоянии.

Обработка результатов проводилась в программном пакете Avogadro 2 1.2.0.

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния дефектов в структуре наночастиц металлов на адсорбционные свойства и каталитическую активность при проведении реакций гидрирования ароматических соединений и соединений с двойными и тройными связями была выбрана структура никелевого кластера из 58 атомов (рис. 1), в качестве субстратов – ацетилен, этилен и бензол.

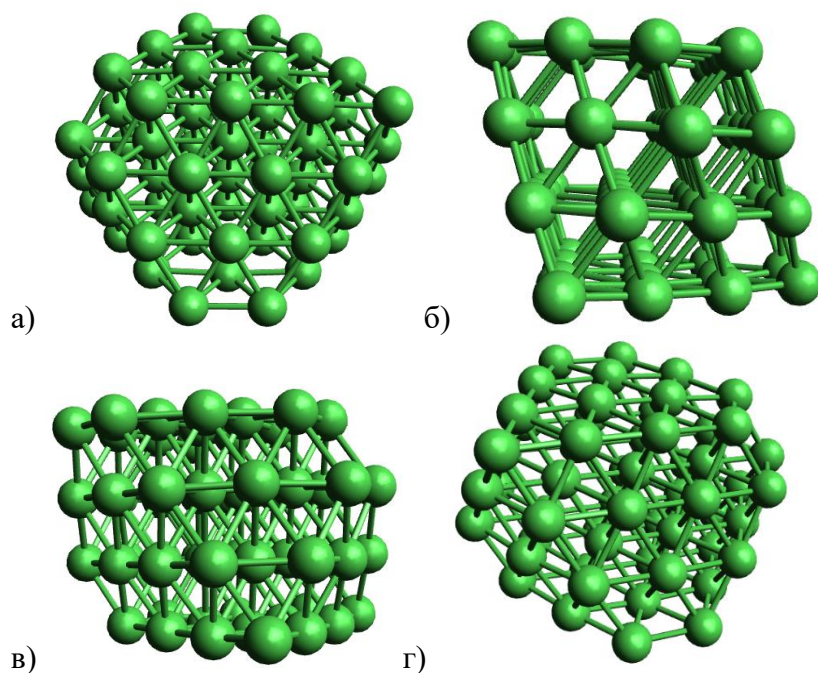


Рис. 1. Оптимизированная структура кластера, состоящего из 58 атомов никеля, в проекциях (а-в) и общий вид (г)

Из рисунка видно, что кластер включает в себя 4 слоя атомов никеля. Слои от верхнего к нижнему содержат 13:16:16:13 атомов соответственно. Рассчитанные парциальные заряды на всех атомах близки к нулю. Это указывает на отсутствие выраженного ионного характера связи в кластере и однородность распределения электронной плотности в данной модели.

Для кластеров в равновесной геометрии были рассчитаны энергии основного состояния и ближайших возбуждённых состояний. По результатам расчетов основному состоянию отвечает кластер Ni_{58} с мультиплетностью 43. Энергия когезии в этом случае составляет -444,8 кДж/(моль*атом). При температурах между 25 °С и 350 °С, которые типично используют при проведении химических реакций гидрирования, как в жидкой, так и в газовой фазе, кластер Ni_{58} может существовать в двух состояниях, характеризующих мультиплетностями 43 и 45, отвечающих основному и возбуждённому состоянию соответственно.

Было рассчитано среднее расстояние между атомами никеля, находящимися на поверхности и в объеме для кластера в основном и ближайших возбужденных состояниях. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Среднее расстояние между атомами никеля в кластере Ni_{58} , Å

Состояние	Возбужденное	Основное	Возбужденное
Мультиплетность	41	43	45
Ni-Ni (на поверхности)	2,364	2,364	2,364
Ni-Ni (в объеме)	2,424	2,424	2,424
Ni-Ni (поверхность-объем)	2,417	2,417	2,417

Из приведённых данных видно, что межатомное расстояние в зависимости от мультиплетности не изменяется. Это говорит о том, что возбуждение никак не влияет на геометрию кластера. При этом за счёт эффекта релаксации поверхности в следствие укорочения расстояния Ni-Ni между атомами поверхности и объёма 0,29 % межатомное расстояние Ni-Ni между атомами поверхности на 2,48 % меньше, расстояний Ni-Ni в объёме кластера.

Для никелевых наночастиц в условиях углеводородных сред и температур восстановления/реакции типичны процессы насыщения углеродом: растворение углерода в приповерхностной области, образование подповерхностного углерода и карбидоподобных конфигураций. Поэтому для воспроизведения реалистичного карбонизированного состояния никелевого кластера и оценки влияния присутствия углерода на структуру и энергетику связывания адсорбатов была создана структура никелевого кластера, содержащая 4 атома углерода в подповерхностном слое (рис. 2).

Исходная модель Ni_{58}C_4 до оптимизации представляла собой металлический кластер Ni_{58} с добавленными четырьмя атомами углерода, причём углерод задавался не как поверхностный адсорбат, а как подповерхностная примесь. Все атомы С изначально размещались в междоузлиях вблизи поверхности – между первым и вторым слоями атомов Ni, то есть в приповерхностной области, где влияние примеси на электронные и структурные свойства поверхности проявляется наиболее сильно. В стартовой геометрии атомы С задавались так, чтобы не разрушать металлический каркас кластера на этапе построения, обеспечить близкое окружение никелевыми атомами и сформировать несколько независимых центров модификации в одной и той же приповерхностной области.

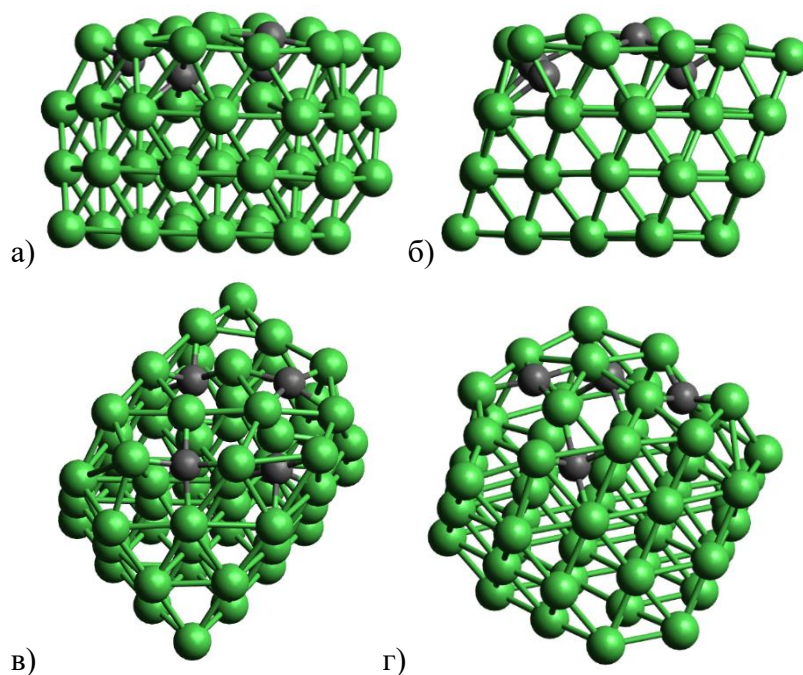


Рис. 2. Оптимизированная структура кластера никеля, содержащего 4 атома углерода в приповерхностном слое, в проекциях (а-в) и общий вид (г)

Основному состоянию отвечает кластер с мультиплетностью 31, а расчетная энергия когезии в кластере Ni_{58}C_4 составляет -447,1 кДж/(моль*атом). Типичное экспериментальное значение энергии когезии металлического никеля в научной литературе составляет 4,44 эВ/атом (при 0 К), что эквивалентно -428 кДж/(моль*атом) [4, 5]. Кластеры Ni_{58} и Ni_{58}C_4 демонстрируют более высокую по модулю когезию, чем референс, что типично для DFT малых кластеров. Авторы исследований указывают, что экспериментальная и DFT-оценка энергии когезии металла обычно различаются из-за методологических причин – в расчётах DFT используют электронную энергию при 0 К, референсная энергия изолированного атома чувствительна к настройкам (спин, псевдопотенциал, функционал), к этому добавляются отсутствующие в простых DFT-расчётах вклады (нулевая колебательная энергия, тепловые поправки) и систематические погрешности выбранного функционала и параметров расчёта; поэтому расчётная DFT-когезия часто смещена относительно экспериментальной величины. Внедрение С даёт слабое дополнительное усиление связности (~0.5%).

После оптимизации структуры наблюдается деформация верхнего слоя атомов Ni, проявляющаяся в искажении исходной атомной сетки и изменении межатомных расстояний. Это указывает на то, что внедрённые атомы С создают локальные напряжения в решётке

и вызывают перераспределение атомов никеля вблизи области внедрения. Среднее расстояние между атомами углерода и ближайшими к ним атомами никеля составляет 1,86 Å, что соответствует формированию взаимодействий Ni–C. Примечательно, что один из атомов углерода мигрировал в поверхностный слой, заняв позицию в треугольной ячейке, образованной тремя атомами никеля. Такая миграция свидетельствует о наличии энергетически выгодных поверхностных конфигураций для углерода и о том, что при релаксации система стремится к более стабильному распределению C-атомов между подповерхностными и поверхностными позициями. Остальные три атома углерода сохраняют положение в междоузлиях, однако их окружение изменяется: фиксируется смещение относительно ближайших атомов Ni и локальная перестройка координационного окружения. Дополнительно наблюдается притягивание одного из атомов никеля второго слоя к атому углерода, внедрённому ближе к поверхности.

Молекулы этилена, ацетилен и бензола адсорбируются преимущественно на той грани кластера, под которой расположен подповерхностный углерод, что указывает на роль углеродной модификации в формировании более активной области связывания. При адсорбции каждого из субстратов – водорода, ацетилен, этилена и бензола – на кластер Ni₅₈ наблюдается небольшая перестройка верхнего слоя атомов, затрагивающая лишь область адсорбции. В то время как внедрение четырёх атомов углерода вызывает выраженную реконструкцию приповерхностной области. Наиболее сильная деформация наблюдается в комплексе с ацетиленом: грань, расположенная противоположно к грани, на которой адсорбируется субстрат, деформируется, что интерпретируется как следствие сильной локализации взаимодействия и перераспределения напряжений в металлическом каркасе.

Таблица 2
Энергии хемосорбции для различных адсорбционных комплексов, кДж/моль

Субстрат	Энергия хемосорбции			
	Ni ₅₈	Ni ₅₈ H ₂	Ni ₅₈ C ₄	Ni ₅₈ C ₄ H ₂
C ₂ H ₂	–299,4	–385,4	–271,1	–450,7
C ₂ H ₄	–163,6	–242,6	–96,3	–172,3
C ₆ H ₆	–199,1	–305,1	–217,3	–321,8

Для любого кластера модуль энергии хемосорбции возрастает с увеличением ненасыщенности: $|E_{ads}|(C_2H_2) > |E_{ads}|(C_6H_6) > |E_{ads}|(C_2H_4)$.

Очевидно, что тройная связь и ароматическая система сильнее взаимодействуют с d-орбиталями Ni, чем двойная связь в этилене.

Легирование углеродом в целом снижает энергию адсорбции. Для ацетилена ослабление умеренное, а для бензола адсорбция даже усиливается – т.е. центры Ni–C предпочитают более π -насыщенные системы. С точки зрения селективной гидрогенизации C_2H_2 до C_2H_4 это благоприятно: ацетилен по-прежнему хорошо адсорбируется и может гидрироваться, а образующийся этилен удерживается слабо и легко десорбируется, снижая вероятность его дальнейшей гидрогенизации до этана.

Для всех субстратов (в случае $Ni_{58}H_2$) присутствие хемосорбированного H_2 делает адсорбцию заметно более прочной: предварительно адсорбированный водород активирует кластер как гидрирующий центр и усиливает взаимодействие с π -системами. Если сравнивать адсорбцию на $Ni_{58}H_2$ и на $Ni_{58}C_4H_2$, то наличие углерода способствует усилению энергии адсорбции для ацетилена и бензола, а для этилена значение энергии снижается.

Кластеры, легированные углеродом, потенциально более селективны в гидрогенизации ацетилена до этилена: ацетилен легко адсорбируется, этилен удерживается хуже и легче десорбируется в газовую фазу.

При условиях гидрирования сильная адсорбция бензола и ацетилена на углеродсодержащих кластерах резко увеличивает время их пребывания на поверхности и облегчает последовательные реакции конденсации/полимеризации. Если скорость поверхностного гидрирования и последующей десорбции ниже скорости образования таких сильно ненасыщенных интермедиатов, формируются коксоподобные отложения, приводящие к дезактивации катализатора [6, 7].

Выводы

DFT-моделирование показало, что кластер Ni_{58} стабилен в двух близких по энергии спиновых состояниях (мультиплетности 43 и 45), при этом геометрия кластера от мультиплетности практически не зависит.

Внедрение 4 атомов углерода в приповерхностную область ($Ni_{58}C_4$) вызывает выраженную реконструкцию приповерхностных слоёв и формирует локально активную грань, где преимущественно закрепляются субстраты.

Легирование углеродом лишь слегка повышает устойчивость кластера по энергии когезии (усиление связности порядка $\sim 0,5\%$), но

существенно меняет локальную структуру поверхности (включая возможную миграцию С в поверхностный слой).

Для всех рассмотренных систем прочность хемосорбции возрастает с увеличением ненасыщенности: $|E_{ads}|(C_2H_2) > |E_{ads}|(C_6H_6) > |E_{ads}|(C_2H_4)$.

Углерод селективно перенастраивает адсорбцию: в целом ослабляет связывание, тогда как для бензола может приводить к усилению адсорбции; это потенциально повышает селективность гидрирования ацетилена до этилена за счёт более лёгкой десорбции C_2H_4 .

Предварительно адсорбированный водород резко усиливает хемосорбцию всех субстратов и сопровождается миграцией Н по поверхности; при этом сильное удерживание ацетилена/бензола на углеродсодержащих кластерах может повышать риск коксования и дезактивации при неблагоприятной кинетике.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Чепкасов И. В., Байдышев В. С., Квашнин А. Г. Структурная настройка адсорбции О и СО на наночастицах AuCu: исследование с использованием теории функционала плотности // *Physical Review B*. 2023. Т. 108, № 205414.
2. Курмангалеев К. С. Моделирование электронной структуры и сенсорных свойств наноструктурированных смешанных оксидов : автореф. дис. канд. физ.-мат. наук : 1.3.17 / Курмангалеев Кайрат Сансыбаевич ; [Место защиты: Моск.]. Москва, 2022. 24 с.
3. Локальная неоднородность адсорбционных и каталитических свойств единичных нанесенных наночастиц металлов : проект РНФ № 21-73-20010 / рук. проекта Гришин М. В. ; Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН. Москва, 2021–2024.
4. Шпак А.П., Шевченко А.Б., Мельник А.Б. Влияние типа пространственной структуры наночастиц никеля на их техническое намагничивание [Текст] // *Журнал технической физики*. – 2004. – Т. 74, № 3. – С. 1–5.
5. Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В. Атомистическое моделирование специальных границ наклона в α -Ti: структура, энергия, точечные дефекты, зернограничная самодиффузия [Текст] // *Физика металлов и металловедение*. – 2022. – Т. 123, № 6. – С. 614–620.

6. Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 212, no. 1–2. P. 17–60.
7. Borodziński A., Bond G. C. Selective hydrogenation of acetylene in ethylene-rich streams on palladium catalysts // *Catalysis Reviews*. 2006. Vol. 48. P. 91–144.

Об авторах:

СПИРИДОНОВА Юлия Викторовна – магистрант 2 года обучения, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: julia.v.spiridonova@mail.ru.

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: bykovav@yandex.ru, ORCID 0000-0003-4717-7746, SPIN-код 6822-7219, AuthorID 132692.

Influence of defects in the structure of metal nanoparticles on the adsorption properties and catalytic activity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons

Yu.V. Spiridonova, A.V. Bykov

Tver State Technical University, Tver

A nickel cluster consisting of 58 atoms was modeled using density functional theory (DFT). Four carbon atoms were introduced into the initial structure and placed in the subsurface region of the cluster, followed by geometric optimization, as well as construction and optimization of “cluster–substrate” adsorption complexes for hydrogen, acetylene, ethylene, and benzene molecules. For all systems, the chemisorption energies of the corresponding substrates and the cohesive energy of the cluster were calculated to assess the influence of alloying carbon on structural stability, the geometric structure of the cluster, and the character of substrate molecule adsorption. Structural analysis showed that the incorporation of four carbon atoms leads to a pronounced reconstruction of the near-surface region of the cluster and the formation of a locally active facet on which substrate molecules predominantly bind. It was found that carbon doping selectively changes the adsorption strength, whereas the presence of adsorbed hydrogen substantially enhances the chemisorption of all substrates considered and is accompanied by characteristic hydrogen migration over the cluster surface.

Keywords: *DFT, nickel nanoparticle, carbon doping, chemisorption, surface defects.*

Дата поступления в редакцию: 02.02.2026.

Дата принятия в печать: 09.02.2026.

Исследование соотношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в детских кашах, приготовленных на разных типах напитков

Е.И. Тихомирова, И.Л. Тихонова, Н.А. Наронова

ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет»,
г. Екатеринбург

В работе исследованы образцы детских гречневой, рисовой, кукурузной, овсяной каш, приготовленных из монокомпонентных безмолочных каш промышленного производства на разных типах напитков (питьевая и дистиллированная вода, коровье молоко, овсяный напиток) в сравнении по соотношению ионов кальция и магния при $\text{pH} \sim 6$ и $\text{pH} = 4$. Установлено, что соотношение $\text{Ca}:\text{Mg}$ меняется неоднозначно и зависит от изначального обогащения каши производителем, а не от типа напитка. Однако, сочетание напитков и каш, приготовленных определенным образом и в определенном соотношении, позволяет добиться оптимального соотношения кальция и магния для питания детей до года.

Ключевые слова: детская каша, детское питание, пищевая аллергия, растительные заменители молока, кальций, магний, макроэлементы, соотношение кальция и магния.

Детские каши – это важный продукт в рационе малышей, особенно в период введения прикорма (с 4–6 месяцев). Они обладают множеством преимуществ, которые способствуют здоровому росту и развитию ребенка [1].

Основные преимущества детских каш

1. *Легко усваиваются.* Специальная обработка злаков делает их нежными и легко перевариваемыми. Подходят для незрелой пищеварительной системы младенцев.

2. *Богаты витаминами и минералами.* Обогащенные каши содержат [2]: железо, кальций, магний, цинк, йод, витамины группы В.

3. *Гипоаллергенны (особенно безмолочные и безглютеновые).* Рисовая, гречневая, кукурузная каши редко вызывают аллергию [3] и являются хорошим вариантом для первого прикорма.

4. *Удобство приготовления.* Инстантные (быстрорастворимые) каши не требуют варки – просто нужно добавить воду или молоко. Можно легко регулировать консистенцию (густоту).

Таким образом, детские каши промышленного производства – это сбалансированный, безопасный и удобный продукт, который помогает малышу правильно расти и получать все необходимые питательные вещества. Главное – выбирать варианты по возрасту и учитывать индивидуальные особенности ребенка.

До 6 месяцев для грудных детей единственным источником питания (а, следовательно, кальция и магния) должно быть грудное молоко или адаптированная смесь. С 6 месяцев при введении первого прикорма, цель – не изменить соотношение макроэлементов кальция и магния, а обеспечить их поступление из правильных продуктов.

В детских кашах важно соблюдать правильное соотношение кальция (Ca) и магния (Mg), так как эти минералы взаимосвязаны в процессах усвоения и влияют на развитие костей, нервной системы и обмена веществ у ребенка [4-9].

Кальций и магний – это синергисты и антагонисты одновременно. Их баланс критически важен. При избыточном потреблении кальция он может "вытеснять" магний на этапе всасывания в кишечнике, приводя к его дефициту. Кальций и магний имеют схожие механизмы транспорта в тонком кишечнике, избыток одного минерала может подавлять усвоение другого. Оптимальным считается баланс 2:1 (кальция в 2 раза больше, чем магния) [10].

Кальций в пище содержится в разных формах, и его усвоение (биодоступность) зависит от химического состояния, сочетания с другими веществами и индивидуальных особенностей организма.

Формы кальция в продуктах:

1. свободный (ионизированный) кальций (Ca^{2+}). В натуральных продуктах почти не встречается в чистом виде, но легко образуется при переваривании. Содержится в обогащенных продуктах и добавках (например, цитрат кальция, лактат кальция). Биодоступность высокая (30–50%), так как не требует дополнительного расщепления. Лучше усваивается при низком pH (кислая среда желудка).

2. связанный кальций. Может находиться в соединениях с:

- органическими кислотами (оксалаты, фитаты), биодоступность низкая (5–10%), так как образует нерастворимые соли;
- белками (казеин в молоке), биодоступность средняя (20–30%), зависит от состояния ЖКТ;
- с фосфатами (гидроксиапатит в костях), биодоступность умеренная (20–25%), улучшается при длительном приготовлении.

Кальций в обогащенные каши часто добавляется в виде карбоната кальция (CaCO_3) (распространенная форма), трикальций фосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), цитрата кальция (более биодоступная форма). Магний обычно вводится как оксид магния (MgO) или цитрат магния.

Для первого прикорма кашей единственно правильным и рекомендованным педиатрами выбором является приготовление каши на воде [11-13], чтобы исключить риск аллергии на компоненты коровьего и растительного молока [14,15]. При этом воду лучше выбирать детскую [16]. Далее рацион можно разнообразить и готовить такие каши на различных напитках. При этом каша будет более питательной, богата кальцием и витаминами [17-19], но и соотношение кальция к магнию будет меняться.

Целью данной работы явилось исследование соотношения различных форм ионов $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в детских гречневых, рисовых, кукурузных овсяных кашах, приготовленных на различных типах напитков (детская вода, коровье молоко для детского питания, растительное молоко) в сравнении.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты монокомпонентные безмолочные гречневая, рисовая, кукурузная, овсяная каши промышленного производства, рекомендованные для детского питания Nutrilon (АО «ДП «Истра-Нутриция», Россия) и гречневые каши разных производителей: Фруто Няня (Прогресс, Россия), Hipp (ХиПП Русь, Россия), Fleur Alpine (Л.Арго, Россия), Nestle (Нестле Россия, Россия); гречневая крупа Увелка (Ресурс, Россия). Для приготовления каш использовались детская вода «Агуша» (Виль-Биль-Данн, Россия), молоко детское питьевое 3,2% жирности «Агуша» и «Наша Маша» (Богдановичский городской молочный завод, Россия), напиток овсяный 3,2% жирности «Nemoloko» (Сады Придонья, Россия). Дистиллированная вода использовалась для разведения с целью оценки влияния растворителя на исследуемые физико-химические свойства каш.

Схема приготовления образцов каш представлена на рис.1.

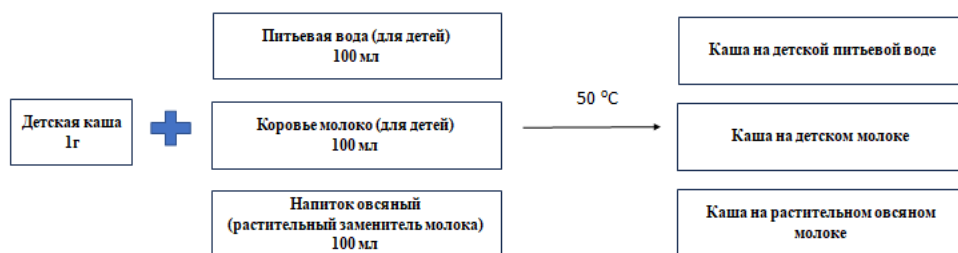


Рис. 1. Схема приготовления образцов исследуемых каш

Определение ионов кальция и магния проводили трилонометрическим методом: с индикатором хромоген черный в среде аммиачного буфера (pH=9,5) – для определения общего содержания кальция и магния, с индикатором мурексид в среде аммиачного буфера (pH=9,5) – для определения ионов кальция. Для определения только ионов кальция к исследуемым растворам добавляли по 2 мл 2н раствора NaOH для осаждения ионов магния. Растворы Трилона Б готовили из фиксанала с концентрацией $C^3 = 0,1$ н (ЛенРеактив, Россия).

Для определения общего содержания кальция и магния прокаливали навеску 5г каши при 800°C 2 часа, охлаждали, взвешивали и определяли массу прокаленной навески. В тигель добавляли 0,25 мл концентрированной соляной кислоты, растворяли осадок, переливали в мерную колбу на 500 мл, доводили объем раствора до метки дистиллированной водой. Содержание ионов кальция и магния проводили методом трилонометрии.

Электрическую проводимость растворов определяли методом кондуктометрии с помощью кондуктометра Анион-7020 (ИнфраспекАналит, Россия).

Для создания среды с определенным значением к исследуемым растворам добавляли необходимое количество 2н раствора HCl. Водородный показатель контролировали потенциометрическим методом с помощью pH-метра рХ-150 (Антех, Беларусь).

Обсуждение результатов

Содержание кальция и магния в кашах зависит от типа продукта (обычная крупа или промышленно обогащенная смесь) и способа приготовления. Содержание кальция в натуральной крупе невысокое [19], поэтому производители часто обогащают детские каши дополнительными минералами. Натуральные гречка и рис содержат относительно мало кальция, но достаточно магния. Детские каши промышленного производства дополнительно обогащены кальцием, что делает их более сбалансированными (табл. 1).

Таблица 1

Общее содержание кальция и магния в детских промышленных кашах, их соотношение и сравнение с литературными данными для зерновых каш [19]

Исследуемый продукт	обозначение системы	C (Ca), мг/л	C (Mg), мг/л	Ca:Mg	литература (зерно)
рисовая каша	РК	24	19,4	1,2:1	1:6,25
гречневая каша	ГК	8	39,0	1:4,9	1:10,00
овсяная каша	ОК	12	48,6	1:4,0	1:1,80
кукурузная каша	КК	16	34,0	1:2,0	1:1,80

Ионизированный (свободный) кальций и магний – это биологически активная форма, которая участвует в ключевых физиологических процессах. Их содержание в детской каше зависит от нескольких факторов: исходного содержания минерала (натурального или добавленного), способа обработки (замачивание, температура), сочетания с другими компонентами (молоко, кислоты).

В натуральном зерне гречневой каши преобладает магний 1,0:10,00. Производители обогащают кальцием (Ca) и магнием (Mg) каши по-разному. Из экспериментальных данных следует, что содержание кальция и магния в гречневых кашах, приготовленных на дистиллированной воде, различных производителей (табл. 2), в результате обогащения, соотношение Ca:Mg может меняться и в сторону преобладания кальция.

Таблица 2

Содержание ионизированного кальция и магния в мг%, соотношение в гречневых детских кашах различных производителей и гречневой крупы, приготовленных на различных напитках при pH~6

Обозначение	Тип детской каши (способ приготовления)	C(Ca ²⁺), мг%	C(Mg ²⁺), мг%	Ca/Mg
ГД1	гречневая каша Фруто Няня + дистиллированная вода	1,36	2,30	1,0:1,7
ГА1	гречневая каша Фруто Няня + детская вода Агуша	2,50	2,35	1,1:1,0
ГМ1	гречневая каша Фруто Няня + детское молоко Наша Маша	8,20	7,08	1,2:1,0
ГР1	гречневая каша Фруто Няня + растительное овсяное молоко	3,50	1,24	2,8:1,0
ГД2	гречневая каша Hipp + дистиллированная вода	2,50	1,22	2,0:1,0
ГА2	гречневая каша Hipp + детская вода Агуша	2,35	2,52	1,1:1,0
ГМ2	гречневая каша Hipp + детское молоко Наша Маша	3,05	1,15	2,7:1,0
ГР2	гречневая каша Hipp + растительное овсяное молоко	1,80	5,44	1,0:3,0
ГД3	гречневая каша FleurAlpine + дистиллированная вода	4,60	0,46	10,0:1,0
ГА3	гречневая каша FleurAlpine + детская вода Агуша	2,00	1,12	1,8:1,0
ГМ3	гречневая каша FleurAlpine + детское молоко Наша Маша	6,75	1,47	4,6:1,0

ГРЗ	гречневая каша FleurAlpine + растительное овсяное молоко	5,00	3,43	1,5:1,0
ГД4	гречневая каша Nestle + дистиллированная вода	4,00	0,84	4,8:1,0
ГА4	гречневая каша Nestle + детская вода Агуша	4,18	1,60	2,6:1,0
ГМ4	гречневая каша Nestle + детское молоко Наша Маша	3,34	1,28	2,6:1,0
ГР4	гречневая каша Nestle + растительное овсяное молоко	2,34	1,45	1,6:1,0
ГА5	гречневая каша + детская вода Агуша	0,33	2,29	1,0:6,9
ГМ5	гречневая каша + детское молоко Наша Маша	1,05	0,21	5,0:1,0
ГР5	гречневая каша + растительное овсяное молоко	0,58	0,05	11,6:1,0

При приготовлении гречневой каши на детской воде "Агуша" наблюдается тенденция к снижению ионизированного (свободного) кальция, что может быть связано с несколькими факторами.

Во-первых, взаимодействие кальция с фитиновой кислотой гречки. Фитиновая кислота, которая содержится в гречке, – сильный хелатирующий агент, связывающий двухвалентные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) через свои фосфатные группы, формируя кальций фитат ($\text{Ca}_5(\text{IP}_6)$ или $\text{Ca}_3(\text{IP}_6)$ в зависимости от pH), а также магния фитат ($\text{Mg}_5(\text{IP}_6)$ или $\text{Mg}_3(\text{IP}_6)$). Стоит отметить, что данные комплексные соединения нерастворимы в нейтральной и щелочной средах, что снижает биодоступность минералов [20].

Во-вторых, влияние минерального состава воды "Агуша". Вода "Агуша" содержит гидрокарбонаты (HCO_3^-). При нагревании гидрокарбонаты распадаются с образованием карбонатов (CO_3^{2-}), которые могут связывать кальций в нерастворимый карбонат кальция (CaCO_3). Гидрокарбонаты начинают разлагаться уже при 40–50°C. Однако при обогащении кальцием фитиновая кислота "насыщается", т.к. может связать ограниченное количество Ca^{2+} и Mg^{2+} . Если кальция много, то после связывания остается свободный Ca^{2+} , который усваивается. Карбонат кальция (CaCO_3) более устойчив к фитатам. В отличие от ионного кальция, который быстро связывается фитатами, CaCO_3 растворяется постепенно (особенно в кислой среде желудка), высвобождая Ca^{2+} порциями. Это снижает "конкуренцию" за фитиновую кислоту.

В-третьих, образование комплексов с другими минералами. Гречка содержит оксалаты, которые также связывают кальций в нерастворимые оксалаты кальция [20]. Вода "Агуша" содержит фториды, которые в высоких концентрациях могут взаимодействовать с кальцием.

В-четвертых, изменение величины pH при варке. Ионизированный кальций лучше сохраняется в кислой среде ($\text{pH} < 7$). При нагревании воды "Агуша" ($\text{pH} 6,5\text{--}7$) величина pH может сдвигаться в щелочную сторону, что способствует переходу ионов Ca^{2+} в неактивные формы.

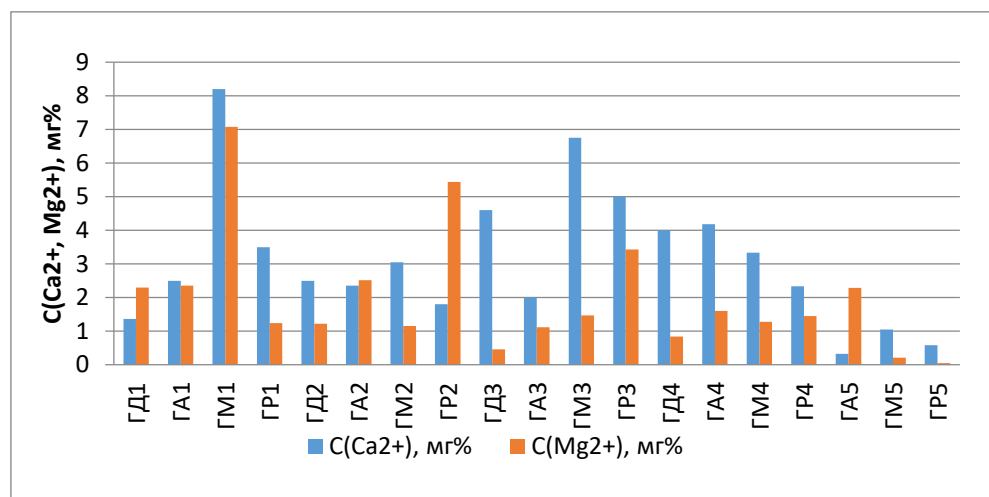


Рис. 2. Значения содержания ионов кальция и магния в исследуемых образцах гречневых каш

Приготовление детских каш на молоке влияет на баланс кальция (Ca) и магния (Mg), что важно для усвояемости минералов, а также роли в питании ребенка. Молоко – богатый источник кальция, но содержит мало магния. Однако, при приготовлении гречневой каши на детском молоке "Агуша" наблюдается как снижение, так и незначительное повышение ионизированного (свободного) кальция. Подобное изменение может быть связано со взаимодействием кальция с фитиновой кислотой гречки, поскольку фитиновая кислота в гречке образует нерастворимые прочные хелатные комплексы с кальцием ($K_{\text{уст}} \sim 10^4\text{--}10^5$), связывает 6 атомов кальция на 1 молекулу (соотношение 1:6). При замачивании гречки уровень фитатов снижается. Вероятно, каши разных производителей содержат разное количество фитатов. Кроме того, в молочных продуктах кальций присутствует в форме казеината кальция, который частично связывается фитатами при нагревании. При этом же казеиновые мицеллы в молоке стабилизируют кальций, предотвращая его осаждение в менее кислой среде [20].

В классическом варианте напитка Nemoloko кальций добавлен в форме трикальций фосфата и кальция карбоната для обогащения продукта [21]. Овсяное молоко естественно содержит меньше кальция, чем коровье, поэтому многие производители обогащают его. Магний реже включают в состав премиксов. При приготовлении гречневой каши на овсяном растительном молоке влияние фитиновой кислоты усиливается, т.к. гречка и овес вместе содержат фитиновую кислоту. В результате содержание свободного кальция становится еще меньше. В случае образца каши производителя 1 на всех типах напитков содержание ионизированного кальция незначительно повышается, что вероятно связано с меньшим содержанием фитатов в предварительно подготовленной детской гречневой каше.

Каши, приготовленные из крупы, содержат меньшее количество кальция по сравнению с промышленными детскими кашами разных производителей. В случае приготовления на детской воде, преобладает магний, что говорит об обогащении промышленных каш в сторону оптимального соотношения Ca:Mg. При приготовлении на коровьем и растительном молоке кальция становится значительно больше и его содержание превышает оптимальное соотношение 2:1. В целом у промышленных детских гречневых каш, приготовленных на различных напитках, соотношение меняется неоднозначно. Для производителя 1 близко к оптимальному на растительном молоке, для 2 – на коровьем, для 3- на детской воде, на 4 – на детской воде и коровьем молоке.

У новорожденных и грудных детей кислотность желудочного сока изменяется с возрастом, что связано с постепенным созреванием пищеварительной системы. От месяца до полугода pH сохраняется в пределах 4,0–6,0. К концу первого года pH снижается до 3,0–4,0. Кислотность желудочного сока (pH) у грудных детей существенно влияет на усвоение кальция и магния, поскольку от нее зависит растворимость и биодоступность этих минералов. Оптимальное усвоение кальция происходит при $\text{pH} < 3,0$, так как в сильно кислой среде переходит в растворимую ионизированную форму (Ca^{2+}), которая легко всасывается в кишечнике. У новорожденных усвоение кальция снижено. После 6 месяцев усвоение кальция улучшается, но все еще ниже, чем у взрослых. Грудное молоко содержит легкоусвояемый кальций в форме цитратов и фосфатов, которые частично компенсируют низкую кислотность. Магний лучше также всасывается при pH 2,0–3,0. В грудном молоке магний содержится в хорошо усвояемой форме (лактат, цитрат), что частично компенсирует низкую кислотность.

На втором этапе исследования проанализировано содержание ионизированного кальция и магния в различных кашах при pH~6 и pH=4. Согласно литературным источникам, овсяная каша содержит

кальция больше других круп, а гречка является рекордсменом среди круп по содержанию магния [19]. При определении ионизированного кальция и магния в детских промышленных кашах, приготовленных на дистиллированной воде, больше всего магния обнаружено также в гречневой каше, а кальция в кукурузной, что является результатом обогащения каш в различной степени. При снижении pH до 4 (повышении кислотности) наблюдается увеличение концентрации свободных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в кашах на дистиллированной воде. Ионы кальция и магния склонны образовывать нерастворимые осадки (твердые минералы) с анионами слабых кислот. Подкисление разрушает эти осадки. С детской водой, коровьим и растительным молоком при повышении кислотности не всегда происходит увеличение содержания свободного кальция и магния. Это может быть связано с тем, что при повышении кислотности происходит процесс частичной денатурации белковых молекул, освободившиеся остатки аминокислот хелатируют ионы кальция и магния, снижая концентрацию их ионизированных форм.

Электропроводность показывает содержание электролитов (ионы кальция, калия, магния, хлорид ионы и т.д.) в исследуемых растворах. Наиболее богато электролитами детское молоко и каша на детском молоке.

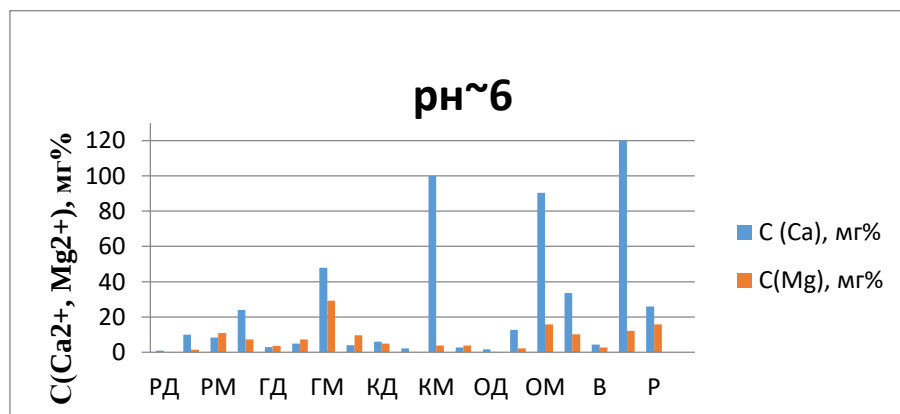
Таблица 3

Величина электропроводности, содержание ионизированного кальция и магния (мг%), их соотношение в рисовой, гречневой, кукурузной, овсяной детских промышленных кашах при pH~6 и pH=4

Обо знач ени е	Тип детской каши (способ приготовле ния)	pH~6				pH=4			Ca:Mg литерат ура (зерно)
		C (Ca), мг%	C(Mg), мг%	Ca: Mg	æ, мкСм/ см	C(Ca), мг%	C(Mg) , мг%	Ca: Mg	
РД	Рисовая каша + дистиллиро ванная вода	1	0,3	3,6: 1	161	1	0,2	4,1: 1	1:6,25
РВ	рисовая каша + детская вода Агуша	10	1,5	6,6: 1	490	6,5	0,9	7,2: 1	
РМ	рисовая каша + детское молоко Агуша	84	10,9	7,7: 1	4800	36	12,2	2,96 :1	
РР	Рисовая каша + растительн ое молоко	24	7,3	3,3: 1	2700	30	7,3	4,1: 1	
ГД	Гречневая каша + дистиллиро ванная вода	3	3,6	1,0: 1,2	457	6	10,9	1,0: 1,8	1:10
ГВ	гречневая каша + детская вода Агуша	5	7,3	1,0: 1,46	702	12	1,1	11:1	
ГМ	гречневая каша + детское молоко Агуша	48	29	1,6: 1	2960	64	20,9	3,1: 1	
ГР	Гречневая каша + растительн ое молоко	4	9,7	1,0: 2,4	2650	12	11,2	1,1: 1	
КД	Кукурузная каша + дистиллиро ванная вода	6	0,5	12,3 :1	116,5	7,5	2,2	3,4: 1	1:1,8
КВ	кукурузная каша + детская вода Агуша	2,2	0,1	17:0 1	277,5	42	25,5	1,6: 1	

КМ	кукурузная каша + детское молоко Агуша	100	3,8	26,5 :1	3880	262	37,7	6,9: 1	1:1,8
КР	Кукурузная каша + растительное молоко	2,8	3,8	1,0: 1,4	1867	224	11	20,4 :1	
ОД	Овсяная каша + дистиллированная вода	1,6	0,2	8:1. 0	221	1,7	0,7	2,4: 1	
ОВ	овсяная каша + детская вода Агуша	12,8	2,2	5,8: 1	546	6,5	5,2	1,25 :1	
ОМ	овсяная каша + детское молоко Агуша	90,4	15,8	5,7: 1	4180	36	21,4	1,7: 1	
ОР	овсяная каша + растительное молоко	33,6	10,2	3,3: 1	2450	30	16,3	1,8: 1	
В	Детская вода	4,3	2,8	1,5: 1	281	4,3	2,8	1,5: 1	
М	Детское молоко агуша	120	12,2	9,9: 1	4009	112	5,8	19,2 :1	
Р	Растительное молоко	26	15,8	1,6: 1	2260	83	2,9	28,7 :1	

а)



б)

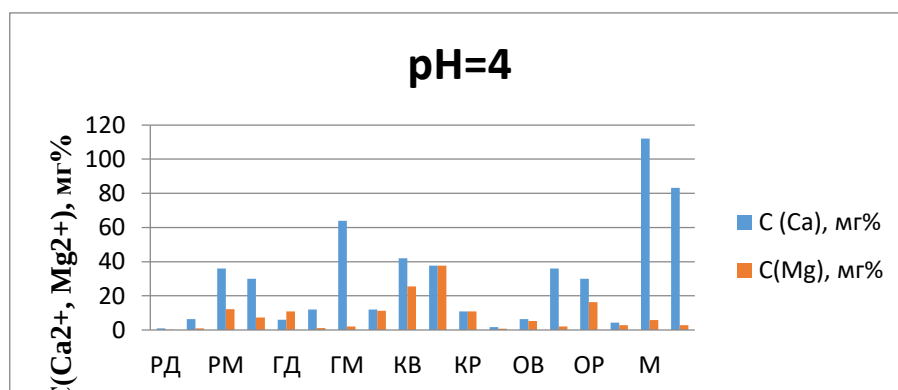


Рис. 3. Значения содержания ионов кальция и магния в исследуемых образцах каш при pH~6 (а) и pH=4 (б)

Выводы:

1. Обогащение промышленных детских каш различными минералами направлено на компенсацию низкого содержания доступного кальция в натуральных крупах, однако эффективность усвоения данного иона зависит от взаимодействия с другими компонентами каши и pH среды. Несмотря на обогащение, доступность ионизированного кальция может быть снижена из-за связывания фитиновой кислотой, оксалат ионами и другими компонентами, особенно при приготовлении на детской воде или молоке растительного происхождения.

2. Выбор жидкости для приготовления каши оказывает значительное влияние на содержание и доступность ионизированного кальция и магния, однако результат не всегда предсказуем. Детская вода может снижать усвоение кальция из-за наличия гидрокарбонатов, в то время как молоко (коровье и растительное) вносит собственные минералы и белки, которые могут по-разному взаимодействовать с кальцием и магнием, присутствующими в каше. Овсяное молоко, содержащее фитиновую кислоту, способно усиливать связывание кальция, особенно при приготовлении гречневой каши.

3. Кислотность желудка ребенка играет важную роль в усвоении кальция и магния, однако данное влияние может быть скомпенсировано другими факторами, такими как состав каши и наличие комплексообразующих веществ. Низкая величина pH способствует растворению и ионизации кальция и магния, что облегчает усвоение ионов. Однако при смещении pH в более кислую область в каше может происходить денатурация белков с последующими реакциями

комплексобразования с ионами кальция и магния, что нивелирует положительный эффект от снижения рН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Захарова И.Н., Боровик Т.Э., Степурина Л.Л., Осипенко О.В., Звонкова Н.Г., Дмитриева Ю.А., Бушуева Т.В., Мачнева Е.Б. Каши промышленного производства в питании детей раннего возраста // ВСП. 2013. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kashi-promyshlennogo-proizvodstva-v-pitanii-detey-rannego-vozrasta>.
2. Разживина Л. С. Обзор популярных быстрорастворимых каш, предназначенных для детского питания за 2020-2022 годы // Флагман науки. 2023. № 8(8). С. 272-280. <https://elibrary.ru/nfivxx>.
3. Горячева О.А. Злаковый прикорм. Его виды и роль в питании грудного ребенка // Российский вестник перинатологии и педиатрии 2011. №5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zlakovyy-prikorm-ego-vidy-i-rol-v-pitanii-grudnogo-rebenka>.
4. Кожевникова Е.Н., Николаева С.В. Значение кальция в питании детей // Вопросы современной педиатрии. 2010. 9(5). С.95-98. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/znachenie-kaltsiya-v-pitanii-detey>.
5. Самороднова Е.А. Дефицит кальция у детей: причины, последствия и возможности профилактических вмешательств// РМЖ. Мать и дитя. Т.6. №1. 2023. С.60-67. DOI: 10.32364/2618-8430-2023-6-1-60-67.
6. Громова О.А. Значение дефицита кальция в педиатрии и пути его коррекции // ВСП. 2007. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/znachenie-defitsita-kaltsiya-v-pediatrii-i-puti-ego-korreksii>.
7. Соколова Н.С., Бородулина Т.В., Санникова Н.Е. Физиологическая роль макроэлементов грудного молока (кальция, фосфора, магния) в развитии детей первого года жизни // УРМЖ. 2022. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fiziologicheskaya-rol-makroelementov-grudnogo-moloka-kaltsiya-fosfora-magniya-v-razviti-detey-pervogo-goda-zhizni>.
8. Буданова М.В., Асланова П.А., Буданов П.В. Клинические проявления и эффекты коррекции дефицита магния у детей // Трудный пациент. 2009. №1-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/klinicheskie-proyavleniya-i-effekty-korreksii-defitsita-magniya-u-detey>.
9. Гишак, Т.В. Обмен магния у детей и роль дефицита магния в клинической практике // Современная педиатрия. 2011. № 5(39). С. 89. EDN TTLEPB.

10. Соколова Н.С., Бородулина Т.В., Санникова Н.Е. Физиологическая роль макроэлементов грудного молока (кальция, фосфора, магния) в развитии детей первого года жизни // уральский медицинский журнал. 2022. Т.21. №6. С.51-57. DOI: 10.52420/2071-5943-2022-21-6-51-57.
11. Программа оптимизации вскармливания детей первого года жизни в Российской Федерации. Методические рекомендации. / ФГАУ «НМИЦ здоровья детей» Минздрава России. М., 2019. 112 с. <http://achrb.ru/wp-content/uploads/2019/12/ПРОГРАММА-ОПТИМИЗАЦИИ-ВСКАРМЛИВАНИЯ-ДЕТЕЙ.pdf>
12. Нетребенко О.К. Каши в питании грудных детей // ВСП. 2005. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kashi-v-pitanii-grudnyh-detey>.
13. Нетребенко О.К. Питание детей раннего возраста // Педиатрия. Журнал им. Г. Н. Сперанского. 2007. №5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/pitanie-detey-rannego-vozrasta>.
14. Медведев О.С., Медведева Н.А. Растительные заменители молока: особенности, преимущества, использование в питании // Вопросы диетологии. 2018. Т. 8, № 1. С. 52-58. DOI 10.20953/2224-5448-2018-1-52-58.
15. Лейтес Е.А., Егорова Л.С., Темерев С.В. Анализ показателей качества молока и молочных продуктов, в том числе для детского питания // Ползуновский вестник. 2021. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-pokazateley-kachestva-moloka-i-molochnyh-produktov-v-tom-chisle-dlya-detskogo-pitaniya>.
16. Золотин А.Ю., Антипова Т.А., Севостьянова Е.М. Вода в детском питании // Переработка молока. 2011. № 3(137). С. 34-35. EDN VXCSOB.
17. Скворцова В.А., Боровик Т.Э., Ладодо К.С., Яцык Г.В., Рославцева Е.А., Лукоянова О.Л., Степанова Т.Н. Современные каши промышленного производства в питании детей раннего возраста // ВСП. 2004. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-kashi-promyshlennogo-proizvodstva-v-pitanii-detey-rannego-vozrasta>.
18. Захарова И.Н., Боровик Т.Э., Мачнева Е.Б., Степурина Л.Л., Осипенко О.В., Звонкова Н.Г., Дмитриева Ю.А., Семёнова Н.Н. Каши в питании детей раннего возраста: что лучше – промышленного выпуска или домашнего приготовления? // ВСП. 2016. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kashi-v-pitanii-detey-rannego-vozrasta-cto-luchshe-promyshlennogo-vypuska-ili-domashnego-prigotovleniya>.
19. Абрамова Т.В., Куркова В.И. Каши промышленного производства в питании детей первого года жизни. Эффективная фармакотерапия. Педиатрия. 30/2013. https://umedp.ru/articles/kashi_promyshlennogo_proizvodstva_v_pitanii_detey_pervogo_goda_zhizni.html.
20. Громова О.А., Торшин И.Ю., Коденцова В.М. Пищевые продукты: содержание и усвоение магния // Терапия. 2016. № 5(9). С. 87-96. EDN XCFZUJ.
21. <https://ne-moloko.ru/catalog/for-all/nemoloko-oatmeal-classic-1000ml/>

Об авторах:

ТИХОМИРОВА Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава РФ (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3); e-mail: helen_2504@mail.ru. ORCID: 0000-0002-1363-5262, SPIN-код: 9266-3163, РИНЦ AuthorID: 626482.

ТИХОНОВА Ирина Леонидовна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава РФ (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3); e-mail: koritca14@gmail.com. ORCID: 0009-0004-9287-2451, SPIN-код: 8759-4541, РИНЦ AuthorID: 50967.

НАРОНОВА Наталия Анатольевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры общей химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет» Минздрава РФ (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3); e-mail: edinstvennaya@inbox.ru. ORCID: 0000-0001-9422-896X, SPIN-код: 8291-9645, РИНЦ AuthorID: 184226.

Investigation of the $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ratio in baby porridges made with different types of drinks

E.I. Tikhomirova, I.L. Tikhonova, N.A. Naronova

Ural State Medical University, Ekaterinburg

The paper examines samples of children's buckwheat, rice, corn, and oatmeal porridges made from monocomponent dairy-free porridges of industrial production and cereals on different types of beverages (drinking and distilled water, cow's milk, oatmeal drink) in comparison with the ratio of calcium and magnesium ions at pH~6 and pH=4. It is established that the ratio of Ca:Mg varies ambiguously and depends on the initial enrichment of the porridge by the manufacturer, and not on the type of drink. However, the combination of drinks and cereals prepared in a certain way and in a certain ratio makes it possible to achieve an optimal ratio of calcium and magnesium for the nutrition of children under one year old.

Keywords: *baby porridge, baby food, food allergy, vegetable milk substitutes, calcium, magnesium, macronutrients, ratio of calcium and magnesium.*

Дата поступления в редакцию: 12.02.2026.

Дата принятия в печать: 19.02.2026.

УДК 544.431.6

DOI 10.26456/vtchem2026.1.7

Термодинамика безравновесных гомофазных реакций в полимерных и гелевых системах

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого, г. Гомель, Республика Беларусь*

Выявлены термодинамические предпосылки обхода равновесия в гомогенных химических системах. Определены условия безравновесного протекания гомофазных реакций в следующих случаях: автоколебательная криополимеризация, асимптотическая термокинетика криохимических реакций, циклические реакции, ритмическое осадкообразование в гелях, индукционно сопряжённые реакции.

Ключевые слова: безравновесная реакция, химическая эксергия, концентрационные колебания, слои Лизеганга, сопряжённые реакции, химическая индукция, гомофазная реакция, криополимеризация, гель.

Введение

Химическая кинетика гелей и полимеров определяется диффузией в отсутствие конвекции [1]. Благодаря этому использование гелевых и полимерных систем в качестве реакционных сред позволяет решать нетривиальные практические задачи.

В первую очередь в данном контексте следует упомянуть почти забытое к настоящему времени получение в гелях гранулометрически однородных осадков [2]. Во-вторых, гель полимера легко перевести в ксерогель [3], и столь же малозатратно получение криогелей – оптимальных сред для ускорения гомофазной реакции за счёт криоконцентрирования [4]. В-третьих, наличие у полимерных гелей альтернативных реологических состояний [5, 6] позволяет создать катализаторы динамического типа [7], а также осуществить предсказанное в работе [8] альтернирование режима протекания гомофазной реакции. Последнее имеет особое методологическое значение, т.к. в полимерных и в гелевых средах возможны безравновесные реакции, которые и являются предметом нашего исследования.

Обычно безравновесные системы отождествляют с неравновесными открытыми системами, связывая недостижимость равновесия с наличием внешнего массообмена [9]. Между тем, самоорганизация – самое наглядное проявление безравновесности –

наблюдается и в закрытых системах, в первую очередь, в гелевых [10, 11]. Далее мы проанализируем обход равновесия в криохимических системах (в том числе при криополимеризации), при циклическом протекании реакций и при химической индукции.

Обход криохимического равновесия

Будем использовать стандартные обозначения: G – энергия Гиббса, T – температура, S – энтропия, H – энтальпия, Δ_r – изменение соответствующей величины при протекании реакции.

Общеизвестно, что если реакция – эндотермическая, то при её протекании поглощается теплота

$$\Delta Q = \Delta_r H + (-\Delta_r G) = T \Delta_r S,$$

а если реакция – экзотермическая, то теплота

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S$$

при $\Delta_r S < 0$ отдаётся внешней среде, а при $\Delta_r S > 0$ поглощается из неё. Записанные выражения для теплоты ΔQ побуждают принять следующее определение эксергии реакции:

$$\Xi = -T \Delta_r S. \quad (1)$$

Согласно (1) эксергия реакции – количественная мера связанной энергии, перераспределяемой при протекании данной реакции. Знак эксергии детерминирует характер необходимого теплообмена: отрицательная величина Ξ равна по модулю количеству теплоты, без поглощения которого данная реакция не протекает, а положительная величина Ξ равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции должно быть отведено вовне.

Данная эксергетическая критеризация должна учитываться в криохимической практике, т. к. тепловыделение/теглопоглощение в реакционной зоне создаёт термические обратные связи – термохимическую и термокинетическую.

Эффект, производимый термохимической обратной связью, определяется вносимым ею изменением баланса

$$\Delta_r G = \Delta_r H + \Xi. \quad (2)$$

Из (2) следует, что отрицательное приращение эксергии способно инициировать протекание реакции (положительная обратная связь), а положительное приращение эксергии – остановить реакцию (отрицательная обратная связь).

Термокинетическая обратная связь замедляет либо ускоряет протекающие реакции без изменения термохимического баланса (2). Среди обуславливаемых ею эффектов особый интерес представляет твёрдофазный криогенный взрыв.

Считается [12], что такой взрыв происходит при критической концентрации радикалов. Между тем, на опыте [13, 14] криогенный твёрдофазный взрыв наблюдается при особо низких температурах ($T < 60$ К), что побуждает усомниться в определяющей роли генерации радикалов. Будем исходить из того, что в криогенных условиях теплопроводность и деформируемость исчезающе малы. В идеальном случае теплообмен реакционной зоны с внешней средой исключает кумуляцию теплового эффекта реакции, так что в произвольный момент времени t

$$\frac{1}{T_r} \int_0^t \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p dt \rightarrow 0,$$

где T_r – температура, выбранная для проведения реакции. В криогенных условиях интенсивность объёмного тепловыделения гомофазной реакции может превысить интенсивность физически доступного теплоотвода. Тогда неизбежна термохимическая кумуляция, причём её влияние тем значительнее, чем меньше теплоёмкости компонентов реакционной системы, т.е. чем ближе T_r к абсолютному нулю. В его окрестности даже малое удельное тепловыделение в реакционной системе создаст значимые приращения температуры, т.е. значимые термические обратные связи. Наряду с ними в макроскопическом образце исходного вещества возникнет хемомеханическая обратная связь. Если этот образец неоднороден (имеет дефекты либо механически напряжён), то хемомеханическая обратная связь положительна [15]. Симбатная ей термокинетическая обратная связь вызовет самоускорение реакции и, соответственно, лавинообразное нарастание объёмной плотности энергии реакционных напряжений, что в условиях криогенного подавления деформируемости приведёт к взрывному саморазрушению образца.

В силу того, что рассмотренные эффекты химической обратной связи имеют объёмный характер и проявляются только в макроскопических образцах, при измельчении последних эти эффекты вырождаются. Простейший пример – дихотомия термокинетической обратной связи при криополимеризации, скорость которой при измельчении мономерных кристаллов может как увеличиваться (акриламид [16]), так и уменьшаться (формальдегид [17]).

Обратим внимание на изменение реакционного процесса при криогенном вырождении термохимической обратной связи. В области особо низких температур удельные энтропии малы и результирующее приращение энтропии в реакционном процессе может оказаться ничтожным:

$$\Delta_r S \approx 0, \quad \Delta_r G \approx \Delta_r H. \quad (3)$$

Первое равенство означает, что реакция будет протекать безотносительно к условиям теплообмена [см. (1)], а из второго равенства следует, что при химическом превращении будет совершаться только работа деформации. Таким образом в условиях криогенного вырождения термохимического баланса [соотношения (3)] реакция будет протекать в безравновесном самоподдерживающемся (автоколебательном) режиме.

В большинстве известных случаев такой режим наблюдался при криополимеризации [18]. Исключение составляют опыты В. А. Титова, который осуществил одни и те же криохимические реакции в двух режимах: в колебательном [19] и в асимптотическом [20, 21]. Выявим условия возникновения асимптотического режима.

Обозначим $G_0 = G|_{T=0}$, $H_0 = H|_{T=0}$ и примем во внимание, что

$$H_0 = \lim_{T \rightarrow 0} (U + pV) > 0,$$

где U – молярная внутренняя энергия, p – давление, V – молярный объём. Поскольку из фундаментального соотношения $G = H - TS$ вытекает равенство $G_0 = H_0$, имеем

$$G_0 > 0.$$

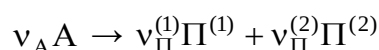
Тогда из общего выражения

$$G = G_0 - \int_0^T SdT$$

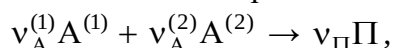
следует, что у энергии Гиббса индивидуального вещества существует температура криоинверсии $\hat{T}$:

$$G|_{T=\hat{T}} = 0, \quad G|_{T>\hat{T}} < 0, \quad G|_{T<\hat{T}} > 0. (4)$$

Отталкиваясь от этого факта, рассмотрим мономолекулярную реакцию



и её формальную противоположность – реакцию синтеза



подразумевая их термодинамически разрешёнными ($\Delta_r G|_{T>0} < 0$).

Пусть у исходных веществ данных реакций молярные энергии Гиббса G_A и $G_A^{(n)}$ имеют температуры криоинверсии $\hat{T}_A$ и $\hat{T}_A^{(n)}$, а у продуктов молярные энергии Гиббса $G_{\Pi}^{(n)}$ и G_{Π} имеют температуры криоинверсии $\hat{T}_{\Pi}^{(n)}$ и $\hat{T}_{\Pi}$. Здесь $n = 1$ или 2 , и интерес представляют случаи, когда для одного из n

$$\left. \begin{aligned} \frac{\hat{T}_{\Pi}^{(n)}}{\hat{T}_A} &\sim 1, \\ \frac{|\hat{T}_{\Pi}^{(n)} - \hat{T}_A|}{\hat{T}_A} &\ll 1 \end{aligned} \right\} (5)$$

либо

$$\left. \begin{aligned} \frac{\hat{T}_A^{(n)}}{\hat{T}_{\Pi}} &\sim 1, \\ \frac{|\hat{T}_A^{(n)} - \hat{T}_{\Pi}|}{\hat{T}_{\Pi}} &\ll 1. \end{aligned} \right\} (6)$$

Тогда у мономолекулярной реакции в области $0 < T \lesssim \hat{T}_A$ величины G_A и $G_{\Pi}^{(n)}$, а у реакции синтеза в области $0 < T \lesssim \hat{T}_{\Pi}$ величины $G_A^{(n)}$ и G_{Π} вследствие криоинверсии приобретут положительные значения одного порядка, в результате чего будем иметь

$$\begin{aligned} v_{\Pi}^{(1)} G_{\Pi}^{(1)} + v_{\Pi}^{(2)} G_{\Pi}^{(2)} - v_A G_A &\lesssim 0, \\ v_{\Pi} G_{\Pi} - v_A^{(1)} G_A^{(1)} - v_A^{(2)} G_A^{(2)} &\lesssim 0. \end{aligned}$$

Соотношение $\Delta_r G \lesssim 0$ указывает на то, что энергия, преобразуемая в работу химического превращения, незначительна. Благодаря этому энергетический порог активации превращения тоже пренебрежимо мал:

$$E_a \rightarrow 0. \quad (7)$$

Подставив (7) в стандартное выражение температурной зависимости константы скорости реакции

$$k = \mathcal{A} \exp(-E_a/RT)$$

[здесь R – универсальная газовая постоянная], легко убедиться, что с переводом мономолекулярной реакции в область $0 < T \lesssim \hat{T}_A$, а реакции синтеза – в область $0 < T \lesssim \hat{T}_{\Pi}$ зависимость $k(T)$ платообразно стабилизируется на ненулевом уровне:

$$\lim_{T \rightarrow 0} k = \mathcal{A}. \quad (8)$$

Поскольку предэкспоненциальный множитель $\mathcal{A} > 0$, при таком переводе будет достигнут ненулевой низкотемпературный предел скорости реакции, термокинетика которой приобретёт асимптотический характер (см. таблицу).

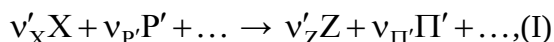
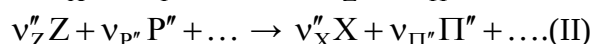
Таблица

Верхняя граница асимптотического режима некоторых
криохимических реакций

Реакция	Оценка верхней границы асимптотического режима, К
Хлорирование метана [20]	51
Бромирование этана [21]	53 ÷ 60
Полимеризация формальдегида [22]	10
Хлорирование хлорбутана [22]	70
Изомеризация диметилглиоксима [23]	50
Цепное гидробромирование этилена [24]	60

Циклические гомофазные реакции

Пусть в закрытой гомогенной системе самопроизвольно циклично чередуются реакции



Такое альтернирование протекающей реакции приводит к взаимному рециклированию компонентов X и Z – регулярному чередованию состояния с преобладанием компонента X и состояния с преобладанием компонента Z. Обозначим $\Delta_r \tilde{G}'$ и $\Delta_r \tilde{G}''$ изменения энергии Гиббса при протекании реакций (I) и (II), $\bar{a}'_X$ и $\bar{a}'_Z$ – значения активностей a_X и a_Z компонентов X и Z, соответствующие остановке реакции (I), т.е. парциальному равновесию $\Delta_r \tilde{G}' = 0$, $\bar{a}''_X$ и $\bar{a}''_Z$ – значения тех же активностей, соответствующие остановке реакции (II), т.е. парциальному равновесию $\Delta_r \tilde{G}'' = 0$. В общем случае

$$\Delta_r \tilde{G}' = RT \left(\ln \frac{(a_Z)^{v'_Z} \cdot (a_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(a_X)^{v'_X} \cdot (a_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}'_Z)^{v'_Z} \cdot (\bar{a}'_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(\bar{a}'_X)^{v'_X} \cdot (\bar{a}'_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} \right),$$

$$\Delta_r \tilde{G}'' = RT \left(\ln \frac{(a_X)^{v''_X} \cdot (a_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(a_Z)^{v''_Z} \cdot (a_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}''_X)^{v''_X} \cdot (\bar{a}''_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(\bar{a}''_Z)^{v''_Z} \cdot (\bar{a}''_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} \right).$$

В рассматриваемом нами случае взаимное рециклирование $X \rightleftharpoons Z$ сопровождается образованием сопутствующих продуктов и стехиометрически соразмерным расходом реагентов, так что у обеих альтернируемых реакций каждый очередной запуск происходит при новом соотношении активностей нерециклируемых компонентов. Это

соотношение, таким образом, не влияет ни на инициацию полумиклов колебательной реакции, ни на их остановку. Следовательно,

$$\begin{cases} \frac{(\bar{a}'_Z)^{v'_Z}}{(\bar{a}'_X)^{v'_X}} \gg 1, \\ \frac{(\bar{a}''_X)^{v''_X}}{(\bar{a}''_Z)^{v''_Z}} \gg 1. \end{cases} \quad (9)$$

Очевидно, что число собственных частот свободных колебаний концентраций (активностей) равно числу пар рециклируемых компонентов. Система (I), (II) – одночастотная, поэтому колебания активностей a_X и a_Z в ней – противофазные: минимум величины a_X соответствует максимуму величины a_Z , и наоборот. В закрытой гомогенной системе изменения концентраций (активностей) стехиометрически взаимосвязаны, причём такие взаимосвязи строго линейны. Вследствие этого противофазные колебания активностей a_X и a_Z возможны только в том случае, когда оба полумикла колебательной реакции протекают необратимо.

Таким образом, в гомогенной реакционной свободные системе концентрационные колебания могут возникнуть, если оба полумикла реакции: 1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (9).

В дополнение к этим двум необходимым условиям свободных концентрационных колебаний отметим наличие у таких колебаний нижнего температурного порога. Реакции (I) и (II) термодинамически разрешены соответственно при

$$T > T' = \frac{\Delta_r \tilde{H}'}{\Delta_r \tilde{S}'}, T > T'' = \frac{\Delta_r \tilde{H}''}{\Delta_r \tilde{S}''}, \quad (10)$$

где $\Delta_r \tilde{S}'$ и $\Delta_r \tilde{S}''$ – изменения молярной энтропии при протекании реакций (I) и (II), $\Delta_r \tilde{H}'$ и $\Delta_r \tilde{H}''$ – их тепловые эффекты. Из (10) следует, что в гомогенной реакционной системе одночастотные свободные колебания возможны только при температуре, превышающей T' и T'' .

Для наблюдения концентрационных колебаний предпочтительны реакции с термодинамически симбатными полумиклами:

$$\begin{cases} \Delta_r \tilde{H}' < 0, \tilde{\Xi}' < 0; \\ \Delta_r \tilde{H}'' < 0, \tilde{\Xi}'' < 0, \end{cases} \quad (11)$$

где $\tilde{\Xi}'$ и $\tilde{\Xi}''$ – эксергии реакций (I) и (II). Если же условие (11) не выполняется, то необходимо

$$\left| \frac{\Delta_r \tilde{G}' - \Delta_r \tilde{G}''}{\Delta_r \tilde{G}' + \Delta_r \tilde{G}''} \right| \ll 1. \quad (12)$$

Ограничение (12) формально аналогично известному условию сохранения устойчивости автоколебаний в присутствии случайных возмущений (см. [25]) и нацелено на предотвращение нестационарных концентрационных биений.

Циклическое осадкообразование в гелях

В гелях колебания гетерогенной гомофазной реакции визуализируются структурами Лизеганга [26, p. 116–175]. Пространственная конфигурация этих структур определяется кинетической размерностью реакционной системы. Основным практический интерес представляет образование слоёв Лизеганга (кинетически одномерная реакционная среда).

Будем исходить из того, что слой Лизеганга образуется при диффузии в отсутствие конвекции. Для такого случая общая теория [27] даёт следующее выражение пространственно-временного распределения концентрации $\tilde{c}$ внешнего электролита в растворе внутреннего электролита:

$$\tilde{c}(r;t) = \frac{\tilde{c}_0}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (13)$$

где $\tilde{c}_0$ – "входная" концентрация внешнего электролита, D – его коэффициент диффузии, r – модуль радиус-вектора. Ионы внешнего электролита, диффундирующие в растворе внутреннего электролита и вступающие с ним в необратимую реакцию, образуют седиментационно устойчивую взвесь, частицы которой замещают доставленные диффузией ионы внешнего электролита. С учётом этой особенности коэффициент диффузии внешнего электролита в растворе внутреннего электролита должен рассматриваться как комплексная величина:

$$\tilde{D} = D - i\Gamma, \quad (14)$$

где D – вещественная часть, характеризующая приток внешнего электролита в зону реакции, Γ – мнимая часть, характеризующая необратимую убыль внешнего электролита в ходе реакции, i – мнимая единица.

Подставляя (14) в (13), получаем:

$$\tilde{c}(r;t) = \tilde{c}_0 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} \exp\left(-\frac{zr^2}{t}\right) \cos\left\{\frac{\varpi r^2}{t} - \frac{\tilde{\varphi}}{2}\right\}, \quad (15)$$

где

$$\tilde{D} = \frac{1}{4\sqrt{D^2 + \Gamma^2}}, \tilde{\varphi} = \arctg \frac{\Gamma}{D},$$

$$z = \tilde{D} \cos \tilde{\varphi}, \varpi = \tilde{D} \sin \tilde{\varphi}.$$

Слоям Лизеганга соответствуют значения

$$\tilde{c} < 0, \quad (16)$$

т.к. в этих слоях доставленный диффузией внешний электролит замещён частицами взвеси продукта реакции. Из (15), (16) вытекает общее соотношение, определяющее пространственно-временную ритмичность слоёв Лизеганга:

$$\pi(4N-3) \leq \left| \frac{2\varpi r^2}{t} - \tilde{\varphi} \right| \leq \pi(4N-1), \quad (17)$$

где N – порядковый номер слоя.

Из (17) следует, что слой Лизеганга с порядковым номером N образуется на расстоянии

$$r_N = \sqrt{\frac{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-3)}{2\varpi} t} \quad (18)$$

и имеет толщину

$$\delta_N = \left| \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-1)} - \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-3)} \right| \cdot \sqrt{\frac{t}{2\varpi}}. \quad (19)$$

Верхний знак в равенствах (18) и (19) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} > \tilde{\varphi}. \quad (20)$$

При выполнении условия (20) расстояния между соседними слоями Лизеганга и их толщины увеличиваются с ростом порядкового номера, что обычно и наблюдается на практике (расходящиеся слои Лизеганга).

Нижний знак в равенствах (18) и (19) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} < \tilde{\varphi}. \quad (21)$$

При выполнении условия (21) толщины слоёв и расстояния между ними с ростом порядкового номера будут уменьшаться (сходящиеся слои Лизеганга).

Варианты (20) и (21) формально равноценны, поэтому колебания гетерогенной гомофазной реакции могут с течением времени непрерывно перейти из режима (20) в режим (21), либо наоборот. В переходной зоне слои Лизеганга будут располагаться эквидистантно.

Если реакционная система кинетически одномерна, то величины D и Γ суть скаляры, а структуры Лизеганга имеют слоевое строение [формулы (17) – (21)]. Если же реакционная система не является кинетически одномерной, то величины D и Γ в выражении (14)

окажутся векторами соответствующей размерности. Вследствие этого в общем случае структура Лизеганга периодична по модулю радиус-вектора, а также по зенитному и по азимутальному углам.

Химическая индукция гомофазных реакций

В закрытой системе реакция не протекает, если отвечающее ей изменение энергии Гиббса неотрицательно: $\Delta_r G \geq 0$. Обычно для преодоления этого запрета ищут возможности подвода энергии к реакционной системе. Между тем, из равенства (2) следует, что термодинамический запрет реакции может быть обусловлен не недостатком энергии, а её избытком, более точно – избытком эксергии: экзотермические реакции запрещены при

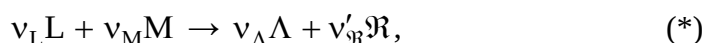
$$\Xi > -\Delta_r H > 0, \quad (22)$$

а эндотермические реакции запрещены при

$$\frac{\Xi}{\Delta_r H} > -1. \quad (23)$$

Выявим пути обхода этих запретов.

Пусть термодинамически запрещена гомофазная гомогенная реакция



у которой протеканию в прямом направлении соответствует приращение энергии Гиббса

$$\Delta_r G^* = \Delta_r H^* + \Xi^* > 0.$$

Полагаем, что объём $\mathcal{V}$, содержащий исходные вещества реакции (*), закрыт для притока этих веществ:

$$\xi_L \leq 0, \xi_M \leq 0; \quad (24)$$

здесь $\xi = \frac{d\mathcal{N}}{dt}$, $\mathcal{N}$ – число молей компонента. При указанных ограничениях в реакционной системе (*) самопроизвольное изменение её энергии Гиббса невозможно:

$$\frac{dG^*}{dt} \equiv 0,$$

т.е.

$$\mu_L \xi_L + \mu_M \xi_M + \mu_A \xi_A + \mu_R \xi_R \equiv 0, \quad (25)$$

где μ – химический потенциал компонента.

Практический интерес представляет случай, когда в объёме $\mathcal{V}$ протекает гомофазная реакция



расходующая вещество $\mathfrak{R}$, идентичное одному из ожидаемых продуктов реакции (*). Тогда в реакционной системе создаётся состояние

$$\xi_{\mathfrak{R}} < 0, \quad (26)$$

вследствие чего относимые к одному и тому же гомогенному реакционному объёму V соотношения (24) – (26) совместны при

$$\xi_{\Lambda} > 0. \quad (27)$$

Неравенство (27) выражает возможность химической индукции: реакция (**) индуцирует протекание термодинамически запрещённой реакции (*) в обход статического равновесия

$$\xi_L = \xi_M = \xi_{\Lambda} = \xi_{\mathfrak{R}} = 0$$

в кинетическом режиме, подчинённом требованию (25).

Указанная возможность осуществится при нивелировании запрета реакции (*) за счёт динамической компенсации эксергетической составляющей этого запрета [см. (22), (23)]. При $\Delta_r H^* < 0$ для индуцирования реакции (*) необходимо компенсировать её избыточную положительную эксергию Ξ^* : сопряжённая реакция (**) должна иметь стехиометрически соразмерную отрицательную эксергию Ξ^{**} , удовлетворяющую требованию

$$-\Xi'' > \Xi' > 0, \quad (28)$$

где

$$\Xi' = \frac{\Xi^*}{v'_{\mathfrak{R}}}, \quad \Xi'' = \frac{\Xi^{**}}{v''_{\mathfrak{R}}},$$

Если же $\Delta_r H^* > 0$, то термодинамический запрет реакции (*) будет обойдён при её сопряжении с реакцией (**), у которой

$$-\Xi'' \geq G', \quad (29)$$

где

$$G' = \frac{\Delta_r G^*}{v'_{\mathfrak{R}}}.$$

Требование материального (мольного) баланса при этом выполняется автоматически благодаря рациональности стехиометрического соотношения между $\xi_{\mathfrak{R}} < 0$ для индуцирующей реакции (**) и $\xi_{\mathfrak{R}} > 0$ для индуцированной реакции (*).

В гелевых реакционных средах возможности химической индукции расширяются благодаря способности таких сред к альтернированию их химико-кинетических свойств (см. **Введение**). Эта способность позволяет осуществлять совместно термодинамическое и кинетическое сопряжение реакций, т.е. одними и теми же средствами обеспечивать термодинамический и кинетический контроль индуцируемой реакции.

Заключение

I. Эксергия реакции [равенство (1)] – количественная мера связанной энергии, перераспределяемой при протекании данной реакции. Отрицательная эксергия равна по модулю количеству теплоты, без поглощения которого данная реакция не протекает; положительная эксергия равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции должно быть отведено вовне.

II. В криогенных условиях термохимический баланс (2) может вырождаться [соотношения (3)]. Тогда термодинамически разрешённая криохимическая реакция будет протекать в самоподдерживающемся (автоколебательном) режиме.

III. Энергия Гиббса индивидуального вещества имеет точку криоинверсии [соотношения (4)]. Вследствие этого константа скорости реакции ограничена снизу ненулевым пределом (8): у мономолекулярных реакций – при выполнении условия (5), а у реакций синтеза – при выполнении условия (6).

IV. В гомогенной реакционной системе свободные концентрационные колебания могут возникнуть, если оба полуцикла реакции: 1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (9). Такие колебания имеют нижний температурный порог (10).

V. Пространственно-временная ритмичность слоёв Лизеганга в гелях задаётся соотношением (17). Геометрические параметры этих слоёв и их пространственное расположение определяются равенствами (18) – (21).

VI. Если целевая реакция гомофазна и притом гомогенна, то её термодинамический запрет можно обойти с помощью химической индукции, осуществляя в том же реакционном объёме сопряжённую реакцию – гомофазную реакцию, расходующую вещество, идентичное одному из ожидаемых продуктов целевой реакции, и удовлетворяющую требованию (28) либо (29). Кинетический режим индуцированной реакции подчинён требованию (25).

Список литературы

1. Пахомов П.М. Основы физики и химии полимеров. Тверь: ТвГУ, 2010. 164 с.
2. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 112 с.
3. Пахомов П.М., Ройтер Г., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Структурный переход от геля полиэтилена к ксерогелю // Доклады Академии наук. 2003. Т. 391. № 2. С. 215–218.
4. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и применения // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559–585.

5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Лавриенко М.В., Малахаев И.В. Реология гелеобразующих систем // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. № 5. С. 118–122.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Два экстремальных случая реологического поведения полимерных гелей // Сборник материалов XXXI Симпозиума по реологии, Москва, 12–15 ноября 2024 года. Москва: Ин-т нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 2024. С. 17–18.
7. Wang G., Kuroda K., Grosberg A. Gel catalysts that switch on and off // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2000. Vol. 97, № 18. P. 9861–9864.
8. Треушников В.М., Семёнов В.В. О химических реакциях, скорости которых зависят от вязкости в реакционных средах по типу критических явлений // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2023. – Т. 15, № 1. – С. 105–130.
9. Armor J. N. Overcoming equilibrium limitations in chemical processes // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 222, № 1-2. P. 91–99.
10. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ, 2011. 270 с.
11. Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М. Процессы самоорганизации и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе с участием хитозана и электролита // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 3. С. 317–328.
12. Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Овчинников А.А., Филиппов П.Г. Автокаталитические явления в низкотемпературных химических реакциях // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 5. С. 1079–1090.
13. Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Овчинников А.А., Филиппов П.Г. Обнаружение температурного предела воспламенения в низкотемпературных твёрдофазных реакциях // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 6. С. 429–432.
14. Занин А.М., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Явление автоускорения и волновые процессы в низкотемпературных химических реакциях при механическом разрушении твёрдых образцов // Химическая физика. 1982. Т. 1, № 2. С. 265–275.
15. Чижик С.А., Сидельников А.А. Кинетика твёрдофазных реакций с положительной обратной связью между реакцией и разрушением // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 626–631.
16. Ivanov R.V., Babushkina T.A., Lozinskii V.I. Specifics of acrylamide cryopolymerization at temperatures above and below the eutectic point of the frozen reaction system // Polymer Science. Series A. 2005. Vol. 47, № 8. P. 791–799.
17. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Влияние размеров кристаллов формальдегида на их полимеризационную способность при низких температурах // Доклады АН СССР 1978. Т. 241. № 1. С. 134–136.

18. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Криополимеризация // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 6. С. 514–529.
19. Титов В.А. Сравнение твёрдофазной самоорганизации в системах метан–хлор и этилен–хлор // Вестник ВолГУ. Серия 1. 2012. № 1 (16). С. 75–80.
20. Титов В.А. Два примера влияния структурной неравновесности твёрдофазных образцов на низкотемпературный предел скорости фотохимических реакций // Вестник ВолГУ. Серия 1. 2007-2008. Вып. 11. С. 190–195.
21. Титов В.А. Влияние структурной неравновесности твёрдофазных образцов на низкотемпературный предел скорости фотохимических реакций // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 11. С. 2169–2175.
22. Гольданский В.И. Явление низкотемпературного предела скорости химических реакций // Успехи химии. 1975. Т. 44, № 12. С. 2121–2149.
23. Goldanskii V. Facts and hypotheses of molecular chemical tunnelling // Nature. 1979. Vol. 279, Issue 5709. P. 109–115.
24. Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M. Kinetics and mechanism of the low-temperature chain hydrobromination of ethylene // Chemical Physics Letters. 1980. Vol. 73, № 2. P. 273–277.
25. Крупенин, В. Л. Автоколебательные процессы в сильно нелинейных системах в присутствии случайных возмущений // Вестник научно-технического развития. 2008. Т. 14, № 10. С. 54–59.
26. Henisch H. Crystals in gels and Liesegang rings. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. 212 p.
27. Bird R. B. Theory of diffusion // Advances in Chemical Engineering. 1956. Volume 1. P. 155–239.

Об авторе:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого (246746, Республика Беларусь, г. Гомель, пр-т Октября, 48), e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru. ORCID: 0000-0003-4464-4230, SPIN-код: 1234-9400, РИНЦ AuthorID: 942517.

Thermodynamics of equilibriumless homophase reactions in polymer and gel media

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Belarus

Thermodynamic prerequisites for circumventing equilibrium in homogeneous chemical systems are revealed. Conditions for equilibriumless running of homophase reactions are determined for the following cases: auto-oscillatory cryopolymerization, asymptotical thermokinetics of cryochemical reactions, cyclic reactions, rhythmic sedimentation in gels, inductionally conjugate reactions.

Keywords: *equilibriumless reaction, chemical exergy, concentrational oscillations, Liesegang patterns, conjugate reactions, chemical induction, homophase reaction, cryopolymerization, gel.*

Дата поступления в редакцию: 14.01.2026.

Дата принятия в печать: 21.01.2026.

УДК 544.723.21: 544.478.02
DOI: 10.26456/vtchem2026.1.8

Текстурные характеристики биоуглей, полученных методом гидротермальной карбонизации

А.А. Шашуев, М.В. Акинчиц, М.Е. Маркова, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Целью настоящей работы является получение образцов биоугля методом гидротермальной карбонизации биомассы отходов (опилок хвойных пород деревьев) и изучение их текстурных характеристик (удельной площади поверхности, пористости, среднего диаметра пор и др.). Установлено, что повышение температуры снижает выход твёрдого остатка, но может увеличивать удельную площадь поверхности. Полученные данные подтверждены методами ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Повышение температуры гидротермальной карбонизации также приводит к формированию сорбентов с более высокой степенью микропористости. Результаты работы могут использоваться для оптимизации условий синтеза биоугля с заданными свойствами для применения в качестве сорбентов в промышленности.

Ключевые слова: переработка биомассы, биоуголь, гидротермальная карбонизация, площадь поверхности, пористость.

Введение

Накопление большого количества неликвидной лигноцеллюлозной биомассы, в частности, отходов сельского хозяйства, лесозаготовки и деревообработки, приводит к актуализации проблемы их переработки во мире [1,2]. Мировое ежегодное образование сельскохозяйственных отходов составляет около 140 миллиардов тонн [3]. Количество древесных отходов по разным оценкам варьируется от 100 до 150 миллионов тонн в год [4], из них около 35,5 миллионно тонн – в России [5]. При этом около 53 % отходов используются для производства энергии, 11 % перерабатываются в строительные материалы и используются в сельскохозяйственных целях. Оставшиеся 36 %, как правило, хранятся в отвалах, занимающих большие площади.

Существующая в мире политика устойчивого развития, развитие безотходных производств и экономики замкнутого цикла приводят к интенсификации исследований по переработке отходов в ценные продукты. Одним из таких продуктов является биоуголь, который может использоваться в сельском хозяйстве для увеличения плодородности земель, в промышленности в виде сорбентов, а также носителей для катализаторов [6]. Основным методом получения

биоугля остается пиролиз лигноцеллюлозного сырья. Однако пиролиз требует использования высоких температур, а получающийся продукт не всегда обладает необходимыми текстурными характеристиками (например, удельной площадью поверхности и пористостью) для применения в качестве сорбентов. Кроме того, выход твердого продукта в пиролизе сильно зависит от состава сырья, его влажности, присутствия примесей и т.д. Поэтому при пиролизе древесных или сельскохозяйственных отходов важным трудо- и энергозатратным этапом остается сушка сырья [7].

Относительно новым методом производства биоугля является гидротермальная или влажная карбонизация. Эта технология позволяет использовать сырье с влажностью выше 15 % и характеризуется высоким выходом продукта. Нагрев биомассы в водной среде в диапазоне температур 250-450 °С приводит к обугливанию основных компонентов биомассы (лигнина, целлюлозы, гемицеллюлозы), частичному гидролизу и растворению полисахаридных составляющих, а также к кавитации растительных клеток. В результате получается биоуголь по характеристикам близкий к активированным углям [8, 9].

Таким образом целью данной работы является получения образцов биоугля методом гидротермальной карбонизации и изучение их текстурных характеристик. Актуальность и новизна исследования обусловлены необходимостью выявления корреляции между условиями процесса получения биоугля, его выходом, удельной площадью поверхности и пористостью.

Экспериментальная часть

В работе в качестве сырья использовались опилки хвойных пород деревьев (ель), полученные на лесопилке Сандовского района Тверской области. Характеристики сырья представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Композиционный состав опилок хвойных пород

№	Компонент	Содержание, масс. %
1	Целлюлоза	47,9
2	Гемицеллюлозы	16,2
3	Лигнин	25,4
4	Экстрактивные вещества	3,9
5	Зольность	1,4
6	Влажность	5,2

Для проведения гидротермальной карбонизации опилки измельчали и отбирали фракцию с размером частиц менее 250 мкм. Сырье помещали в колбу реактора высокого давления PARR – 5000

(Parr Instrument, США), добавляли дистиллированную воду в соотношении 20:1 по массе. Реактор герметизировали и продували азотом для удаления кислорода воздуха и предотвращения окисления биомассы. Реакционную смесь нагревали до рабочей температуры (в диапазоне 220-270 °С), после чего выдерживали 1 час при автодавлении. После окончания карбонизации твердый остаток отфильтровывали, высушивали при температуре 100 ± 5 °С в течении 12 часов. Выход биоугля рассчитывали по разнице масс загруженной биомассы и полученного остатка.

Определение текстурных характеристик полученных образцов биоугля проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Beckman Coulter SA 3100 (Coulter Corporation, США). Перед анализом образцы дегазировали в вакуум в устройстве для подготовки образцов Beckman Coulter SA-PREP (Coulter Corporation, США) при температуре -120°С в течение 1 часа. Для оценки удельной площади поверхности и общего объема пор были использованы модели t-plot, Ленгмюра и Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Распределение пор по размерам было рассчитано с использованием уравнения Харкинса-Юра.

ИК-спектры образцов получены с использованием ИК-спектрометра Shimadzu IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Полученные образцы биоугля растирали в агатовой ступке до визуально однородного состояния. Образец помещали в кювету приставки диффузного отражения. Запись ИК-спектров проводили в диапазонах волновых числе 400-4000 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} . В качестве фона использовался спектр воздуха.

Результаты и обсуждение

Анализ влияния температуры на выход биоугля (Таблица 2) показывает, что при увеличении температуры закономерно уменьшается выход твердого остатка. Это связано с усилением гидролиза полисахаридных компонентов биомассы (целлюлозы и гемицеллюлозы) и переводом их в растворимую форму.

Таблица 2

Выход и пористость биоуглей в зависимости от температуры синтеза

№	Температура, °С	Выход, масс. %	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{Ленгмюр}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{t-график}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Параметр С	$V_{\text{моно}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
1	220	68,0	16,4	12,6	30,8	0,10	24	3,8
2	240	62,4	14,9	16,0	19,6	0,12	112	3,4
3	260	50,8	11,4	2,9	27,9	0,07	4	2,6
4	270	46,3	25,0	2,7	26,5	0,06	1	5,7

Увеличение температуры от 220 до 270 °С также приводит к росту удельной площади поверхности (Таблица 2), рассчитанной по модели БЭТ и по модели t-график. При этом площадь поверхности, рассчитанная по модели Ленгмюра, снижается. Это предположительно может быть связано с увеличением объема монослоя и переходу от макропористого материала к мезо- и микропористому, что подтверждается изменением распределения пор по размерам (Рис. 1). Общий объем пор полученных биоуглей снижается с ростом температуры. Подобное соотношение высокой площади поверхности и малого объема пор для образца, полученного при 270 °С, характеризует формирование микропористого материала. Согласно расчетам, средний диаметр пор для указанного образца составляет 9,6 нм. Для образцов, полученных при 220, 240 и 260 °С средний диаметр пор составил 24,3, 32,2 и 24,6 нм, соответственно. Расчет среднего диаметра пор проводился согласно уравнению 1 [10].

$$D_{\text{ср}} = \frac{4V_{\text{пор}}}{S_{\text{БЭТ}}} \quad (1)$$

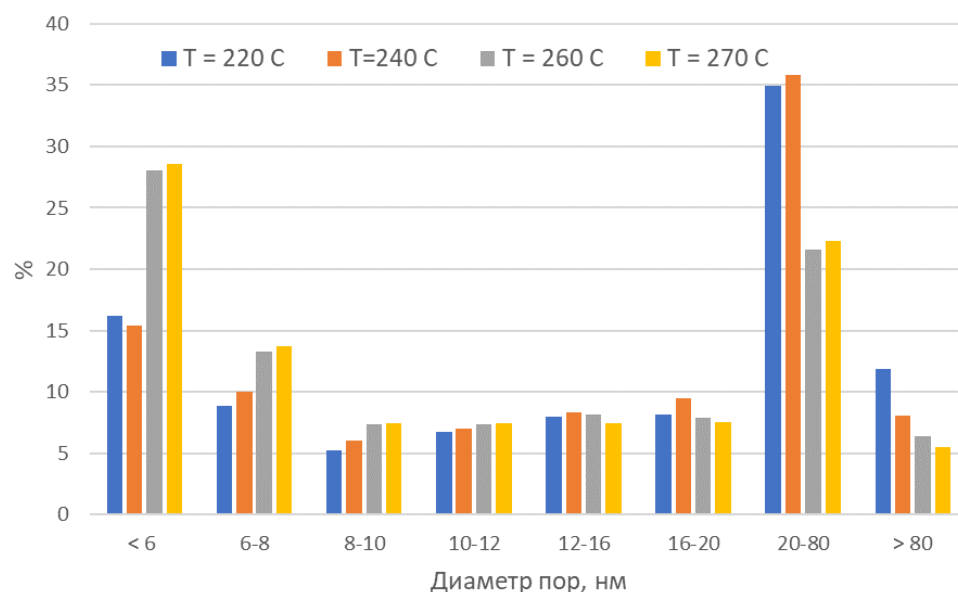


Рис. 1. Распределение пор по размерам для образцов биоуглей

В исследовании пористости и определении характеристик сорбентов важную роль играет параметр C уравнения БЭТ, который характеризует силу взаимодействия адсорбата и адсорбента. Для

полученных образцов биоуглей наибольшее значение параметра S отмечено для биоугля, полученного при 240 °С, хотя он представляет собой макропористый адсорбент. Это, вероятно связано с наличием большого числа гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности, что подтверждается ИК-спектрами полученных материалов (рис. 2). Наименьшее значение параметра S отмечено для образцов, полученных при 260 и 270 °С. Такое значение характерно для материалов со слабым связыванием адсорбат-адсорбент и, вероятно, обусловлено формированием сорбента со структурой, близкой к лигнину, по данным ИК-спектроскопии (рис. 2).

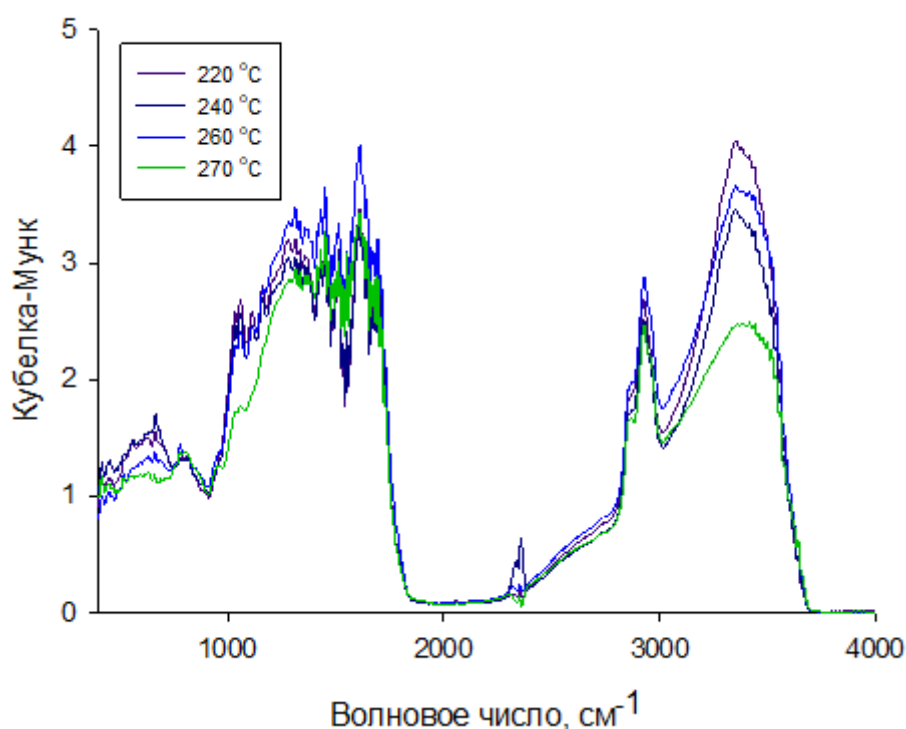


Рис. 2. ИК-спектры образцов биоуглей

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота для образцов (Рис. 3) показал, что для биоуглей, полученных при температурах 220 и 240 °С форма изотермы может быть отнесена к типу IV, характерному для мезопористых материалов с сильным взаимодействием адсорбат-адсорбент. Форма петли гистерезиса относится к типу H3, указывающему на формирование щелевидных пор с широким распределением по размерам. При этом петля гистерезиса имеет уширение при высоких значениях P_s/P_0 , что указывает на капиллярную конденсацию молекул азота в макропорах. Для образцов, полученных

при 260 и 270 °С, форма изотермы относится к типу V, характерному для мезопористых материалов со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент. Форма петли гистерезиса относится к типу H4, указывающему на присутствие узких щелевидных пор. При этом отмечено отсутствие замыкания петли, что характерно для изменения структуры образца с мезопористой на микропористую [11]. Данные анализа изотерм адсорбции-десорбции азота полностью подтверждают сделанные выше выводы.

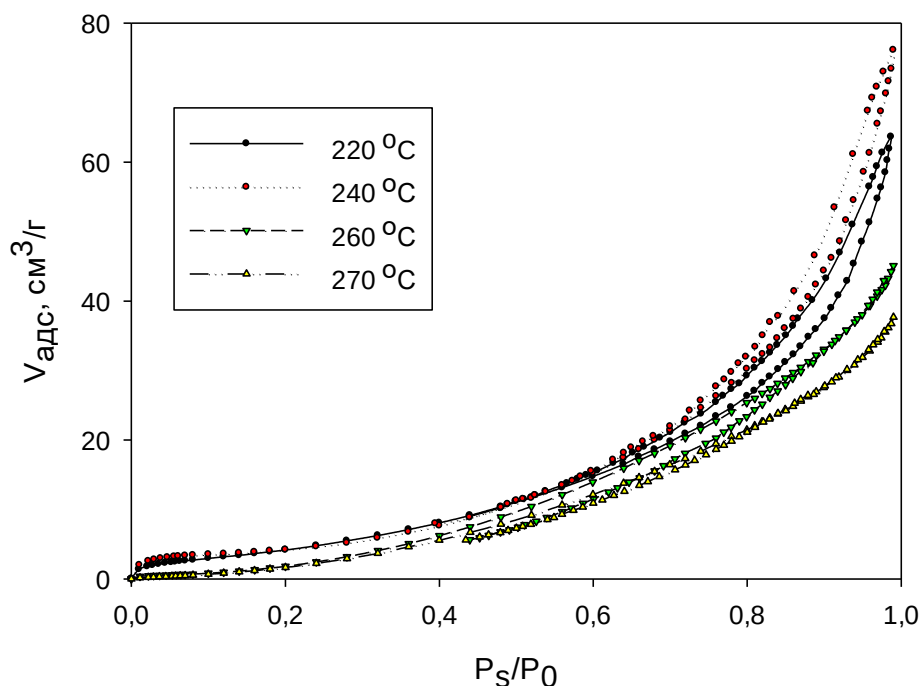


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов биоуглей

Заключение

Разработка эффективных методов утилизации и вторичного использования биомассы является важной задачей. Метод гидротермальной карбонизации является перспективным методом переработки отходов биомассы, так как позволяет использовать сырье с высокой влажностью без предварительной сушки, характеризуется высоким выходом продукта, а также позволяет получать промышленно важные сорбенты. В данной работе установлена зависимость выхода биоугля в зависимости от температуры процесса карбонизации. Выявлена взаимосвязь между температурой синтеза и текстурными характеристиками полученных материалов. Установлено, что при повышении температуры гидротермальной карбонизации формируются

микро-мезопористые сорбенты с высокой удельной площадью поверхности ($> 20 \text{ м}^2/\text{г}$) и средним диаметром пор 9,6 нм. По текстурным характеристикам биоуголь, полученный при 270°C близок к активированным углям. Оптимизация параметров процесса гидротермальной карбонизации позволяет направленно варьировать пористость получаемых материалов, расширяя возможности их применения в промышленности.

Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 22-79-10096-П.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Chia W.Y., Chew K.W., Le C.F., Lam S.S., Chee C.S.C., Ooi M.S.L., Show P.L. Sustainable utilization of biowaste compost for renewable energy and soil amendments // Environment and Pollutions. 2020. Vol. 267. Article 115662.
2. Bhatia S.K., Joo H.-S., Yang Y.-H., Biowaste-to-bioenergy using biological methods—a mini-review // Energy Conversion and Management. 2018. Vol. 177. P. 640–660.
3. Maji S., Dwivedi D.H., Singh N., Kishor S., Gond M. Agricultural Waste: Its impact on environment and management approaches // Emerging Eco-friendly Green Technologies for Wastewater Treatment. R.N. Bharagava (Ed.). – Springer, Singapore, 2020. – pp. 329–351.
4. Global Wood Recycling Market Report // Verified Market Reports. 2025. pp. 150.
5. Лесопромышленный комплекс России. Итоги 2024 Прогноз 2025. Необходимость системных и принципиальных изменений в отношении отходов в ЛПК // Материалы Биотопливного конгресса 2025. 19 марта 2025 года. Санкт-Петербург.
6. Khosravi A., Zheng H., Liu Q., Hashemi M., Tang Y., Xing B. Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 430. Article 133142.
7. Gabhane J.W., Bhange V.P., Patil P.D., Bankar S.T., Kumar S. Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review // Springer Nature Applied Science. 2020. Vol. 2. Article 1307.
8. Yang Y., Wang Z., Hu Z., Ma L., Tao R. Biomass-derived hydrothermal carbonization carbon: a carbon-negative photocatalytic platform // Bioresource Technology. 2026. Vol. 440. Article 133405.

9. Zhang C., Zhang R., Shao Y., Wang J., Yang Q., Xie F., Yang R., Luo H. Recent Advances in Hydrothermal Carbonization of Biomass: The Role of Process Parameters and the Applications of Hydrochar // *Journal of Renewable Materials*. 2026. Vol. 14. Is. 1. In Pres.
10. Гаврилова Н.Н., Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.
11. Inglezakis V.J., Pouloupoulos S.G., Kazemian, H. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. Vol. 272. P. 166-176.

Об авторах:

ШАШУЕВ Андрей Алексеевич – магистрант 2 курса ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: science@science.tver.ru.

АКИНЧИЦ Мария Викторовна – магистрант 2 курса ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: akinchitz.marya@yandex.ru.

МАРКОВА Мария Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: mashulikmarkova@gmail.com. ORCID: 0000-0002-3860-3574, SPIN-код: 8928-9774, РИНЦ AuthorID: 378293.

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9366-5201, SPIN-код: 6628-9111, РИНЦ AuthorID: 641375.

Textural characteristics of biochars obtained by hydrothermal carbonation

A.A. Shashuev, M.V. Akinchits, M.E. Markova, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

The purpose of this work is the production of biochar by the hydrothermal carbonation method from waste biomass (softwood sawdust) and study of textural characteristics (specific surface area, porosity, average pore diameter, etc.) of the obtained samples. It was found that an increase in temperature reduces the yield of solid residue, but may increase the specific surface area. The data obtained are confirmed by IR spectroscopy and low-temperature nitrogen adsorption. An increase in the temperature of hydrothermal carbonation also leads to the formation of sorbents with a higher degree of microporosity. The results of the work can be used to optimize the conditions for the synthesis of biochar with specified properties for use as sorbents in industry.

Keywords: *biomass processing, biochar, hydrothermal carbonation, surface area, porosity.*

Дата поступления в редакцию: 03.03.2026.

Дата принятия в печать: 06.03.2026.

УДК 535.31

DOI 10.26456/vtchem2026.1.9

Методические аспекты построения контура фойгта на примере контура полосы поглощения 1035 см^{-1} в ИК спектре жидкого бензола

М.И. Шейх-Заде

ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет имени Февзи Якубова», г. Симферополь

Рассмотрены методические аспекты построения двумя способами фойгтовского контура на примере контура полосы поглощения 1035 см^{-1} в ИК спектре жидкого бензола. Функция Фойгта $H(\nu, a)$ при $a > 0$ рассматривалась как действительная часть интеграла вероятностей $W(z)$ от комплексного аргумента $z = \nu + i \cdot a$. Для вычисления значений функции $W(z)$ использовалось разложение $W(z)$ в непрерывную дробь. Показано, что оба способа построения фойгтовского контура приводят к одинаковому результату и что функция Фойгта удовлетворительно аппроксимирует экспериментальный контур рассмотренной полосы поглощения в ИК спектре.

Ключевые слова: ИК спектр, полоса поглощения, контур, аппроксимация, функция Фойгта.

В различных областях химии широко используются физические методы исследования строения и свойств вещества в различных агрегатных состояниях. Весьма эффективными среди этих методов являются спектроскопические методы, в частности, метод ИК спектроскопии [1–3]. Основную информацию из ИК спектров получают на основе данных о таких характеристиках полос поглощения как волновое число и оптическая плотность в максимуме полосы, ширина полосы, форма контура полосы. Знание формы контуров полос поглощения важно при разделении перекрывающихся полос, при количественном спектральном анализе с использованием интегрального коэффициента поглощения. Форма контуров полос в ИК спектрах жидкостей может быть источником информации о межмолекулярных взаимодействиях в таких средах [4] и т.п. Поэтому исследование формы контуров полос поглощения в ИК спектрах является актуальной задачей теоретической спектроскопии.

Целью данной работы является рассмотрение двух способов построения фойгтовских контуров полос поглощения в ИК спектрах. При этом акцент делается на методические аспекты такого построения. Иллюстрация решения этой задачи проводится на примере

высокочастотной (ВЧ) ветви полосы поглощения 1035 см^{-1} в ИК спектре жидкого бензола.

Экспериментальный контур этой полосы, полученный методом НПВО, приведён в [5] в табличном виде как зависимость показателя поглощения κ от волнового числа ν . Однако, в спектроскопии часто используется натуральный показатель поглощения α (здесь сохранены обозначения и терминология работы [5]), который связан с κ соотношением:

$$\alpha = 4\pi\nu\kappa \quad (1)$$

В настоящей работе использованы значения α , пересчитанные по формуле (1) из значений κ , заимствованных из [5].

Построение контура Фойгта по первому способу сводится к вычислению значений функции Фойгта для заданных значений волнового числа, которые являются абсциссами экспериментальных точек. Функция Фойгта может быть представлена в явном виде различными выражениями [6, 7]. В настоящей работе функция Фойгта применяется в виде, использованном в [8, 9]:

$$H(\nu, a) = \frac{a}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\nu - y)^2} \cdot dy, \quad (2)$$

где a, ν – параметры функции (2). Введём следующие обозначения и определения, которые будут использоваться в дальнейшем:

- D_0, D – оптическая плотность в максимуме контура и при текущем значении волнового числа соответственно;
- $\varepsilon = \alpha/\alpha_0 = D/D_0 = H(\nu, a)/H(0, a)$;
- h – ширина контура при $D = D_0/2$; h_ν, h_D – ширины фойгтовского и доплеровского контуров соответственно;
- b_ε – ширина контура при заданном значении ε . Тогда при $\varepsilon = 0,5$ будет $b_{0,5} = h$.

Для вычисления значений функции (2) необходимо знать значения параметров a и ν . Для этого предварительно нужно найти значения h_ν и $b_{0,1}$. Значение h_ν , найденное методом интерполирования по трём узлам интерполяции с использованием полинома Лагранжа $L_2(\varepsilon)$, оказалось равным $10,6092\text{ см}^{-1}$. Значение $b_{0,1}$, полученное аналогичным методом, равно $28,1964\text{ см}^{-1}$. Тогда отношение $b_{0,1}/h_\nu = 2,6577$. Заметим, что здесь и далее рассчитанные значения физических величин приводятся с четырьмя десятичными знаками, так как исходные данные в [5] приведены с четырьмя десятичными знаками. Для полученного значения $b_{0,1}/h_\nu$ было найдено значение $a = 1,455$ из графика зависимости $a = f(b_{0,1}/h_\nu)$, построенного по данным работы [7]. Значение a было также получено аналитически методом интерполирования данных из [7] по трём узлам интерполяции с использованием полинома Лагранжа $L_2(x)$, где $x = b_{0,1}/h_\nu$. Найденное

таким способом значение a оказалось равным 1,4563. Это значение a было использовано в дальнейших расчётах.

Для вычисления значений параметра ν необходимо предварительно найти значение h_D с использованием полученных выше значений h_ν и $b_{0,1}$. Для $b_{0,1}/h_\nu=2,6577$ было получено из графика зависимости $h_D/h_\nu = f(b_{0,1}/h_\nu)$, построенного по данным [7], значение $h_D/h_\nu = 0,449$, откуда следует $h_D = 4,7635 \text{ см}^{-1}$. Значение h_D/h_ν можно получить аналитически методом интерполирования данных из [7], например, по трём узлам интерполяции с использованием полинома Лагранжа $L_2(x)$. Найденное таким способом значение h_D/h_ν оказалось равным 0,4495, откуда следует $h_D = 4,7688 \text{ см}^{-1}$. Это значение h_D использовалось в дальнейших расчётах. Далее по формуле

$$\nu = \frac{2(\nu - \nu_0) \cdot \sqrt{\ln 2}}{h_D},$$

которая даёт определение параметра ν , были рассчитаны значения ν для всех ν , использованных при расчётах.

После того, как найдены значения параметров a и ν , для построения фойгтовского контура рассматриваемой полосы поглощения по первому способу, необходимо вычислить значения функции (2). Известно [10–12], что функция (2) при $a > 0$ представляет собой действительную часть интеграла вероятностей

$$W(z) = e^{-z^2} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot i}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-y^2} \cdot dy\right) \quad (3)$$

от комплексного переменного $z = \nu + i \cdot a$. Поэтому, для нахождения значений функции (2) можно вычислять функцию (3) по известным алгоритмам и брать её действительную часть. В настоящей работе для вычисления значений функции (3) для $a = 1,4563$ и $\nu \geq 0$ использовалось разложение $W(z)$ в непрерывную дробь [12, 13]. Этот метод позволяет получать в первом квадранте значения $W(z)$ с относительной погрешностью $1 \cdot 10^{-6}$ [13]. Тестовые вычисления функции (3) при $a = 1,46$ и $\nu \geq 0$, а также при $a = 1,50$ и $\nu \geq 0$ показали, что результаты расчётов функции (3), полученные по изложенной методике, совпали с точностью до шести десятичных знаков с шестизначными значениями этой функции, приведёнными в [10]. После того, как были получены значения функции (2), фойгтовский контур ВЧ ветви рассматриваемой полосы поглощения строился в виде зависимости $\varepsilon = f(\nu - \nu_0)$, рис. 1.

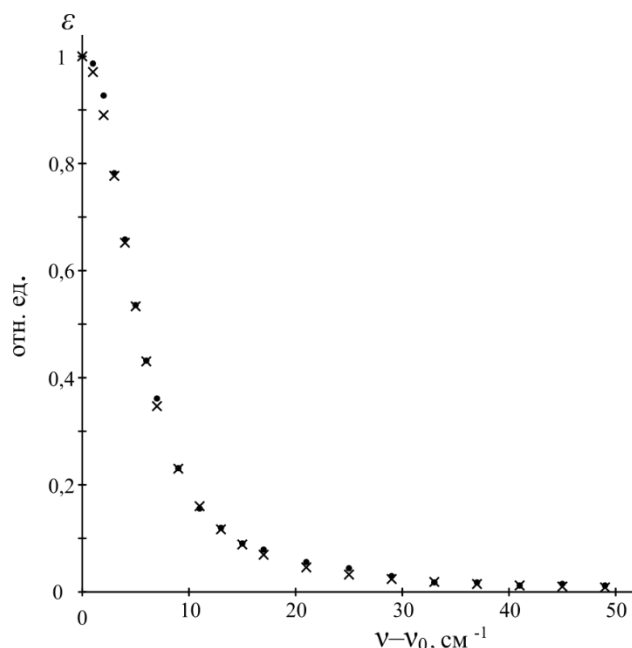


Рис. 1. ВЧ ветвь экспериментального контура полосы поглощения $\nu_0 = 1035 \text{ см}^{-1}$ жидкого бензола (точки) и его аппроксимация контуром Фойгта, построенного по первому способу (крестики)

Отметим, что если экспериментальный контур полосы поглощения является симметричным, то фойгтовский контур низкочастотной (НЧ) ветви строится как зеркальное отражение ВЧ ветви. В противном случае НЧ и ВЧ ветви фойгтовского контура строятся по-отдельности [14].

Для построения фойгтовского контура рассматриваемой полосы поглощения по второму способу необходимо найти, для полученных выше величин $a = 1,4563$ и $h_\nu = 10,6092 \text{ см}^{-1}$, значения $x_\epsilon = b_\epsilon/h_\nu$ для заданных значений ϵ , приведённых в [7]. Значения x_ϵ были получены методом интерполирования по трём узлам интерполяции данных из [7] с использованием полиномов Лагранжа $L_2(a)$. Затем из формулы $x_\epsilon = 2(\nu - \nu_0)_\epsilon/h_\nu$ были найдены значения $(\nu - \nu_0)_\epsilon$ и строился фойгтовский контур ВЧ ветви рассматриваемой полосы поглощения в виде зависимости $\epsilon = f(\nu - \nu_0)$, рис. 2.

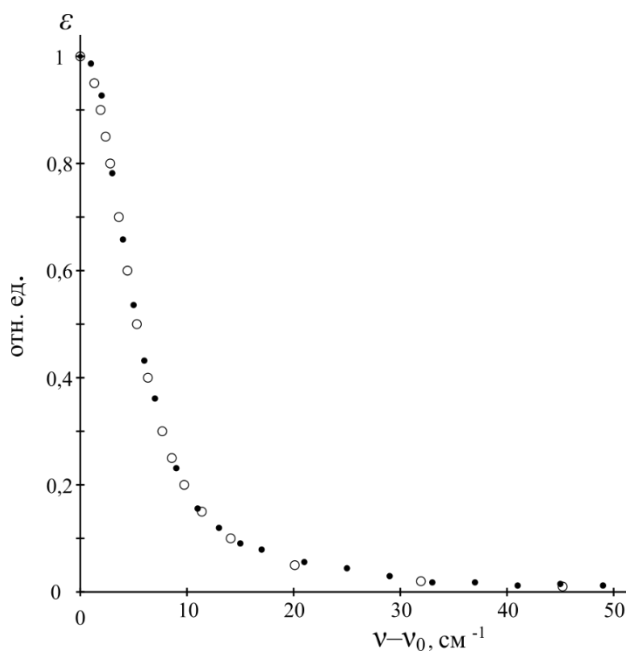


Рис. 2. ВЧ ветвь экспериментального контура полосы поглощения $\nu_0 = 1035 \text{ см}^{-1}$ жидкого бензола (точки) и его аппроксимация контуром Фойгта, построенного по второму способу (окружности)

Если оба рисунка совместить, то контуры Фойгта на этих рисунках полностью совпадут. Это означает, что оба способа построения контура Фойгта приводят к одинаковому результату.

Из рис. 1 и рис. 2 можно видеть, что оба способа построения фойгтовского контура приводят, в целом, к удовлетворительной аппроксимации ВЧ ветви экспериментального контура рассматриваемой полосы поглощения. Небольшие отклонения контура Фойгта от экспериментальных данных на некоторых участках могут быть обусловлены:

- экспериментальными погрешностями при регистрации контура полосы поглощения;
- тем, что функция Фойгта не учитывает всех механизмов формирования контура полосы поглощения;
- другими возможными причинами;
- одновременным действием всех этих причин.

Список литературы

1. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – 279 с.
2. Эткинс П. Физическая химия. – Т.2. – М.: Мир, 1980. – 584 с.

3. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
4. Лазарев В.В., Краузе А.С. // Изв. Уфимского научного центра РАН. Сер. Физика. – 2013. – №2. – С. 27–32.
5. Золотарёв В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
6. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – М.: Мир, 1971. – С. 103–105.
7. Davies J.T., Vaughan J.M. // *Astrophys. J.* – 1963. – V. 137. – P. 1302–1305.
8. Ленг К.Р. Астрофизические формулы. – Т.1. – М.: Мир, 1978. – 448 с.
9. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. – М.: Лань, 2010. – 656 с.
10. Фаддеева В.Н., Терентьев Н.М. Таблицы значений интеграла вероятностей от комплексного аргумента. – М.: ГИТТЛ, 1954. – 268 с.
11. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий – М.: Наука, 1979. – 319 с.
12. Drayson S.R. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 1979. – V. 16. – P. 611–614.
13. Цимринг Ш.Е. Специальные функции и определённые интегралы. – М.: Радио и связь, 1988. – 272 с.
14. Наумова Н.Н., Хохлов В.Н. // *Оптический журнал* – 2006. – Т.73, №8. – С. 23–26.

Об авторе:

ШЕЙХ-ЗАДЕ Мамет-Исмет – кандидат физико-математических наук, доцент ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет имени Февзи Якубова» (295015, г. Симферополь, пер. Учебный, д. 8); e-mail: tospcrimea@gmail.com. ORCID: 0009-0007-0019-8781, SPIN-код: 4803-8274, РИНЦ AuthorID: 1327872.

Methodical aspects of constructing the voigt contour using the example of the absorption band contour at 1035 cm⁻¹ in the IR spectrum of liquid bezene

M.-I. Sheikh-Zade

Fevzi Yakubov Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol

Methodical aspects of constructing the Voigt contour in two ways are considered, using the example of the absorption band contour at 1035 cm⁻¹ in the IR spectrum of liquid benzene. If $a > 0$ the Voigt function $H(\nu, a)$ was treated as the real part of the probability integral $W(z)$ of the complex argument $z = \nu + i \cdot a$. To compute the values of the $W(z)$ functions, an expansion of $W(z)$ into a continued fraction was used. It is shown that both methods of constructing the Voigt contour yield identical results and that the Voigt function satisfactorily approximates the experimental contour of the considered band in the IR spectrum.

Keywords: IR spectrum, absorption band, contour, approximation, Voigt function.

Дата поступления в редакцию: 09.02.2026.

Дата принятия в печать: 13.02.2026.

Органическая химия

УДК 54.544.7

DOI 10.26456/vtchem2026.1.10

Капиллярное давление в пенах, содержащих гидрофобизованные частицы

Н.Г. Вилкова¹, С.И. Мишина², А.С. Растрепин²

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
г. Пенза

²Пензенский государственный университет, г. Пенза

Объектом исследования являются трёхфазные пены, стабилизированные дисперсными твердыми частицами диоксида кремния Ludox HS-40 и оксида титана (IV) в присутствии катионного (гексадецилтриметиламмоний бромид, HTAB) и анионного (лаурилсульфат натрия, NaDS) поверхностно-активных веществ. Цель работы заключалась в анализе кинетики формирования и установления равновесного капиллярного давления в таких пенных системах под действием внешних перепадов давления. Новизна работы состоит в сравнительном анализе кинетики капиллярного давления в пенах, стабилизированных твёрдыми частицами в комбинации с ПАВ различной природы и в установлении зависимостей между составом системы, приложенным давлением и достигаемым капиллярным давлением.

Ключевые слова: капиллярное давления, гексадецилтриметиламмоний бромид, лаурилсульфат натрия, пены Пикеринга, оксида титана (IV), кремнезем.

Ключевые эксплуатационные характеристики пены – кратность, скорость синерезиса, устойчивость к коалесценции и диффузионному переносу – напрямую определяется давлением в ее капиллярной структуре. Это давление, локализованное в каналах Плато-Гиббса, и производное от него капиллярное давление ($P_{\text{кап}}$) являются основными регулирующими параметрами. Максимальная величина $P_{\text{кап}}$, определяемая как перепад между давлением внутри газового пузырька и давлением в прилегающем канале, описывается фундаментальным уравнением:

$$P_{\text{кап.}} = \sigma / r, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора .

Повысить $P_{\text{кап.}}$ в пене можно внешним воздействием, создавая условия для ускоренного вытекания жидкости с помощью пористых

фильтров [1]. Причем приложенный к пористым фильтрам перепад давления ΔP должен быть ниже или равен капиллярному давлению, удерживающему жидкость в порах фильтра. Критическое значение этого давления, препятствующего проникновению газовой фазы, равно:

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_n}, \quad (2)$$

где θ – краевой угол, r_n – радиус пор.

Метод получил название FPDT (Foam Pressure Drop Technique). Влияние приложенных перепадов давления на свойства пен, стабилизированных различными типами поверхностно-активных веществ, рассматривалось в исследованиях [2–4] и систематизировано в монографии [1]. Также в работах, посвященных кинетике формирования давления в каналах Платона-Гиббса и процессу синерезиса пены, было установлено, что период установления гидростатического равновесия под действием перепада давления $\Delta P = 10$ кПа в несколько раз меньше периода существования пенной структуры. Это позволяет рассматривать процесс разрушения пены при значительном капиллярном давлении как протекающий в квазиравновесном режиме относительно гидростатического фактора. Как отмечено в исследовании [3], при воздействии перепадов давления, превышающих 30 кПа, в системах на основе лаурилсульфата натрия, 20-оксиэтилированного нонилфенола (NP-20) и лаурилуретана сахарозы наблюдается следующая закономерность: при $\Delta P = 10$ кПа устанавливаемое капиллярное давление соответствует величине приложенного перепада, тогда как при значениях 30 кПа и 50 кПа экспериментально достигнутое капиллярное давление существенно ниже теретически ожидаемого равновесного уровня. Аналогичный эффект был зафиксирован для пены, стабилизированной неионогенным поверхностно-активным веществом Тритон X-100.

На рис. 1 приведены данные по измерению капиллярного давления в пене на основе Тритона X-100 при высоте пенного столба 1 и 3 см. На рисунке символами $\circ$ и $\blacksquare$ отмечены точки, для которых установившееся капиллярное давление соответствовало приложенному перепаду давлений, а крестиком обозначены значения, при которых достигнутые значения отличались от приложенных ΔP .

Результаты свидетельствуют, что при ΔP меньше или равном 7 кПа в системе фиксируется равновесное $P_{\text{кап}}$, адекватное приложенному перепаду. При увеличении внешнего воздействия до 10 и 20 кПа максимально достижимое $P_{\text{кап}}$ не только не достигает величины ΔP , но и стабилизируется на уровне 7 кПа (на рис. 1 крестиками отмечены значения ΔP , при которых установившееся капиллярное давление оказывается ниже приложенного). Наблюдаемый эффект объясняется

снижением интенсивности оттока жидкости по мере уменьшения радиусов каналов Плато. Отметим, что в методе FPDT течение раствора происходит в сторону наименьшего радиуса канала ($R_{\min}$).

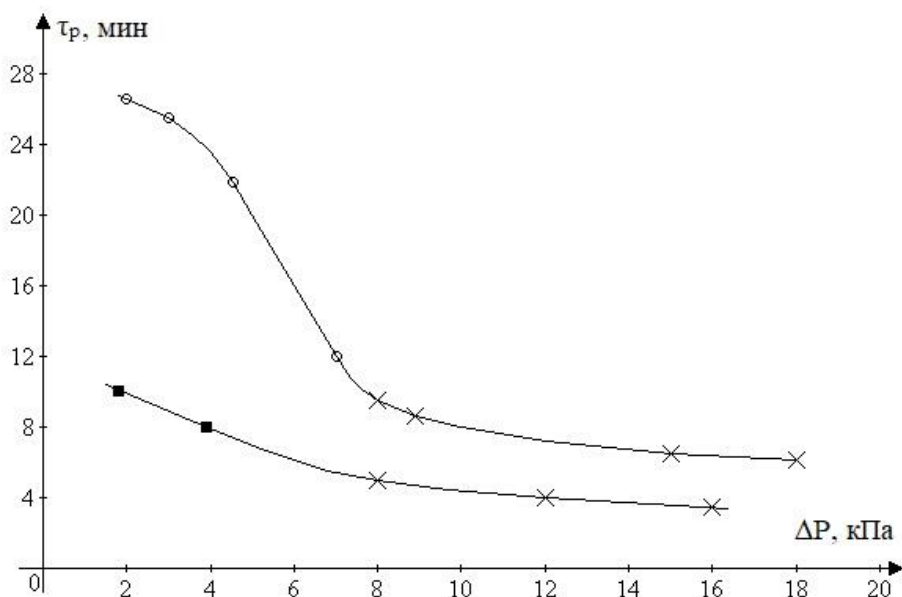


Рис. 1. Зависимость продолжительности формирования капиллярного давления от приложенного перепада давлений для пены на основе Тритона Х-100 с добавкой 0,4 М NaCl:

- – данные для высота пенного столба 3 см;
- – данные для высота пенного столба 1 см

Показано [4] влияние типа пленок и приложенного к пене давления (ΔP) на устойчивость пен. В условиях ускоренного синерезиса устойчивость пены понижается по сравнению с отсутствием внешних воздействий, что объясняется следующими факторами. При воздействии внешних давлений, приложенных к дисперсионной среде, возрастает скорость синерезиса и сокращается время, требуемое для стабилизации толщины пленки между газовыми пузырьками. С другой стороны, уменьшается равновесная толщина этих пленок, увеличивается расклинивающее давление, снижается радиус каналов Плато-Гиббса. Кроме того, в пенной системе последствия образования первых пленок усиливаются всеми соседними элементами. Этот механизм известен в литературе как «коллективный эффект».

Современные исследования активно сосредоточены на исследовании дисперсных систем, стабилизированных твердыми частицами, традиционно называемыми эмульсиями или пенами Пикеринга или Рамсдена-Пикеринга. На сегодняшний день в научной литературе выявлен ряд ключевых механизмов, обеспечивающих

стабилизацию дисперсных систем этого типа. Энергия закрепления частицы на границе раздела определяется ее размером, величиной межфазного натяжения и краевым углом смачивания [5, 6]. Переход частицы в неполярную фазу энергетически описывается положительным вкладом этого угла, тогда как ее десорбция в полярную водную среду соответствует отрицательному вкладу. Таким образом, гидрофобность поверхности частицы, количественно выражаемая через краевой угол θ , является решающим фактором для ее положения на границе газ/вода. Оптимальные значения θ , необходимые одновременно для эффективной фиксации частиц и обеспечения устойчивой пенной системы, остаются предметом научной дискуссии. В частности, в работах [7, 8] показано, что пены, стабилизированные частицами диоксида кремния, обработанными гексисламином, достигали максимальной устойчивости при достаточно низком значении угла смачивания, не превышающим 50° . Помимо энергетического фактора стабильность таких систем обеспечивается комплексом взаимосвязанных физико-химических процессов. К ним относятся формирование на границе раздела фаз плотно упакованного монослоя из твердых стабилизаторов, который создает механический барьер. Существенную роль играет также капиллярное давление, возникающее внутри самой пленной пленки и препятствующее её истончению. Дополнительный вклад вносит стерильное отталкивание между адсорбированными на соседних частицах молекулярными слоями, а также возникновение пространственной сетки (геля) в объемной дисперсионной среде.

Основной задачей настоящего исследования являлось установление закономерностей формирования капиллярного давления в пенных структурах, стабилизированных дисперсными твердыми частицами.

Материалы и методы исследования

Давление в каналах Плато определяли капиллярным микроманометром, поверхностное натяжение растворов – на приборе Ребиндера, значения краевых углов смачивания – методом прижатого пузырька.

Для получения пен Пикеринга использовали твердые частицы кремнезема марки Ludox-HS-40 (Merk) и оксид титана (IV), модификация которых проводилась лаурилсульфатом натрия (NaDS, Merk) или гексадецилтриметиламмоний бромид (HTAB, Merk).

Результаты и обсуждение

Трехфазные пены демонстрируют исключительную стабильность и способны сохранять свою структуру на протяжении нескольких месяцев при отсутствии внешних дестабилизирующих факторов.

Наличие в составе пены твердых дисперсных частиц дополнительно повышает ее устойчивость к приложенным перепадам давления, что наглядно иллюстрируют данные, представленными в таблице 1.

Таблица 1

Продолжительность существования пенной системы, стабилизированной НТАВ при $\Delta P = 2 \cdot 10^3$ Па

$c(\text{НТАВ})$, моль/л	ΔP , кПа	$c(\text{TiO}_2)$, %	t, мин
$6 \cdot 10^{-4}$	2	–	12
$6 \cdot 10^{-4}$	2	0,1	27

Разрушение трехфазных пен состава: НТАВ + TiO_2 наблюдали под действием приложенных перепадов давления, равных 2 и 3 кПа.

На рисунке 2 представлено изменение высоты слоя пены (Н), стабилизированной катионным ПАВ (зависимость $\circ$) и в присутствии твердой фазы (зависимость $\blacksquare$) под действием приложенного перепада давления.

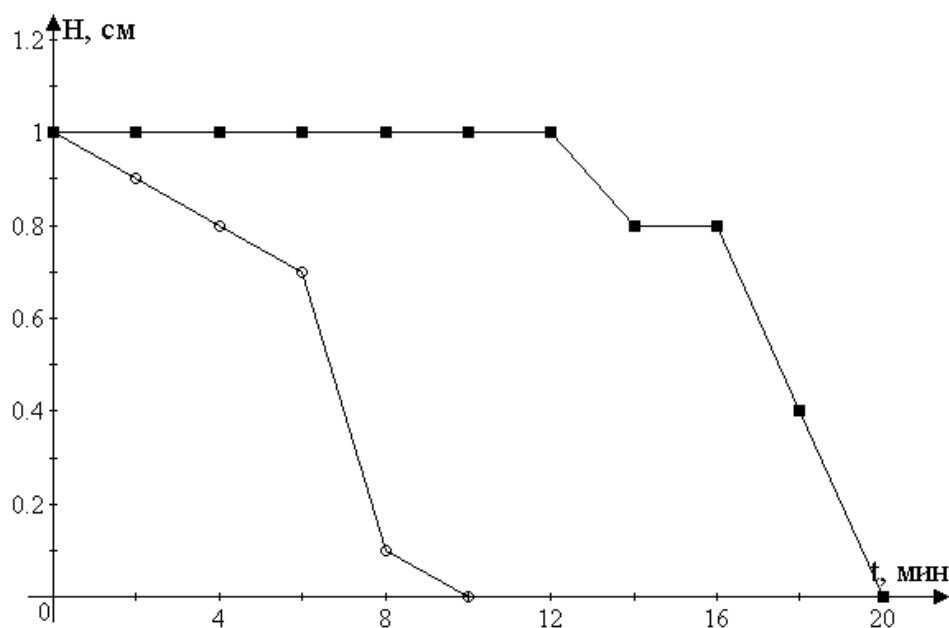


Рис. 2. Изменение высоты пенного слоя:
 $\blacksquare$ – 0,5 мМ НТАВ + 0,1% TiO_2 при $\Delta P = 5 \cdot 10^3$ Па;
 $\circ$ – 0,5 мМ НТАВ при $\Delta P = 5 \cdot 10^3$ Па;

Как видно из рисунка добавление оксида титана в количестве 0,1% к раствору НТАВ делает пену более устойчивой к внешнему воздействию. Слой пены из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л НТАВ разрушался послойно под действием приложенного давления в течение 10 минут. Интенсивное разрушение столба пены состава: $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л НТАВ с добавкой 0,1% TiO_2 наблюдали на двенадцатой минуте, время жизни до полного разрушения всего слоя составило 20 минут.

Изменение капиллярного давления во времени в пенах различного состава представлено на рисунке 3. Анализ данных показывает, что в системах на основе $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л НТАВ с добавкой 0,1% TiO_2 (угол смачивания частиц 38°) устанавливались равновесные значения капиллярного давления $P_{\text{кап}}$, равные $2 \cdot 10^3$ и $3 \cdot 10^3$ Па. Экспериментально зафиксировано, что установление этих значений давления занимало от 4 до 7 минут. Последующее послойное разрушение пены при данных $P_{\text{кап}}$ сопровождалось процессом постепенной диффузионной коалесценции газовых пузырьков. Можно предположить, что достижение определенного предела дисперсности системы служит фактором, инициирующим ускоренное разрушение пенного слоя. Аналогичный механизм характерен для пен, стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами, такими как Тритон X-100 и ОП-7.

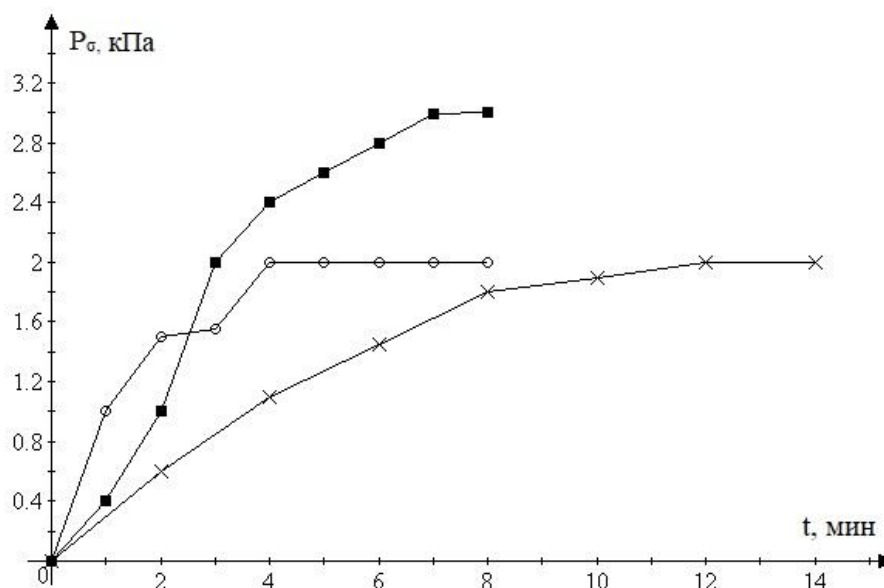


Рис. 3. Кинетика изменения капиллярного давления для пенной системы:
 ■ – 0,6 мМ НТАВ + 0,1% TiO_2 , высота пенного слоя 2 см, $\Delta P = 3 \cdot 10^3$ Па;
 ○ – 0,6 мМ НТАВ + 0,1% TiO_2 , высота пенного слоя 2 см, $\Delta P = 2 \cdot 10^3$ Па;
 x – 0,5 мМ NaDS + 2% Ludox, высота пенного слоя 1 см, $\Delta P = 2 \cdot 10^3$ Па

Отдельно исследовалась пенная система, стабилизированная NaDS в комбинации с SiO_2 . В данной системе равновесное капиллярное давление, равное приложенному пониженному перепаду давлений в $2 \cdot 10^3$ Па формировалось в течение более длительного периода, приблизительно 12 минут (рис. 3). Примечательно, что воздействие более высоких ΔP приводило к разрушению пены при меньшей величине капиллярного давления $1 \cdot 10^3$ Па, что отражено в данных таблицы 2.

Согласно данным в таблице 2, увеличение перепада давления, приложенного к пенообразной системе, до $3\text{--}4 \cdot 10^3$ Па препятствовало достижению равновесного капиллярного давления. Наблюдаемый эффект объясняется интенсификацией разрушения пены в пограничной зоне пористой перегородки.

Таблица 2

Капиллярное давление в пенах ($P_{\text{кап}}$) из NaDS + Ludox

C(NaDS), моль/л	ΔP , кПа	$P_{\text{кап}}$, кПа	C(Ludox), %
$0,5 \cdot 10^{-3}$	4	1	2,0
$0,5 \cdot 10^{-3}$	3	1	2,0
$0,5 \cdot 10^{-3}$	2	2	3,7

Следует подчеркнуть, что образование стабильных пен на основе анионного ПАВ NaDS достигается при концентрации твердых частиц выше 1%. При снижении содержания твердой фазы дисперсная система либо демонстрировала низкую устойчивость в гравитационном поле, либо не образовывалась вовсе. Одной из вероятных причин такой низкой стабильности может быть физическая адсорбция молекул поверхностно-активного вещества на поверхности частиц Ludox, не приводящая к сильной адгезии частиц на границе раздела фаз. В то же время использование катионного ПАВ НТАВ создает условия для химического взаимодействия с отрицательно заряженной поверхностью частиц диоксида кремния. Данное взаимодействие позволяет получать пены даже с относительно низким содержанием твердой фазы (0,25%). Кроме того, эксперименты подтвердили, что в системах с катионным ПАВ возможно достижение более высоких значений капиллярного давления ($P_{\text{кап}} = 3 \cdot 10^3$ Па и $P_{\text{кап}} = 3,5 \cdot 10^3$ Па) по сравнению с пенами на основе NaDS.

Список литературы

1. Exerowa D., Kruglyakov P.M. 1998. Foam and foam films. Theory, experiment, application. Amsterdam: Elsevier, 1998. 773 p.
2. Khristov Khr., Kruglyakov P.M., Exerowa D. Influence of the pressure in the Plateau-Gibbs borders on the drainage and the foam stability. Coll. Polym. Sci. 1979. v.257. N5. p. 506-511. <https://doi.org/10.1007/BF01626229>
3. Христов Х., Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Особенности установления большого капиллярного давления в пене // Коллоид. журн. 1988. Т.50. №4. С. 765-770.
4. Христов Х.И., Ексерова Д.Р., Кругляков П.М. Время жизни пены при постоянном давлении в каналах Плато-Гиббса как характеристика устойчивости // Коллоид. журн. 1981. Т.43. №1. С. 195-197.
5. Aveyard R., Binks B.P., Clint J. Emulsions stabilized by solely colloidal particles // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 100-102. P. 503-546. [http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
6. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. Amsterdam: Elsevier, 2000. 391 p.
7. Vilkova N.G., Nushtaeva A. V. Influen of hydrofobized solid particles on the reduction of interface tension // Mendeleev commun. 2013. N 23. P. 155-156. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.05.012>
8. Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Влияние гидрофобности частиц кремнезема на свойства пен и пенных пленок // Химия и химическая технология. 2013. Т 56(9). С.62-66. https://journals.isuct.ru/public/journals/2/2013/v56_n09_2013_full.pdf

Об авторах:

ВИЛКОВА Наталья Георгиевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Физика и химия», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» (440028, Пенза, ул. Германа Титова, 28), e-mail: ngvilkova@mail.ru. ORCID: 0000-0002-0695-373X, SPIN-код: 1597-7616, РИНЦ AuthorID: 609011

МИШИНА Светлана Ивановна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет» (440026, Пенза, ул. Красная, 40), e-mail: elancv@mail.ru ORCID: 0000-0003-1610-208X, SPIN-код: 8355-2735, РИНЦ AuthorID: 764288

РАСТРЕПИН Алексей Сергеевич – студент кафедры «Химия и методика обучения химии», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет» (440026, Пенза, ул.Красная, 40), e-mail: aleksej.rastryopin@mail.ru

Capillary pressure in foams containing hydrophobized particles

N.G. Vilkova¹, S.I. Mishina², A.S. Rastrepin²

¹*Penza State University of Architecture and Construction, Penza*

²*Penza State University, Penza*

The object of this study is three-phase foams stabilized with dispersed solid particles of Ludox HS-40 silicon dioxide and titanium(IV) oxide in the presence of cationic (hexadecyltrimethylammonium bromide, HTAB) and anionic (sodium lauryl sulfate, NaDS) surfactants. The aim of the study was to analyze the kinetics of formation and establishment of equilibrium capillary pressure in such foam systems under the influence of external pressure differences. The novelty of this study lies in the comparative analysis of capillary pressure kinetics in foams stabilized with solid particles in combination with surfactants of various natures and in establishing the relationships between system composition, applied pressure, and the achieved capillary pressure.

Keywords: *Capillary pressure, hexadecyltrimethylammonium bromide, sodium lauryl sulfate, Pickering foams, titanium (IV) oxide, silica*

Дата поступления в редакцию: 18.02.2026.

Дата принятия в печать: 25.02.2026.

УДК 542.943-92
DOI 10.26456/vtchem2026.1.11

Оценка свободнорадикальной активности канцерогенных минералов

Е.А. Гудкова, М.Н. Устинова

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород

В работе провели подбор химических экспресс-тестов для оценки свободнорадикальной активности материалов. Для этого были использованы 3 образца природных магнийсиликатов с различной структурой: крокидолит, хризотил и лизардит. В качестве тестовой была использована реакция окисления 2,4-динитрофенола, о-нитроанилина и люминола.

Достоверную информацию о способности материала генерировать высокоактивные свободные радикалы дают системы с о-нитроанилином и люминолом, однако выполнить сопоставление материалов в большей степени удастся при использовании обеих систем в совокупности. Показано негативное влияние pH на достоверность результатов окисления 2,4-динитрофенола, а потому данная тест-система не является эффективной.

Ключевые слова: магнийсиликаты, деструкция, пероксид водорода.

Введение

Генерация свободных радикалов из пероксида водорода в присутствии ионов железа, процесс Фентона, известен уже более ста лет. В настоящее время уже признано, что ряд патологических процессов в организме вызывается непосредственно действием свободных радикалов. Активна гипотеза, согласно которой, некоторые из этих процессов – фентоновские, вызванные ионами железа. Так, ряд авторов полагает, что именно такие процессы отвечают за канцерогенность асбеста [1-3].

Многие исследователи изучают процесс Фентона в его классическом гомогенном варианте. Так авторами [4-6] разработан ряд методик глубокой окислительной деструкции устойчивых органических соединений реактивом Фентона. При помощи реактива Фентона ими было осуществлено глубокое окисление оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ, а также нитропроизводных фенола [7-10].

Представляло интерес выяснить, способны ли асбесты и родственные им материалы заменить соль железа, вызвать радикальный

распад пероксида водорода и последующее окисление субстратов. Если такой процесс протекает, то имеется принципиальная возможность установить корреляцию между поведением образцов в процессе Фентона и их биологической активностью.

Экспериментальная часть

Для изучения способности исследуемых образцов поддерживать процесс Фентона в гетерогенных условиях проводили следующий эксперимент: в стакан на 100 мл пипеткой добавляли 25 мл раствора 2,4-динитрофенола (2,4-ДНФ) известной концентрации ($c = 0,25$ ммоль/л), добавляли расчетное количество пероксида водорода и вводили одинаковую массу навески минерала: крокидолит (К), хризотил (Х), лизардит (Л), сивол (С), волокна асбоцемент (А). Масса исследуемого образца составляла 0,1 г во всех экспериментах, содержание железа в образцах представлено в Таблице 1. Полученную смесь перемешивали и выдерживали при комнатной температуре ($24 - 27^\circ\text{C}$). Раствор декантировали и измеряли оптическую плотность. За изменением оптической плотности раствора следили в течение нескольких суток, периодически отбирая пробы для фотометрических измерений. Для учета адсорбции 2,4-ДНФ на поверхности образцов параллельно проводили эксперимент без пероксида водорода.

Таблица 1

Содержание железа в исследуемых образцах

№	Образец	Количество железа в исходном образце, % масс., в пересчете на оксид	Количество железа в образце после протекания процесса, % масс., в пересчете на оксид
1	К	$> 8,4^*$	12,4
2	Х	3,9	4,9
3	Л	4,3	5,3
4	С	< 1	< 1
5	Х/ H_2O	6,7	5,6
6	Х/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,5	5,5
7	А	< 1	6,4

*В различных точках образца значения колебались от 8,4 до 46,9 % масс.

Изменение оптической плотности раствора 2,4-ДНФ определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3-01. Для выбора длины волны был зарегистрирован спектр раствора 2,4-ДНФ при различных значениях pH (рисунок 1).

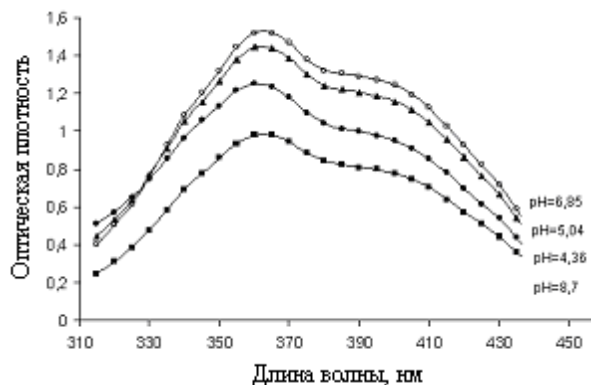


Рис. 1. Спектр поглощения раствора 2,4-ДНФ при различных рН [20]

Длина волны выбиралась соответственно максимуму спектра поглощения 2,4-ДНФ. Все дальнейшие измерения оптической плотности проводились при длине волны 365 нм относительно воды в кювете толщиной 1 см.

Для определения концентрации 2,4-ДНФ в растворе строили градуировочный график при длине волны 365 нм (рисунок 2).

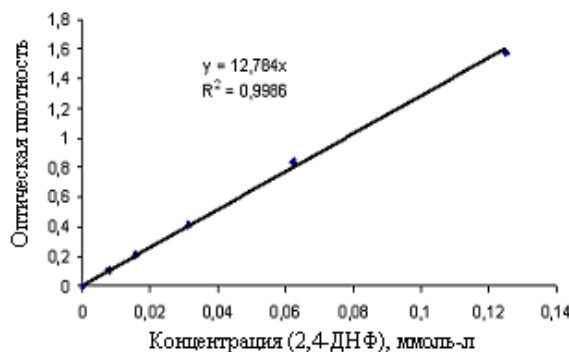


Рис. 2. Градуировочный график – зависимость оптической плотности от концентрации 2,4-ДНФ [20]

Результаты и обсуждение

Первоначальные эксперименты подтвердили, что 2,4-ДНФ не подвергается разложению пероксидом водорода в отсутствии железосодержащих источников. Количество 2,4-ДНФ в растворе не изменялось в течение нескольких суток.

Было установлено, что при использовании в качестве источника железа его оксида (FeO) оптическая плотность раствора снижалась за счет уменьшения рН раствора, но концентрация 2,4-ДНФ с течением времени не изменялась, окисление не происходило. Также не

происходила окислительная деструкция и в присутствии оксида железа (III).

Иначе обстояло дело в присутствии хризотил-асбеста. Введение этого образца в раствор, содержащий 2,4-ДНФ и пероксид водорода, вызвало постепенное снижение концентрации 2,4-ДНФ и соответственно рост его степени превращения (рисунок 3).

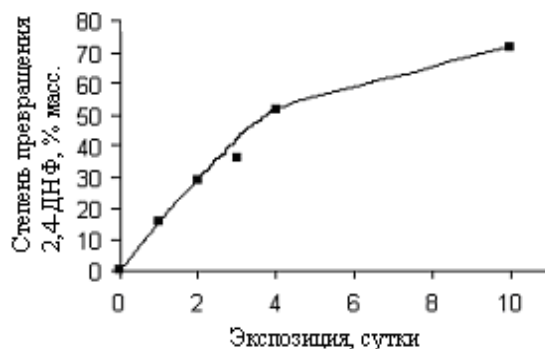


Рис. 3. Окисление 2,4-ДНФ пероксидом водорода (0,413 моль/л) в присутствии хризотил-асбеста

На 4-е сутки степень превращения 2,4-ДНФ превышала 50%. Параллельно окислению всегда проводился эксперимент с тем же составом реакционной смеси, но без добавления пероксида водорода, чтобы оценить вклад адсорбции на твердой фазе в снижение концентрации 2,4-ДНФ в растворе. Адсорбция 2,4-ДНФ на хризотиле при данном соотношении реагентов оказалась незначительной, поэтому здесь и в последующих экспериментах ее не учитывали.

Необходимо было выявить и исключить другие возможные пути деструкции 2,4-ДНФ. Так, достаточно распространенными являются фотохимические процессы с участием пероксида водорода. В специальных экспериментах было показано, что превращение в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест протекает практически одинаково в темноте и на свету, то есть процесс фотохимическим не является (рисунок 4).

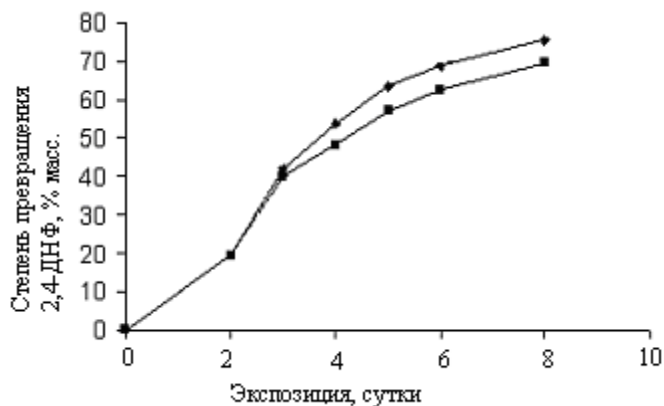


Рис. 4. Зависимость степени превращения 2,4-ДНФ в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест от освещенности: на свету (♦) и в темноте (■)

Принципиальным явился вопрос, относится ли данный процесс к гомогенным либо к гетерогенным. Скорость истинного гетерогенного процесса зависит от перемешивания, но в нашем случае такая зависимость отсутствует. Результаты эксперимента, выполненного для оценки влияния перемешивания на протекание изучаемого процесса, представлены (рисунок 5). С другой стороны, простые качественные реакции на железо не обнаружили переход ионов железа в раствор. Кроме того, результаты микрорентгеноспектрального анализа исследуемых образцов позволили утверждать, что содержание железа после процессов окисления не уменьшилось.

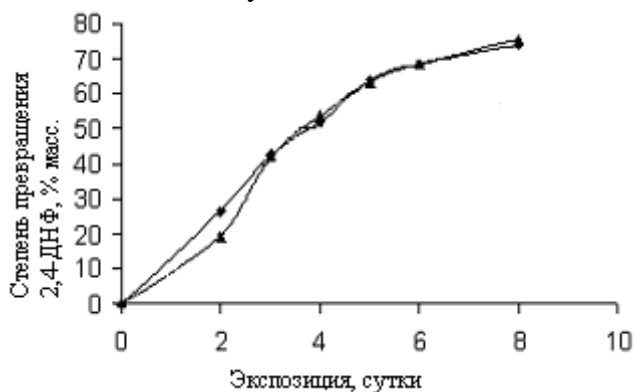


Рис. 5. Влияние перемешивания на окислительный процесс в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест при перемешивании (♦) и без (▲)

Возможно, мы имеем дело с гомогенно-гетерогенным процессом: генерирование радикальных частиц протекает на поверхности хризотила, а окисление 2,4-ДНФ этими радикалами – в объеме.

Скорость процесса и глубина превращения 2,4-ДНФ зависят от pH раствора. Для подтверждения этого проводили эксперимент, в котором раствор подкисляли несколькими каплями ортофосфорной кислоты до pH=3,5–4. При подкислении скорость процесса существенно возрастала, и степень превращения 2,4-ДНФ увеличивалась более чем на 40% (рисунок 6).

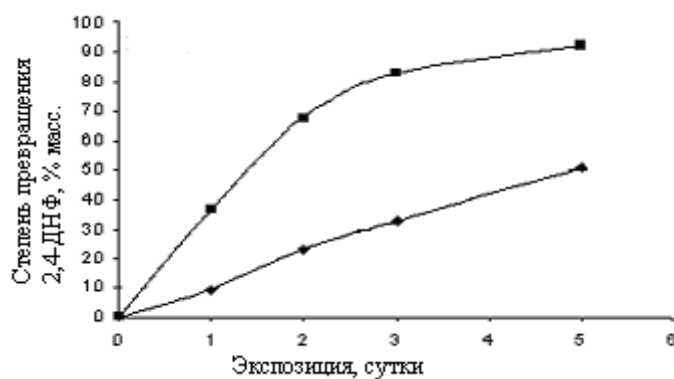


Рис. 6. Влияние подкисления на окислительный процесс в системе 2,4-ДНФ – пероксид водорода – хризотил-асбест при подкислении (■) и без (♦)

Концентрация пероксида водорода также оказала заметное влияние на скорость деструкции 2,4-ДНФ. С увеличением содержания пероксида монотонно растет степень превращения 2,4-ДНФ (рисунок 7).

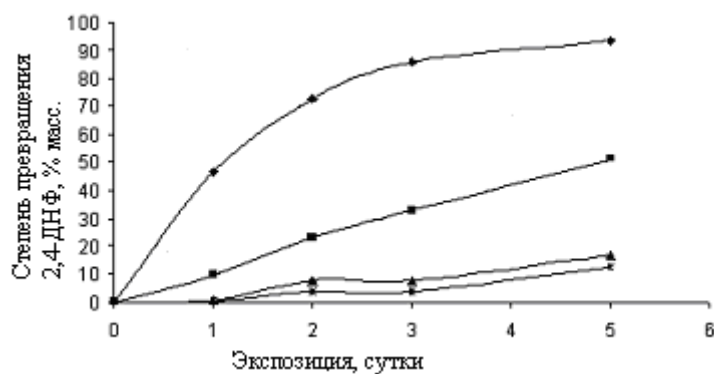


Рис. 7. Зависимость степени превращения 2,4-ДНФ в присутствии хризотил-асбеста от концентрации пероксида водорода: (♦) 0,413 моль/л, (■) 0,207 моль/л, (▲) 0,083 моль/л, (●) 0,041 моль/л

При низких концентрациях пероксида водорода в системе даже на пятые сутки степень превращения 2,4-ДНФ не достигала и 50% процентов. Оптимальной явилась концентрация пероксида водорода 0,413 моль/л. Она была использована в дальнейших экспериментах.

Полученные результаты однозначно свидетельствовали о способности хризотил-асбеста инициировать окислительно-деструктивные процессы в системе, содержащей исследуемые образцы, пероксид водорода и 2,4-ДНФ. Можно было ожидать, что эту реакцию удастся использовать как модельную для сравнения свободнорадикальной активности различных волокнистых материалов.

Было изучено поведение в модельной реакции всех исследуемых образцов. Предполагалось, что их воздействие на раствор 2,4-ДНФ в присутствии пероксида водорода должно быть различным. Как и в предыдущих экспериментах, к раствору 2,4-ДНФ добавляли равные навески исследуемых образцов и пероксид водорода концентрацией 0,413 моль/л.

Ход окисления 2,4-ДНФ в присутствии крокидолита, лизардита и хризотила представлен ниже (рисунок 8).

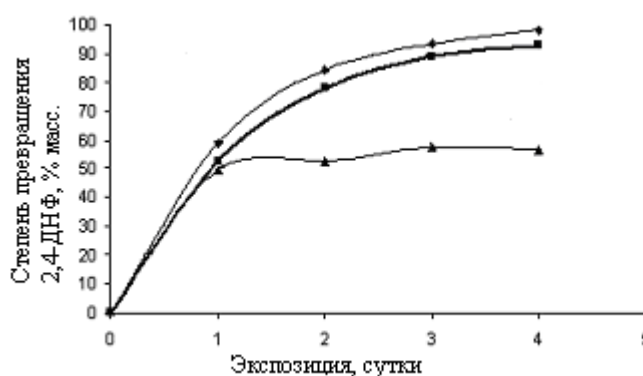


Рис. 8. Степень превращения 2,4-ДНФ в присутствии пероксида водорода на образцах хризотила (■), крокидолита (♦) и лизардита (▲)

Можно видеть, что крокидолит вызывает наиболее глубокое окисление 2,4-ДНФ, хризотил с ним сопоставим, а реакционная способность лизардита значительно ниже.

Химическое модифицирование образцов хризотила, по-видимому, также влияет на их способность генерировать радикальные частицы. В этой части эксперимента были исследованы образцы хризотила, обработанного гидроксидом кальция и водой, сивол, и волокна из асбестоцемента (рисунок 9).

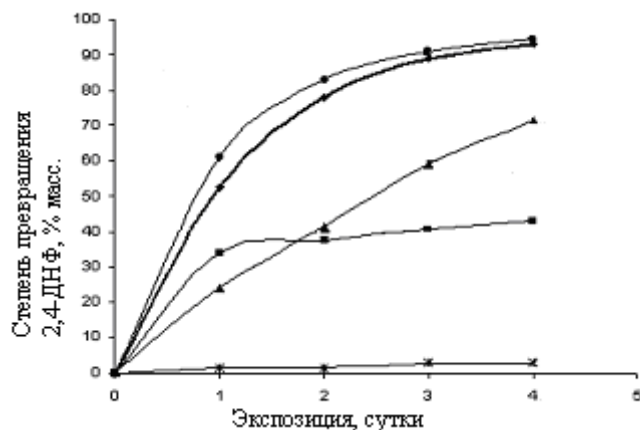


Рис. 9. Влияние модифицирования хризотила на его реакционную способность в окислительно-деструктивном процессе с участием 2,4-ДНФ и пероксида водорода: X/H₂O (●), X (♦), X/Ca(OH)₂ (▲), C (■), A (×)

Количественные данные о степени окислительной деструкции 2,4-ДНФ в присутствии каждого образца представлены в Таблице 2.

Таблица 2
Окислительная деструкция 2,4-ДНФ в присутствии исследуемых образцов

№	Исследуемый образец	Степень превращения 2,4-ДНФ, % масс
1	К	97,9
2	Х	93
3	Л	56,2
4	С	42,9
5	X/H ₂ O	71,5
6	X/Ca(OH) ₂	94,6
7	А	2,7

Из экспериментальных данных видно, что обработка хризотил-асбеста гидроксидом кальция снижает его активность в окислительно-деструктивном процессе, а образцы асбоцемента в данном процессе не активны. Таким образом, по влиянию модифицирования выстраивается следующий ряд образцов (в порядке снижения радикальной активности): хризотил-асбест≡хризотил-асбест, обработанный водой > хризотил-асбест, обработанный гидроксидом кальция > волокна из асбоцемента.

В целом свободнорадикальная активность исследуемых образцов уменьшается в порядке: крокидолит, хризотил, обработанный водой,

исходный хризотил, хризотил, обработанный гидроксидом кальция, лизардит, сивол, волокна из асбестоцемента.

При анализе полученных результатов можно отметить, что в целом они соответствуют существующим представлениям о свободнорадикальной активности различных волокнистых минералов за двумя исключениями. Во-первых, считается, что лизардит, не являясь волокнистым материалом, не способен генерировать свободные радикалы, но в наших экспериментах его активность составляла около половины от активности хризотила. Во-вторых, полагают, что сивол – чистое кремнеземное волокно, также не способен к деструктивным процессам, в данном же эксперименте его активность нельзя признать незначительной.

Кроме того, выше отмечалась зависимость результатов окисления от pH раствора. Этот факт мог оказаться полезным для разрешения возникших противоречий, поэтому было выполнено сравнение значений pH в изучаемых растворах. Данные представлены в Таблице 3.

Таблица 3
pH растворов 2,4-ДНФ после окисления в присутствии исследуемых образцов

№	Название образца	pH раствора на 4-е сутки
1	К	5,82
2	Х	7,70
3	Л	4,29
4	С	4,16
5	Х/H ₂ O	7,60
6	Х/Ca(OH) ₂	8,07
7	А	10,48

При сравнении образцов была отмечена видимая разница в значениях pH, наиболее кислыми оказались системы с участием лизардита и сивола. Интересно, что и вид кривых, отражающих поведение этих двух образцов в окислительном процессе, схож: обе кривые уже через сутки выходят на стационар, что отличает их от кривых для остальных образцов (рисунки 8 и 9). Следует отметить, что рКа для 2,4-ДНФ составляет 3,7; значения pH в двух обсуждаемых растворах близки к этой величине. Не исключено, что в ходе эксперимента часть 2,4-ДНФ могла изменить окраску, но не подвергнуться деструкции.

Таким образом, окисление 2,4-ДНФ пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов может служить для определения их радикальной активности, однако зависимость результатов от pH

осложняет корректное сравнение образцов между собой. Поэтому, для использования процессов окисления органических субстратов в качестве тестовых реакций на радикальную активность асбестов было необходимо свести к минимуму влияние рН среды. Для этого следовало выбрать еще одну независимую реакцию.

Поскольку влияние рН на оценку степени разложения 2,4-ДНФ пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов не позволило остановиться на том, чтобы использовать 2,4-ДНФ в качестве субстрата в тестовой реакции, по справочным источникам был проведен поиск вещества, образующего раствор, поглощающий свет в видимой области спектра, но не изменяющего свою окраску в диапазоне рН, который соответствует показателю рН растворов исследуемых образцов. Кроме того, было необходимо, чтобы сорбция этого вещества каждым из образцов была пренебрежительно мала. Для данной цели был выбран о-нитроанилин.

Эксперимент проводился согласно методу окисления 2,4-ДНФ, изложенному выше. Был выстроен ряд по способности исследуемых материалов поддерживать радикальный процесс в системе Фентона. Он оказался следующим (по мере уменьшения этой способности): крокидолит-асбест – хризотил-асбест обработанный водой – хризотил-асбест исходный – хризотил-асбест, обработанный гидроксидом кальция – лизардит – сивол = волокна из асбестоцемента. Необходимо отметить, что при использовании в качестве субстрата о-нитроанилина образцы сивола и волокон из асбестоцемента вообще не проявили способности поддерживать радикальный процесс. В их присутствии окисления субстрата пероксидом водорода не происходило. Это подтвердило предположение о негативном влиянии рН на достоверность результатов окисления 2,4-ДНФ в присутствии сивола (рисунок 10).

Таким образом, выбор о-нитроанилина в качестве субстрата окисления пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов позволил разработать тестовую методику для определения свободнорадикальной активности асбестовых минералов, которая не предполагает использование для тестирования биологических объектов. Благодаря этому методика может быть использована в любой лаборатории занимающейся экологическим мониторингом и не имеющей возможности содержать и работать с животными или другим биологическим материалом, который как и живые организмы требует специальных дорогостоящих условий. Фотоколориметрическое определение концентрации субстрата также является простым и общедоступным методом, и не требует сколько-нибудь значительных материальных затрат.

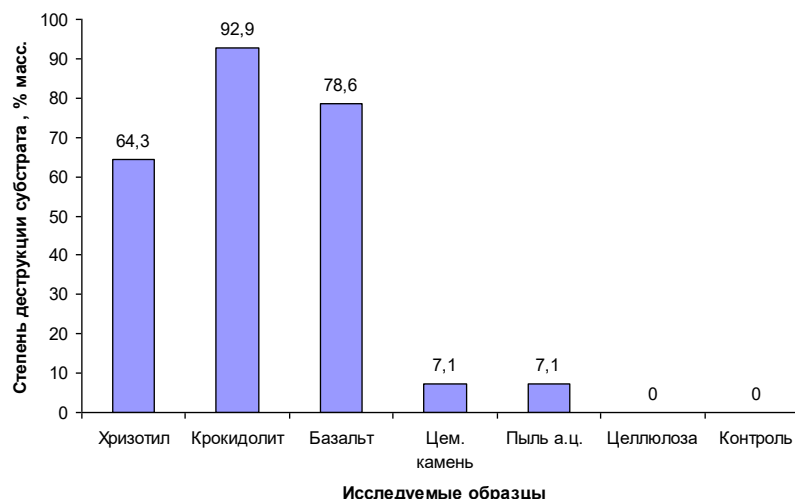


Рис. 10. Окислительная деструкция о-нитроанилина для экспресс-тестирования экологической опасности образцов после экспозиции 1 сутки

Вторая тестовая система, использованная в настоящей работе, функционирует несколько иначе. Люминол является химическим активатором хемилюминесценции, под действием гидроксидных радикалов он образует продукт в возбужденном состоянии. Переход продукта в основное состояние сопровождается излучением кванта света. Значение хемилюминесценции коррелирует с концентрацией радикальных частиц в системе. Три образца магнийсиликатов были изучены этим методом. Сравнительная характеристика значений хемилюминесценции приведена в Таблице 4.

Таблица 4

Хемилюминесцентная активность образцов в тесте с люминолом

№	Название образца	Суммарная хемилюминесценция люминола за 125 минут, условные единицы
1	К	207000 ± 19000
2	Х	74000 ± 7000
3	Л	62000 ± 11000

Данные Таблицы 3 подтверждают способность лизардита генерировать свободные радикалы. В то же время, вторая тест-система позволяет дифференцировать крокидолит и хризотил: хорошо видно, что люминесценция в случае крокидолита значительно выше, что свидетельствует о большем количестве свободных радикалов, участвующих в процессе.

Таким образом, у изученных тест-систем выявлены свои достоинства и недостатки. Достоверную информацию о способности материала генерировать высокоактивные свободные радикалы дают системы с о-нитроаналином и люминолом, однако выполнить сопоставление материалов в большей степени удастся при использовании обеих систем в совокупности.

2,4-ДНФ показал неоднозначные результаты. Анализ экспериментальных данных показывает, что крокидолит вызывает наиболее глубокое окисление и 2,4-ДНФ, и индикатора, активность хризотила несколько ниже, хотя и сопоставима с активностью крокидолита, а реакционная способность лизардита значительно ниже. Наиболее наглядным явилось окисление о-нитроаналина, в котором скорость окисления субстрата у каждого образца различается более четко, чем в реакции окисления 2,4-ДНФ.

Как было представлено выше, в классическом процессе Фентона радикалы генерируются ионами железа. В нашем случае железо присутствует во всех образцах. Однако, эта корреляция неоднозначна (рисунок 11).

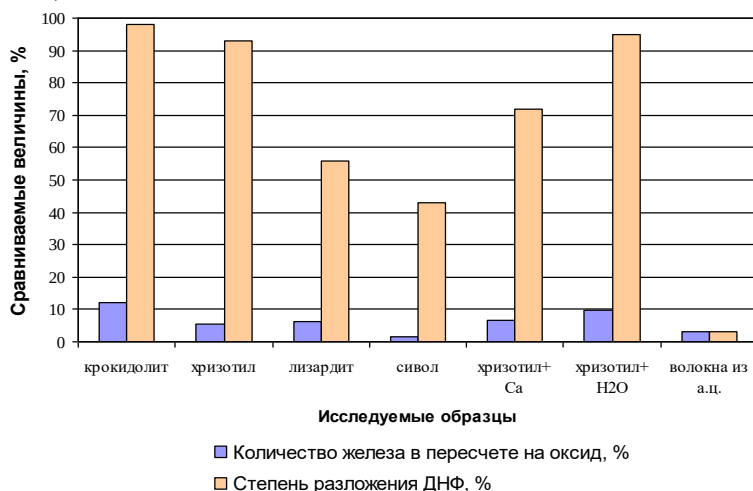


Рис. 11. Диаграмма сравнения степени разложения 2,4-ДНФ и количества железа в образцах

По всей видимости, способность поддерживать процесс Фентона не может быть объяснена только лишь суммарным содержанием железа в них.

Как уже отмечалось ранее, в классическом процессе Фентона радикалы генерируются ионами железа. Следует отметить, что не смотря на то, что железо имеется в каждом из исследуемых образцов, в ходе эксперимента выхода в раствор ионов железа не наблюдалось.

Известно, что, железо в образцах присутствует в различных состояниях: входит в химический состав волокон и находится в качестве акцессорных минералов, и от этого соотношения зависит способность образца генерировать радикальные частицы в присутствии пероксида водорода.

По данным мессбауэровской спектроскопии хризотил-асбест содержит в своем составе как ионы Fe^{2+} , так и Fe^{3+} . Установлено, что ионы Fe^{2+} находятся только в октаэдрическом бруситоподобном слое, изоморфно замещая магний. Ионы Fe^{3+} способны замещать как магний в октаэдрах, так и кремний в кремнекислородных тетраэдрах, его можно обнаружить во всех слоях, образующих волокно. На данный момент остается нерешенным вопрос, какое именно железо может отвечать за биологическую активность образцов.

Тем не менее, полученные результаты экспериментальной работы позволяют утверждать, что знание химического состава исследуемого материала, наличие данных об активных центрах поверхности и оценка способности поддерживать процесс образования свободных радикалов являются основой для достоверных выводов о том, насколько может быть опасен исследуемый материал для живых организмов, и, прежде всего, для человека. Именно совокупность полученных данных легла в основу разработки методики краткосрочного тестирования, которая может использоваться без привлечения дорогостоящего биологического материала.

Выводы

1. Свободнорадикальная активность исследуемых образцов минералов уменьшается в порядке: крокидолит, хризотил, обработанный водой, исходный хризотил, хризотил, обработанный гидроксидом кальция, лизардит, сивол, волокна из асбестоцемента.

2. Окисление 2,4-ДНФ пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов может служить для определения их радикальной активности, однако зависимость результатов от pH осложняет корректное сравнение образцов между собой.

3. Выбор о-нитроанилина в качестве субстрата окисления пероксидом водорода в присутствии исследуемых образцов позволил разработать тестовую методику для определения свободнорадикальной активности асбестовых минералов, которая не предполагает использование для тестирования биологических объектов. Способность материала генерировать высокоактивные свободные радикалы дают системы и с люминолом. Однако выполнить сопоставление свойств материалов в большей степени удастся при использовании обеих систем в совокупности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Fenton H. J. H. J. Chem. Soc., Trans. // Oxidation of tartaric acid in presence of iron. 1894. Vol. 65. P. 899–910.
2. Weitzman S.A., Graceffa P. Asbestos catalyzes hydroxyl and superoxide radical generation from hydrogen peroxide // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1984. Vol. 228(1). P. 373-376.
3. Kamp D.W., Graceffa P., Pryor W.A., Weitzman S.A. The Role of Free-Radicals in Asbestos-Induced Diseases // Free Radical Biology and Medicine. 1992. Vol. 12(4). P.293-315.
4. Henle E.S., Linn S. Formation, Prevention and Repair of DNA Damage by Iron/Hydrogen Peroxide // Journal of Biological Chemistry. 1997. Vol. 272. P. 19095-19098.
5. Xu A., Zhou H., Yu D. Z., Hei T. K. Mechanisms of the genotoxicity of crocidolite asbestos in mammalian cells: implications from mutation patterns induced by reactive oxygen species // Environmental Health Perspectives. 2002. Vol.110. №10. P.1003-1008.
6. Turci F., Colonna M., Tomatis M., Mantegna S., Cravotto G., Gulino G., et al. Surface reactivity and cell responses to chrysotile asbestos nanofibers // Chem Res Toxicol. 2012. Vol. 25. P.884-894.
7. Pociask D.A., Sime P. J., Brody A.R. Asbestos-derived reactive oxygen species activate TGF- β 1 // Laboratory Investigations. 2004. Vol.84. P.1013-1023.
8. Ruda T.A., Dutta P.K. Fenton chemistry of Fe(III)-exchanged zeolitic minerals treated with antioxidants // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39(16). P.6147-6152.
9. Soloveva A.A., Pashina M.A., Lebedeva O.E. Oxidative destruction of dinitrophenols by Fenton's reagent in the presence of inorganic salts // Russ. J. Appl. Chem. 2007. N 2, P. 275 – 278.
10. Li Y.-S., You Y.-H., Lien E.-H. Oxidation of 2,4-Dinitrophenol by Hydrogen Peroxide in the Presence of Basic Oxygen Furnace Slag // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1999. Vol.37. P.427-433.
11. Патент РФ № 2535950. Способ определения свободнорадикальной активности твердых материалов. Гудкова Е.А., Тарасенко Е.А. Опубл. 20.12.2014; Бюл. № 35.
12. Гудкова Е. А. Экологическая опасность хризотил-асбеста как функция физико-химических свойств поверхности его волокон. Авт-т дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук. Москва, 2008. 20 с.

Об авторах:

ГУДКОВА Елена Анатольевна – кандидат химических наук, доцент ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (308015, Россия, Белгородская область, г. Белгород, ул.Победы д. 85), e-mail: gudkova@bsuedu.ru, SPIN-код: 5182-6424, РИНЦ AuthorID: 211548.

УСТИНОВА Мария Николаевна – кандидат химических наук, доцент ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (308015, Россия, Белгородская область, г. Белгород, ул.Победы д. 85), e-mail: ustanova@bsuedu.ru, ORCID: 0000-0001-5739-5339, Researcher ID: ABF-1917-2020, SPIN-код: 6601-4846, РИНЦ AuthorID: 566184.

**Assessment of free radical activity
of cancer-inducing minerals**

E.A. Gudkova, M.N. Ustinova

Belgorod State National Research University, Belgorod

The work was carried out selection of chemical express tests for the assessment of free-radical activity of materials. For this purpose, 3 samples of natural magnesium silicates with different structure were used: croquidolite, chrysotile and lizardite. As a test, the oxidation reaction of 2,4-dinitrophenol, o-nitroaniline and luminol was used.

Systems with o-nitroaniline and luminol provide reliable information about the material's ability to generate highly active free radicals, but it is more effective to compare materials using both systems together.

The negative effect of pH on the reliability of 2,4-dinitrophenol oxidation results has been shown, which makes this test system ineffective.

Keywords: *magnesium silicates, destruction, hydrogen peroxide.*

Дата поступления в редакцию: 15.01.2026.

Дата принятия в печать: 22.01.2026.

Получение и термическая стабильность N-алкилпиридиниевых галогенкадматных ионных жидкостей

О.Е. Журавлев, А.А. Арефьев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Проведен синтез N-алкилпиридиниевых галогенкадматных ионных жидкостей. Строение полученных соединений подтверждено методом ИК-спектроскопии. Изучена их термическая стабильность на воздухе в интервале температур 25-600°C. Установлено влияние длины алкильной цепи в катионе на термическую стабильность ионных жидкостей.

Ключевые слова: галогенкадматные ионные жидкости, синтез, термическая стабильность, четвертичные соли пиридиния.

Ионная жидкость (ИЖ) – органическая соль, имеющая температуру плавления ниже 100°C. Они не горючи, нелетучи, термически устойчивы, малотоксичны, а возможность варьирования структуры катиона и аниона приводит к широкому диапазону свойств, которыми они могут обладать [1]. Разнообразие свойств дает широкий простор для применения ИЖ, например, в качестве катализаторов [2], растворителей [3], прекурсоров и стабилизаторов в синтезе наночастиц [4]. Особое внимание заслуживают металлные ИЖ, поскольку в зависимости от состава аниона они могут обладать такими свойствами как парамагнетизм, кислотность по Льюису, люминесценция.

Кадмийсодержащие ИЖ являются относительно мало изученными, однако в литературе имеется информация о получении ряда таких соединений. Известно о получении соединений на основе бензотриазолия с хлоркадматным анионом, использованных для электрохимического восстановления пероксида водорода [5,6]. Также есть информация о синтезах тетрахлоркадматов 3-цианометил-1-имидазолия, 3-(4-цианобутил)-1-метилимидазолия [7] и гексадецилпиридиния [8].

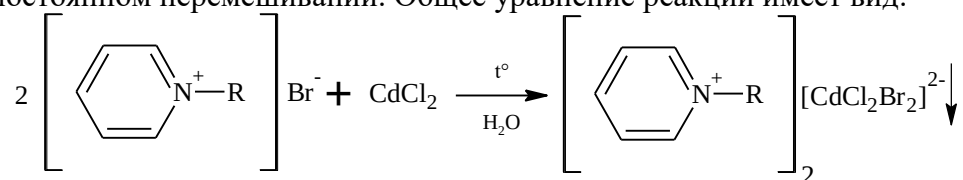
Для применения ИЖ при повышенных температурах необходимо знать их термическую устойчивость, поскольку она является определяющим фактором в подборе подходящих соединений для того или иного процесса. Зачастую на термическую стабильность ИЖ оказывает определяющее значение природа аниона, в меньшей

степени – природа и структура катиона [9]. Галогенметаллатные анионы повышают термическую стабильность ИЖ по сравнению с галогенид-анионами, поскольку разложение будет определяться во многом прочностью связи металл-галоген [9]. В случае термического разложения галогенметаллатов N-алкилпиридиния будут образовываться галогениды металла и N-алкилпиридиния, последний моментально подвергается обратной реакции Меншуткина с образованием пиридина и соответствующего галогеналкана [9, 10].

Цель работы – синтез и изучение термической стабильности на воздухе N-алкилпиридиниевых галогенкадматных ионных жидкостей.

Экспериментальная часть

Галогенкадматные ИЖ получали взаимодействием эквимольных количеств насыщенных водных растворов хлорида кадмия и соответствующего бромиды N-алкилпиридиния. Реакцию проводили при температуре кипения растворителя в течение суток при постоянном перемешивании. Общее уравнение реакции имеет вид:



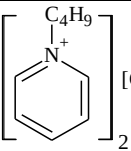
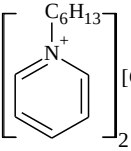
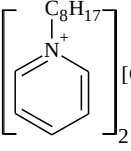
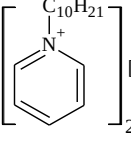
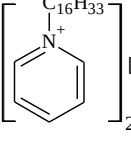
где R: C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₆H₃₃.

Получившийся осадок декантировали и дважды промывали водой для удаления непрореагировавших исходных соединений. Продукт сушили в вакууме в течение 24 ч. Все получившиеся соединения представляли собой аморфные белые вещества, нерастворимые в воде. Строение полученных галогенкадматных ИЖ подтверждали методом ИК-спектроскопии. Выходы и характеристики полученных соединений представлены в таблице 1.

ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в таблетках KBr. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3, температурный интервал 25-600°C, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха, скорость подачи воздуха 20 мл/мин. Точность измерения температуры ±0.1°C.

Таблица

Выход, температуры плавления и ИК-спектральные данные
полученных соединений

№ п/п	Структурная формула	М, г/моль	Выход, %	Т _{плав} , °С	ИК, см ⁻¹
1		615,6	48	86	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3056 $\nu_{sp}^3(C-H)$ 2956, 2933, 2873, 2863 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1634, 1487 $\delta_{sp}^3(C-H)$ 1466, 1383
2		671,7	44	-	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3056 $\nu_{sp}^3(C-H)$ 2955, 2929, 2858 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1633, 1486 $\delta_{sp}^3(C-H)$ 1448, 1380
3		727,8	62	-	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3087, 3053 $\nu_{sp}^3(C-H)$ 2955, 2924, 2854 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1634, 1485 $\delta_{sp}^3(C-H)$ 1448, 1377
4		783,9	76	45	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3088, 3054 $\nu_{sp}^3(C-H)$ 2955, 2923, 2853 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1634, 1485 $\delta_{sp}^3(C-H)$ 1449, 1378
5		952,2	64	125	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3086, 3059 $\nu_{sp}^3(C-H)$ 2952, 2916, 2849 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1636, 1484 $\delta_{sp}^3(C-H)$ 1448, 1375

Обсуждение результатов

Поскольку ИЖ как классу свойственно давление насыщенного пара, близкого к нулю, то потеря массы исследуемых дибромдихлоркадматов N-алкилпиридиния обуславливается только термическим разложением. На рис. 1 (нумерация по табл. 2) представлены кривые потери массы дибромдихлоркадматов N-алкилпиридиния. Температуры разложения (Т_{разл.}) определялись графически путем нахождения точки пересечения касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы.

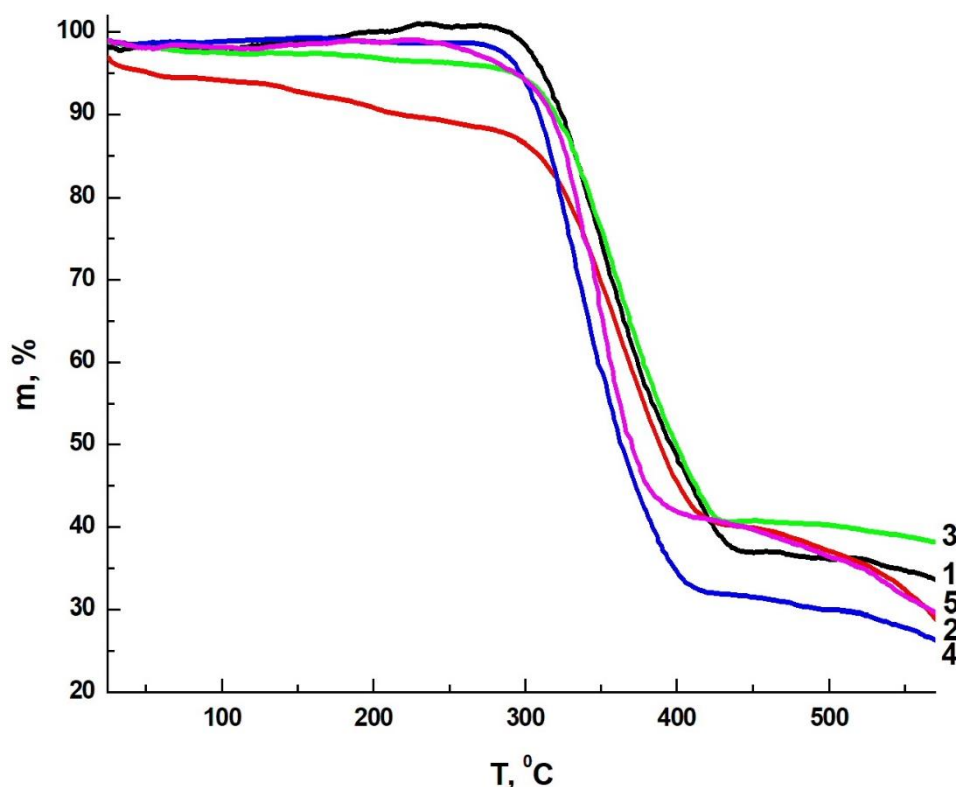


Рис. 1. Кривые потери массы галогенкадматов N-алкилпиперидиния (нумерация по табл 2)

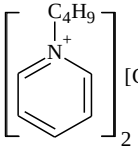
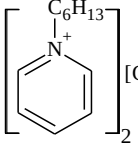
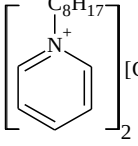
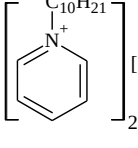
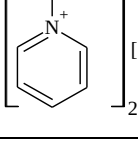
Все соединения стабильны до 300°C. Разложение проходит в одну стадию, что соответствует механизму, описанному в литературе [9, 10]. Значения температур разложения полученных соединений очень близки. При этом наблюдается тенденция к увеличению температуры разложения с ростом длины алкильного радикала в изученных ИЖ, за исключением N-децилпиперидиний дибромдихлоркадмата. Потерю массы еще до начала разложения для N-гексилпиперидиний дибромдихлоркадмата можно объяснить потерей кристаллизационной воды, что подтверждается отрицательным тепловым эффектом процесса. Остаток после термической деструкции во всех случаях представлял собой бесцветные кристаллы, предположительно галогенида кадмия.

Полученные результаты интересны, поскольку зачастую увеличение длины алкильного радикала ведет к падению термической стабильности ввиду увеличения Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и как следствие снижению внутримолекулярного электростатического взаимодействия, а также разложение будет протекать легче ввиду

большей стабильности интермедиатов [11]. В то же время имеются данные о нарушении этой закономерности [11-13].

Таблица 2

Термическая стабильность галогенкадматов N-алкилпипридиния

№ п/п	Структурная формула	T _{разл.}	T _{50%}	m, %					
				T ₁₀₀	T ₂₀₀	T ₃₀₀	T ₄₀₀	T ₅₀₀	T ₆₀₀
1	 [CdCl ₂ Br ₂] ²⁻	308	396	98	100	98	48	36	32
2	 [CdCl ₂ Br ₂] ²⁻	317	389	94	91	87	45	37	21
3	 [CdCl ₂ Br ₂] ²⁻	318	400	98	97	94	50	40	33
4	 [CdCl ₂ Br ₂] ²⁻	301	363	99	99	94	35	30	26
5	 [CdCl ₂ Br ₂] ²⁻	317	370	98	99	94	42	36	27

Таким образом, в работе синтезированы и охарактеризованы галогенкадматы N-алкилпипридиния. Стоит отметить, что синтез можно проводить в водной среде, в отличие от многих тетрагалогенметаллатных ИЖ, которые подвергаются гидролизу. Термическая стабильность на воздухе изученных соединений превышала 300°C. Температуры термической деструкции изученных ИЖ, возрастали с увеличением длины алкильного заместителя в катионе.

Список литературы

1. Чабаква А.К. Ионные жидкости в органическом синтезе. / А.К. Чабаква, Е.В. Щепетова, Н.М. Абдурахманова // Успехи современного естествознания. – 2018. – №12. – С. 216-226
2. Lyu X. [et al.] Ionic Liquids Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Substituted Benzenes with CCl_4 Toward Trichloromethylarenes / X. Lyu [et al.] // Catalysis Letters. – 2019. – №149(3). – P. 665-671.
3. Ионные жидкости: теория и практика / ред. А.Ю. Цивадзе. – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2019. – 672 с.
4. Arora K. Facile and Greener One Pot Synthesis of Zinc Quantum Dots Employing Zinc based Ionic Liquids and their Photocatalytic Activity / K. Arora, P. Shikha, T.S. Kang // New Journal of Chemistry. – 2017. – №41(15). – P. 7407-7416
5. Zhuang R. A new binuclear Cd(II)-containing ionic liquid: Preparation and electrocatalytic activities / R. Zhuang, F. Jian, K. Wang// Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – №694(22). – P. 3614-3618
6. Zhuang R. A new Cd(II)-containing ionic liquid: Synthesis, characterization and electrocatalysis / R. Zhuang, F. Jian, K. Wang // Journal of Chemical Sciences. – 2010. – №122. – P. 631-637
7. Tang S. Two Cyano-Functionalized, Cadmium-Containing Ionic Liquids / S. Tang, A.-V. Mudring // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – №9. – P. 1145-1148
8. Neve F. Crystal architecture and mesophase structure of long-chain N-alkylpyridinium tetrachlorometallates / F. Neve, O. Francescangeli, A. Crispini // Inorganica Chimica Acta. – 2002. – №338. – P. 51-58
9. Clarke C.J. [et al.] Halometallate ionic liquids: thermal properties, decomposition pathways, and life cycle considerations / C.J. Clarke [et al.] // Green Chemistry. – 2022. – №24. – P. 5800-5812
10. Kroon M.C. [et al.] Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids / M.C. Kroon [et al.] // Thermochimica Acta. – 2007. – №465. – P. 40-47
11. Cao Y. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis / Y. Cao, T. Mu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – №53(20). – P. 8651-8664
12. Maton C. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools / C. Maton, N. D. Vos, C.V. Stevens // Chemical Society Reviews. – 2013. – №42. – P. 5963-5977
13. Xu C. Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development / C. Xu, Z. Cheng // Processes. – 2021. – №9. – P. 337-373

Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, Россия, Тверская область, г. Тверь, Садовый пер. д. 35), e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru. ORCID: 0000-0001-6187-4287, SPIN-код: 9807-9814, РИНЦ AuthorID: 630229.

АРЕФЬЕВ Александр Алексеевич – студент 2 курса аспирантуры, химико-технологический факультет Тверского государственного университета (170002, Россия, Тверская область, г. Тверь, Садовый пер. д. 35), e-mail: superzuckermann2000@gmail.com. ORCID: 0009-0007-7129-6194, SPIN-код: 1339-6856, РИНЦ AuthorID: 1328660.

Preparation and thermal stability of N-alkylpyridinium halogencadmatic ionic liquids

O.E. Zhuravlev, A.A. Arefev

Tver State University, Tver

The synthesis of N-alkylpyridinium halogencadmatic ionic liquids has been carried out. The structure of the obtained compounds was confirmed by IR spectroscopy. Their thermal stability in the air in the temperature range of 25-600°C has been studied. The influence of the length of the alkyl chain in the cation on the thermal stability of ionic liquids has been established

Keywords: *halogencadmatic ionic liquids, synthesis, thermal stability, quaternary salts of pyridinium.*

Дата поступления в редакцию: 16.03.2026.

Дата принятия в печать: 20.03.2026.

УДК 648.18.092+544.16+544.72

DOI 10.26456/vtchem2026.1.13

Оценка взаимосвязи пенообразующей способности и смываемости синтетических моющих средств с поверхностей разного типа

Н.Н. Катаева, А.С. Пухова, А.И. Кодолова, Ю.А. Пимонова

*ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет»,
г. Екатеринбург*

Проведено сравнительное исследование взаимосвязи пенообразующей способности и смываемости синтетических моющих средств с поверхностей посуды различного химического состава. В работе проанализированы четыре специализированных средства для мытья детской посуды (ДМС-1 – Bio Mio, ДМС-2 – Детство, ДМС-3 – Есо, ДМС-4 – Мама) и одно универсальное (УМС – Fairy). Пенообразующая способность оценивали по высоте и устойчивости пенного столба. Смываемость с поверхностей стекла, пластика, силикона и керамики определяли кондуктометрическим методом. Установлено, что между пенообразующей способностью и смываемостью для всех исследуемых материалов существует обратная корреляционная зависимость. Сила этой связи максимальна для пластика ($r = -0,89$) и силикона ($r = -0,73$) и минимальна для керамики ($r = -0,39$) и стекла ($r = -0,46$). В большей степени на поверхности пластика адсорбируется высокопенное средство ДМС-1 на основе растительных анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (смываемость 90,32%). Наихудшая смываемость с керамики выявлена у средства ДМС-4 (92,78%) вследствие хемосорбции сульфонатных ПАВ на активных центрах материала. Наилучшие и наиболее стабильные показатели смываемости со всех типов поверхностей (более 99%) продемонстрировали средства ДМС-2 и УМС, чей сбалансированный состав включает неионогенные ПАВ и комплексоны (Трилон Б), что снижает прочность адсорбционного слоя. Результаты исследования подчеркивают, что безопасность использования моющих средств, особенно для детской посуды, определяется не только их моющей эффективностью (пенообразованием), но и способностью к полному удалению, которая критически зависит как от состава средства, так и от химической природы материала посуды. Полученные данные могут быть использованы для разработки рекомендаций по выбору моющих средств и формированию правил безопасного мытья посуды.

Ключевые слова: синтетические моющие средства, пенообразование, смываемость, стеклянная посуда, пластиковая посуда, силиконовая посуда, керамическая посуда.

На сегодняшний день существует большой ассортимент пищевой посуды, в том числе детской, изготавливаемой из различных материалов. Поверхность такой посуды служит не только физическим барьером между пищей и внешней средой, но и потенциальным участником химического взаимодействия, контактируя как с продуктами питания, так и с синтетическими моющими средствами (СМС) [2]. Поэтому качественно вымытая посуда характеризуется отсутствием не только пищевых загрязнений, но и остаточных количеств детергентов.

Несмотря на доступность специальных средств для мытья детской посуды, обычные СМС применяют свыше 90% родителей [7]. Пенообразующая способность – это ключевая характеристика СМС, обеспечивающая его очищающее действие. Пена получается за счет действия его основных компонентов – поверхностно-активных веществ (ПАВ), дифильное строение которых позволяет эффективно удалять загрязнения путем мицеллообразования. Однако, эта же особенность обуславливает высокую адгезию ПАВ к материалам посуды. В результате после ополаскивания часть компонентов СМС (ПАВ, ароматизаторы, консерванты) может оставаться на поверхности в виде остаточных пленок или в микропорах, причем толщина и стабильность этих пленок варьируются в зависимости от типа поверхности и состава средства [4].

Остатки СМС на посуде способны мигрировать в пищу и напитки при последующем использовании. Попадание даже следовых количеств ПАВ в желудочно-кишечный тракт ребенка нежелательно, поскольку они могут оказывать раздражающее действие на слизистые, нарушать микробиоту кишечника и потенцировать аллергические реакции. Кроме того, некоторые анионные ПАВ способны денатурировать белки, что может негативно влиять на активность пищеварительных ферментов [6].

Смываемость СМС определяется комплексом факторов. Состав средства, то есть, тип и концентрация ПАВ, ароматизаторов, консервантов и других добавок напрямую влияют на легкость смывания. Натуральные и биоразлагаемые составы, как правило, смываются лучше средств на основе агрессивных ПАВ. Кроме того, значительную роль играет качество воды, то есть ее температура и жесткость. Теплая вода способствует смыванию, тогда как высокая жесткость может затруднять его из-за образования малорастворимых

соединений [5]. Также нужно учитывать количество средства, время его контакта с поверхностью и тщательность ополаскивания. Использование чрезмерно концентрированного раствора повышает риск образования остаточной пленки даже после ополаскивания.

Таким образом, несмотря на очевидную практическую значимость пенообразования в качестве индикатора моющей способности, его взаимосвязь с таким параметром, как смываемость с поверхности, остается малоизученной. Представляет интерес сравнительное исследование взаимосвязи пенообразования и смываемости с поверхностями из разных материалов, с использованием как специализированных средств для мытья детской посуды, так и универсальных СМС.

Цель исследования – оценить взаимосвязь пенообразующей способности и смываемости моющих средств с поверхностями разного типа.

Материал и методы

Для исследования были выбраны моющие средства (МС) для детской посуды: ДМС-1 – Bio Mio (производитель Splat Global, Санкт-Петербург, Россия), ДМС-2 – Детство (производитель Нэфис косметикс, Казань, Россия), ДМС-3 – Есо (производитель Солнце и Луна, Воронеж, Россия), ДМС-4 – Мама (производитель CJ Lion, Южная Корея) и УМС – универсальное моющее средство Fairy. Pure and clean (производитель Procter and Gamble, Новомосковск, Россия). У всех исследуемых средств проанализирован состав, указанный производителем на упаковке. Ранее было изучено влияние этих средств на состояние кожи рук [3].

Для определения пенообразующую способности готовили водный раствор с массовой долей моющего средства 0,2%. Пенообразующую способность определяли по высоте столба пены в см, измеренной через 30 секунд после встряхивания раствора. Далее фиксировали высоту пенного столба в см через 5, 10 и 15 минут.

Смываемость СМС оценивали методом кондуктометрии, для этого удельную электропроводность определяли на приборе «Анион 7020» (НПП Инфраспек-Аналик, г. Новосибирск). Сначала измеряли электропроводность дистиллированной воды, затем готовили контрольный раствор моющего средства с массовой долей 0,2% (в 50 мл дистиллированной воды растворяли навеску средства массой 0,1 г) и измеряли электропроводность полученного раствора. Для моделирования процесса смывания на внутреннюю поверхность чистой, сухой посуды из разных материалов (стекло, пластик, силикон, керамика) наносили 0,1 г средства, затем промывали проточной водой для удаления основного количества средства, после чего проводили

финальное ополаскивание дистиллированной водой. Для сбора остатков средства в промытую посуду наливали 50 мл дистиллированной воды и в течение 30 секунд интенсивно ополаскивали ее стенки, затем определяли электропроводность полученной промывной воды. Процент смываемости (СМ, %) средства рассчитывали по формуле, учитывающей разность электропроводностей (κ , мкСм/см) промывной и дистиллированной воды относительно электропроводности контрольного раствора средства.

$$СМ(\%) = 1 - \left[\frac{\kappa \text{ промывной воды} - \kappa \text{ дист. воды}}{\kappa \text{ моющего средства} - \kappa \text{ дист. воды}} \right] \times 100$$

Статистическую обработку данных проводили в программе Microsoft Excel. Рассчитаны коэффициенты линейной корреляции r -Пирсона, интерпретированные с помощью шкалы Чеддока.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе эксперимента была определена способность средств для мытья посуды к пенообразованию (см. рис. 1). После встряхивания одинаковых объемов растворов в стеклянных цилиндрах, закрытых пробкой, в течение 30 секунд у всех СМС образовалась пена в диапазоне высоты от 12 до 19 см.

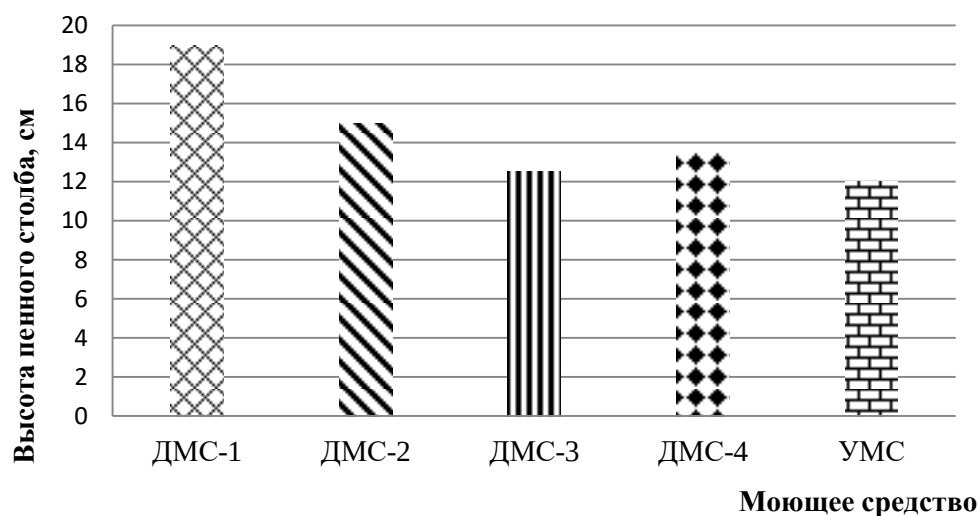


Рис. 1. Способность моющих средств к пенообразованию

У ДМС-1 наблюдается самая высокая способность к пенообразованию, возможно, это обусловлено наличием в его составе

анионных поверхностно-активных веществ. Именно они наиболее эффективно снижают поверхностное натяжение и формируют устойчивую пену благодаря сильному электростатическому отталкиванию заряженных головок молекул в мыльной пленке. УМС обладает самой низкой пенообразующей способностью, что может быть связано с присутствием неионогенных ПАВ. Их молекулы не несут электрического заряда, и когда они попадают в мыльную плёнку, созданную анионными ПАВ, то встраиваются между заряженными молекулами. В результате электростатическое отталкивание между пузырьками снижается, пена становится менее устойчивой и быстро разрушается. ДМС-2, ДМС-3 и ДМС-4 образуют пену средней высоты (рис. 1), анализ состава, указанного на упаковке, показал наличие не только неионогенных и анионных ПАВ, но и амфотерных ПАВ, которые способны конкурировать с анионными ПАВ за место на границе раздела фаз. Так как амфотерные ПАВ адсорбируются на поверхности, но не создают сильного электростатического отталкивания, пенообразование снижается до среднего уровня.

Далее отслеживали устойчивость пены во времени (см. рис. 2).

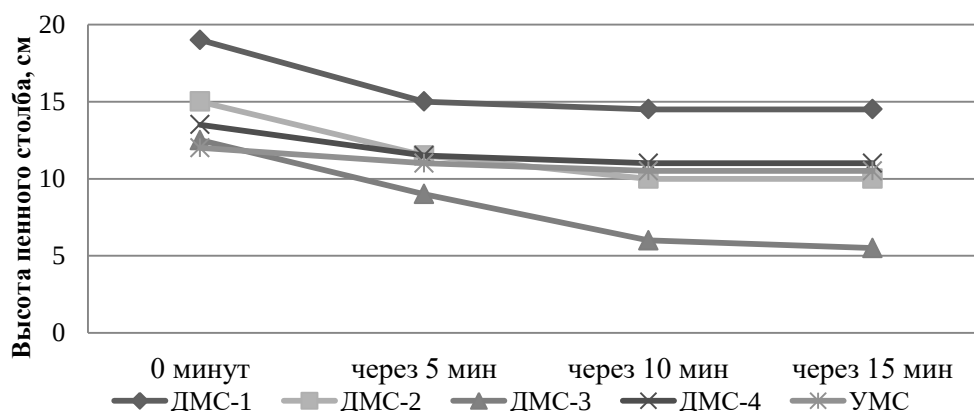


Рис. 2. Устойчивость пены во времени

В ходе исследования у ДМС-1 была выявлена наибольшая устойчивость пены. Производитель указал наличие в составе этого моющего средства экстракта семян хлопка, выполняющего роль стабилизатора. Экстракт хлопка – природный полимер, который увеличивает вязкость раствора, замедляя стекание воды из плёнок между пузырьками, что является основной причиной разрушения пены. Кроме того, в состав ДМС-1 входят этилендиаминотетрацетат ионы (ЭДТА), которые связывают катионы жёсткости воды и предотвращают образование нерастворимых солей с анионными ПАВ, разрушающими пенную структуру. Для ДМС-3 обнаружена наименьшая устойчивость

пены, что можно объяснить отсутствием в его составе перечисленных выше стабилизаторов. При этом содержащиеся в ДМС-3 пеномодификаторы, наоборот, способствуют снижению устойчивости пены, с целью обеспечения лёгкого смывания.

Для определения показателей смываемости СМС методом кондуктометрии были произведены промежуточные измерения, результаты которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Моющее средство	Удельная электропроводимость исследуемых растворов				
	Удельная электропроводимость, мкСм/см				
	раствора моющего средства, 0,2 %	раствора после промывания стекла	раствора после промывания пластика	раствора после промывания силикона	раствора после промывания керамики
ДМС-1	40, 6	4	7	4,2	5,2
ДМС-2	222, 4	4	4,1	4,3	3,8
ДМС-3	100	4,5	4,5	3,8	4,0
ДМС-4	71, 3	4,2	3,6	4,2	8,3
УМС	87, 9	4	3,9	3,7	3,6

Полученные данные электропроводимости были использованы для расчета смываемости, в соответствии с формулой, указанной ранее (см. материал и методы). Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Моющее средство	Показатели смываемости исследуемых моющих средств			
	Смываемость, %			
	со стекла	с пластика	с силикона	с керамики
ДМС-1	98, 39	90, 32	97, 85	95, 16
ДМС-2	99, 73	99, 68	99, 59	99, 82

ДМС-3	98, 86	98, 86	99, 59	99, 38
ДМС-4	98, 82	99, 71	98, 82	92, 78
УМС	99,29	99, 41	99, 00	99,76

В соответствии с методом определения смываемости посуды по ГОСТу-32443-2013 считается удовлетворительным остаточное содержание ПАВ в промывной воде в количестве не более 0,5 мг/дм³ и 0,1 мг/дм³ для анионных и неионогенных ПАВ, соответственно [1]. Для достижения таких результатов процент смываемости должен превышать 99%.

По результатам эксперимента обнаружено, что ДМС-1 имеет наилучшую смываемость со стекла, которое имеет гладкую, гидрофильную поверхность с минимальной шероховатостью и пористостью. ПАВ адсорбируются на ней слабо за счёт водородных связей полярных головок с гидроксо-группами. При этом образуется слой, который легко разрушается водой. Самая низкая смываемость ДМС-1 наблюдается с поверхности пластиковой посуды, возможно, входящие в его состав растительные поверхностно-активные вещества прочно связываются с гидрофобным полипропиленом (полимер пластика), за счет дисперсионного воздействия. Отсутствие в составе синтетических неионогенных ПАВ (НПАВ), которые могли бы разрыхлить этот слой, приводит к формированию плотной и устойчивой плёнки, плохо удаляемой при ополаскивании.

У ДМС-2 и УМС высокий показатель смываемости с керамической посуды, что можно объяснить тем, что анионные ПАВ, которые содержат данные моющие средства, образуют на границе раздела фаз не плотную, а рыхлую, гидратированную пленку, которая легко разрушается потоком воды. Низкий процент смываемости этих средств с поверхности силиконовой посуды, которая характеризуется плотным расположением метильных групп полидиметилсилоксана – основной полимерной цепи силиконовых каучуков. Неполарные гидрофобные фрагменты ПАВ способны связываются с метильными группами силоксановой поверхности за счет дисперсионного взаимодействия. Важно отметить, что ДМС-2 и УМС показали самые высокие показатели смываемости (более 99%) со всех типов посуды.

ДМС-3 отличается хорошей смываемостью с силиконовой посуды. Амфотерные ПАВ, входящие в его состав, выполняют функцию, аналогичную НПАВ, но через иной механизм. Их дипольные молекулы нарушают упорядоченность адсорбционного слоя анионных

ПАВ. В результате они делают слой более рыхлым и менее прочно связанным с материалом.

Для ДМС-4 обнаружена наилучшая смываемость с пластика, что можно объяснить сочетанием определенных компонентов в составе МС. Комбинация анионных ПАВ (лаурилсульфат, алкилбензолсульфонат) с высоким содержанием электролитов (NaCl, NaOH) создаёт в растворе условия для коацервации. Противоионы электролитов нейтрализуют заряды на мицеллах ионогенных ПАВ, заставляя их слипаться в крупные частицы внутри раствора. Эти частицы плохо пристаю к гладкому пластику и легко смываются. Плохая смываемость наблюдается с керамики. Возможно, это обусловлено способностью сульфогрупп лаурилсульфата (анионного ПАВ) ДМС-4, которые вступают в прочную хемосорбцию с ионами Fe^{3+}/Al^{3+} в порах керамики.

Для оценки зависимости смываемости моющих средств с поверхностей разных видов посуды от их способности к пенообразованию были рассчитаны коэффициенты линейной корреляции Пирсона (r). Выявлена обратная связь между пенообразующей способностью и эффективностью смывания для всех исследуемых видов посуды. Это означает, что высокая пенообразующая способность приводит к ухудшению смываемости. Сила этой связи варьируется в зависимости от материала поверхности. Для пластиковой посуды обнаружена обратная высокая связь ($r = -0,89$), то есть, для её поверхности повышение пенообразующей способности моющего средства является фактором, существенно затрудняющим его последующее смывание. Для силиконовой посуды выявлена обратная высокая связь ($r = -0,73$). На её поверхности также наблюдается ухудшение смываемости с ростом количества пены, однако эта зависимость выражена менее сильно, чем в случае с пластиком. Для стеклянной и керамической посуды установлена умеренная обратная связь ($r = -0,46$ и $r = -0,39$, соответственно). Большое количество пены на стекле и керамике понижает процент смываемости, но в меньшей степени.

Таким образом, можно сделать вывод, что материал посуды является значимым фактором, влияющим на взаимосвязь между пенообразованием и смываемостью. Наиболее критично высокое пенообразование для смываемости с пластиковых и силиконовых поверхностей, в то время как с наиболее инертных и гладких поверхностей, таких как стекло и керамика, моющие средства смываются эффективнее даже при склонности к образованию пены.

Заключение

На основании проведённого экспериментального исследования можно заключить, что между пенообразующей способностью моющих средств и их смываемостью существует отрицательная корреляция. То есть, чем активнее средство пенится, тем труднее полностью удалить его с поверхности посуды после мытья. Эта закономерность справедлива для всех изученных материалов, однако её выраженность напрямую связана с природой самой поверхности. Легче всего исследуемые СМС смываются со стекла и керамики, в то время как, при мытье пластика и силикона процент смываемости сильно пенящихся средств снижается. Можно отметить, что моющие средства на основе анионных ПАВ с натуральными стабилизаторами, формирующие самую стойкую пену, оставляют наибольший остаточный слой на пластике. В то же время средства, содержащие неионогенные ПАВ или пеномодификаторы, демонстрируют отличную смываемость даже при умеренном пенообразовании.

Таким образом, для обеспечения максимальной безопасности, особенно при мытье детской посуды, необходимо осознанно подходить к выбору средства. Для пластиковых и силиконовых изделий целесообразно использовать низкопенистые составы и уделять особое внимание тщательному, продолжительному ополаскиванию. Полученные результаты также свидетельствуют в пользу посуды из стекла и керамики, с которых моющие средства смываются наиболее полно, минимизируя риск попадания остатков ПАВ в пищу.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. ГОСТ 32443-2013 Товары бытовой химии. Метод определения смываемости с посуды. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293774/4293774474.pdf>
2. Ершова О.В. и др. Исследование свойств синтетических и биоразлагаемых полимеров, с целью возможности их использования в пищевой отрасли // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2022. Т. 84. №. 1 (91). С. 245-251. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-svoystv-sinteticheskikh-i-biorazlagaemyh-polimerov-s-tselyu-vozmozhnosti-ih-ispolzovani-v-pischevoy-otrasli>
3. Катаева Н.Н., Наронова Н.А., Саркисян Н.Г., Воронцова М.А. Влияние бытовых детергентов на гидролипидный баланс защитных тканей

- организма // *Врач*. 2025. Т. 36, № 10. С. 73-76. DOI: 10.29296/25877305-2025-10-15
4. Луценко Н.Г. Практикум по технологии косметических средств. Биологически активные вещества в косметике. М.: Школа косметических химиков, 2004. 157 с. URL: <https://catalog.belstu.by/catalog/books/doc/245167/info>
 5. Мансураева Л.М. и др. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение // *Вестник магистратуры*. 2022. № 2-1(125). С. 30-35. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poverhnostno-aktivnye-veschestva-svoystva-i-primenenie>
 6. Меметов Ч.И., Аблякимов Р.Р., Лахно В.А. Влияние бытовой химии на гигиену и здоровье: риски и рекомендации // *Биология и интегративная медицина*. 2024. №. 6 (71). С. 142-157. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-bytovoy-himii-na-gigienу-i-zdorovie-riski-i-rekomendatsii>
 7. Сметанина Е.О. Экологические аспекты использования бытовых синтетических моющих средств // *Юный ученый*. 2024. № 10 (84). С. 45-51. URL: <https://moluch.ru/young/archive/84/4662>

Об авторах:

КАТАЕВА Наталья Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3); e-mail: kataeva.nn@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2847-8810, SPIN-код: 5105-9731, AuthorID: 148882.

ПУХОВА Анна Сергеевна – студент 1 курса института клинической медицины Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3); e-mail: annapuhova2005@yandex.ru, ORCID: 0009-0006-8060-9706.

КОДОЛОВА Алиса Игоревна – студент 2 курса института педиатрии и репродуктивной медицины Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3); e-mail: kodolova.alica@mail.ru, ORCID: 0009-0007-3332-8693.

ПИМОНОВА Юлия Айдаровна – студент 2 курса института педиатрии и репродуктивной медицины Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3); e-mail: pimonova@mail.ru, ORCID: 0009-0009-3361-7609.

Relationship evaluation between foaming and washability of syntetic detergens from different surfaces types

N.N. Kataeva, A.S. Puhova, A.I. Kodolova, U.A. Pimonova

Ural State Medical University, Yekaterinburg

A comparative study of the relationship between the foaming ability and rinseability of synthetic detergents from dishware surfaces with different chemical compositions was conducted. The study analyzed four specialized detergents for washing children's dishes (DMS-1 – Bio Mio, DMS-2 – Detstvo, DMS-3 – Eco, DMS-4 – Mama) and one universal detergent (UMS – Fairy). Foaming ability was assessed by the height and stability of the foam column. Rinsability from glass, plastic, silicone, and ceramic surfaces was determined using the conductometric method. An inverse correlation was found between foaming ability and rinseability for all the studied materials. The strength of this relationship is maximum for plastic ($r = -0.89$) and silicone ($r = -0.73$) and minimum for ceramics ($r = -0.39$) and glass ($r = -0.46$). DMS-1, a high-foaming detergent based on plant-based anionic surfactants (surfactants), adsorbs to a greater extent on plastic surfaces (90.32% rinseability). DMS-4 demonstrated the worst rinseability on ceramics (92.78%) due to the chemisorption of sulfonate surfactants on the active sites of the material. The best and most consistent rinseability on all types of surfaces (over 99%) was demonstrated by DMS-2 and UMS, whose balanced composition includes non-ionic surfactants and complexones (Trilon B), which reduces the strength of the adsorption layer. The study results emphasize that the safety of detergents, especially for children's dishes, is determined not only by their cleaning effectiveness (foaming), but also by their ability to completely remove the dishwashing liquid, which critically depends on both the composition of the detergent and the chemical nature of the dishware material. The data obtained can be used to develop recommendations for selecting detergents and establishing safe dishwashing practices.

Keywords: *synthetic detergents, foaming, rinsability, glassware, plasticware, siliconeware, ceramicware.*

Дата поступления в редакцию: 02.02.2026.

Дата принятия в печать: 06.02.2026.

УДК 544.77.023.523

DOI: 10.26456/vtchem2026.1.14

Синтез и термическая стабильность парамагнитных аммониевых ионных жидкостей с бромтрихлорферрат-анионом

А.Д. Кафтанов, О.Е. Журавлев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Синтезированы парамагнитные ионные жидкости – бромтрихлорферраты (III) алкилтриэтиламмония $[(C_2H_5)_3N-R]FeCl_3Br$, где $R = C_2H_5; C_4H_9; C_6H_{13}; C_8H_{17}; C_{10}H_{21}; C_{12}H_{25}$. Все соединения охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Изучена их термическая стабильность на воздухе в температурном интервале от 25 до 600°C. Установлено влияние длины алкильной цепи заместителя в катионе. Для установления зависимости термической стабильности от строения аниона была исследована термическая стабильность бромидов алкилтриэтиламмония.

Ключевые слова: ионные жидкости, бромтрихлорферраты, термическая стабильность, соли аммония.

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона с температурой плавления до 100°C [1,2]. ИЖ обладают такими свойствами как нелетучесть и невоспламеняемость, а также термически и химически устойчивы и имеют широкое электрохимическое окно [3]. Широкий спектр доступных катионов и анионов позволяют синтезировать соединения с заданными свойствами, благодаря чему ИЖ применяются в качестве катализаторов [4,5], абсорбентов [6-8]. Высокая термическая стабильность дает возможность их использования, в качестве реакционных сред и растворителей [9,10], а также смазывающих материалов [11,12]. Хотя ИЖ и принято считать термически устойчивыми, их стабильность зависит от многих факторов, а данные о термической стабильности бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония в литературе отсутствуют.

Парамагнитные ионные жидкости (ПМИЖ) – это подкласс ИЖ, обладающий всеми характеристиками ИЖ, а также откликом на внешнее магнитное поле. Парамагнитные свойства ионных жидкостей могут варьироваться в зависимости от состава аниона и структуры катиона.

Парамагнитные ИЖ были исследованы в качестве технологических жидкостей для катализа, разложения целлюлозы, адсорбции газов, микрожидкостной обработки и экстракции [13,14]. Предложен метод, использующий парамагнитные свойства ионных жидкостей для определения плотности с помощью магнитной левитации [15]. В большинстве прикладных аспектов ПМИЖ служит в основном в качестве жидкости-носителя с магнитными свойствами. Однако потенциал стабильности при высоких температурах позволяет такие ионные жидкостей в условиях высоких температур. Эти характеристики могут способствовать широкому спектру применений этих материалов в электронике, аэрокосмической промышленности и энергетике.

Обсуждение результатов

В ходе работы были получены новые соединения – бромтрихлорферраты алкилтриэтиламмония, строение которых было подтверждено методами ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Также была изучена их термическая стабильность на воздухе в температурном интервале от 25 до 600°C.

На рис. 1 представлены кривые потери массы бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония. Температуры разложения ($T_{\text{разл}}$) изученных соединений определялись графически путем нахождения точки пересечения касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы.

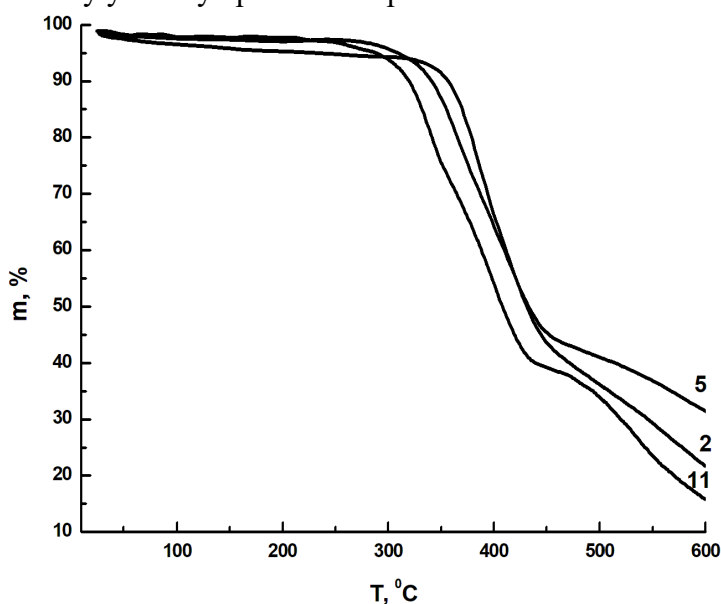


Рис. 1. Термическая стабильность бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония

Как видно из таблицы 1 и рис. 1 все бромтрихлорферраты алкилтриэтиламмония устойчивы до 300°C, наиболее термически стабильными являются соединения 1 и 3 ($T_{\text{разл}} = 356$ и 354°C соответственно). Все полученные ИЖ разлагаются в температурном интервале от 300 до 600°C, с образованием неразложившегося остатка, исследованного ранее в работе [16].

Таблица 1

Термическая стабильность бромидов и бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония с общей формулой: $[(C_2H_5)_3N-R]^+A^-$

№	R	A ⁻	$T_{\text{разл}}^a$, °C ^a	T_{50}^b , °C ^b	Потеря массы, % при T, °C				
					100	200	300	400	500
1	C ₂ H ₅	FeCl ₃ Br	356	431	3	5	6	44	66
2		Br	281	310	2	3	32	100	100
3	C ₄ H ₉	FeCl ₃ Br	354	433	2	2	2	34	63
4		Br	237	260	2	2	95	100	100
5	C ₆ H ₁₃	FeCl ₃ Br	328	433	2	3	4	36	59
6		Br	226	252	1	2	95	100	100
7	C ₈ H ₁₇	FeCl ₃ Br	307	425	2	4	8	40	61
8		Br	220	236	1	5	93	96	97
9	C ₁₀ H ₂₁	FeCl ₃ Br	307	409	2	2	4	46	64
10		Br	223	246	1	1	96	99	100
11	C ₁₂ H ₂₅	FeCl ₃ Br	305	408	2	2	6	46	66
12		Br	218	251	2	5	90	99	100

^a $T_{\text{разл}}$ – температура начала термического разложения.

^b T_{50} – температура, соответствующая 50 %-ной потере массы.

Для установления зависимости термической стабильности от природы аниона была исследована термическая стабильность бромидов алкилтриэтиламмония (Таблица 1, Рис. 2) использованных в качестве прекурсоров в синтезе. В отличие от бромтрихлорферратов разлагающихся в две стадии, бромиды разлагаются в 1 стадию в температурном интервале от 210 до 330°C, с большей скоростью и с полной потерей массы.

Во многом термостабильность ИЖ зависит от аниона, так полученные бромтрихлорферраты более термически стабильны по сравнению с исходными бромиды. Присутствие галогенид-анионов в составе ИЖ способствуют снижению термической стабильности. Главным образом это связано с их относительно высокой нуклеофильностью. При разложении протекающему по S_N2 механизму, галогениды атакуют наиболее доступную алкильную группу замещенного аммония [17,18]. Кроме этого, галогенид-анионы относятся к высоко координирующим анионам, что также способствует снижению термической стабильности соединений [18]. В работах [19-

21] были исследованы ИЖ со схожим строением, которые также демонстрируют высокую термическую стабильность, сравнимую с полученными нами результатами.

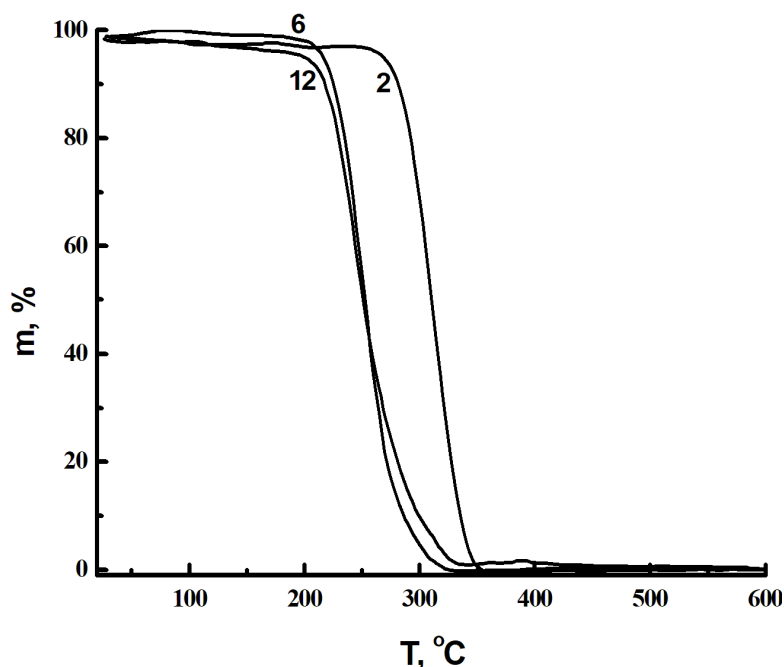


Рис. 2. Термическая стабильность бромидов алкилтриэтиламмония

Из рис. 3 видно, что в обоих случаях наблюдается тенденция к снижению термической стабильности при увеличении длины углеродной цепи заместителя в катионе. Вероятно, это связано с увеличением стабильности карбкатионов и свободных радикалов, образующихся в результате термической деструкции. Также увеличение длины цепи заместителя приводит к увеличению Ван-Дер-Ваальсовых сил и снижению межмолекулярных электростатических взаимодействий, что также приводит к снижению термостабильности [17,18].

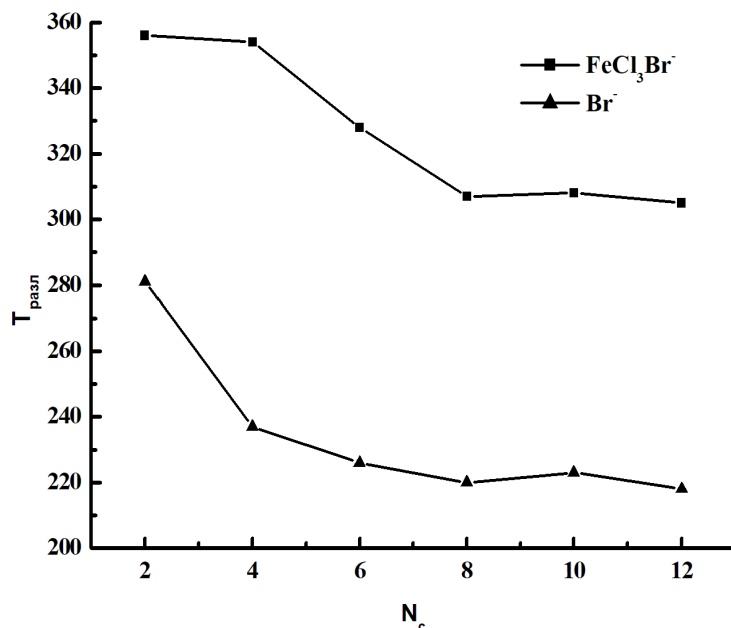


Рис. 3. Зависимость температуры начала разложения для бромидов и бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония от длины углеводородной цепи заместителя в катионе

Экспериментальная часть

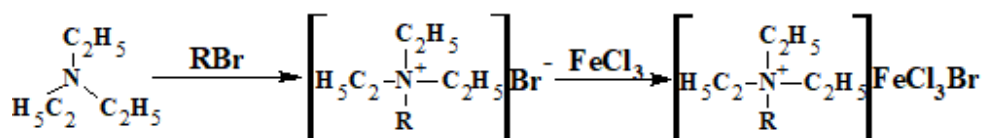
ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Спектры поглощения в видимой области записаны на спектрофотометре СФ-56 в растворах ацетона при комнатной температуре. Длина оптического пути 1 см. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3, температурный интервал 25-600°C, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха, скорость подачи воздуха 20 мл/мин. Точность измерения температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Синтез бромидов алкилтриметиламмония

В круглодонной колбе на 100 мл, снабженной обратным холодильником, смешивали эквимольные количества триэтиламина и соответствующего алкилгалогенида. Время реакции составляло от 17 до 70 часов при температуре 65-70°C. Образовавшийся белый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали сухим холодным диэтиловым эфиром, а затем сушили в вакууме в течение суток. Полученные соединения представляли собой твердые вещества белого цвета растворимые в воде и полярных органических растворителях.

Синтез бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония

В плоскодонной колбе смешивали горячие растворы хлорида железа (III) (0,05 моль) и соответствующего бромида алкилтриэтиламмония (0,05 моль) в ацетоне. Смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение часа. Ацетон упаривали, затем продукт промывали сухим холодным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме в течение суток. Все полученные бромтрихлорферраты представляли собой твердые или жидкие вещества темно-коричневого цвета растворимые в полярных растворителях. Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Общая схема синтеза представлена ниже:



где R = C₂H₅, C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅

В ИК-спектрах всех синтезированных соединений присутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний С-Н связей алкильных заместителей в области 3000-2850 см⁻¹. Спектры поглощения в видимой области (рис. 4) указывают на наличие в составе всех синтезированных соединений бромтрихлорферрат – аниона, который имеет 4 характеристические полосы поглощения при 620, 644, 665, 706, 733 нм, что согласуется с литературными данными [22].

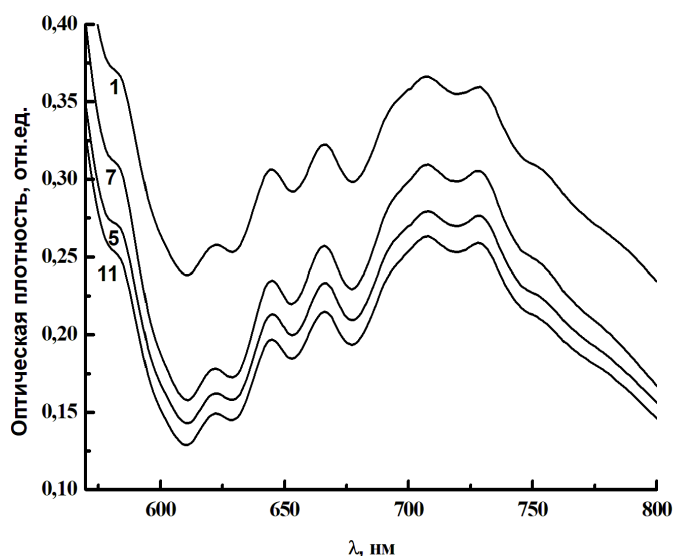


Рис. 4. Спектры в видимой области растворов бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония в ацетоне

Список литературы

1. Egorova K.S.; Ananikov V.P. Fundamental Importance of Ionic Interactions in the Liquid Phase: A Review of Recent Studies of Ionic Liquids in Biomedical and Pharmaceutical Applications. *J. Mol. Liq.* 2018, № 272, P. 271–300
2. Qiao Y.; Ma W.; Theyssen N.; Chen C.; Hou Z. Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. *Chem. Rev.* 2017, № 117, P. 6881–6928
3. Ghandi K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain. Chem.* 2014, № 4, P. 44–53
4. Elhamifar D.; Kazempoor S.; Karimi B. Amine-Functionalized Ionic Liquid-Based Mesoporous Organosilica as a Highly Efficient Nanocatalyst for the Knoevenagel Condensation. *Catal. Sci. Technol.* 2016, № 6, P. 4318–4326
5. Giacalone F.; Gruttadauria M. Covalently Supported Ionic Liquid Phases: An Advanced Class of Recyclable Catalytic Systems. *Chem Cat Chem* 2016, № 8, P. 664–684
6. Wang W.; Ma X.; Grimes S.; Cai H.; Zhang M. Study on the Absorbability, Regeneration Characteristics and Thermal Stability of Ionic Liquids for VOCs Removal. *Chem. Eng. J.* 2017, № 328, P. 353–359
7. Zhang W.; Ye L.; Jiang J. CO₂ Capture with Complex Absorbent of Ionic Liquid, Surfactant and Water. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, № 3, P. 227–232

8. Faghihi-Zarandi A.; Shirkhanloo H.; Jamshidzadeh C. A New Method for Removal of Hazardous Toluene Vapor from Air Based on Ionic Liquid-Phase Adsorbent. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2019, № 16, P. 2797–2808
9. Vaishali Khokhar, Shruti Trivedi, Shreya Juneja, Komal, Siddharth Pandey, Gyandshwar K. Rao, Kamalakanta Behera and Kamal Nayan Sharma. Ionic Liquids as Solvents and/or Catalysts for Organic Synthesis. *Advances in Organic Synthesis* 2023, № 18, P. 151-189
10. Kaur N. Green Synthesis of Three- to Five-Membered O-Heterocycles Using Ionic Liquids. *Synth. Commun.* 2018, № 48, P. 1588–1613
11. Huang G.; Yu Q.; Cai M.; Zhou F.; Liu W. Investigation of the Lubricity and Antiwear Behavior of Guanidinium Ionic Liquids at High Temperature. *Tribol. Int.* 2017, № 114, P. 65–76
12. Lee J.; Yeo, C.-D.; Hu, Z.; Thalangama-Arachchige, V.D.; Kaur, J.; Quitevis, E.L.; Kumar, G.; Koh, Y.P.; Simon, S. Friction and Wear of Pd-Rich Amorphous Alloy (Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀) with Ionic Liquid (IL) as Lubricant at High Temperatures. *Metals* 2019, № 9, P. 1180
13. Martinez-Palou R.; Luque R., Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feed stocks: an industrial perspective. *Energy & Environmental Science* 2014, № 7(8), P. 2414-2447
14. Joseph A.; Żyła G.; Thomas V. I.; Nair P. R.; Padmanabhan A. S.; Mathew S., Paramagnetic ionic liquids for advanced applications: A review. *Journal of Molecular Liquids* 2016, № 218, P. 319-331
15. Bwambok D. K.; Thuo M. M.; Atkinson M. B. J.; Mirica K. A.; Shapiro N. D.; Whitesides G. M., Paramagnetic Ionic Liquids for Measurements of Density Using Magnetic Levitation. *Analytical Chemistry* 2013, № 85(17), P. 8442-8447
16. Zhuravlev O.E., Karpenkov A. Yu., Karpenkov D. Yu., Voronchikhina L.I., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, Vol. 85, № 4, P. 882 – 888
17. Maton C.; Vos N.D.; Stevens C.V. Ionic Liquid Thermal Stabilities: Decomposition Mechanisms and Analysis Tools. *Chem. Soc. Rev.* 2013, № 42, P. 5963–5977
18. Xue Z.; Qin L.; Jiang J.; Mu T.; Gao G. Thermal, Electrochemical and Radiolytic Stabilities of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, P. 8382-8402
19. Anham Zafar, Imtiaz-ud-Din, Robert G. Palgrave, Haji Muhammad, Sammer Yousuf, and Tim Evans, Physico-Chemical Properties of Magnetic Dicationic Ionic Liquids with Tetrahaloferrate Anions, *Chemistry Open* 2023, № 12, e202200229
20. TANG Yimei, QIN Bei, ZHANG Bo, Correlation between Structure and Thermal Properties of N-vinyl-3-alkylimidazolium Magnetic Ionic Liquids, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2020, № 35, P. 26-31

21. Kevin T. Greeson, Nicolas G. Hall, Neil D. Redeker, Jacob C. Marcischak, Laina V. Gilmore, Jerry A. Boatz, Tammy C. Le, Jeffrey R. Alston, Andrew J. Guenther, Kamran B. Ghiassi, Synthesis and properties of symmetrical N,N'-bis(alkyl)imidazolium bromotrichloroferrate(III) paramagnetic, room temperature ionic liquids with high short-term thermal stability, *Molliq.*, 2018, № 265, P. 701-710
22. Zhao Q., Herng T.S., Guo C.X., Zhao D., Ding J., and Lu X., *RSC Adv.*, 2016, Vol. 6, P. 15731 – 15734

Об авторах:

КАФТАНОВ Арсений Дмитриевич – аспирант 4 года обучения кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: kaftanov98@mail.ru. ORCID: 0000-0002-4727-9569, SPIN-код: 3348-1380, РИНЦ AuthorID: 1252255.

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35), e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru. ORCID: 0000-0001-6187-4287, SPIN-код: 9807-9814, РИНЦ AuthorID: 630229.

Synthesis and thermal stability of paramagnetic ammonium ionic liquids with bromotrichloroferrate-anion

A.D. Kaftanov, O.E. Zhuravlev

Tver State University, Tver

Paramagnetic ionic liquids were synthesized – bromotrichloroferrates (III) of alkyltriethylammonium $[(C_2H_5)_3N-R]FeCl_3Br$, where $R = C_2H_5$; C_4H_9 ; C_6H_{13} ; C_8H_{17} ; $C_{10}H_{21}$; $C_{12}H_{25}$. All compounds were characterized by IR spectroscopy and visible-light spectroscopy. Their thermal stability in air in the temperature range from 25 to 600 °C has been studied. The effect of the length of the alkyl chain of the substituent in the cation has been established. To establish the dependence of thermal stability on the structure of the anion, the thermal stability of alkyltriethylammonium bromides.

Keywords: ionic liquids, bromotrichloroferrates, thermal stability, ammonium salts.

Дата поступления в редакцию: 23.03.2026.

Дата принятия в печать: 27.03.2026.

Биоорганическая химия

УДК 581.192

DOI 10.26456/vtchem2026.1.15

Изучение химического состава корневищ *Butomus umbellatus*, дикорастущего в астраханской области

А.В. Великородов, Е.Г. Русакова

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет
им. В.Н. Татищева», г. Астрахань

Имеются многочисленные данные об употреблении в пищу корневищ широко распространенного в Евразии сусака зонтичного (*Butomus umbellatus* L.), однако данных о химическом составе корневищ крайне мало, и они нуждаются в проверке. Впервые изучен химический состав корневищ *Butomus umbellatus*, произрастающего в естественных условиях Астраханской области. Сбор растительного сырья осуществляли в период накопления максимальной продуктивности, в сентябре 2023 года. Растения собирали в фенофазах окончания цветения и созревания плодов. Тщательные отмытые от грунта корневища сушили в соответствии с правилами сушки растительного сырья и измельчали до 0,1–0,2 мм. Содержание золы в корневищах сусака зонтичного составило 3,5%. Содержание суммы липидов определяли гравиметрическим методом в аппарате Сокслетта с использованием петролейного эфира в качестве растворителя. Найдено, что содержание суммы липидов в корневищах сусака зонтичного составляет 4,9%. Установлено, что корневища содержат 24,8% водорастворимых углеводов, содержание белка составило 10,27%. Полученные данные существенно отличаются от ранее опубликованных. Необходимы дополнительные исследования химического состава и пищевой ценности растительного сырья. В дальнейшем, представляет интерес сравнение процентного состава белков, липидов и углеводов корневищ сусака из разных частей ареала и разных климатических зон.

Ключевые слова: сусак зонтичный, *Butomus umbellatus*, съедобные растения, дикоросы, химический состав, белки, липиды, углеводы.

Введение

Сусак зонтичный (*Butomus umbellatus* L.), относящийся к монородовому семейству Сусаковые (*Butomaceae* Rich.), евроазиатский вид, широко распространенный по всему континенту [1]. Как инвазивный вид отмечен на севере США [2] и юге Канады [3].

Butomus umbellatus – многолетнее растение, произрастающее по мелководьям пресных водоемов и водотоков. В условиях дельты Волги растение имеет две формы – генеративную и вегетативную.

Генеративная форма образуется на слабопроточных участках глубиной до 1 м. Растение высотой до 1,5 м с узкими линейными листьями, утолщенными у основания. Основания листьев трехгранные, верхняя часть плоская. Листья собраны в розетки. Корневища толстые, горизонтальные, слабо ветвящиеся, до 15-18 мм в диаметре, длиной до 20 см, с придаточными шнуровидными корнями белого цвета. Цветоносы округлые, безлистные, возвышаются над листьями. Цветки на длинных цветоносах собраны в зонтиковидные соцветия до 50 цветков, в основании соцветия имеются прицветники. Цветки обоеполые, актиноморфные, околоцветник простой, шестичленный, двурядный, листочки околоцветника бледно-розовые, могут выгорать до почти белых. Листочки нижнего ряда меньше по размеру. Пестиков шесть, тычинок девять.

Веgetативная (реофильная) форма встречается в низовьях дельты, в култушной зоне и авандельте (подводная часть дельты на переходе к взморью) на участках с достаточно быстрым течением, на глубинах от 0,3 до 1 м. Реофильная форма представлена корневищами с длинными до 2-2,5 м подводными листьями, вытянутыми по течению.

Согласно литературным данным [4-8] корневища сусака зонтичного широко использовались в пищу в прежние времена, а также местами используются и в настоящее время. Из корневищ получали муку, которую использовали в пищу.

Анализ литературных данных показал, что имеется ряд работ, посвященных изучению некоторых элементов, содержащихся в корневищах сусака в Астраханской области [9-10], однако содержание питательных веществ в них не изучалось. Работ по изучению питательных свойств корневищ сусака зонтичного крайне мало [7, 11-12]. В условиях растущего населения Земли остро стоит вопрос поиска новых пищевых растений и, возможно, хорошо забытых старых. Исследование питательной ценности дикорастущих растений с целью дальнейшего их использования представляется крайне важной задачей.

Целью исследования являлось изучение химического состава корневищ *Butomus umbellatus* для определения содержания питательных веществ – белков, липидов и углеводов.

Экспериментальная часть

Растения для исследования были собраны 08.09.2023 г. в городе Астрахань на правом берегу острова Городской в акватории реки Волга (46°36'21.25", 48°03'36.43"), на глубине 10 см, грунт песчаный. Растения выкапывали, отмывали от грунта (рис. 1), удаляли листья и корни.

Очищенные корневища (рис. 2) взвешивались в сыром виде (сырой вес – СВ). Сушка проводилась на открытом воздухе в темном и

проветриваемом помещении при относительной влажности до 30 %. По окончании сушки измеряли воздушно-сухой вес (ВСВ). ВСВ составил 24,49% СВ, таким образом сырье при сушке теряет более 75%.



Рис. 1. Выкопанные растения сусака зонтичного (*Butomus umbellatus*) с удаленными придаточными корнями



Рис. 2. Корневища сусака, очищенные от листьев и корней

Содержание золы в корневищах определяли путем сжигания воздушно-сухой навески корневищ, взвешенной с точностью до 0,0001 г, в муфельной печи.

Массовую долю суммы липидов в корневищах сусака зонтичного осуществляли гравиметрическим методом, основанным на многократной экстракции жира органическим растворителем из воздушно-сухой навески корневищ с последующим удалением растворителя и взвешиванием. В качестве растворителя использовали петролейный эфир. Экстракцию выполняли в аппарате Сокслета, состоящем из экстрактора, в который помещали бумажный патрон с измельченными корневищами, холодильника и экстракционной колбы.

В процессе проведения экстракции растворитель с растворенными в нем липидами непрерывно стекает в экстракционную колбу. Липиды остаются в колбе, а пары растворителя вновь поднимаются и экстрагируют новую порцию. В результате многократной экстракции исследуемый образец полностью обезжиривается. Продолжительность экстракции составила 6 ч.

После окончания экстракции патрон вынимали из экстрактора, высушивали и взвешивали. Содержание суммы липидов определяли по разности между массой патрона с корневищами до и после экстракции по формуле:

$$\omega = (m_1 - m_2) \times 100\% / m_0,$$

где ω – содержание липидов, %; m_1 – масса патрона с корневищами до экстракции, г; m_2 – масса патрона с корневищами после экстракции, г; m_0 – масса навески, г. Проводилось не менее трех определений.

С целью изучения содержания водорастворимых углеводов, восстанавливающих сахаров, и белка в корневищах сусака зонтичного нами получен водный экстракт тонко измельченных корневищ. Растворимые углеводы (сахара) являются неотъемлемым компонентом любой ткани растения. Количественный и качественный состав углеводов у различных растений может изменяться в очень широких пределах.

Количественное определение сахаров проводят с помощью разнообразных методов, основанных на их физических и химических свойствах. Наиболее общий классический химический метод количественного определения восстанавливающих сахаров основан на способности альдегидной группы восстанавливать в щелочной среде ионы Cu^{2+} до Cu^+ .

К восстанавливающим (редуцирующим) сахарам относятся все моносахариды и некоторые олигосахариды (мальтоза, лактоза).

В водной вытяжке корневищ сусака зонтичного помимо сахаров могут присутствовать также другие вещества, обладающие

восстановительными свойствами (белки, крахмал и др.), которые могут искажать результаты анализа. Чтобы этого избежать, перед определением углеводов водную вытяжку подвергали обработке 10%-ным ацетатом свинца, позволяющим осадить мешающие определению примеси.

Определение содержания водорастворимых восстанавливающих углеводов проводили по следующей методике.

Навеску тонкоизмельченных корневищ сусака зонтичного массой около 1 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, помещали в коническую колбу вместимостью 250-300 мл, приливали 60 мл предварительно нагретой до 50-60 °С дистиллированной воды и встряхивали в течение 15 – 20 мин с частотой встряхивания 200 колебаний в минуту. После охлаждения до комнатной температуры в колбу пипеткой приливали 1,5-3,0 мл раствора ацетата свинца. Содержимое колбы тщательно встряхивали, при этом выпадал осадок. Жидкости давали несколько отстояться и для удаления избытка свинца в колбу приливали раствор сернокислого натрия в объеме, в три раза превышающем объем раствора уксуснокислого свинца. Содержимое колбы взбалтывали, давали отстояться и фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл. Осадок в конической колбе и на фильтре несколько раз промывали небольшим количеством дистиллированной воды. Затем объем раствора в мерной колбе доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Получали экстракт растворимых углеводов.

Далее проводили кислотный гидролиз. Для этого отбирали пипеткой 15 мл экстракта растворимых углеводов и переносили в коническую колбу вместимостью 100 мл. К экстракту прибавляли 3 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора соляной кислоты (1:1). Колбу помещали на 7 мин в водяную баню при температуре 68-70 °С. Для контроля одновременно в баню помещали колбу с 20 мл воды и термометром. Время нагревания отсчитывали с момента достижения в контрольной колбе температуры 68- 70 °С. Колбу вынимали из бани и охлаждали в водопроводной воде. Содержимое колбы нейтрализовали гидрокарбонатом натрия по индикатору метиловому красному до перехода красной окраски в желтоватую.

Затем проводили окислительно-восстановительные реакции. К нейтрализованному экстракту приливали по 20 мл раствора сульфата меди и щелочного раствора виннокислого калия-натрия. Смесь растворов в колбе нагревали на электроплите до кипения и кипятили 3 мин. При этом выпадал осадок оксида меди(І), которому давали отстояться. Раствор фильтровали декантацией в горячем состоянии через воронку со стеклянным фильтром, вставленным в колбу с тубусом,

при небольшом разрежении, избегая по возможности попадания осадка на фильтр. Осадок в колбе отмывали до исчезновения щелочной реакции промывных вод горячей дистиллированной водой, перенося промывные воды на стеклянный фильтр и следя за тем, чтобы над осадком был постоянно слой воды. Окончив промывание, стеклянный фильтр быстро переносили на другую колбу с тубусом. В колбу с осадком приливали небольшими порциями около 20 мл раствора железоаммонийных квасцов для растворения осадка, каждый раз сливая содержимое колбы на стеклянный фильтр. При этом растворялась и та часть осадка, которая попала на стеклянный фильтр. Колбу два раза промывали небольшими порциями горячей дистиллированной воды, которую также сливали на стеклянный фильтр.

Стеклянный фильтр удаляли, и горячий раствор в колбе Бунзена титровали раствором марганцовокислого калия до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 20-30 с.

Массовую долю растворимых углеводов (сахаров) в испытуемой пробе X , %, вычисляли по формуле (1):

$$X = (m_1 V_1 100) / m V_2 \quad (1),$$

где m_1 – масса глюкозы, содержащаяся в испытуемой части экстракта, взятого для кислотного гидролиза, вычисленная по формуле (2)

V_1 – исходный объем экстракта растворимых углеводов, мл;

100 – коэффициент пересчета в проценты;

m – масса навески, мг;

V_2 – объем экстракта, взятый для испытания, мл.

Массу глюкозы, содержащуюся в испытуемой части экстракта, взятого для кислотного гидролиза m_1 , мг, вычисляли по формуле (2):

$$m_1 = V \cdot (2,98 + 0,03 \cdot V) \quad (2)$$

где V – объем раствора марганцовокислого калия молярной концентрации 0,02 моль/л, израсходованного на титрование, мл;

2,98 и 0,03 – коэффициенты.

Результаты вычисляли до второго десятичного знака. За окончательный результат испытания принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

Определение содержания суммарных белков в сухом растительном материале корневищ сусака зонтичного.

Выделение суммарных белков из воздушно сухих корневищ сусака зонтичного проводили по следующей методике. Взвешивали на аналитических весах 0,5 г сухих тонкоизмельченных корневищ сусака зонтичного. Навеску помещали в коническую колбу на 100 мл, заливали 30 мл боратного буфера (рН 10), содержащего 0,2 % бисульфита натрия и несколько капель октанола-1. Колбу закрывали пробкой и оставляли

на 1 ч при комнатной температуре, чтобы сухой материал впитал в себя буфер. Затем содержимое колбы центрифугировали в течение 5-10 мин при 3-4 тыс. об/мин. Надосадочную жидкость сливали в колбу объемом 50 мл. Центрифужные пробирки смывали буферным раствором и переносили осадок в конические колбы с небольшим объемом буфера (10-15 мл), затем вновь в течение 30-40 мин проводили центрифугирование в течение 5-10 мин при 3-4 тыс. об/мин, надосадочную жидкость переносили в ту же мерную колбу объемом 50 мл и доводили объем экстракта буфером до метки. Содержание белка в экстракте проводили спектрофотометрически.

По окончании экстракции в штатив помещали пробирки и дозатором переносили в них по 1 мл белкового экстракта. Туда же приливали 9 мл боратного буфера с pH 10, тщательно перемешивали и подвергали спектрофотометрированию при 280 и 260 нм с измерением оптической плотности.

Концентрацию белка определяли по формуле:

$$C_{\text{белка}}, \text{ мг/мл} = 1,55D_{280} - 0,76D_{260},$$

где D_{280} и D_{260} оптическая плотность раствора белков при 280 и 260 нм; 1,55 и 0,76 – расчетные коэффициенты.

В качестве раствора сравнения вместо образца использовали аналогичное количество буферного раствора.

Результаты и их обсуждение

В результате наших исследований были получены следующие результаты. Содержание золы составило $3,5 \pm 0,12\%$. Содержание суммы липидов в корневищах, определенное гравиметрическим методом, составило $4,9 \pm 0,05\%$. Содержание водорастворимых углеводов в корневищах сусака зонтичного, определенное методом Бертрана [13], основанным на образовании осадка оксида меди (I) при кипячении пробы сахара с раствором Фелинга с последующим гравиметрическим определением осадка, составило $24,8 \pm 0,39\%$.

Содержание общего белка определяли спектрофотометрически методом Варбурга-Кристиана [14]. Результаты определения содержания белка в навеске измельченных корневищ сусака зонтичного представлены в таблице.

Таблица 1

Содержание белка в навеске корневищ сусака зонтичного

Навеска корневищ сусака зонтичног о, Н, г	Объем экстракт а белков, V, мл	Оптическая плотность, D		Концентраци я белков, С, мг/мл	Масса белков в навеске , мг ($M=C \cdot V$)	Массовая доля белков, % ($M100\%)/H100$ 0
		280 нм	260 нм			
0,5015	50	0,87 6	0,43 4	1,03	51,50	10,28

Таким образом, массовая доля белков в корневищах сусака зонтичного составляет 10,28%.

В процессе анализа литературных данных о пищевых свойствах сусака зонтичного (*Butomus umbellatus*) было выяснено, что практически отсутствуют данные о его химическом составе. В работах лишь упоминается о его высокой пищевой ценности. Полноценные данные о химическом составе корневищ (табл. 2) имеются в работе В.Т. Васильевой [12], с которой мы и будем проводить сравнительный анализ. К сожалению, в указанной работе не описана методика изучения питательных веществ в корневищах, поэтому достоверно сравнить полученные данные достаточно сложно.

Таблица 2

Накопление питательных веществ в корневищах сусака зонтичного в сухой массе) в Якутии по В.Т. Васильевой [12: 117]

Показатели	Улусы			Среднее по улусам
	Таттинский	Усть- Алданский	Хангаласский	
	$K_{\text{экстр}} = 0.3$	$K_{\text{экстр}} = 0.4$	$K_{\text{экстр}} = 0.7$	
Сухое вещество, %	$30,34 \pm 0,56^*$	$30,10 \pm 0,39$	$28,44 \pm 0,43^*$	$29,63 \pm 0,6$ 0
Сырой протеин, %	$12,24 \pm 0,37^*$	$12,33 \pm 1,42$	$16,11 \pm 0,3^*$	$13,56 \pm 1,2$ 8
в т.ч. белок, %	$9,79 \pm 0,29^*$	$9,86 \pm 1,14$	$12,89 \pm 0,24^*$	$10,85 \pm 1,0$ 2
Сырой жир, %	$5,12 \pm 0,12$	$5,13 \pm 0,07$	$5,15 \pm 0,02$	$5,13 \pm 0,03$
Сырая клетчатка, %	$7,78 \pm 0,47$	$6,96 \pm 0,26$	$7,16 \pm 0,20$	$7,3 \pm 0,24$
Сырая зола, %	$3,59 \pm 0,11$	$3,89 \pm 0,03$	$3,49 \pm 0,01$	$3,66 \pm 0,12$
Безазотистые экстрактивные	$18,66 \pm 0,62^*$	$18,45 \pm 0,70$	$16,38 \pm 0,59^*$	$17,83 \pm 0,7$ 6

вещества, %				
Водорастворимые углеводы, %	24,74±0,53	27,37±0,57	26,59±0,53	27,93±0,34
Энергетическая ценность, ккал/кг	679,67	666,67	632,5	659,61

*P≤0,05

Обычно в условиях жаркого аридного климата концентрация веществ в растениях гораздо выше, чем в областях с умеренными температурами и достаточным количеством осадков. Однако, показатели по содержанию золы, липидов, углеводов и белка в корневищах сусака зонтичного в Астраханской области оказались ниже, чем средние данные в Якутии. По нашему мнению, такое расхождение может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, разные методики изучения химического состава корневищ. Во-вторых, разные сроки и фенофазы растений в момент сбора сырья для анализов. И, в-третьих, возможно, что в экстремальных условиях Крайнего Севера концентрация питательных веществ в растениях гораздо выше, для лучшей зимовки при низких зимних температурах. Данные предположения требуют проверки в экспериментальных условиях. В.Т. Васильева [12: 119] отмечает, что увеличение экстремальности гидротермического режима произрастания сусака приводит к уменьшению содержания сухого вещества и увеличению энергетической ценности.

Заключение

Данные по химическому составу корневищ сусака зонтичного, произрастающего в Астраханской области, существенно отличаются от ранее опубликованных. Необходимы дополнительные исследования химического состава и пищевой ценности растительного сырья. В дальнейшем, представляет интерес сравнение процентного состава белков, липидов и углеводов корневищ сусака из разных частей ареала и разных климатических зон. Учитывая высокую пищевую ценность корневищ сусака зонтичного, его широкий ареал, данный вид вполне может быть использован в качестве пищевых добавок в различные продукты питания. Авторы выражают надежду, что данная работа станет начальным этапом, и исследования химического состава и пищевой ценности сусака зонтичного будут продолжены в разных регионах России и мира.

Список литературы:

1. Hroudová, Z. [et al.] The biology of *Butomus umbellatus* in shallow waters with fluctuating water level. *Hydrobiologia* 340, 27–30 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF00012730>
2. Cao, L., [et al.] 2018. *Butomus umbellatus* L. U.S. Geological Survey, Nonindigenous Aquatic Species Database, Gainesville, Florida. Available: <https://nas.er.usgs.gov/queries/FactSheet.aspx?SpeciesID=1100>. (January 2018)
3. Gaskin J. F. [et al.], Diversity and origins of *Butomus umbellatus* (flowering rush) invasion in North America, *Aquatic Botany*, Volume 173, 2021, 103400, ISSN 0304-3770, <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2021.103400>
4. Замятина Н. Г. Кухня Робинзона: 200 малоизвестных съедобных растений : 400 рецептов блюд и напитков их них / Н.Г. Замятина. М.: Институт технологических исследований, 1994. 660 с.
5. Кошечев А.К. Дикорастущие съедобные растения / А.К. Кошечев, А.А. Кошечев. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Колос, 1994. 351 с.
6. Васильева В.Т. Обогащение кисломолочных продуктов дикорастущими растениями / В.Т. Васильева // Наука и техника в Якутии. 2005. № 2(9). С. 95–98.
7. Лебедева У.М. Пищевая ценность национальных молочных продуктов с добавлением лесных ягод и дикорастущих пищевых растений Якутии / У.М. Лебедева, А.Ф. Абрамов, К.М. Степанов, В.Т. Васильева, А.А. Ефимова // Вопросы питания. 2015. № 6. С. 132–140.
8. Елисеева Л.И. Повышение биологической ценности плавленых сыров дикорастущим сырьем / Л.И. Елисеева // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. 2023. № 1. С. 110–116. doi: 10.31563/1684-7628-2023-66-2-110-116.
9. Али-Эльдин М.А.Э. Оценка содержания тяжелых металлов и пестицидов в экстрактах, полученных из сусака зонтичного (*Butomus umbellatus*) для возможного использования в качестве добавки в некоторые пищевые продукты / М.А.Э. Али-Эльдин, М.А. Егоров // Естественные науки. 2010. № 4 (33). С. 55–59.
10. Лавриненко А.В. Микроэлементный состав пресноводных макрофитов Астраханской области / А.В. Лавриненко, А.М. Айтимова, А.В. Котельников // Естественные науки. 2011. № 1 (34). С. 64–67.
11. Rozentsvet, O.A. (1995). Lipids from macrophytes of the middle Volga, *Phytochemistry*. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(94\)00728-C](https://doi.org/10.1016/0031-9422(94)00728-C).
12. Васильева В. Т. Эколого-биохимическая характеристика и пищевая ценность сусака зонтичного (*Butomus umbellatus* L.) в центральной Якутии // Наука и образование. 2006. № 3 С. 117–119.
13. Deriy E., et al., Refinement of the physical and chemical methods for the determination of sugars // *Ukr. J. Food Sci.* 2013. Vol. 1. Is. 1. P. 54–58.
14. Trumbo T.A., et al., Applied spectrophotometry: Analysis of a biochemical mixture // *Biochem. Mol. Biol. Edu.* 2013. Vol. 41. Is. 4. P.242–250, <https://doi.org/10.1002/bmb.20694>

Об авторах:

ВЕЛИКОРОДОВ Анатолий Валериевич – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии факультета наук о Земле, химии и техносферной безопасности Астраханского государственного университета им. В. Н. Татищева (414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, д. 1). e-mail: avelikorodov@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9802-8252, SPIN-код: 8128-4462, РИНЦ AuthorID: 174591.

РУСАКОВА Елена Геннадьевна – доцент, кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии, природопользования, землеустройства и безопасности жизнедеятельности факультета наук о Земле, химии и техносферной безопасности Астраханского государственного университета им. В. Н. Татищева (414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, д. 1). e-mail: elenarusakova@rambler.ru. ORCID: 0000-0003-1595-1231, SPIN-код: 5418-8066, РИНЦ AuthorID: 423947.

Study of the chemical composition of *Butomus umbellatus* rhizomes growing wild in the astrakhan region

A.V. Velikorodov, E.G. Rusakova

Astrakhan Tatishchev State University, Astrakhan

There are numerous data on the consumption of rhizomes of the flowering rush (*Butomus umbellatus* L.), which is widespread in Eurasia, but there is very little data on the chemical composition of the rhizomes and they need to be verified. The chemical composition of the rhizomes of *Butomus umbellatus*, growing in the natural conditions of the Astrakhan region, was studied for the first time. The collection of plant materials was carried out during the period of accumulation of maximum productivity, in September 2023. The plants were collected in the phenophases of the end of flowering, fruit ripening. The rhizomes, thoroughly washed from the soil, were dried in accordance with the rules for drying plant materials and crushed to 0.1-0.2 mm. The ash content in the rhizomes of the umbrella rush was 3.5%. The total lipid content was determined gravimetrically in a Soxhlett apparatus using petroleum ether as a solvent. It was found that the total lipid content in the rhizomes of the flowering rush was 4.9%. It was found that the rhizomes contained 24.8% water-soluble carbohydrates, the protein content was 10.27%. The obtained data differ significantly from those published earlier. Additional studies of the chemical composition and nutritional value of plant materials are needed. In the future, it is of interest to compare the percentage composition of proteins, lipids and carbohydrates of the rhizomes of the flowering rush from different parts of the range and different climatic zones.

Keywords: *flowering rush, Butomus umbellatus, edible plants, wild plants, chemical composition, proteins, lipids, carbohydrates.*

Дата поступления в редакцию: 19.01.2026.

Дата принятия в печать: 23.01.2026.

Ферментативная активность липаз насекомых

С.А. Спиридонова, Е.А. Прутенская, М.А. Феофанова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Липазы, наряду с протеолитическими и пектолитическими ферментами, имеют большое практическое значение. Чаще всего используются ферменты рекомбинантных микроорганизмов, в геном которых встроены гены эукариотических организмов. Поиск продуцентов липаз, способных разрушать сложные воска и фосфолипиды, является многогранной задачей, имеющей множество возможных решений. Крупная восковая моль (*Galleria mellonella*) является многообещающим объектом изучения, поскольку она способна трансформировать пчелиный воск и частично разрушать полимеры, включая хитин. В связи с этим важно изучить свойства и структуру липаз насекомых, особенно светлячков.

Ключевые слова: Липазы насекомых, ферментативный катализ, классификация ферментов, промышленное применение ферментов, методы выделения ферментов, определение активности ферментов.

Липазы наряду с протеолитическими, пектолитическими ферментами имеют большое практическое значение. Чаще всего используют ферменты рекомбинантных микроорганизмов, в геном которых встроены гены эукариотических организмов. Поиск продуцентов липаз, способных разрушать сложные воска и фосфолипиды является многосоставной задачей с множеством вариантов решений. Перспективным объектом изучения является большая восковая моль (*Galleria mellonella*), так как она способна трансформировать пчелиный воск, частично разрушать полимеры, в том числе хитин. В связи с этим актуальным является изучение свойств, строение липаз насекомых, в особенности огневки.

Липазы насекомых применяются в разных отраслях промышленности, чаще всего в пищевой промышленности для полного гидролиза жиров. Интересным направлением применения липаз является их использование в производстве биодизеля и разделения хиральных спиртов.

Работы по изучению активности ферментов насекомых противоречивым и часто содержит информацию, которая подлежит более серьезному изучению. Например, фермент церраза. Информация об этом ферменте имеется только в патенте РФ 2038086С1 Способ

получения биологически активного продукта из личинок большой восковой моли [1], либо на сайтах производителей биологически активных добавок.

В связи с этим, использование липаз гусениц связано с рядом проблем, главным образом, недостаточностью данных о ферментативной активности и кинетики протекания реакции. Также, выращивание гусениц трудно и ресурс затратно, очистка готовых ферментных препаратов сложна, а выход невелик. Именно поэтому изучение активности липаз и подбор наиболее подходящего метода очистки может стать толчком к их будущей реализации.

Цель работы. В связи с этим цель работы – изучение липаз насекомых, их ферментной активности, биохимических особенностей и наиболее перспективных применений.

Задачи работы. Для достижения цели поставлен ряд задач:

1. Охарактеризовать липазы как ферменты.
2. Обозначить основные области их применения.
3. Перечислить источники получения липаз, а также выделить места локализации наибольшего количества липаз в организмах насекомых и животных.
4. Изучить классификацию липаз, основанную на воздействии на субстрат.
5. Обозначить химическое и биохимическое строение липаз.
6. Рассмотреть способы выделения липаз из насекомых, а также методы определения их активности.

Липазы – группа ферментов с гидролитической активностью, входящих в подкласс эстераз. Субстратами для действия липаз могут служить не только глицериды и триглицериды, а также, например, различные эфиры [2, 3].

Самыми популярными использованиями липаз на сегодняшний день являются молочная промышленность для изготовления сыров и хлебопекарная промышленности для улучшения вкусовых свойств готовой продукции. Такой эффект достигается благодаря способности липаз к переэтерификации триглицеридов [4, 5]. Они используются в производстве моющих средств – в сочетании с поверхностно-активными веществами они удаляют застарелые жирные пятна с тканей и других поверхностей [6, 7]. Так же липазы используются при получении биотоплива. Они катализируют переэтерификацию растительных масел и животных жиров, часто для этого используют иммобилизованную липазу для увеличения эффективности. Другие сферы использования липаз приведены в таблице 1 [8, 9].

Таблица 1

Некоторые области промышленного применения липаз

Промышленная отрасль	Биохимическое действие	Примеры применения
Моющие средства	Гидролиз жиров	Удаление масляных пятен с тканей
Хлебобулочные изделия	Модификация жиров	Продление срока хранения, улучшение органолептических качеств
Напитки	Модификация жиров	Улучшение аромата, осветление соков
Жиры и масла	Перезтерификация, гидролиз	Какао-масло, жирные кислоты, глицерин
Молочные продукты	Гидролиз молочного жира, сыра Созревание	Разработка вкусовых добавок для молока, сыра, сливочного масла
Кожа	Гидролиз	Обезжиривание шкур при обработке кожи и модификации текстиля.
Фармацевтика и тонкая химия	Перезтерификация, гидролиз	Синтез хиральных промежуточных продуктов, производство АФИ (активных фармацевтических ингредиентов), таких как прекурсоры для лекарств от боли/эпилепсии, и создание сложных эфиров.
Косметика и средства личной гигиены	Расщепление жиров	Используются в кремах, лосьонах и парфюмерии для изменения текстуры и в качестве эмульгаторов.
Биоремедиация и защита окружающей среды	Расщепление жиров	Очистка маслянистых сточных вод и ила, расщепление жиров в сточных водах.
Бумага и целлюлоза	Гидролиз жиров	Обеззараживание переработанной бумаги и улучшение дренажа.

Все источники липаз можно разделить по происхождению – различают липазы растительного, животного и микробиологического

происхождения. Наиболее распространены в качестве продуцентов липаз микроорганизмы, однако этот способ получения сопряжен с рядом недостатков, в том числе и не стабильностью генома рекомбинантных микроорганизмов [10].

В сравнении с микробиологическими ферментами, липазы насекомых получены из эукариотических клеток, что делает механизм их действия схожим с липазами других организмов.

У животных центром локализации липаз является поджелудочная железа, у насекомых липазная активность обнаружена в пищеварительном тракте. Липазы насекомых имеют наибольшее сродство к ненасыщенным жирным кислотам и активируются ионами кальция, что роднит их с липазами поджелудочной железы млекопитающих [11, 12].

Липазы классифицируются по типу расщепляемых ими субстратов, включая триацилглицерол липазы (расщепляют жиры до жирных кислот и глицерина), липопроteinлипазы (действуют на липопроteinны), фосфолипазы (гидролизуют фосфолипиды) и специфические формы, такие как желудочные, панкреатические, языковые липазы, работающие с разными эфирами жирных кислот и глицерина [13].

Основные разновидности липаз по субстрату приведены в таблице 2.

Таблица 2

Основные типы липаз

Тип липазы	Описание
Триацилглицерол липазы (TAG-липазы)	Катализируют гидролиз триглицеридов (жиров) до моноглицеридов и жирных кислот. Панкреатическая липаза – главный фермент этой группы в пищеварении, работает на специфических участках глицерина (A1, A2, A3).
Липопроteinлипазы (LP L)	Расщепляют триглицериды, содержащиеся в липопроteinнах плазмы крови, для получения энергии или запасаения жира.
Фосфолипазы	Гидролизуют фосфолипиды – важные компоненты клеточных мембран, выделяя жирные кислоты.
Моноацилглицерол липазы (MAG-липазы) и диацилглицерол липазы (DAG-липазы)	Работают с промежуточными продуктами гидролиза жиров (диацилглицеролы и моноацилглицеролы), продолжая процесс их расщепления.
Гормон-чувствительные липазы (HSL)	Играют ключевую роль в мобилизации жиров из жировой ткани в ответ на гормональные сигналы.

Желудочные липазы и языковые (лингвальные) липазы	Начальные этапы переваривания жиров, особенно важны для младенцев.
---	--

Эти ферменты, являясь гидролазами (III класс ферментов), выполняют специфические функции по расщеплению сложных эфиров липидов в различных тканях и жидкостях организма, как в пищеварительной системе, так и в метаболических процессах [13, 14].

Липазы насекомых делятся на основные семейства: нейтральные липазы, кислотные липазы, липаза 2, липаза 3, GDSL и гормоночувствительные липазы (HSL). Все они относятся к суперсемейству гидролаз α/β и играют важную роль в расщеплении липидов (триацилглицеролов, диацилглицеролов) для получения энергии или накопления. Также важны специализированные типы, такие как моноглицеридлипазы (MGL), особенно в мышечной ткани для обеспечения энергией во время полёта. Они участвуют в процессах пищеварения, транспорта и мобилизации энергии, часто используя каталитическую триаду Ser-Asp/Glu-His (рис. 1) [15, 16, 17, 18].



Рис. 1. Структура липазы [13]

Как и липазы другого происхождения, липазы насекомых имеют α/β -гидролазную структуру, которая формирует глобулярную структуру с общей для всех каталитической триадой (Ser-Asp-His). Среди особенностей липазной структуры у насекомых можно перечислить удлиненные $\beta 9$ -петли, а также гибкие домены lid/cap, которые имеют огромное значение в регуляции доступа к субстрату. Эти факторы вносят большой вклад в переваривании липидов и накоплении энергии, а также варьируются с течением жизни насекомого [15, 17].

Доступ к активному центру контролируется открытием крышки, которая в закрытом состоянии скрывает гидрофобную поверхность, окружающую активный центр.

Крышка открывается, когда фермент попадает на границу раздела фаз «масло-вода» (интерфазная активация).

Для нейтрализации ингибирующего действия солей желчных кислот панкреатическому ферменту требуется белковый кофактор, а именно колипаза [19].

Основополагающей структурой липаз насекомых является α/β -гидролазная складка – β -слой из 8 нитей, которые окружены α -спиралями и характерны как для липаз, так и для эстераз. Так же для стабилизации переходного состояния фермента в его структуру входит оксианионная дыра, которая образуется амидами основной цепи [16, 20, 21, 22].

Выделение липаз из эукариотических культур (таких как грибы, дрожжи, растения, животные) включает первоначальный скрининг с использованием липидсодержащего агара (трибутирин, оливковое масло) для выявления чистых зон, затем культивирование и стимулирование выработки ферментов (часто у бактерий/дрожжевых хозяев с помощью метагеномики), затем экстракцию (центрифугирование, лизис) и наконец, очистка с использованием таких методов, как хроматография (ионный обмен, аффинность) или водные двухфазные системы, часто с рекомбинантной экспрессией в *E. coli* для получения высокого выхода [23, 24, 25].

Для выделения липаз их насекомых используют следующие методы:

- Гомогенизация с добавлением буф растворов и отделение биомассы от раствора для получения надосадочной жидкости;
- Выделение фермента путем фракционирования различными растворителями с последующим осаждением;
- Очистка с помощью хроматографии и электрофореза [26].

Активность липазы определяется путем измерения скорости, с которой фермент гидролизует сложноэфирные связи в липидах с выделением таких продуктов, как свободные жирные кислоты, глицерин или хромофоры. Используются различные аналитические методы, в том числе титриметрические, колориметрические, флуориметрические и хроматографические [27, 28, 29, 30].

Различают липазный катализ, как в водной среде, так и в среде органического растворителя [31].

Авторами представленной работы были проведены поисковые эксперименты по определению активности липаз гусениц восковой моли (*Galleria mellonella*). В качестве реакционной среды для

проведения ферментативной реакции выступали гексан и вода. Эффективность проведения реакции оценивали по кислотному числу. Титрование полученной смеси проводили спиртовым раствором гидроксида калия 0,1 моль/дм³ в присутствии фенолфталеина.

В качестве источника липаз использовали замороженные гусеницы, субстрата – ПЖВМ (продукты жизнедеятельности восковой моли), взятых при комнатной температуре. В связи с тем, что гусеницы пчелиной моли живут на мерве, то они обладают ферментативной системой, способной частично деструктировать пчелиные соты. ПЖВМ был выбран, чтобы получить продукт с более низкой молекулярной массой для дальнейшего использования в косметике. Гусениц измельчали в ступке. Затем взвешивали добавляли к ПЖВМ. Опыты подразделялись на два в зависимости от используемой реакционной среды – воды или гексана.

Перед проведением ферментативной реакции определяли кислотное число в объектах исследования: воска пчелиного, ПЖВМ и личинки пчелиной моли (таблица 3).

Таблица 3

Кислотное число объектов исследования			
Название объекта	ПЖВМ	Гусеницы	Смесь ПЖВМ и гусениц
Кислотное число	12,5 ± 0,1	10,9 ± 0,2	11,3 ± 0,1

Пробы ставили в термостат для проведения ферментативной реакции. В соответствии с литературными данными [2] оптимальный диапазон работы липаз 30⁰ – 40⁰С. Поэтому пробные эксперименты проводили при условиях: температура 30⁰С, соотношение твердая фаза:гомогенизат 1:1, продолжительность от 40 минут до 1,5 часа. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значение кислотного числа в зависимости от времени и температуры при соотношении гусениц и ПЖВМ 1:1

Вещество для экстракции	Время, мин	Температура, °С	Кислотное число
Водная среда	40	30	12,3 ± 0,1
Водная среда	60	30	12,5 ± 0,1
Водная среда	70	30	12,9 ± 0,1
Водная среда	70	30	12,6 ± 0,1

В соответствии с полученными данными можно сказать, что липазы обладают ферментативной активностью по отношению к ПЖВМ, но незначительной. Кислотное число увеличивалось незначительно на 14,1%. Это может быть связано с несколькими причинами: форма ПЖВМ в виде плотной гранулы препятствует проникновению фермента в внутрь. Также липазы могут специфичны по концевым 1,3-эфирным связям триглицерида, а деструкция центральных 2-связи затруднена. Еще одной причиной может быть наличие спиртов в ПЖВМ. Спирты являются ингибиторами липаз [32].

В связи с тем, что в воде не растворяется воск, то следующим этапом работы стало введение растворителя в реакционную среду. Пробу подготавливали аналогичным способом, соотношение гусениц и ПЖВМ также составляло 1:1. К смеси ПЖВМ и гомогенной биомассы гусениц добавляли гексан. В качестве контроля использовали ПЖВМ, в который добавляли гексан и выдерживали в течение 80 минут в термостате. Хочется отметить, что кислотное число соответствовало данным указанным в таблице 3 и не изменялось во времени.

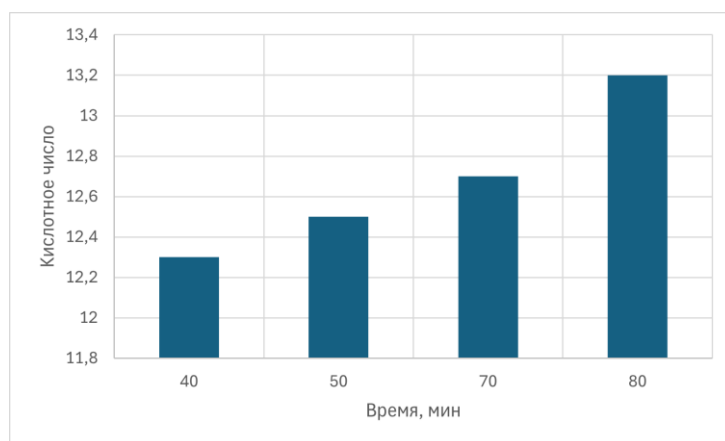


Рис. 3. Влияние времени обработки ПЖВМ с гексаном кислотное число

Анализируя данные (таблицы 3,4 и рисунок 2), можно сделать вывод о том, что добавление гексана влияет на протекание реакции с ПЖВМ. Кислотное число увеличивается до 16,8%. Это свидетельствует о том, что субстрат становится более доступным для липаз. Тестовый эксперимент показал, что увеличение времени приведет к более высокому результату.

В заключение работы можно отметить, что липазы – группа ферментов, действующих на сложноэфирные связи. Они расщепляют триглицериды до диглицеридов, а затем до моноглицеридов и свободных жирных кислот.

Спектр применения липаз широк – от пищевой промышленности до производства детергентов. Липазы находят в различных организмах, включая растения, животных, грибов и бактерий. Центром их локализации в организме насекомых является желудочно-кишечный тракт.

Липазы различают по субстратной специфичности триацилглицерол липазы, липопроteinлипазы, фосфолипазы и другие специфические формы. По биохимическому строению липазы являются α/β -гидролазной структурой, их каталитический центр строится из триады аминокислот Ser-Asp-His.

Пробный эксперимент показал, что гомогенизат личинок огневки содержит липазы. При этом активность липаз значительно меньше, чем в среде с органическим растворителем – гексаном.

Авторы выражают благодарность генеральному директору общества с ограниченной ответственностью научно-производственной организации «ЖИВА» Волкову Александру Олеговичу за предоставление биологического материала для исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Способ получения биологически активного продукта из личинок большой восковой моли : пат. № 2038086 С1 РФ / Н. А. Спиридонов, А. К. Рачков, С. А. Мухин, М. Н. Кондрашова.
2. Богомолов, Д. Ю. Изучение *in silico* структурных особенностей липаз из различных продуцентов как потенциальных агентов для иммобилизации на заряженных и гидрофобных носителях / Д. Ю. Богомолов, Ф. А. Сакибаев, М. Г. Холявка [и др.]. – 2021.
3. Nomenclature Enzyme Commission : EC 3.1.1.3 [Электронный ресурс] // IUBMB Enzyme Nomenclature : официальный сайт. – URL: (дата обращения: 29.01.2026).
4. Сорокина, К. Н. Комплексные подходы для получения востребованных продуктов биотехнологии: биотоплива, янтарной кислоты, модифицированных жиров и ферментных препаратов / К. Н. Сорокина. – 2023.
5. Patel, A. A study on lipase: review / A. Patel, P. Andhare, Y. Marchawala, S. Bhattacharya, R. Upadhyay. – 2021.
6. Mehta, A. The lipases and their applications with emphasis on food industry

- / A. Mehta, S. Guleria, R. Sharma, R. Gupta. – 2021.
7. Ashish, K. Industrial applications of fungal lipases: a review / K. Ashish, V. Verma, V. K. Dubey [et al.].
 8. Wang, G. Recent advances in engineering microbial lipases for industrial applications / G. Wang, A. Abdella, M. Fakhari [et al.].
 9. Xu, L. Biological modification and industrial applications of microbial lipases: A general review / L. Xu, J. Li, H. Zhang [et al.].
 10. Prem, C. Microbial lipases and their industrial applications: A comprehensive review / C. Prem, Enespa, S. Ranjan, A. Pankaj Kumar // Microbial Cell Factories. – 2020. – Vol. 19, is. 169. – DOI: 10.1186/s12934-020-01428-8. – URL: (access date: 26.04.2025).
 11. Santana, C. C. Lipase Activity in the Larval Midgut of *Rhynchophorus palmarum*: Biochemical Characterization and the Effects of Reducing Agents / C. C. Santana, L. A. Barbosa, I. D. Basílio Júnior [et al.].
 12. Толоконников, В. П. Морфологические адаптации и трофические связи преимагинальных стадий *Wohlfahrtia magnifica* Schiner, 1862 (Diptera, Sarcophagidae). Структурно функциональная организация паразитарной системы при вольфартиозе овец / В. П. Толоконников, В. В. Марченко, В. В. Михайленко, В. С. Соколова. – 2022.
 13. Park, J.-Y. Lipase and Its Unique Selectivity: A Mini Review / J.-Y. Park, K.-M. Park. – 2022.
 14. Dong, Z. Investigation of Structural Features of Two Related Lipases and the Impact on Fatty Acid Specificity in Vegetable Fats / Z. Dong, K. Olofsson, J. A. Linares Pastén, E. Nordberg Karlsson. – 2022.
 15. Han, W.-K. Characterization of lipases revealed tissue specific triacylglycerol hydrolytic activity in *Spodoptera frugiperda* / W.-K. Han, H.-H. Zhang, F.-X. Tang, Z.-W. Liu. – 2024.
 16. Wang, J. Insight into the Functional Diversification of Lipases in the Endoparasitoid *Pteromalus puparum* (Hymenoptera: Pteromalidae) by Genome scale Annotation and Expression Analysis / J. Wang, J. Song, Q. Fang [et al.]. – 2020.
 17. Wei, X. Genome Wide Identification and Analysis of Lipases in Fig Wasps (Chalcidoidea, Hymenoptera) / X. Wei, J. Li, T. Wang [et al.]. – 2022.
 18. Li, Y.-X. Lipases are differentially regulated by hormones to maintain free fatty acid homeostasis for insect brain development / Y.-X. Li, Q. Yan, T.-W. Liu, J.-X. Wang, X.-F. Zhao. – 2024.
 19. Enzyme Database : EC 3.1.1.3 [Электронный ресурс] // ExPASy : Bioinformatics Resource Portal. – URL: (дата обращения: 29.01.2026).
 20. Pusch, L. M. Alpha/beta hydrolase domain containing 6 (ABHD6) – a multifunctional lipid hydrolase / L. M. Pusch, L. Riegler Berket, M. Oberer [et al.] // Metabolites. – 2022. – Vol. 12, № 8. – P. 761.
 21. Liu, T. W. KAT8 is upregulated and recruited to the promoter of Atg8 by FOXO to induce H4 acetylation for autophagy under 20 hydroxyecdysone regulation / T. W. Liu, Y. M. Zhao, K. Y. Jin [et al.] // J. Biol. Chem. – 2024. – Vol. 300, № 3. – P. 105704.
 22. Shen, Y. Genome wide identification of lipases in silkworm (*Bombyx mori*)

- and their spatio temporal expression in larval midgut / Y. Shen, G. Chen, S. Zhao, X. Wu // *Gene*. – 2022. – № 1. – P. 813.
23. Ali, S. The Recent Advances in the Utility of Microbial Lipases: A Review / S. Ali, S. A. Khan, M. Hamayu, I.-J. Lee. – 2023.
24. Ilesanmi, O. I. Isolation, optimization and molecular characterization of lipase producing bacteria from contaminated soil / O. I. Ilesanmi, A. E. Adekunle, J. A. Omolaiye [et al.]. – 2020.
25. Thabet, H. S. Isolation, screening, and molecular identification of lipase producing bacteria from different bacterial sources / H. S. Thabet, I. Seddik, W. A. Mohamed [et al.]. – 2023.
26. Purification and characterization of fat body lipase from the greater wax moth, *Galleria mellonella* (Lepidoptera: Pyralidae). – URL: .
27. Torchi, A. Basic strategies for monitoring lipase activity: A review / A. Torchi, H. Ghamgui, S. Cherif. – 2025.
28. Qiao, Z. Detection of lipase activity in cells by a fluorescent probe based on formation of self assembled micelles / Z. Qiao [et al.] // *IScience*. – 2020.
29. Rajan, S. A simple, rapid, and sensitive fluorescence based method to assess triacylglycerol hydrolase activity / S. Rajan [et al.] // *J. Lipid Res*. – 2021.
30. Stemler, C. D. Comparative characterization of baking lipase substrate specificities using emulsions and the p-nitrophenyl assay / C. D. Stemler [et al.] // *LWT*. – 2022.
31. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV издание / Научный центр экспертизы средств медицинского применения. – Москва : Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2023. – 704 с.
32. Гарабаджиу, А. В. Основные аспекты использования липаз для получения биодизеля (обзор) / А. В. Гарабаджиу, В. А. Галынкин, М. М. Карасёв, Г. В. Козлов, Т. Б. Лисицкая // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – 2010. – 5 с.

Об авторах:

СПИРИДОНОВА Софья Александровна – аспирант, Тверской государственный университет (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: MurakRemerk@yandex.ru, ORCID: 0009-0000-4076-7490, SPIN-код: 9807-7259.

ПРУТЕНСКАЯ Екатерина Анатольевна – к.б.н., доцент, заведующий кафедрой биохимии и биотехнологии, Тверской государственный университет (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Prutenskaya.EA@tversu.ru, ORCID: 0000-0002-5596-3336, SPIN-код: 3765-5014, Author ID: 615407.

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – к.х.н., доцент, декан,

заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, Тверской государственной университет (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru, Autor ID: 511430, SPIN-код: 6178-6092.

Enzymatic activity of insect lipases

S.A. Spiridonova, E.A. Prutenskaya, M.A. Feofanova

Tver state university, Tver

Lipases, along with proteolytic and pectolytic enzymes, are of great practical importance. Most often, enzymes of recombinant microorganisms are used, in the genome of which the genes of eukaryotic organisms are embedded. The search for lipase producers capable of destroying complex waxes and phospholipids is a multi-faceted task with many possible solutions. The large wax moth (*Galleria mellonella*) is a promising object of study, as it is able to transform beeswax and partially destroy polymers, including chitin. In this regard, it is important to study the properties and structure of insect lipases, especially fireflies.

Keywords: *Insect lipases, enzymatic catalysis, classification of enzymes, industrial use of enzymes, methods of enzyme isolation, determination of enzyme activity.*

Дата поступления в редакцию: 17.02.2026.

Дата принятия в печать: 24.02.2026.

Медицинская химия

УДК 612.823

DOI 10.26456/vtchem2026.1.17

Структура нейроиммунологических маркеров поражения цнс в зависимости от коморбидной патологии

О.Н. Бахарева¹, Л.В. Чичановская¹, Н.Н. Слюсарь¹,
А.А. Виноградова¹, С.А. Бахарев²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»
Минздрава России, г. Тверь

²Московский университет МВД РФ имени В.Я. Кикотя,
г. Тверь

В работе представлены результаты оценки структуры нейроиммунологических маркеров у пациентов с коморбидной патологией ХИМ. Уровень BDNF соответствовал умеренной продукции и достоверно не различался в зависимости от возраста, пола и коморбидной патологии ХИМ. В структуре показателей белка S-100 максимальные его значения выявлены среди пациентов молодого возраста ($101,50 \pm 7,5$, $p \leq 0,05$ нг/л), что особенно выражено у больных ХИМ 1-2 стадии с метаболическими нарушениями ($102,1 \pm 4,4$, $p \leq 0,05$ нг/л). Аналогичная тенденция выявлена в отношении уровня GFAP ($0,28 \pm 0,01$, $p \leq 0,05$ нг/мл), особенно – среди мужчин ($0,25 \pm 0,02$, $p \leq 0,05$ нг/мл) и может быть расценено как прогностически неблагоприятный фактор.

Ключевые слова: нейроиммунологические маркеры, ХИМ, BDNF; GFAP; белок S-100; CNTF; IL4

Введение

В связи со значимым «омоложением» цереброваскулярной патологии особенно актуальным является поиск ранних маркеров поражения нервной системы среди населения трудоспособного возраста в зависимости от сопутствующей патологии. В условиях активного распространения новых нейроинфекций заметно модифицирована клиническая картина сосудистых заболеваний. При этом уже существующая коморбидная патология стимулирует прогрессирование очаговой симптоматики [1-4].

Так метаболические нарушения являются одним из факторов, приводящих к прогрессированию заболеваний сердечно-сосудистой системы- артериальной гипертензии, ишемической болезни сердца, инсульта. В процессе их формирования возникает состояние гипоксии с

метаболическим ацидозом, с увеличением выраженности изменений по мере их прогрессирования. Неудивительно, что пациент с таким угрожающим набором сопутствующих заболеваний имеет больший риск прогрессирования цереброваскулярной патологии в связи с угнетением процессов нейропластичности головного мозга. Важнейшей составляющей процесса нейропластичности является нейрогенез, активность которого зависит от множества эндогенных и экзогенных факторов. Активным маркером данного процесса являются нейротрофины [5-12].

Одним из самых активных из них является BDNF. Функция BDNF заключается в поддержке выживания нейронов, их росте и формировании новых синапсов. Его уровень зависит от генетических особенностей и образа жизни человека. С возрастом снижается способность производить BDNF.

Белок GFAP обнаруживается в белом и сером веществе мозга и может служить маркером различных типов повреждений центральной и периферической нервной системы, в том числе – повреждения глиальных клеток.

Белок S100 – это семейство белков, которые отвечают за связывание ионов кальция. Его уровень в крови позволяет оценить степень повреждения мозга.

"Цилиарный нейротрофный фактор» (CNTF)- представляет собой полипептидный гормон и нейротрофический фактор, который способствует синтезу нейромедиаторов и росту нейритов в определённых популяциях нейронов, включая астроциты.

IL4 является ключевым регулятором гуморального и адаптивного иммунитета. Основная функция IL2 – интерлейкин-2 – регуляция специфического (антигензависимого) иммунного ответа путём стимуляции пролиферации и дифференцировки иммунных клеток, в том числе Т-лимфоцитов [13-18].

Поиск новых маркеров прогрессии цереброваскулярной патологии является особенно актуальным в аспекте создания превентивных профилактических технологий сосудистой патологии.

Экспериментальная часть

Обследовано 92 больных, соответствовавших ХИМ 1-2 стадии, которые составили группу наблюдения и в зависимости от коморбидной патологии были разделены на 3 группы сравнения. Их средний возраст составил $50,9 \pm 1,1$ лет. Диагноз ХИМ установлен на основании объективных данных неврологического осмотра и нейровизуализации по данным МРТ. У всех больных признаки ХИМ сопровождались наличием АГ 1-2 стадии.

1 группу составили больные с признаками ХИМ 1-2 стадии; 2 группу – пациенты с признаками ХИМ 1-2 стадии в сочетании с постинфекционным синдромом, который подтвержден по данным амбулаторной карты перенесенного ОРВИ в период $98,3 \pm 2,1$ дней; 3 группу – больные с ХИМ 1-2 стадии и признаками метаболических нарушений в виде сочетания ожирения и сахарного диабета.

При оценке нейросоматического статуса пациентов трудоспособного возраста с поражением ЦНС кроме стандартного неврологического осмотра проведено иммуноферментное исследование диагностической панели маркеров поражения ЦНС на анализаторе Униплан (Россия): BDNF (пг/мл)- (brain-derived neurotrophic factor) – нейротрофический фактор мозга; GFAP (нг/мл)— это показатель концентрации глиофибрилярного кислого протеина астроглии в сыворотке крови; белок S-100 (нг/л); "Цилиарный нейротрофный фактор (CNTF); IL4 (пг/мл); IL2 (пг/мл).

Статистическая обработка результатов исследования осуществлялась с помощью пакета программ «Microsoft Excel 7.0» и лицензионного программного обеспечения StatSoft STATISTICA 10.0.1011.0 Russian Portable.

Результаты и обсуждение

Исследование полового соотношения больных ХИМ 1-2 стадии в сочетании с АГ группы наблюдения выявило преобладание женского 55(60%, $p=0,004$) населения над мужским 36(40%).

Таблица 1

Структура группы наблюдения

	Группа наблюдения (n=91)	1 группа (n=32(35%))	2 группа (n=20(22%))	3 группа (n=40(43%))
мужчины	36(40%)	7(22%)	5(25%)	22(55%)
женщины	55(60%, $p=0,004$)	25(78%, $p=0,003$)	15(75%, $p=0,002$)	18(45%)

Примечание: достоверность различий указана между признаками внутри группы сравнения, $p \leq 0,05$

Однако уточнение структурного соотношения групп сравнения в зависимости от коморбидной патологии (таблица №1) выявило, что в её структуре преобладали пациенты группы с ХИМ 1-2 стадии в сочетании с метаболическими нарушениями 40(43%), среди которых было сопоставимое соотношение мужчин 22(55%) по отношению к

женщинам 18(45%). Среди пациентов ХИМ 1-2 стадии в сочетании с постинфекционным синдромом 20(22%)) напротив преобладали женщины 15(75%, $p=0,002$). Аналогичное соотношение зарегистрировано среди пациентов ХИМ 1-2 стадии 32(35%), где также преобладали женщины (25(78%, $p=0,003$)).

Оценка типичных иммунологических маркеров поражения нервной системы выявила, что в структуре группы наблюдения в целом -нейротрофический фактор BDNF (таблица №2) – уровень которого свидетельствует о качестве функционирования ЦНС и вероятности формирования нейродегенеративных заболеваний достоверно не различался в зависимости от возраста и пола (таблица №2) и соответствовал умеренной продукции (15–30 пг/мл), при этом самым низким был среди мужчин (15,53±3,2 пг/мл).

Таблица 2

Структура иммунологического статуса группы наблюдения в зависимости от пола и возраста

	BDNF (пг/мл)	Белок S-100 (нг/л)	GFAP (нг/мл)	IL4 (пг/мл)	IL2 (пг/мл)	CNT F (пг/мл)
Группа наблюдения	15,92±0,7	95,86±2,9	0,18±0,02	2,99±0,02	7,52±0,8	17,80±1,5
Возраст						
Моложе 50 лет	15,87±2,6	101,50±7,5, $p=0,004$	0,28±0,01, $p=0,003$	3,08±0,5	6,62±0,2	16,77±3,0
≥50 лет	15,96±2,3	88,56±7,1	0,11±0,01	2,91±0,2	8,23±0,4, $p=0,04$	19,13±2,8, $p=0,03$
Пол						
Мужчины	15,53±3,2	90,62±6,8	0,25±0,02, $p=0,002$	2,75±0,2	7,58±0,3	19,59±4,1, $p=0,02$
Женщины	16,24±2,9	97,67±7,1	0,10±0,01	3,33±0,4	7,43±0,7	17,39±3,6

Примечание: достоверность различий указана в зависимости от пола и возраста внутри параметров одного маркера, $p \leq 0,05$

Кроме того его уровень среди пациентов трудоспособного возраста с ХИМ 1-2 стадии в сочетании с АГ значительно различался только среди группы больных в сочетании с постинфекционным синдромом и составил, соответственно 16,3±1,1, 15,22±0,9 ($p=0,04$) и 16,16±0,7 пг/мл (таблица №3).

В структуре белка S -100, уровень которого позволяет оценить степень повреждения мозга, максимальные значения его выявлены среди пациентов молодого возраста ($101,50 \pm 7,5$, $p=0,004$ нг/л) и достоверно не различались в зависимости от пола (таблица №2). При этом максимальные его уровни выявлены среди больных 3 группы ($102,1 \pm 4,4$, $p=0,03$ нг/л), тогда как его значения между 1 и 2 группой были сопоставимы, соответственно $98,48 \pm 3,9$ и $98,04 \pm 3,6$ нг/л, что свидетельствует о глубине поражения ЦНС у больных с метаболическими нарушениями (таблица №3).

Таблица 3

Структура иммунологического статуса пациентов ХИМ 1-2 стадии в зависимости от коморбидной патологии

	BDNF (пг/мл)	Белок S- 100 (нг/л)	GFAP (нг/мл)	IL4 (пг/мл)	IL2 (пг/мл)	CNTF (пг/мл)
Группа наблюдения	$15,92 \pm 0,7$	$95,86 \pm 2,9$	$0,18 \pm 0,02$	$2,99 \pm 0,02$	$7,52 \pm 0,8$	$17,80 \pm 1,5$
3 группа	$16,3 \pm 1,1$	$102,1 \pm 4,4$, $p=0,03$	$0,25 \pm 0,03$, $p=0,006$	$2,78 \pm 0,01$	$7,75 \pm 0,2$	$27,12 \pm 2,1$, $p=0,002$
2 группа	$15,22 \pm 0,9$, $p=0,04$	$98,48 \pm 3,9$	$0,19 \pm 0,01$, $p=0,004$	$2,84 \pm 0,03$	$7,30 \pm 0,3$	$21,82 \pm 1,8$, $p=0,03$
1 группа	$16,16 \pm 0,7$	$98,04 \pm 3,6$	$0,06 \pm 0,01$	$2,92 \pm 0,01$	$8,00 \pm 0,1$	$16,72 \pm 1,4$

Примечание: достоверность различий указана между группами наблюдения и сравнения внутри параметров оценки одного маркера, $p \leq 0,05$

Уровень GFAP, который является основным структурным белком астроглии головного и спинного мозга, а также периферической нервной системы- достоверно преобладал среди пациентов молодого возраста ($0,28 \pm 0,01$, $p=0,003$ нг/мл), что особенно выражено среди мужчин ($0,25 \pm 0,02$, $p=0,002$ нг/мл) (таблица №2). Кроме того, его уровень достоверно различался среди пациентов 3-1 группы, соответственно $0,25 \pm 0,03$, $p=0,006$; $0,19 \pm 0,01$, $p=0,004$ и $0,06 \pm 0,01$ нг/мл, свидетельствуя о большей его выраженности среди пациентов с ХИМ 1-2 стадии с метаболическими нарушениями (таблица №3).

Напротив в отношении маркера CNTF, являющийся мощным фактором выживания нейронов и олигодендроцитов максимальные значения выявлены среди пациентов старше 50 лет ($19,13 \pm 2,8$, $p=0,03$ пг/мл) (таблица №2), что особенно выражено среди мужчин ($19,59 \pm 4,1$, $p=0,02$ пг/мл). Кроме того, его уровень достоверно уменьшался от 3 к 1 группе, соответственно $27,12 \pm 2,1$, $p=0,002$; $21,82 \pm 1,8$, $p=0,03$ и $16,72 \pm 1,4$ пг/мл (таблица №3).

Уровень IL4 группы наблюдения, который является ключевым регулятором гуморального и адаптивного иммунитета, достоверно не различался в зависимости от пола и возраста (таблица №2). Однако увеличивался среди пациентов 3-1 группы $2,78 \pm 0,01$, $2,84 \pm 0,03$ и $2,92 \pm 0,01$ пг/мл (таблица №3).

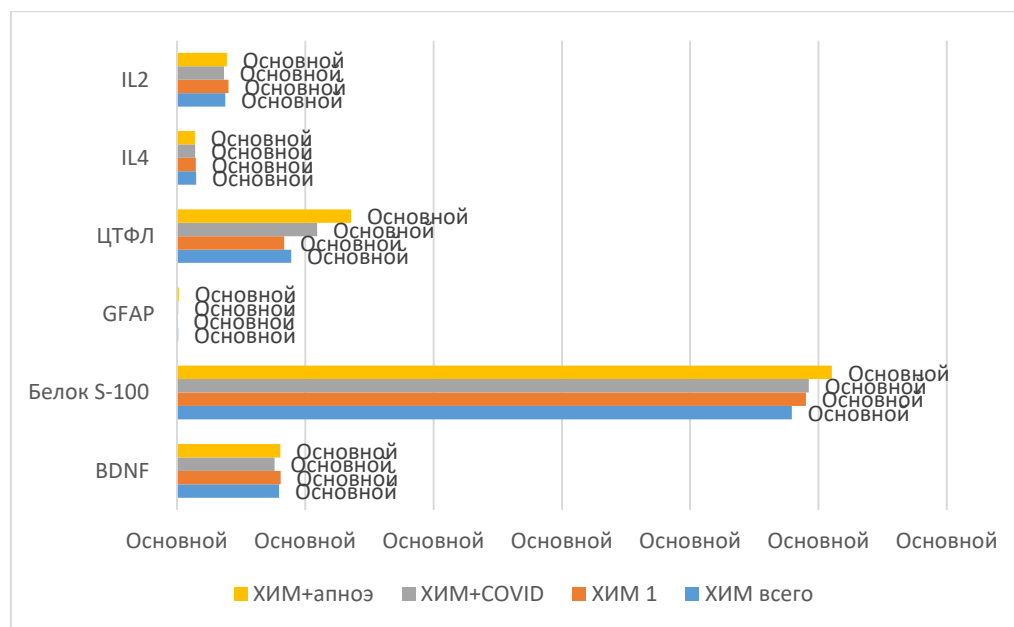


Рис. 1. Структура иммунологических маркеров пациентов ХИМ

Маркер IL2 в группе наблюдения, отвечающий за регуляцию специфического (антигензависимого) иммунного ответа путём стимуляции пролиферации и дифференцировки иммунных клеток был достоверно выше среди пациентов старше 50 лет ($8,23 \pm 0,4$, $p=0,04$) (таблица №2), однако не различался среди пациентов 1-3 группы (таблица №3).

Таким образом, исследования последних десятилетий показали, что нейротрофические факторы (НТФ) – нейротрофический фактор мозга (BDNF), фактор роста нервов (NGF), глиальный нейротрофический фактор (GDNF), инсулиноподобный фактор роста-1 (IFG-1) и др. – способствуют выживанию нейронов, стимулируют их рост и дифференцировку, участвуют в формировании новых синаптических связей. НТФ являются ключевыми регуляторами нейропластичности, обеспечивая основу для функционального восстановления после повреждений головного мозга [20]. Рост уровня

белка S-100 и концентрации глиофибрилярного кислого протеина астроглии GFAP в сыворотке крови среди пациентов молодого возраста в сочетании с метаболическими нарушениями может быть расценено как прогностически неблагоприятный фактор и может быть использован как диагностический маркер прогрессирования цереброваскулярной патологии среди пациентов трудоспособного возраста.

Выводы

1. Уточнение особенностей поражения ЦНС в зависимости от коморбидной патологии выявило преобладание женского населения среди больных ХИМ 1-2 стадии.

2. Оценка типичных иммунологических показателей поражения нервной системы выявила, что в уровень BDNF, являясь активным маркером нейрогенеза, соответствовал умеренной продукции и достоверно не различался в зависимости от возраста, пола, при этом самые низкие уровни его продукции выявлены среди пациентов трудоспособного возраста с ХИМ 1-2 стадии с АГ в сочетании с постинфекционным синдромом ($15,22 \pm 0,9$, $p=0,04$), что требует особого внимания при составлении программ углубленной диспансеризации данной категории больных.

3. В структуре показателей белка S -100 как оценочного критерия степени повреждения мозга в группе наблюдения максимальные его значения выявлены среди пациентов молодого возраста ($101,50 \pm 7,5$, $p=0,004$ нг/л), что особенно выражено у больных ХИМ 1-2 стадии с метаболическими нарушениями ($102,1 \pm 4,4$, $p=0,03$ нг/л) и свидетельствует об особой уязвимости этой группы больных.

3. Аналогичная тенденция выявлена в отношении уровня GFAP как основного структурного белка астроглии головного и спинного мозга, который также достоверно преобладал среди пациентов молодого возраста ($0,28 \pm 0,01$, $p=0,003$ нг/мл), что особенно выражено среди мужчин ($0,25 \pm 0,02$, $p=0,002$ нг/мл).

4. В отношении маркера CNTF, являющийся мощным фактором выживания нейронов и олигодендроцитов, максимальные значения выявлены среди пациентов старше 50 лет ($19,13 \pm 2,8$, $p=0,03$ пг/мл), что также особенно выражено среди мужчин ($19,59 \pm 4,1$, $p=0,02$ пг/мл). При этом его уровень преобладал среди больных 3 группы ($27,12 \pm 2,1$, $p \leq 0,05$ пг/мл).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Широков, Е.А. «Стоп-Инсульт» – Специализированная междисциплинарная программа профилактики и лечения цереброваскулярных заболеваний / Е.А. Широков. – Москва : Высшая школа, 2020. – 182 с.
2. Фонякин, А.В. Артериальная гипертензия и инсульт: Стратегия и тактика антигипертензивной терапии / А.В. Фонякин. – Москва : Гостехиздат, 2019. – 492 с.
3. Структурно-функциональные свойства артерий у лиц, перенесших новую коронавирусную инфекцию / В.Э. Олейников, И.В. Авдеева, К.Н. Полежаева [и др.] // Кардиоваскулярная терапия и профилактика. – 2023. – Т. 22, № 5. – 3541 с. – <https://doi.org/10.15829/1728-8800-2023-3541>
4. Современные тенденции первичной инвалидности вследствие цереброваскулярных болезней в мегаполисе / О.В. Ломоносова, О.Н. Владимирова, В.Г. Помников [и др.] // Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. – 2019. – Т. 119, № 6. – С. 91–95.
5. Основные принципы ведения неврологических пациентов в период пандемии COVID-19 / С.В. Копишинская, Н.О. Жаринова, И.А. Величко [и др.] // Нервно-мышечные болезни. – 2020. – Т. 10, № 1. – С. 31–42. – DOI: 10.17650/2222-8721-2020-10-1-31-42
6. Симптомы депрессии и тревоги у больных сахарным диабетом 2 типа и цереброваскулярной болезнью / И.И. Дубинина, В.А. Жаднов, С.В. Янкина, А.В. Соловьева // Сахарный диабет. – 2012. – Т. 15, № 4. – С. 59–62. – <https://doi.org/10.14341/2072-0351-5539>
7. Ильясова, Ф.Н. Влияние сахароснижающей терапии на динамику когнитивных нарушений при сахарном диабете 2 типа в раннем восстановительном периоде после ишемического инсульта / Ф.Н. Ильясова, О.С. Левин // Земский врач. – 2015. – Т. 3, № 27. – С. 19–22.
8. Путилина, М.В. Тревножно-депрессивные расстройства и инсульт. Возможные этиологические и патогенетические корреляции / М.В. Путилина // Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. – 2014. – Т. 114, № 6. – С. 86–92.
9. Лурия, А.Р. Высшие корковые функции человека и их нарушения при локальных поражениях мозга / А.Р. Лурия. – 3-е изд. – М. : Академический проект, 2000. – 512 с.
10. COVID-19: неотложные вопросы оценки заболеваемости, распространенности, летальности и смертности / О.М. Драпкина, И.В. Самородская, М.Г. Сивцева [и др.] // Профилактическая медицина. – 2020. – Т. 23, № 1. – С. 7–13.
11. Драпкина, О.М. Половые и гендерные различия в здоровье и болезни. Ч. I. Эволюционная / О.М. Драпкина, О.Т. Ким // Кардиоваскулярная терапия и профилактика. – 2023. – Т. 22, № 8. – 3657 с. – <https://doi.org/10.15829/1728-8800-2023-3657>. – EDN: FMHVVK.

12. Двухдесятилетние тренды ожирения и артериальной гипертензии и их ассоциации в России / С.А. Шальнова, А.Д. Деев, Ю.А. Баранова [и др.] // Кардиоваскулярная терапия и профилактика. – 2017. – Т. 16, № 4. – С. 410.
13. Гусев, Е.И. Новая коронавирусная инфекция (COVID-19) и поражение нервной системы: механизмы неврологических расстройств, клинические проявления, организация неврологической помощи / Е.И. Гусев, М.Ю. Мартынов, А.Н. Бойко // Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. – 2020. – Т. 120, № 6. – С. 7–16.
14. Cognitive dysfunction in ICU patients: risk factors, predictors, and rehabilitation interventions / M.E. Wilcox, N.E. Brummel, K. Archer [et al.] // Crit Care Med. – 2013. – Vol. 41, N 9 (suppl 1). – P. 81–89. – <https://doi.org/10.1097/CCM.0b013e3182a16946>
15. Astrocyte-neuron lactate transport is required for long-term memory formation / A. Suzuki, S.A. Stern, O. Bozdagi [et al.] // Cell. – 2011. – Vol. 144, N 5. – 810823 p. – DOI: 10.1016/j.cell.2011.02.018
16. Hara, Y. Brain plasticity and stroke rehabilitation / Y. Hara // J Nippon med school. – 2015. – Vol. 82, N 1. – P. 4–13.
17. Hippocampal neuronal atrophy and cognitive function in delayed poststroke and aging-related dementias / E. Gemmell, H. Bosomworth, L. Allan [et al.] // Stroke. – 2012. – Vol. 43, N 3. – P. 808–814. – <https://doi.org/10.1161/STROKEAHA.111.636498>
18. Осман Н., Линд К.В., Бровин А.Н., Васильева Л.Е., Дятлова М.А. Биологические механизмы тревожности: генетические ассоциации генов BDNF и AMPD1 с ситуативной и личностной тревожностью [Электронный ресурс] // Современная зарубежная психология. 2024. Том 13. № 1. С. 33–46. DOI:10.17759/jmfp.2024130103
19. Зыкова Ю.В., Эверт Л.С., Потупчик Т.В. Нейротрофический фактор головного мозга как индикатор заболеваний центральной нервной системы. Врач. 2021; 32 (4): 5–9. <https://doi.org/10.29296/25877305-2021-04-01>
20. RAGE ligands induce apoptotic cell death of pancreatic B-cells via oxidative stress / B. W. Lee, H. Y. Chae, S. J. Kwon [et al.] // J. Mol. Med. – 2012. — Vol. 26, N 6. – P. 813–818.
21. Ковтун Н.А., Савельева М.И., Трофименко А.В. [и др.]. Диагностическое и прогностическое значение определения белков – маркеров повреждения мозга при легких черепно-мозговых травмах // Лабораторная служба. 2021. № 2. С.28–33. DOI: 10.17116/labs20211002128.
22. Костенко Е.В., Петрова Л.В., Егоров П.Д., Погонченкова И.В., Филиппов М.С. Нейротрофические факторы как маркеры восстановления после инсульта: обзор. Вестник восстановительной медицины. 2025; 24(3):123–139. <https://doi.org/10.38025/2078-1962-2025-24-3-123-139> [Kostenko E.V., Petrova L.V., Egorov P.D., Pogonchenkova I.V., Filippov M.S. Neurotrophic Factors as Markers of Stroke Recovery: a Review. Bulletin of Rehabilitation Medicine. 2025;

24(3):123–139. <https://doi.org/10.38025/2078-1962-2025-24-3-123-139> (In Russ.).]

Об авторах:

БАХАРЕВА Ольга Николаевна – д.м.н., зав кафедры физической, реабилитационной и спортивной медицины, ФГБОУ ВО «Тверской ГМУ Минздрава России» (г. Тверь, ул. Советская, д.4), e-mail: olgabach76@gmail.com, ORCID:0000-0003-0442-4524, Spin-код: 9522-3233.

ЧИЧАНОВСКАЯ Леся Васильевна – д.м.н, заведующая кафедрой неврологии, реабилитации и нейрохирургии, ФГБОУ ВО «Тверской ГМУ Минздрава России» (г. Тверь, ул. Советская, д.4), e-mail: nevrover@gmail.com, ORCID: 0000-0002-3808-4866, SPIN-код: 6245-1545.

СЛЮСАРЬ Николай Николаевич– д.м.н., профессор кафедры биохимии с курсом клинической лабораторной диагностики ФГБОУ ВО «Тверской ГМУ Минздрава России» (г. Тверь, ул. Советская, д.4), e-mail: info@tvgm.ru, ORCID: 0000-0001-7865-0984.

ВИНОГРАДОВА Алена Александровна – ассистент кафедры неврологии, реабилитации и нейрохирургии, «Тверской ГМУ Минздрава России» (г. Тверь, ул. Советская, д.4), e-mail: info@tvgm.ru, ORCID: 0000-0001-9344-5153.

БАХАРЕВ Станислав Александрович – преподаватель кафедры ТСО и ФП, Московский университет МВД России им В.Я. Кикотя, Тверской филиал, (г. Тверь ул Кривичская д.12), e-mail: ustass73@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-3490-2243.

The structure of neuroimmunological markers in nervous system damage

**O.N. Bakhareva¹, L.V. Chichanovskaya¹, N.N. Slyusar¹,
A.A. Vinogradova¹, S.A. Bakharev²**

¹Tver state medical university, Tver

²Moscow University of the Ministry of Internal Affairs of Russia, Tver

Ninety-eight patients with ischemic stroke were examined. Period 1 – 13.2 ± 0.8 days and period 2 – 189.2 ± 2.1 days. Ultrasound and X-ray examinations were performed. The severity of the neuros92 patients with cerebral ischemia were examined. Their average age was 50.9 ± 1.1 years. A neurological examination of the diagnostic panel of CNS lesion markers was conducted: BDNF; GFAP; S-100 protein; CNTF; IL4; IL2. The BDNF level corresponded to moderate production. In the structure of S – 100 protein parameters, its maximum values were found in young patients with metabolic disorders (102.1 ± 4.4 , $p < 0.05$ ng/l). A similar trend was found with respect to the level of GFAP (0.28 ± 0.01 , $p < 0.05$ ng/ml) and can be regarded as a prognostically unfavorable factor.

Keywords: *neuroimmunological markers, CHEM, BDNF; GFAP; S-100 protein; CNTF; IL4; IL2.*

Дата поступления в редакцию: 16.03.2026.

Дата принятия в печать: 20.03.2026.

Экология

УДК 543.42:547.979.7

DOI 10.26456/vtchem2026.1.18

Эколого-гидрохимический анализ качества воды Верхней Волги

О.А. Тихомиров, К.Ю. Охлобыстин

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Приводится эколого-геохимическая оценка состояния водной среды и многолетней динамики основных гидрохимических показателей Верхней Волги в пределах Тверской области. Дается анализ концентраций основных макрополлютантов в воде реки Волги.

Ключевые слова: гидрохимия, эколого-геохимический анализ, гидрохимические показатели, загрязнение, Волга.

Постановка проблемы

Река Волга выполняет важнейшую функцию основного источника водоснабжения Московской и Тверской областей, регулятора водных ресурсов, является объектом рекреационной деятельности и уникальной экосистемой. В этой связи изучение гидрохимического режима, качества воды и динамики гидрохимических показателей Верхней Волги является важной научной и практической задачей.

Эколого-гидрохимический анализ состояния природной среды включает изучение геохимической трансформации и динамики химических показателей в водной среде.

В последние годы река Волга испытывает значительную антропогенную нагрузку. Всего в Тверской области в пределах водосбора располагаются 316 промышленных предприятий, 85 из которых сбрасывают промышленные стоки в Волгу и её притоки.

Методика проведения работ

Мониторинг качества поверхностных вод в Тверской области ведется с 1950 г. В зоне деятельности Тверского Центра гидрометеослужбы мониторинг проводится в 21 пункте наблюдений, расположенных в Тверской, Московской и Смоленской областях.

В ходе исследования были проанализированы гидрохимические данные за период с 2020 по 2024 гг. [1,2]. Базовыми пунктами наблюдений за уровнем загрязнения воды выбраны гидропосты выше и ниже г.Твери и г.Конаково, где проводился отбор и анализ проб воды по

следующим показателям: рН, растворенный кислород, БПК₅, железо, медь, свинец, марганец.

Результаты исследования

Воды реки Волги гидрокарбонатно-кальциевые, по степени минерализации относятся к пресным. Кислотность воды может изменяться в пределах от 7,72 до 8,04. Природные волжские воды отличаются высоким содержанием кислорода. Средние годовые концентрации растворенного кислорода превышают 9 мг/дм³, а максимальные за период с 2020 по 2024гг. достигали 16 мг/дм³ [2,4.5].

Для реки характерно высокое содержание окрашенного органического вещества, что связано с высокой заболоченностью прилегающей территории. Многолетние среднегодовые показатели биохимического потребления кислорода (БПК₅) в водах Волги в период с 2020 по 2024 гг. изменялись в пределах от 1,6 до 3,25 мг/дм³. Исследованиями установлено, что ниже города Твери по течению реки наблюдается систематическое ежегодное превышение (рис.1) допустимых показателей БПК₅. Максимальное превышение за период наблюдений выявлено в районе г.Конаково в 2024 г. и составляет 7,6 ПДК, что свидетельствует о постоянной загрязненности реки Волги органическими веществами. БПК₅ – показатель, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, и чем выше значение, тем больше органических загрязнителей в воде.

Рост биохимического потребления кислорода в Верхней Волге в последние годы связан с антропогенным воздействием. Смыв органического вещества с побережья дождевыми водами, промышленные и сельскохозяйственные сточные воды обеспечивают его поступление в Волгу. Кроме того, накопление на побережье промышленных и бытовых отходов приводит к поступлению в воду органических соединений на участках несанкционированного сброса сточных вод.

Всплеск показателя БПК₅ в районе Конаково в 2024г. связан с недостаточной очисткой сточных вод. По данным Роспотребнадзора, очистные сооружения г.Конаково не обеспечивают очистку сточных вод в соответствии с установленными нормативами. В результате, отобранные пробы воды реки Волги по ряду показателей не соответствовали требованиям СанПиН 1.2.3685-21 [6].

Важным водным макрополлютантом является железо. Высокие концентрации растворенного железа ухудшают качество воды, делая ее непригодной для питьевого и хозяйственно-бытового использования. Железо может служить питательным веществом для водорослей и бактерий, что, в свою очередь, вызывает их чрезмерный рост и другие

проблемы, связанные с эвтрофикацией и снижением уровня растворенного кислорода.

В последние годы в пунктах наблюдения выше и ниже г.Твери наблюдаются превышения ПДК как по среднегодовым, так и по максимальным показателям содержания общего железа. В 2022 г. зафиксирован резкий рост максимальной концентрации (рис.1). Среднегодовое содержание общего железа остается более стабильным, однако, также показывает тенденцию увеличения в период с 2022 по 2024 гг.

В районе г. Конаково отмечается высокий уровень как среднегодовой, так и максимальная концентрации общего железа, достигшей в 2024 г. величины 3,9 ПДК.

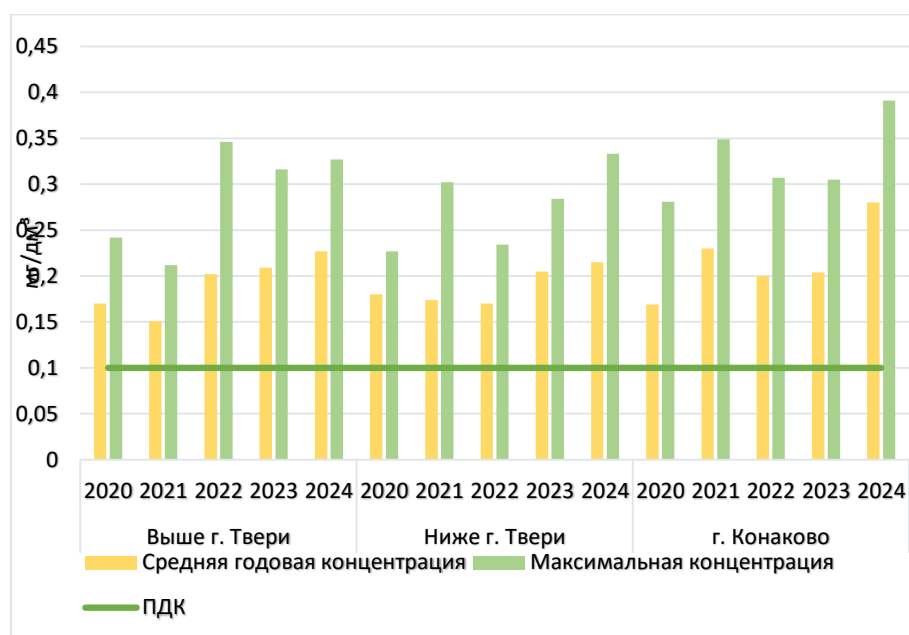


Рис. 1. Многолетние изменения содержания общего железа в воде р. Волги

В 2020-2024гг. наблюдаются традиционно значительные концентрации меди на всем участке реки Волги от г. Твери до Конаково, превышающие ПДК в 2-5 раз. Причиной превышения ПДК являются промышленные сточные воды, смыв химикатов с обрабатываемой сельскохозяйственной территории и перенос их в реки с поверхностным стоком [4,5]. Превышение предельно допустимых концентраций меди в воде может происходить не только по причинам, связанным со сбросом сточных вод промышленными и

сельскохозяйственными предприятиями, но и в результате недостаточно эффективной очистки воды, эрозии почв, притока грунтовых вод и др. Так, в Тверской области медьсодержащие пестициды наиболее широко используются для защиты деревьев и кустарников, овощных культур и ряда других растений от болезней, вызываемых низшими грибами. Они могут загрязнять почвы, открытые и подземные источники водоснабжения. При этом в колодцах, питающихся грунтовыми водами, количество меди за вегетационный период может увеличиваться в десять и более раз [7].

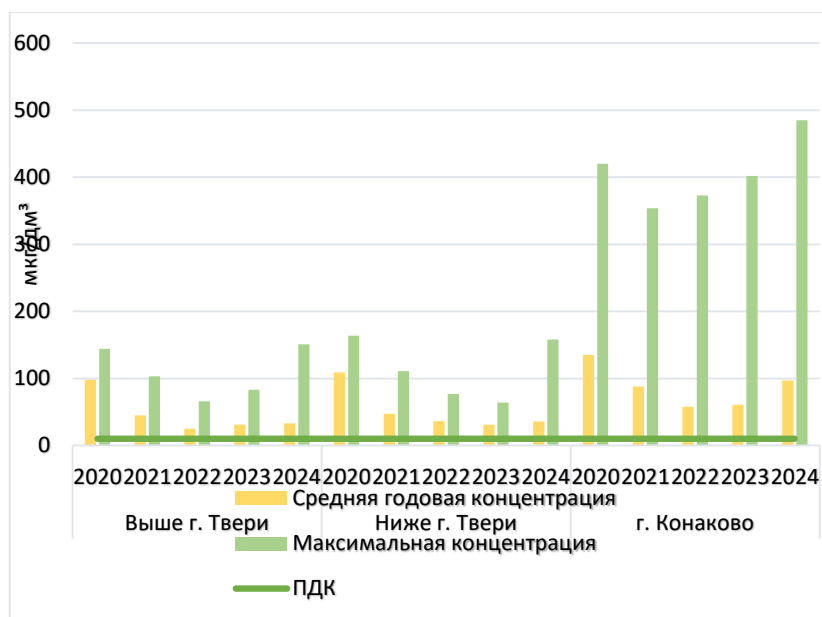


Рис. 2. Многолетние изменения содержания марганца в воде Волги

В пунктах наблюдения в районе г. Твери и г.Конаково среднегодовая концентрация цинка показывает значительные колебания в пределах от 24,4 до 60,3 мг/дм³, что составляет от 2 до 5 ПДК.

Высокие концентрации марганца могут негативно влиять на разнообразие водных организмов и ухудшать общее состояние водной среды. В пункте наблюдения выше г. Твери установлено, что среднегодовые и максимальные разовые концентрации достигали достаточно высоких значений. Самые высокие показатели содержания марганца за период исследования выявлены в районе г.Конаково, где максимальная концентрации марганца в воде достигала 37 – 48 ПДК.

Выводы

Анализ гидрохимических данных за период наблюдения с 2020 по 2024гг. показал, что вода Верхней Волги отличается высокой степенью биохимического потребления кислорода. Максимальные значения БПК₅ за исследуемый период превышали установленные нормативы во всех пунктах наблюдения.

В ходе мониторинга установлено, что вода Волги характеризуется высоким содержанием железа, меди и цинка, существенно превышающим ПДК, что связано как с антропогенными, так и природными причинами. Гидропост в районе г.Конаково демонстрирует самые высокие значения максимальной концентрации марганца, превышающие в 2-3 раза соответствующие показатели в предыдущих пунктах наблюдения.

Таким образом, воды Верхней Волги в период с 2020 по 2024 годы следует отнести к классу «загрязненных». За пятилетний период наблюдений выявлена тенденция усиления антропогенного воздействия и стабильного ухудшения качества воды вниз по течению реки от г.Твери до г.Конаково.

Список литературы

1. Государственный доклад о состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения Тверской области в 2024г. 30 мая 2025г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: 69.rosпотrebnadzor.ru>documents/regional/gos (дата обращения: 20.01.2026г.).
2. Обзор состояния окружающей среды в Тверской области по данным наблюдательной сети Росгидромета в 2024 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.tvermeteo.ru/labor/2021-year.pdf> (дата обращения: 20.01.2026г.).
3. Тихомиров О.А. Анализ влияния г.Твери на химический состав воды реки Волги. Вестн. Твер. Гос. ун-та. Серия «География и геоэкология» – 2024, №1 (45) – С. 5-12.
4. Тихомиров О.А., Бочаров А.В. Региональный ретроспективный анализ воды и донных отложений Верхней Волги // «Водные ресурсы» – 2022. Т.49, №3, с.325-332.
5. Григорьева И.Л. Комиссаров А. Б. Сравнительная гидрохимическая оценка современного состояния некоторых водных объектов Верхней Волги. // Водные ресурсы. 2014. № 3. С. 269 – 283.
6. В регионе. Достроят ли очистные в Конаково? 19.12.2024г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://tver24.com/2024/12/dostroyat-li-ochistnye-v-konakovo/>
7. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб.: ПИЯФ РАН, 2008. 216 с.

Об авторах:

ТИХОМИРОВ Олег Алексеевич – доктор географических наук, профессор кафедры физической географии и экологии. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170021, г.Тверь-21, Прошина, д. 3 корп.2, e-mail: tikhomirova@mail.ru), ORCID: 0000-0002-6564-2077, SPIN-код: 2586-8054.

ОХЛОБИСТИН Кирилл Юрьевич – аспирант кафедры физической географии и экологии. Тверской государственный университет (170021, г.Тверь-21, Прошина, д.3, корп.2, e-mail: maksimchurkistyle@mail.ru), ORCID: 0009-0008-2834-619X, SPIN-код: 9402-1391

Ecological and hydrochemical analysis of the water quality of the Upper Volga

O.A. Tikhomirov, K.Yu. Okhlobystin

Tver State University, Tver

This article provides an ecological and geochemical assessment of the water environment and the long-term dynamics of the main hydrochemical indicators of the Upper Volga within the Tver Region. It also analyzes the concentrations of the main macropollutants in the water of the Volga River.

Keywords: *hydrochemistry, ecological and geochemical analysis, hydrochemical indicators, pollution, Volga.*

Дата поступления в редакцию: 11.02.2026.

Дата принятия в печать: 18.02.2026.

*Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия
решением Президиума ВАК включён в Перечень российских
рецензируемых научных журналов в редакции 2015 года, в которых
должны быть опубликованы основные научные результаты
диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.*

Контактные данные редакционной коллегии:

170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, ауд. 408,

Тверской государственный университет.

Телефон: 8 (910) 534-01-94.

Главный редактор – Пахомов Павел Михайлович.

Зам. гл. редактора – Вишневецкий Дмитрий Викторович.

E-mail: rickashet@yandex.ru

Вестник

Тверского государственного университета

Серия: Химия № 4 (62), 2025.

Подписной индекс: **85724** (интернет-каталог «Пресса России»)

Подписано в печать: 27.04.2026. Выход в свет: 29.04.2026.

Формат 70 x 108 ¹/₁₆. Бумага типографская № 1.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,11.

Тираж 500 экз. Заказ № 70.

Издатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Тверской государственный
университет».

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33.

Отпечатано в издательстве Тверского государственного университета.

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, Студенческий пер., д. 12, корп. Б.

Тел. 8 (4822) 35-60-63.

Цена свободная.