

ISSN 2415-7058 (Print)  
ISSN 2415-7066 (Online)

# **Вестник Донецкого национального университета**



НАУЧНЫЙ  
ЖУРНАЛ  
*Основан  
в 1997 году*

---

*Серия А*  
**Естественные  
науки**

---

**5/2025**

---

**Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»**

**Главный редактор** – д-р физ.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**.

**Зам. главного редактора** – д-р биол. наук, проф. **О.С. Горецкий**.

**Ответственный секретарь** – канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**.

**Члены редколлегии:** д-р биол. наук, проф. **В.В. Акатов**, д-р хим. наук, проф. **А.С. Алемасова**; д-р биол. наук, проф. **В.Г. Артюхов**; канд. хим. наук, доц. **О.В. Баранова**; канд. хим. наук, доц. **С.Г. Бахтин**; д-р хим. наук, доц. **Н.И. Белая**; канд. хим. наук, доц. **А.В. Белый**; д-р философии, проф. **С.В. Белый**; д-р пед. наук, доц. **Т.В. Вардун**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р биол. наук, доц. **С.Н. Горбов**; д-р хим. наук, проф. **А.В. Гулевская**; д-р биол. наук, доц. **Т.В. Денисова**; д-р хим. наук, проф. **В.Д. Дяченко**; д-р физ.-мат. наук, доц. **В.П. Заставный**; д-р физ.-мат. наук, доц. **А.В. Зыза**; д-р геогр. наук, проф. **К.Ш. Казеев**; д-р биол. наук, проф. **В.Н. Калаев**; канд. биол. наук, доц. **Е.А. Калаева**; д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р биол. наук, с.н.с. **О.Е. Клименко**; д-р с-х наук, проф. **С.И. Колесников**; д-р физ.-мат. наук, доц. **Б.И. Коносевич**; канд. биол. наук **В.О. Корниенко**; д-р хим. наук, проф. **Т.П. Кустова**; д-р биол. наук, доц. **Е.В. Лопатина**; д-р физ.-мат. наук, доц. **А.В. Мазнев**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р физ.-мат. наук, доц. **И.А. Моисеенко**; д-р биол. наук, проф. **И.В. Мухина**; д-р физ.-мат. наук, доц. **Р.Н. НескорODEV**; д-р биол. наук, проф. **В.Б. Павленко**; д-р биол. наук, доц. **С.В. Погодина**; канд. биол. наук, доц. **А.И. Сафонов**; д-р биол. наук, проф. **В.И. Соболев**; д-р техн. наук, проф. **В.И. Сторожев**; д-р биол. наук, доц. **В.В. Труш**; д-р хим. наук **Т.Г. Тюрина**; д-р биол. наук, доц. **М.Г. Холявка**; д-р хим. наук, доц. **И.Н. Щербakov**.

**The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University.  
Series A: Natural Sciences”**

**The Editor-in-Chief** – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bepalova**.

**The Deputy of the Editor-in-Chief** – Dr. of biol., prof. **O.S. Goretskii**.

**Executive Secretary** – Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**.

**The Members of the Editorial Board:** Dr. of biol., prof. **V.V. Akatov**; Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Dr. of biol., prof. **V.G. Artyukhov**; Cand. of chem., docent **O.V. Baranova**; Cand. of chem., docent **S.G. Bahtin**; Dr. of chem., docent **N.I. Belaya**; Cand. of chem., docent **A.V. Belyj**; Dr. of philosophy, prof. **S.V. Belyi**; Dr. of Ped. docent **T.V. Varduni**; Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchkov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchkov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of biol., docent **S.N. Gorbov**; Dr. of chem., prof. **A.V. Gulevskaya**; Dr. of biol., docent **T.V. Denisova**; Dr. of chem., prof. **V.D. Dyachenko**; Dr. of phys. and math., docent **V.P. Zastavnyi**; Dr. of phys. and math., docent **A.V. Zyza**; Dr. of geogr, prof. **K.Sh. Kazeev**; Dr. of biol., prof. **V.N. Kalaev**; Cand. of biol., docent **E.A. Kalaeva**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of biol., s.r. **O.E. Klimenko**; Dr. of Agric. prof. **S.I. Kolesnikov**; Dr. of phys. and math., docent **B.I. Konosevich**; Cand. of biol. **V.O. Kornienko**; Dr. of chem., prof. **T.P. Kustova**; Dr. of biol., docent **E.V. Lopatina**; Dr. of phys. and math., docent **A.V. Mazniev**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mikhal'chuk**; Dr. of phys. and math., docent **I.A. Moiseyenko**; Dr. of biol., prof. **I.V. Muhina**; Dr. of phys. and math., docent **R.N. NeskoroDev**; Dr. of biol., prof. **V.B. Pavlenko**; Dr. of biol., docent **S.V. Pogodina**; Cand. of biol., docent **A.I. Safonov**; Dr. of biol., prof. **V.I. Sobolev**; Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of biol., docent **V.V. Trush**; Dr. of chem. **T.G. Tyurina**, Dr. of biol., docent **M.G. Holyavka**, Dr. of chem., docent **I.N. Shcherbakov**.

**Адрес редакции:** ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, РФ.

**Тел:** +7 (856) 302-92-56, 302-09-92. **E-mail:** [vestnikdonnu\\_a@mail.ru](mailto:vestnikdonnu_a@mail.ru)

**URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>, <http://dongu-vestnik01.ru>

С 09.04.2024 г. научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» (далее – Журнал) включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (**Перечень ВАК РФ**) (категория **K2** с 30.05.2025 г.) по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки:

*физико-математические науки:* 1.1.1. Вещественный, комплексный и функциональный анализ, 1.1.7. Теоретическая механика, динамика машин, 1.1.8. Механика деформируемого твердого тела;  
*химические науки:* 1.4.3. Органическая химия, 1.4.4. Физическая химия;  
*биологические науки:* 1.5.2. Биофизика, 1.5.5. Физиология человека и животных, 1.5.15. Экология, 1.5.19. Почвоведение.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 230-11/2025 от 17 ноября 2025 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Издается по решению Ученого совета ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»  
Протокол № 15 от 02.12.2025 г.*

© ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2025

# Вестник Донецкого национального университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 5

Донецк 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

### *Механика*

- Бондаренко Н. С. Исследование напряжённо-деформированного состояния ортотропных пластин при локальных силовых воздействиях на базе обобщённой теории ..... 3
- Глушанков Е. С., Мироненко А. Б. Исследование влияния свойств пьезоматериалов на термонапряжённое состояние тонких пластинок. I ..... 10

### *Химические науки*

- Белюсова И. А., Прокопьева Т. М., Котенко А. А. Природа мостикового звена и мицеллярные эффекты дикаатионных ПАВ ..... 18
- Душенко В. В., Лыга Р. И., Мальцева Н. А., Михальчук В. М., Николаева О. Ф. Влияние оксида циркония на термомеханические и антикоррозионные свойства эпоксидных композитов и их термоокислительную деструкцию ..... 28
- Кравченко Е. М., Макурина О. В., Дорошкевич В. С. Простые способы концентрирования растительной пероксидазы ..... 41
- Шевкопляс В. Н., Семенова Р. Г., Макарова Р. А., Никитенко Д. В. Со-пиролиз бурого угля и пластика и оценка качества смолы методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии ..... 47

### *Биологические науки*

- Алексеева Н. В., Должанов П. Б., Шебалков А. В., Корниенко В. О. Экологическое состояние устьевых участков рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики ..... 58
- Наумов Р. В. Темперамент и свойства нервной системы студентов разных спортивных специализаций ..... 74
- Труш В. В., Соболев В. И., Попов М. Н. Эффекты субхронически вводимого биотина на функциональное состояние скелетной мышцы быстрого типа в экспериментах на крысах ..... 80
- Чемерис О. В. Масштабирование процесса гидролиза растительных отходов ферментным препаратом целлюлаз *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. .... 87
- Штирц Ю. А. Структурный анализ почв агроэкосистем южной части Шахтерского района Донецкой Народной Республики ..... 94

# Bulletin of Donetsk National University

SCIENTIFIC JOURNAL

FOUNDED IN 1997

Series A. Natural Sciences

No 5

Donetsk 2025

## CONTENTS

### *Mechanics*

- Bondarenko N. S.* Investigation of the stress-strain state of orthotropic plates under local force impacts based on a generalized theory ..... 3
- Glushankov E. S., Mironenko A. B.* The analysis of the influence of the piezoelectric material's properties on the thermo-stressed state of the thin plates. I ..... 10

### *Chemical sciences*

- Belousova I. A., Prokopieva T. M., Kotenko A. A.* The nature of the bridge link and micellar effects of dicationic surfactants ..... 18
- Dushenko V. V., Lyga R. I., Maltseva N. A., Mikhal'chuk V. M., Nikolaeva O. F.* The effect of zirconium oxide on the thermomechanical and anticorrosive properties of epoxy composites and their thermal-oxidative degradation ..... 28
- Kravchenko E. M., Makurina O. V., Doroshkevich V. S.* Simple ways to concentrate plant peroxidase ..... 41
- Shevkoplyas V. N., Semenova R. G., Makarova R. A., Nikitenko D. V.* Co-pyrolysis of brown coal and plastic and assessment of tar quality by i.r. and  $^1\text{H}$  n.m.r. spectroscopy methods ..... 47

### *Biological sciences*

- Alekseeva N. V., Dolzhanov P. B., Shebalkov A. V., Kornienko V. O.* Ecological status of river mouths in the Azov Sea area within the Donetsk People's Republic ..... 58
- Naumov R. V.* Temperament and nervous system properties of students with different sports specializations ..... 74
- Trush V. V., Sobolev V. V., Popov M. N.* Effects of subchronic biotin administration on the functional state of fast-type skeletal muscle in experiments on rats ..... 80
- Chemeris O. V.* Scale-up the hydrolysis process of vegetable waste with cellulase enzyme preparation of *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. .... 87
- Shtirts Yu. A.* Structural analysis of soils of agroecosystems of the southern part of the Shakh-tersky district of the Donetsk People's Republic ..... 94

## М Е Х А Н И К А

---

УДК 539.3

DOI: 10.5281/zenodo.17950873

EDN: DVLQTQK

### ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ОРТОТРОПНЫХ ПЛАСТИН ПРИ ЛОКАЛЬНЫХ СИЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА БАЗЕ ОБОБЩЁННОЙ ТЕОРИИ

© 2025. Н. С. Бондаренко

---

На базе обобщённой теории пластин в варианте  $\{1,0\}$ -аппроксимации решена задача статики для ортотропной пластины при действии локального силового воздействия, распределённого по областям различной геометрии (в виде круга и эллипса). Предполагается, что локальное силовое воздействие равномерно распределено и действует в срединной плоскости пластины. Исследована зависимость обобщённых мембранных усилий от упругих постоянных ортотропного материала пластины и геометрических характеристик области силового воздействия.

**Ключевые слова:**  $\{1,0\}$ -аппроксимация; локальное силовое воздействие; ортотропная пластина; полиномы Лежандра; обобщённые мембранные усилия.

---

**Введение.** В настоящее время значительно возрос интерес к тонкостенным элементам конструкций, изготовленных из современных композиционных материалов. Подобные материалы, обладающие резкой анизотропией упругих свойств, находят широкое применение в различных областях техники и промышленности, включая авиационную, ракетно-космическую промышленность и гражданское строительство. Понимание поведения тонкостенных элементов конструкций, изготовленных из таких материалов при действии сосредоточенных и локальных силовых воздействий критически важно для обеспечения прочности и надёжности конструкций, способных выдерживать разнообразные эксплуатационные условия. Помимо этого, актуальным является использование обобщённых теорий пластин и оболочек, позволяющих учитывать явления, связанные с поперечными сдвигами и обжатием.

Об актуальности темы исследования свидетельствует ряд современных публикаций [1–3]. В статьях О. В. Гермидер, В. Н. Попова [1, 2] рассматривается задача об изгибе тонкой ортотропной прямоугольной пластины, закреплённой по краям. Решение получено с использованием полиномов А. М. Лежандра и П. Л. Чебышёва первого рода. В работе А. А. Трещева, Н. С. Ющенко [3] представлена математическая модель деформирования структурно ортотропной пластины прямоугольной формы при поперечном изгибе. Здесь отправным предположением послужил переход от общей трёхмерной задачи деформирования к интерпретации её как изгиба средней плоскости по правилам С. П. Тимошенко, т. е. с учётом существенного влияния поперечных сдвигов.

Целью данного исследования является анализ компонент безмоментного напряжённого состояния ортотропной пластины, подверженной действию локального силового воздействия, распределённого по различным областям. Основной задачей исследования является установление зависимости между упругими постоянными ортотропного материала пластины и геометрическими параметрами области локального силового воздействия и обобщёнными мембранными усилиями, что важно для предсказания поведения пластины в различных эксплуатационных условиях.

**Постановка задачи.** Рассмотрим ортотропную пластину толщины  $2h$  в безразмерной системе координат  $x_1, x_2, x_3$ , определённой с точностью до полутолщины пластины  $h$ . При этом  $x_1, x_2$  – координаты точки в срединной плоскости,  $x_3$  – толщинная координата.

Пусть в области  $\Omega_k$  в срединной плоскости пластины действует равномерно распределённое локальное силовое воздействие единичной интенсивности:

$$W_1(x_1, x_2) \equiv 1. \quad (1)$$

Рассмотрим два варианта области локального воздействия  $\Omega_k$ :

1)  $\Omega_1$  – круг радиуса  $R$  с центром в начале координат:

$$\Omega_1 = \{(x_1, x_2): x_1^2 + x_2^2 \leq R^2\}; \quad (2)$$

2)  $\Omega_2$  – эллипс с полуосями  $a$  и  $b$  с центром в начале координат:

$$\Omega_2 = \left\{ (x_1, x_2): \frac{x_1^2}{a^2} + \frac{x_2^2}{b^2} \leq 1 \right\}. \quad (3)$$

В качестве исходной взята система уравнений  $\{1,0\}$ -аппроксимации (обобщённой теории типа С. П. Тимошенко), в рамках которой компоненты напряжённо-деформированного состояния (НДС) представляются в виде рядов Ж. Фурье по полиномам А. М. Лежандра  $P_k = P_k(x_3)$  от толщинной координаты  $x_3$ .

Разложения компонент НДС в ряды Ж. Фурье по полиномам А. М. Лежандра имеют вид [4]:

– компоненты вектора перемещений

$$u_1(x_1, x_2, x_3) = u(x_1, x_2)P_0(x_3); \quad u_2(x_1, x_2, x_3) = v(x_1, x_2)P_0(x_3),$$

где  $u = u(x_1, x_2)$ ,  $v = v(x_1, x_2)$  – обобщённые перемещения пластины, являющиеся аналогами перемещений точек срединной плоскости;

– компоненты тензора напряжений

$$\sigma_{kk}(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{2}N_k(x_1, x_2)P_0(x_3) \quad (k=1, 2); \quad \tau_{12}(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{2}S_{12}(x_1, x_2)P_0(x_3),$$

где  $N_k = N_k(x_1, x_2)$  ( $k=1, 2$ ),  $S_{12} = S_{12}(x_1, x_2)$  – обобщённые усилия, являющиеся аналогами мембранных усилий;

– компоненты вектора объёмной силы

$$F_k(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{2}q_k(x_1, x_2)P_0(x_3) \quad (k=1, 2),$$

где  $q_k = q_k(x_1, x_2)$  ( $k=1, 2$ ) – коэффициенты разложения компонент вектора объёмной силы в ряды Ж. Фурье по полиномам А. М. Лежандра.

Разрешающая система дифференциальных уравнений  $\{1,0\}$ -аппроксимации включает в себя [4]:

– соотношения упругости в перемещениях

$$N_1 = B_1 \left( \frac{\partial u}{\partial x_1} + \nu_{21} \frac{\partial v}{\partial x_2} \right); \quad N_2 = B_2 \left( \frac{\partial v}{\partial x_2} + \nu_{12} \frac{\partial u}{\partial x_1} \right); \quad S_{12} = B_{12} \left( \frac{\partial u}{\partial x_2} + \frac{\partial v}{\partial x_1} \right), \quad (4)$$

где

$$B_1 = \sqrt{\frac{E_1}{E_2}} \frac{2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \quad B_2 = \sqrt{\frac{E_2}{E_1}} \frac{2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \quad B_{12} = \frac{2G_{12}}{E}; \quad E = \sqrt{E_1 E_2};$$

$E_1, E_2$  – модули Т. Юнга для направлений  $x_1, x_2$  соответственно;

$G_{12}$  – модуль сдвига, характеризующий изменение угла между главными направлениями  $x_1, x_2$ ;

$\nu_{12}, \nu_{21}$  – коэффициенты С. Д. Пуассона;

– уравнения равновесия

$$\frac{\partial N_1}{\partial x_1} + \frac{\partial S_{12}}{\partial x_2} = -q_1; \quad \frac{\partial N_2}{\partial x_2} + \frac{\partial S_{12}}{\partial x_1} = -q_2. \quad (5)$$

Между упругими постоянными ортотропного материала пластины существует зависимость  $E_2 \nu_{12} = E_1 \nu_{21}$ , откуда следует соотношение  $B_2 \nu_{12} = B_1 \nu_{21}$ .

Обобщённые мембранные усилия в уравнениях (4), (5) определены с точностью до значения  $Eh$ .

Во всех задачах о локальных воздействиях искомое НДС считается локальным, т. е. не распространяющимся до линии внешней границы пластины или являющимся несущественным в окрестности границы рассматриваемой пластины. Поэтому пластину будем считать бесконечной, т. е. граничные условия на бесконечности не будем принимать в расчёт, а от искомых функций будем требовать убывающий характер при стремлении к бесконечности.

**Методика решения.** Решение задач на локальные воздействия с помощью методов фундаментальных решений основано на использовании формулы свёртки, которая имеет вид [5]:

$$\mathbf{P}(\vec{r}) = \iint_{\Omega_k} \mathbf{P}^0(\vec{r} - \vec{t}) \mathbf{W}(\vec{t}) d\Omega$$

или

$$\mathbf{P}(x_1, x_2) = \iint_{\Omega_k} \mathbf{P}^0(x_1 - t_1, x_2 - t_2) \mathbf{W}(t_1, t_2) d\Omega, \quad (6)$$

где  $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\vec{r})$  – искомые компоненты НДС, внутренние силовые факторы;

$\mathbf{P}^0$  – фундаментальные решения дифференциальных уравнений, соответствующие искомым компонентам НДС;

$\mathbf{W} = \mathbf{W}(\vec{t})$  – интенсивность распределения нагрузки в зоне локального воздействия  $\Omega_k$ ;

$\vec{r} = (x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2$  – вектор текущей точки;

$\vec{t} = (t_1, t_2) \in \Omega_k$  – вектор точки интегрирования по области  $\Omega_k$ .

Для указанных выше областей – круга [формула (2)] и эллипса [формула (3)] – формула свёртки (6) запишется так

$$\mathbf{P}(x_1, x_2) = \int_{-1}^1 d\theta_1 \int_{-1}^1 f(\rho_1, \theta_1) d\rho_1, \quad (7)$$

где подынтегральная функция с учётом соотношения (1) имеет вид:

– для области  $\Omega_1$  (круга)

$$f = \frac{\pi R^2 (\rho_1 + 1)}{4} \mathbf{P}^0 \left( x_1 - \frac{R}{2} (\rho_1 + 1) \cos(\pi(\theta_1 + 1)), x_2 - \frac{R}{2} (\rho_1 + 1) \sin(\pi(\theta_1 + 1)) \right); \quad (8)$$

– для области  $\Omega_2$  (эллипса)

$$f = \frac{ab\pi}{4} (\rho_1 + 1) \mathbf{P}^0 \left( x_1 - \frac{a}{2} (\rho_1 + 1) \cos(\pi(\theta_1 + 1)), x_2 - \frac{b}{2} (\rho_1 + 1) \sin(\pi(\theta_1 + 1)) \right). \quad (9)$$

Чтобы найти фундаментальное решение системы дифференциальных уравнений (4), (5) [функции  $\mathbf{P}^0$  в формуле свёртки (6)] предположим, что на пластину действует сосредоточенная сила. Математической моделью сосредоточенных воздействий в механике является дельта-функция П. Дирака [5]. Она стоит на месте функций нагрузки в правых частях разрешающих уравнений. Фундаментальные решения системы (4), (5) имеют определённый механический смысл – это решения задач о действии сосредоточенных сил на пластину [6]. Поэтому компоненты вектора объёмной силы берём в виде

$$q_k(x_1, x_2) = q_k^* \delta(x_1, x_2) \quad (k = 1, 2), \quad (10)$$

где  $\delta(x_1, x_2)$  – двумерная дельта-функция П. Дирака;  $q_k^* = \text{const}$  ( $k = 1, 2$ ).

Подставляя соотношения упругости в перемещения (4) в уравнения равновесия (5), получим систему уравнений равновесия в перемещениях

$$L_{k1}u + L_{k2}v = -q_k^* \delta(x_1, x_2) \quad (k = 1, 2), \quad (11)$$

где

$$L_{11} = B_1 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + B_{12} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}; \quad L_{12} = L_{21} = (v_{21}B_1 + B_{12}) \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2}; \quad L_{22} = B_2 \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + B_{12} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2}.$$

Фундаментальное решение системы уравнений (11) построено с помощью двумерного интегрального преобразования Ж. Фурье и методики обращения, основанной на использовании специальных функций [6]. Выражения для обобщённых мембранных усилий приведены в публикации [7]:

$$N_k = \sum_{j=1}^4 a_{kj} \Phi_j(x_1, x_2) \quad (k = 1, 2); \quad S_{12} = \sum_{j=1}^4 a_{3j} \Phi_j(x_1, x_2), \quad (12)$$

где



$$\begin{aligned}\Phi_1(x_1, x_2) &= \sigma_0^2 \left( \frac{\sigma_1 x_1}{r_1^2} - \frac{\sigma_2 x_1}{r_2^2} \right); & \Phi_2(x_1, x_2) &= \sigma_0^2 \left( \frac{\sigma_2^3 x_1}{r_2^2} - \frac{\sigma_1^3 x_1}{r_1^2} \right); \\ \Phi_3(x_1, x_2) &= \sigma_0^2 \left( \frac{\sigma_2 x_2}{r_2^2} - \frac{\sigma_1 x_2}{r_1^2} \right); & \Phi_4(x_1, x_2) &= \sigma_0^2 \left( \frac{x_2}{\sigma_1 r_1^2} - \frac{x_2}{\sigma_2 r_2^2} \right); \\ r_k^2 &= \sigma_k^2 x_1^2 + x_2^2 \quad (k=1, 2); & a_{11} &= \frac{\nu_{21}}{2\pi B_{12}} \left( \frac{B_1 q_1^*}{\nu_{12}} - A_0 q_2^* \right); & a_{12} &= a_{32} = \frac{q_1^*}{2\pi}; & a_{34} &= \frac{\nu_{21} q_1^*}{2\pi \nu_{12}}; \\ a_{13} &= \frac{1}{2\pi B_{12}} (\nu_{21} B_1 q_1^* - A_0 q_2^*); & a_{14} &= \frac{\nu_{21} q_1^*}{2\pi}; & a_{21} &= \frac{B_2}{2\pi B_1 B_{12}} \left( \frac{\nu_{21}}{\nu_{12}} B_1 q_1^* - A_0 q_2^* \right); \\ a_{22} &= \frac{B_2 q_1^*}{2\pi B_1}; & a_{23} &= \frac{B_2 (B_{12} q_1^* - A_0 q_2^*)}{2\pi B_1 B_{12}}; & a_{24} &= \frac{B_2 \nu_{21} q_1^*}{2\pi B_{12} \nu_{12}}; & a_{31} &= a_{33} = \frac{B_{12} q_1^* - A_0 q_2^*}{2\pi B_1}; \\ A_0 &= \nu_{21} B_1 + B_{12}; & \sigma_{1,2}^2 &= \frac{\nu_{21} (\Lambda_{12} - 2\nu_{12}) \mp \sqrt{\nu_{21}^2 (\Lambda_{12} - 2\nu_{12})^2 - 4\nu_{12} \nu_{21}}}{2\nu_{12}}; \\ \Lambda_{12} &= \frac{E_1}{G_{12}}; & \sigma_0^2 &= \frac{1}{\sigma_2^2 - \sigma_1^2}.\end{aligned}$$

**Анализ результатов численных исследований.** Проведены численные исследования влияния упругих констант ортотропного материала пластины на мембранные усилия (12), к которым применена формула свёртки (7), где подынтегральная функция имеет вид (8) или (9). Значения коэффициентов в правых частях (10) брались такими:  $q_1^* = q_2^* = 1$ .

В качестве ортотропных материалов пластины взяты материалы **М1** (стеклопластик С1-19-55) и **М2** (стеклопластик С1-10-65), механические характеристики которых приведены в табл. 1.

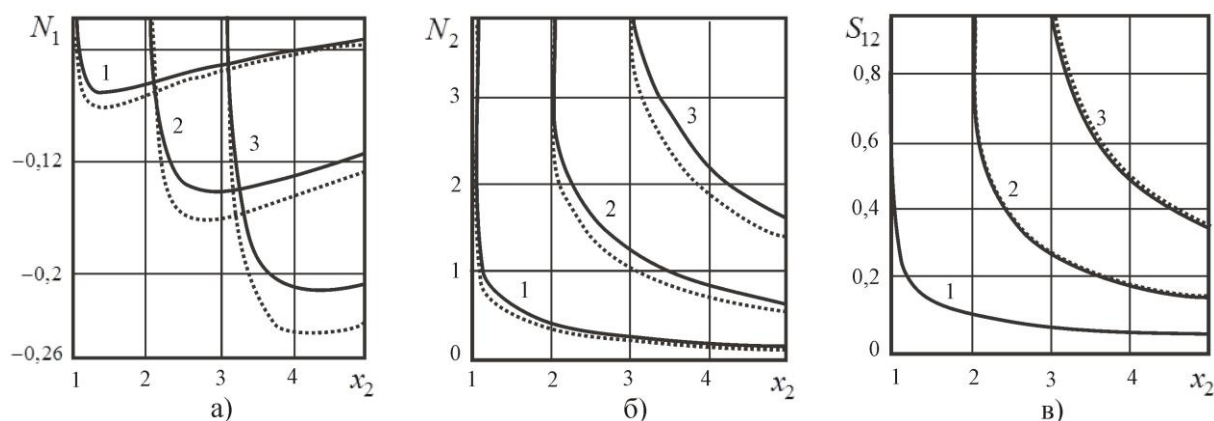
Таблица 1  
Данные для ортотропных материалов

Материал	$\nu_{12}$	$\nu_{21}$	$E_1, \text{МН/м}^2$	$G_{12}, \text{МН/м}^2$
<b>М1</b>	0,161	0,128	$2,5 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^3$
<b>М2</b>	0,17	0,122	$3,25 \cdot 10^4$	$6,1 \cdot 10^3$

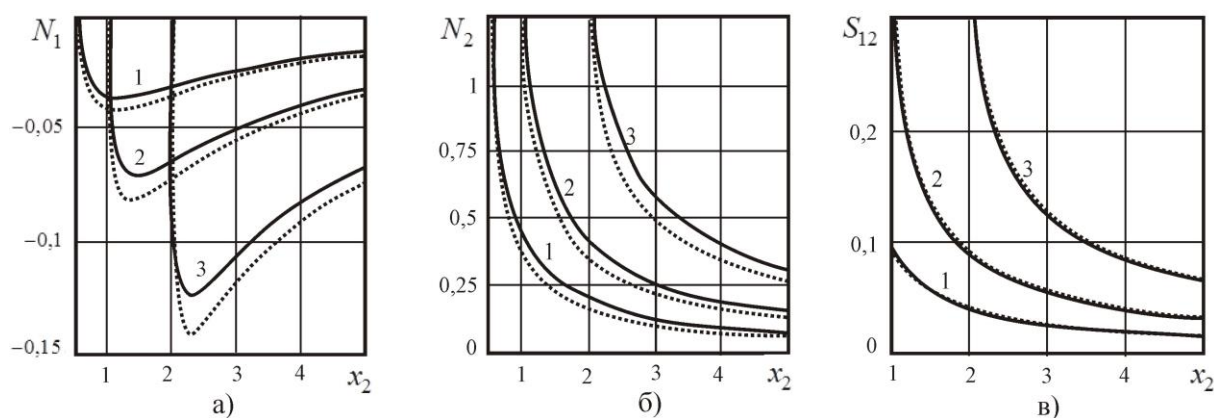
Графики на рис. 1, 2 построены вдоль оси ординат  $x_2$  при  $x_1 = 0$ . Предполагается, что локальное силовое воздействие равномерно распределено [формула (1)]. При этом сплошные кривые соответствуют материалу **М1**, а пунктирные – материалу **М2**. Рисунки, помеченные буквой а, показывают изменение  $N_1$ , помеченные буквой б –  $N_2$ , помеченные буквой в –  $S_{12}$ .

На рис. 1 рассматривается круговая область радиуса  $R$  [формула (2)]. Для кривых 1  $R = 1$ , для кривых 2 –  $R = 2$ , для кривых 3 –  $R = 3$ .

Из рис. 1 видно, что с возрастанием радиуса области локального силового воздействия увеличиваются значения мембранных усилий  $N_2$  и  $S_{12}$ , а для усилия  $N_1$  наблюдается обратная зависимость при  $x_2 > 3$ .

Рис. 1. Внутренние силовые факторы для области действия силы  $\Omega_1$ 

На рис. 2 рассматривается эллиптическая область с полуосями  $a$  и  $b$  [формула (3)]. Для кривых 1 полуось  $b=0,5$ , для кривых 2 –  $b=1$  (результаты совпали с расчётами для круга радиуса  $R=1$ ), для кривых 3 –  $b=2$ , при этом для всех кривых  $a=1$ .

Рис. 2. Внутренние силовые факторы для области действия силы  $\Omega_2$ 

Из рис. 2 следует, что с увеличением полуоси  $b$  при фиксированном значении полуоси  $a$  для области локального силового воздействия в виде эллипса увеличиваются значения мембранных усилий  $N_2$  и  $S_{12}$ , а для усилия  $N_1$  наблюдается обратная зависимость при  $x_2 > 3$ .

**Выводы.** На базе обобщённой теории пластин в варианте  $\{1,0\}$ -аппроксимации построено решение задачи статики, описывающей безмоментное состояние ортотропной пластины при действии локального силового воздействия. Рассмотрены два варианта области локального воздействия: в виде круга и эллипса.

На основе анализа приведённых выше графиков (рис. 1, 2) сделан вывод, что в случае безмоментного состояния ортотропной пластины на внутренние силовые факторы оказывают влияние как геометрические параметры области локального силового воздействия, так механические характеристики ортотропного материала. При этом значения мембранных усилий  $N_1$  и  $N_2$  зависят от упругих констант ортотропного материала значительно больше, чем  $S_{12}$  (вплоть до 15 %).

*Исследования проводились в ФГБОУ ВО «ДонГУ» в рамках государственного задания (№ госрегистрации 124012400353-3).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Germider O. V. On Calculation of Bending of a Thin Orthotropic Plate Using Legendre and Chebyshev Polynomials of the First Kind / O. V. Germider, V. N. Popov // Journal of Siberian Federal Universit. Mathematics and Physics. – 2024. – Vol. 17, No. 5. – P. 586–598. – EDN: JSPTAR.
2. Гермидер О. В. Математическое моделирование изгиба защемленной по контуру тонкой ортотропной пластины / О. В. Гермидер, В. Н. Попов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. – 2024. – Т. 20, № 3. – С. 310–323. – DOI: 10.21638/spbu10.2024.301. – EDN: BELNPI.
3. Трещев А. А. К расчету ортотропной пластины с учетом нелинейной зависимости жесткостных характеристик от вида напряженного состояния / А. А. Трещев, Н. С. Ющенко // Фундаментальные поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2022-2023 годы : Научные труды РААСН : В 2-х томах : Том 2. – Москва : АСВ, 2024. – С. 429–437. – EDN: IFGRJM.
4. Пелех Б. Л. Слоистые анизотропные пластины и оболочки с концентраторами напряжений / Б. Л. Пелех, В. А. Лазько. – Киев : Наукова думка, 1982. – 296 с.
5. Владимиров В. С. Уравнения математической физики / В. С. Владимиров. – Москва : Наука, 1967. – 436 с.
6. Шевченко В. П. Методы фундаментальных решений в теории ортотропных оболочек // Концентрация напряжений (Механика композитов: В 12 т. Т. 7) / Под ред. А. Н. Гузя, А. С. Космодамианского, В. П. Шевченко. – Киев : А. С. К., 1998. – С. 159–196.
7. Бондаренко Н. С. Определение обобщенных усилий в ортотропной пластине в рамках  $\{m,n\}$ -аппроксимации при действии сосредоточенной силы, вызывающей безмоментное напряженное состояние / Н. С. Бондаренко // Донецкие чтения 2022 : образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : Материалы VII Международной научной конференции, посвященной 85-летию Донецкого национального университета (Донецк, 27–28 октября 2022 г.). – Том 1: Механико-математические, компьютерные науки, управление. – С. 44–46. – EDN: UQFQCY.

Поступила в редакцию 22.10.2025 г.

## INVESTIGATION OF THE STRESS-STRAIN STATE OF ORTHOTROPIC PLATES UNDER LOCAL FORCE IMPACTS BASED ON A GENERALIZED THEORY

*N. S. Bondarenko*

Based on the generalized theory of plates in the  $\{1,0\}$ -approximation version, the statics problem for an orthotropic plate under the action of a local force distributed over areas of different geometry (in the form of a circle and an ellipse) is solved. It is assumed that the local force action is uniformly distributed and acts in the middle plane of the plate. The dependence of generalized membrane forces on the elastic constants of the orthotropic plate material and the geometric characteristics of the force action area is investigated.

**Keywords:**  $\{1,0\}$ -approximation; local force impact; orthotropic plate; Legendre polynomials; generalized membrane forces.

**Бондаренко Наталья Сергеевна**

кандидат физико-математических наук, доцент,  
доцент кафедры прикладной механики и  
компьютерных технологий,  
старший научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: [n.bondarenko123@mail.ru](mailto:n.bondarenko123@mail.ru)  
ORCID: 0000-0001-5254-5545  
Author ID: 1223868

**Bondarenko Natalya Sergeevna**

Candidate of Phisico-Mathematical Sciences, Docent,  
Associate Professor of the Department of Applied  
Mechanics and Computer Technologies,  
Senior Researcher,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ НА ТЕРМОНАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТОНКИХ ПЛАСТИНОК. I

© 2025. *Е. С. Глушанков, А. Б. Мироненко*

На основе известного решения задачи о действии линейного потока тепла в многосвязной тонкой пластинке из пьезоматериала проведены численные исследования влияния различных свойства пьезоматериала на значения напряжений в пластинке.

**Ключевые слова:** пьезоматериал, линейный поток тепла, температурные напряжения, свойства материала, модельный материал, пьезоэффект.

**Введение.** В современной науке и технике в качестве элементов конструкций широко используются пластинки с отверстиями, изготовленные из пьезоматериалов [1–7]. Под действием различных физических полей, в т.ч. тепловых, в таких элементах могут возникать высокие концентрации напряжений, которые необходимо учитывать при проектировании и эксплуатации конструкций. Одним из возможных методов снижения рисков разрушения конструкций является создание и применение новых материалов с наперед заданными свойствами, для чего требуется решение обратных задач теории упругости. В ряде случаев такое решение можно получить в аналитическом виде [8]. Для более сложных случаев можно прибегнуть к интерполяции результатов имитационного моделирования с использованием модельных материалов, обладающих конкретными свойствами, для чего сперва необходимо получить численные решения конкретных задач о температурном воздействии в пластинках из модельных материалов. В настоящее время разработаны методы определения термонапряженного состояния тонких пластинок из пьезоматериалов и решено множество конкретных задач о действии на пластинку разности температур [9, 10], линейного потока тепла [11, 12], конвективного теплообмена с внешней средой [13].

В данной работе с использованием известного решения задачи о действии линейного тепла в пластинке из пьезоматериала исследовано влияние различных свойств материала на значения напряжений в пластинке, на этой основе выделены закономерности влияния различных свойств пьезоматериала на термонапряженное состояние около отверстий в пластинке.

### 1. Постановка и решение задачи о действии линейного потока тепла.

Рассмотрим отнесенную к декартовой системе координат  $Oxy$  бесконечную многосвязную пластинку с отверстиями с контурами  $L_l$  ( $l = \overline{1, L}$ ), изготовленную из пьезоматериала. На контурах отверстий заданы значения температуры  $T_l$ , механические и электромагнитные воздействия отсутствуют. В пластинке действует линейный поток тепла плотности  $q$  под углом  $\alpha$  (рис. 1). Механические и электромагнитные воздействия на бесконечности отсутствуют.

Решение задачи определения термоэлектромагнитоупругого состояния пластинки сводится к последовательному решению двух задач: сперва – задачи теплопроводности, затем – задачи термоэлектромагнитоупругости.

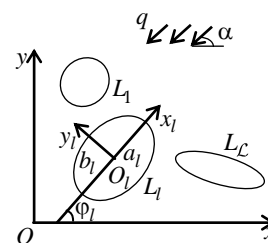


Рис. 1

Решение задачи теплопроводности сводится к определению относительной температуры  $T$  путем интегрирования уравнения теплопроводности [14]

$$k_{11} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + 2k_{12} \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} + k_{22} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0, \quad (1.1)$$

при заданных граничных условиях. Здесь  $k_{ij}$  – коэффициенты теплопроводности материала пластинки.

Решение задачи термоэлектромагнитоупругости сводится к определению основных характеристик термоэлектромагнитоупругого состояния (напряжений  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\tau_{xy}$ , деформаций  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\gamma_{xy}$ , индукций электрического поля  $D_x$ ,  $D_y$ , напряженностей электрического поля  $E_x$ ,  $E_y$ , индукций магнитного поля  $B_x$ ,  $B_y$ , напряженностей магнитного поля  $H_x$ ,  $H_y$ ) путем интегрирования известной системы уравнений плоской задачи термоэлектромагнитоупругости, включающей в себя, среди прочих, уравнения электромагнитоупругого состояния

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= s_{11}\sigma_x + s_{12}\sigma_y + s_{16}\tau_{xy} + g_{11}D_x + g_{21}D_y + p_{11}B_x + p_{21}B_y + \alpha_1 T, \\ \varepsilon_y &= s_{12}\sigma_x + s_{22}\sigma_y + s_{26}\tau_{xy} + g_{12}D_x + g_{22}D_y + p_{12}B_x + p_{22}B_y + \alpha_2 T, \\ \tau_{xy} &= s_{16}\sigma_x + s_{26}\sigma_y + s_{66}\tau_{xy} + g_{16}D_x + g_{26}D_y + p_{16}B_x + p_{26}B_y + \alpha_6 T, \\ E_x &= -g_{11}\sigma_x - g_{12}\sigma_y - g_{16}\tau_{xy} + \beta_{11}D_x + \beta_{12}D_y + v_{11}B_x + v_{12}B_y + t_1 T, \\ E_y &= -g_{21}\sigma_x - g_{22}\sigma_y - g_{26}\tau_{xy} + \beta_{21}D_x + \beta_{22}D_y + v_{21}B_x + v_{22}B_y + t_2 T, \\ H_x &= -p_{11}\sigma_x - p_{12}\sigma_y - p_{16}\tau_{xy} + v_{11}D_x + v_{12}D_y + \chi_{11}B_x + \chi_{12}B_y + m_1 T, \\ H_y &= -p_{21}\sigma_x - p_{22}\sigma_y - p_{26}\tau_{xy} + v_{21}D_x + v_{22}D_y + \chi_{21}B_x + \chi_{22}B_y + m_2 T. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь  $s_{ij}$  – коэффициенты деформации материала;  $g_{ij}$  и  $p_{ij}$  – пьезоэлектрические и пьезомагнитные модули материала;  $\beta_{ij}$ ,  $v_{ij}$  и  $\chi_{ij}$  – коэффициенты диэлектрической, электромагнитной и магнитной проницаемостей материала;  $\alpha_i$  – коэффициенты линейного теплового расширения материала;  $t_i$  и  $m_i$  – пирозлектрические и пиромагнитные модули материала.

Если обе поставленные задачи решать с использованием функций комплексной переменной, то значения относительной температуры  $T$  в точках пластинки могут быть определены по формуле [9–13]

$$T = T^* + 2 \operatorname{Re} F_5(z_5), \quad (1.3)$$

а значения основных характеристик термоэлектромагнитоупругого состояния – по формулам [9–13]

$$(\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (\mu_k^2, 1, -\mu_k) \Phi'_k(z_k); \quad (1.4)$$

$$(D_x, D_y, B_x, B_y) = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (v_k \mu_k, -v_k, \rho_k \mu_k, -\rho_k) \Phi'_k(z_k); \quad (1.5)$$

$$(E_x, E_y, H_x, H_y) = (E_x^*, E_y^*, H_x^*, H_y^*) - 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (r_k^0, \mu_k r_k^0, h_k^0, \mu_k h_k^0) \Phi'_k(z_k); \quad (1.6)$$

В формулах (1.3)–(1.6) комплексные потенциалы теплопроводности  $F_5(z_5)$  и термоэлектромагнитоупругости  $\Phi_k(z_k)$  ( $k = \overline{1, 5}$ ) являются функциями обобщенных комплексных переменных [9–13]

$$z_k = x + \mu_k y \quad (k = \overline{1, 5}), \quad (1.7)$$

$\mu_5$  – корень характеристического уравнения теплопроводности [9–13]

$$k_{22}\mu^2 + 2k_{12}\mu + k_{11} = 0; \quad (1.8)$$

$\mu_k$  ( $k = \overline{1, 4}$ ) – корни характеристического уравнения термоэлектромагнитоупругости [9–13]

$$l_8(\mu) = \begin{vmatrix} l_{4s}(\mu) & l_{3g}(\mu) & l_{3p}(\mu) \\ l_{3g}(\mu) & l_{2\beta}(\mu) & l_{2v}(\mu) \\ l_{3p}(\mu) & l_{2v}(\mu) & l_{2\chi}(\mu) \end{vmatrix} = 0, \quad (1.9)$$

в котором

$$l_{4s}(\mu) = s_{11}\mu^4 - 2s_{16}\mu^3 + (2s_{12} + s_{66})\mu^2 - 2s_{26}\mu + s_{22},$$

$$l_{3g}(\mu) = g_{11}\mu^3 - (g_{21} + g_{16})\mu^2 + (g_{12} + g_{26})\mu - g_{22},$$

$$l_{3p}(\mu) = p_{11}\mu^3 - (p_{21} + p_{16})\mu^2 + (p_{12} + p_{26})\mu - p_{22},$$

$$l_{2\beta}(\mu) = -\beta_{11}\mu^2 + 2\beta_{12}\mu - \beta_{22},$$

$$l_{2v}(\mu) = -v_{11}\mu^2 + 2v_{12}\mu - v_{22},$$

$$l_{2\chi}(\mu) = -\chi_{11}\mu^2 + 2\chi_{12}\mu - \chi_{22};$$

$v_k, \rho_k, p_k, q_k, r_k^0, h_k^0$  – известные комплексные постоянные материала; величины со звездочкой соответствуют компонентам решения задачи о действии линейного потока тепла в бесконечной сплошной пластинке [11, 12].

Структура функций  $F_5(z_5)$  и  $\Phi_k(z_k)$  ( $k = \overline{1, 5}$ ) известна [9–13], а неизвестные постоянные, входящие в их разложения, могут быть определены методом рядов (для односвязных областей) или методом наименьших квадратов (как для односвязных, так и для многосвязных областей).

**2. Методика исследования.** Будем полагать, что пластинка изготовлена из модельного материала, физические постоянные которого связаны определенными соотношениями с постоянными некоторого базового материала.

В качестве базового материала для пластинки будем рассматривать следующие материалы:

– композит на основе  $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$  [7, 15]:

$$s_{11} = 7,165s_0, \quad s_{22} = 6,797s_0, \quad s_{66} = 19,912s_0, \quad s_{12} = -2,337s_0,$$

$$g_{16} = 2,028g_0, \quad g_{21} = -0,496g_0, \quad g_{22} = 1,157g_0,$$

$$p_{16} = 1,850p_0, \quad p_{21} = 0,576p_0, \quad p_{22} = 1,186p_0,$$

$$\beta_{11} = 0,156\beta_0, \quad \beta_{22} = 0,137\beta_0, \quad v_{11} = -0,190v_0, \quad v_{22} = -0,185v_0,$$

$$\chi_{11} = 0,336\chi_0, \quad \chi_{22} = 0,119\chi_0, \quad \alpha_1 = 8,530\alpha_0, \quad \alpha_2 = 1,990\alpha_0,$$

$$t_2 = 133,000t_0, \quad m_2 = 133,000m_0, \quad k_{11} = 2,5k_0, \quad k_{22} = 2,5k_0;$$

– композит на основе  $CdSe$  и  $BaTiO_3$  [7, 16]:

$$\begin{aligned}s_{11} &= 22,260s_0, \quad s_{22} = 14,984s_0, \quad s_{66} = 47,481s_0, \quad s_{12} = -6,437s_0, \\g_{16} &= 109,220g_0, \quad g_{21} = -4,333g_0, \quad g_{22} = 8,016g_0, \\p_{16} &= 268,318p_0, \quad p_{21} = 17,778p_0, \quad p_{22} = 31,206p_0, \\ \beta_{11} &= 19,612\beta_0, \quad \beta_{22} = 10,612\beta_0, \quad v_{11} = 213,404v_0, \quad v_{22} = -5,534v_0, \\ \chi_{11} &= 0,590\chi_0, \quad \chi_{22} = 0,575\chi_0, \quad \alpha_1 = -3,031\alpha_0, \quad \alpha_2 = -0,608\alpha_0, \\ t_2 &= -40,853t_0, \quad m_2 = 0,394m_0, \quad k_{11} = 9,0k_0, \quad k_{22} = 9,0k_0;\end{aligned}$$

– композит на основе  $PZT-4$  и  $CoFe_2O_4$  [7, 16]:

$$\begin{aligned}s_{11} &= 10,745s_0, \quad s_{22} = 7,398s_0, \quad s_{66} = 7,637s_0, \quad s_{12} = -2,542s_0, \\g_{16} &= 2,054g_0, \quad g_{21} = -1,159g_0, \quad g_{22} = 2,458g_0, \\p_{16} &= 98,843p_0, \quad p_{21} = 12,102p_0, \quad p_{22} = 22,268p_0, \\ \beta_{11} &= 0,106\beta_0, \quad \beta_{22} = 0,090\beta_0, \quad v_{11} = -14,931v_0, \quad v_{22} = -3,740v_0, \\ \chi_{11} &= 0,805\chi_0, \quad \chi_{22} = 0,704\chi_0, \quad \alpha_1 = -1,578\alpha_0, \quad \alpha_2 = -0,326\alpha_0, \\ t_2 &= 2,405t_0, \quad m_2 = 0,207m_0, \quad k_{11} = 1,2k_0, \quad k_{22} = 1,5k_0;\end{aligned}$$

Здесь введены обозначения:  $s_0 = 10^{-6}$  МПа $^{-1}$ ,  $g_0 = 10^{-2}$  МКл $^{-1}$ м $^2$ ,  $p_0 = 10^{-5}$  МТл $^{-1}$ ,  $\beta_0 = 10^3$  МН $\cdot$ м $^2 \cdot$ МКл $^{-2}$ ,  $v_0 = 10^{-1}$  МКл $^{-1} \cdot$ м $\cdot$ МА,  $\chi_0 = 10^{-1}$  МПа $\cdot$ МТл $^{-2}$ ,  $\alpha_0 = 10^{-6}$  К $^{-1}$ ,  $t_0 = 10^{-3}$  МН(МКл $\cdot$ К) $^{-1}$ ,  $m_0 = 10^{-3}$  МА(м $\cdot$ К) $^{-1}$ ,  $k_0 = 1$  Вт(м $\cdot$ К) $^{-1}$ .

В качестве соотношений, связывающих постоянные модельного и базового материалов, выберем следующие [17]:

$$\begin{aligned}k'_{ij} &= \lambda_k k_{ij}, \quad s'_{ij} = \lambda_s s_{ij}, \quad g'_{ij} = \lambda_g g_{ij}, \quad p'_{ij} = \lambda_p p_{ij}, \quad \beta'_{ij} = \lambda_\beta \beta_{ij}, \\ v'_{ij} &= \lambda_v v_{ij}, \quad \chi'_{ij} = \lambda_\chi \chi_{ij}, \quad \alpha'_i = \lambda_\alpha \alpha_i, \quad t'_i = \lambda_t t_i, \quad m'_i = \lambda_m m_i,\end{aligned}\quad (2.1)$$

где  $\lambda_k, \lambda_s, \lambda_g, \lambda_p, \lambda_\beta, \lambda_v, \lambda_\chi, \lambda_\alpha, \lambda_t, \lambda_m$  – некоторые числовые параметры. Кроме того, на основе идей, изложенных в работе [17], для оценки влияния пьезоэффекта введем следующие комплексные параметры:

– параметр  $\lambda_{TE}$  для оценки влияния электрических и магнитных свойств:

$$\lambda_g = \lambda_p = \lambda_t = \lambda_m = \lambda_{TE}, \quad \lambda_\beta = \lambda_v = \lambda_\chi = 1/\lambda_{TE}; \quad (2.2)$$

– параметр  $\lambda_{TEE}$  для оценки влияния только магнитных свойств:

$$\lambda_p = \lambda_v = \lambda_m = \lambda_{TEE}, \quad \lambda_\chi = 1/\lambda_{TEE}; \quad (2.3)$$

– параметр  $\lambda_{TME}$  для оценки влияния только электрических свойств:

$$\lambda_g = \lambda_\beta = \lambda_v = \lambda_{TME}, \quad \lambda_\beta = 1/\lambda_{TME}; \quad (2.4)$$

При значении параметра  $\lambda_{TE} \rightarrow 0$  задача термоэлектромагнитоупругости распадается на две независимые задачи: задачу термоупругости и задачу электромагнитостатики, причем последняя задача имеет однородное решение. При значении параметра  $\lambda_{TEE} \rightarrow 0$  задача термоэлектромагнитоупругости распадается на задачу термоэлектроупругости и задачу магнитостатики, причем последняя задача имеет однородное решение. При значении параметра  $\lambda_{TME} \rightarrow 0$  задача термоэлектромагнитоупругости распадается на задачу термомагнитоупругости и задачу электростатики, причем последняя задача имеет однородное решение.

**3. Численные исследования.** Рассмотрим бесконечную изготовленную из модельного пьезоматериала, с одним круговым отверстием (рис. 2). На контуре отверстия задана нулевая температура. Контур свободен от внешних усилий, электромагнитные воздействия отсутствуют. На бесконечности действует линейный поток тепла, механические и электромагнитные воздействия отсутствуют.

Известно точное аналитическое решение данной задачи [11].

В табл. 1 приведены значения напряжений  $\sigma_s$  по контуру отверстия в окрестности некоторых точек контура с центральными углами  $\theta$ , отсчитываемыми от положительного направления оси  $Ox$ , в зависимости от значений параметров  $\lambda_{TE}$ ,  $\lambda_{TEE}$  или  $\lambda_{TME}$ , когда остальные двенадцать параметров (2.1)–(2.4) равны единице.

пластинку,

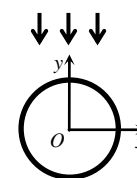


Рис. 2

Таблица 1

Пара-метр	$\theta$ , рад.	Значения параметра										
		0	0,001	0,01	0,1	0,5	1	2	10	100	1000	$\infty$
		Базовый материал M1										
$\lambda_{TE}$	$\pi/12$	0,036	0,036	0,036	0,036	0,005	-0,188	-0,932	-1,787	-1,800	-1,800	—
	$\pi/6$	0,102	0,102	0,102	0,101	0,039	-0,357	-1,994	-4,143	-4,179	-4,179	—
	$\pi/4$	0,204	0,204	0,204	0,203	0,116	-0,448	-3,113	-7,675	-7,764	-7,764	—
	$\pi/3$	0,327	0,327	0,327	0,326	0,241	-0,330	-3,597	-12,968	-13,229	-13,229	—
	$5\pi/12$	0,433	0,433	0,433	0,433	0,393	0,120	-1,834	-18,937	-20,191	-20,192	—
	$\pi/2$	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	—
$\lambda_{TEE}$	$\pi/12$	0,018	0,018	0,018	0,018	-0,008	-0,188	-1,609	-70,710	*	*	*
	$\pi/6$	0,069	0,069	0,069	0,068	0,016	-0,357	-3,278	-125,083	*	*	*
	$\pi/4$	0,166	0,166	0,166	0,165	0,089	-0,448	-4,650	-157,078	*	*	*
	$\pi/3$	0,297	0,297	0,297	0,297	0,219	-0,330	-4,631	-169,901	*	*	*
	$5\pi/12$	0,422	0,422	0,422	0,422	0,385	0,120	-1,986	-159,526	*	*	*
	$\pi/2$	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	*	*	*
$\lambda_{TME}$	$\pi/12$	-0,172	-0,172	-0,172	-0,172	-0,174	-0,188	-0,242	-0,306	*	*	*
	$\pi/6$	-0,326	-0,326	-0,326	-0,326	-0,330	-0,357	-0,466	-0,613	*	*	*
	$\pi/4$	-0,405	-0,405	-0,405	-0,405	-0,411	-0,448	-0,630	-0,953	*	*	*
	$\pi/3$	-0,279	-0,279	-0,279	-0,279	-0,286	-0,330	-0,591	-1,387	*	*	*
	$5\pi/12$	0,149	0,149	0,149	0,149	0,145	0,120	-0,065	-1,890	*	*	*
	$\pi/2$	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	0,476	*	*	*
		Базовый материал M3										
$\lambda_{TE}$	$\pi/12$	-0,014	-0,014	-0,014	-0,014	-0,018	-0,029	-0,039	-0,041	-0,041	-0,041	—
	$\pi/6$	-0,046	-0,046	-0,046	-0,046	-0,052	-0,073	-0,088	-0,090	-0,090	-0,090	—
	$\pi/4$	-0,090	-0,090	-0,090	-0,090	-0,095	-0,110	-0,122	-0,124	-0,124	-0,124	—
	$\pi/3$	-0,103	-0,103	-0,103	-0,103	-0,106	-0,116	-0,130	-0,136	-0,136	-0,136	—
	$5\pi/12$	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,098	-0,101	-0,116	-0,138	-0,139	-0,139	—
	$\pi/2$	-0,094	-0,094	-0,094	-0,094	-0,093	-0,091	-0,080	0,104	6,320	202,894	—
$\lambda_{TEE}$	$\pi/12$	-0,016	-0,016	-0,016	-0,016	-0,018	-0,029	*	*	*	*	*
	$\pi/6$	-0,044	-0,044	-0,044	-0,045	-0,049	-0,073	*	*	*	*	*
	$\pi/4$	-0,087	-0,087	-0,087	-0,087	-0,091	-0,110	*	*	*	*	*
	$\pi/3$	-0,104	-0,104	-0,104	-0,104	-0,106	-0,116	*	*	*	*	*
	$5\pi/12$	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,098	-0,101	*	*	*	*	*
	$\pi/2$	-0,093	-0,093	-0,093	-0,093	-0,093	-0,091	*	*	*	*	*
$\lambda_{TME}$	$\pi/12$	-0,031	-0,031	-0,031	-0,031	-0,031	-0,029	*	*	*	*	*
	$\pi/6$	-0,080	-0,080	-0,080	-0,079	-0,078	-0,073	*	*	*	*	*
	$\pi/4$	-0,114	-0,114	-0,114	-0,114	-0,113	-0,110	*	*	*	*	*
	$\pi/3$	-0,113	-0,113	-0,113	-0,113	-0,113	-0,116	*	*	*	*	*
	$5\pi/12$	-0,099	-0,099	-0,099	-0,099	-0,099	-0,101	*	*	*	*	*
	$\pi/2$	-0,092	-0,092	-0,092	-0,092	-0,092	-0,091	*	*	*	*	*



В табл. 2 приведены значения  $\sigma_s$  в окрестности точки  $\theta = \pi/4$  рад. в зависимости от значений одного из параметров (2.1)–(2.4), когда остальные параметры равны 1.

Таблица 2

Параметр	Значения параметра										
	0	0,001	0,01	0,1	0,5	1	2	10	100	1000	$\infty$
Базовый материал М1											
$\lambda_k$	–	-448,430	-44,843	-4,484	-0,897	-0,448	-0,224	-0,045	-0,004	0,000	0,000
$\lambda_s$	-5,478	-5,417	-4,925	-2,582	-0,829	-0,448	-0,234	-0,048	-0,005	0,000	0,000
$\lambda_g$	-0,405	-0,405	-0,406	-0,413	-0,437	-0,448	-0,424	-0,128	-0,010	-0,001	0,000
$\lambda_p$	0,112	0,111	0,106	0,056	-0,169	-0,448	-1,000	-4,321	-2,005	-0,209	0,000
$\lambda_\beta$	*	-0,953	-0,902	-0,661	-0,486	-0,448	-0,427	-0,409	-0,405	-0,405	-0,405
$\lambda_v$	-0,395	-0,395	-0,395	-0,400	-0,422	-0,448	-0,503	-0,961	3,471	0,394	0,204
$\lambda_\chi$	*	-157,078	-47,524	-5,820	-1,059	-0,448	-0,142	0,104	0,160	0,165	0,166
$\lambda_\alpha$	-0,636	-0,635	-0,634	-0,617	-0,542	-0,448	-0,261	1,236	18,077	186,494	–
$\lambda_t$	-0,427	-0,427	-0,427	-0,429	-0,437	-0,448	-0,470	-0,646	-2,619	-22,349	–
$\lambda_m$	0,165	0,165	0,159	0,104	-0,142	-0,448	-1,062	-5,971	-61,199	-613,472	–
$\lambda_{TE}$	0,204	0,204	0,204	0,203	0,116	-0,448	-3,113	-7,675	-7,764	-7,764	–
$\lambda_{TEE}$	0,166	0,166	0,166	0,165	0,089	-0,448	-4,650	-157,078	*	*	*
$\lambda_{TME}$	-0,405	-0,405	-0,405	-0,405	-0,411	-0,448	-0,630	-0,953	*	*	*
Базовый материал М2											
$\lambda_k$	–	-11,078	-1,108	-0,111	-0,022	-0,011	-0,006	-0,001	0,000	0,000	0,000
$\lambda_s$	-0,019	-0,019	-0,019	-0,018	-0,014	-0,011	-0,008	-0,002	0,000	0,000	0,000
$\lambda_g$	-0,015	-0,015	-0,015	-0,015	-0,014	-0,011	-0,004	0,001	0,000	0,000	0,000
$\lambda_p$	0,001	0,001	0,001	0,000	-0,007	-0,011	-0,009	-0,002	0,000	0,000	0,000
$\lambda_\beta$	*	*	*	*	-0,007	-0,011	-0,013	-0,014	-0,014	-0,014	-0,014
$\lambda_v$	-0,010	-0,010	-0,010	-0,010	-0,010	-0,011	*	*	*	*	*
$\lambda_\chi$	*	*	*	*	-0,016	-0,011	-0,008	-0,004	-0,003	-0,003	-0,003
$\lambda_\alpha$	-0,008	-0,008	-0,008	-0,008	-0,009	-0,011	-0,014	-0,041	-0,343	-3,360	–
$\lambda_t$	-0,012	-0,012	-0,012	-0,012	-0,011	-0,011	-0,010	-0,004	0,068	0,787	–
$\lambda_m$	-0,003	-0,003	-0,003	-0,003	-0,007	-0,011	-0,020	-0,088	-0,855	-8,527	–
$\lambda_{TE}$	-0,008	-0,008	-0,008	-0,008	-0,009	-0,011	-0,013	-0,013	-0,013	-0,013	–
$\lambda_{TEE}$	-0,003	-0,003	-0,003	-0,003	-0,004	-0,011	*	*	*	*	*
$\lambda_{TME}$	-0,014	-0,014	-0,014	-0,014	-0,014	-0,011	*	*	*	*	*
Базовый материал М3											
$\lambda_k$	–	-109,670	-10,967	-1,097	-0,219	-0,110	-0,055	-0,011	-0,001	0,000	0,000
$\lambda_s$	-0,196	-0,195	-0,194	-0,182	-0,141	-0,110	-0,076	-0,022	-0,002	0,000	0,000
$\lambda_g$	-0,122	-0,122	-0,122	-0,123	-0,120	-0,110	-0,084	-0,018	-0,001	0,000	0,000
$\lambda_p$	-0,105	-0,105	-0,105	-0,110	-0,118	-0,110	-0,080	-0,018	-0,002	0,000	0,000
$\lambda_\beta$	*	*	*	*	-0,107	-0,110	-0,112	-0,113	-0,114	-0,114	-0,114
$\lambda_v$	-0,108	-0,108	-0,108	-0,108	-0,109	-0,110	*	*	-0,089	-0,090	-0,090
$\lambda_\chi$	*	*	*	*	-0,120	-0,110	-0,101	-0,090	-0,087	-0,087	-0,087
$\lambda_\alpha$	-0,070	-0,070	-0,070	-0,074	-0,090	-0,110	-0,149	-0,467	-4,043	-39,800	–
$\lambda_t$	-0,095	-0,095	-0,095	-0,096	-0,102	-0,110	-0,125	-0,245	-1,601	-15,161	–
$\lambda_m$	-0,055	-0,055	-0,055	-0,060	-0,082	-0,110	-0,165	-0,604	-5,542	-54,929	–
$\lambda_{TE}$	-0,090	-0,090	-0,090	-0,090	-0,095	-0,110	-0,122	-0,124	-0,124	-0,124	–
$\lambda_{TEE}$	-0,087	-0,087	-0,087	-0,087	-0,091	-0,110	*	*	*	*	*

В таблицах ячейки со значением «–» соответствуют случаям неограниченных напряжений, а ячейки со значением «\*» соответствуют случаям, когда среди корней характеристического уравнения (1.9) имеются вещественные корни, что невозможно для реальных материалов [7, 17].

Из данных, приведенных в таблицах, следует, что все свойства материала пластинки должны учитываться при проведении численных расчетов. При этом, пренебрежение любыми из свойств материала приводит к существенному искажению реальных результатов. В то же время, в вопросе поиска новых материалов это может быть полезно.

Изменение степени учета комплекса электрических свойств материала пластинки (параметр  $\lambda_{TME}$ ) приводит к малозначительным изменениям значений напряжений, тогда как изменение степени учета магнитных свойств (параметр  $\lambda_{TEE}$ ) и, ещё в большей степени, всех электромагнитных свойств (параметр  $\lambda_{TE}$ ) оказывает существенное влияние на расчетные значения напряжений. При этом, устремление этих параметров к нулю приводит к стабилизации значений напряжений, а устремление к бесконечности – к неограниченному росту напряжений (если возможно существование модельного материала с рассматриваемым комплексом свойств).

Описанный здесь неограниченный рост концентрации напряжений связан с ростом степени проявления пьроэлектрических (параметр  $\lambda_t$ ) и/или пьромагнитных свойств (параметр  $\lambda_m$ ) материала пластинки. К аналогичному эффекту приводит рост степени линейного теплового расширения материала (параметр  $\lambda_\alpha$ ).

А изменение в широких пределах остальных электромагнитных свойств (параметры  $\lambda_g$ ,  $\lambda_p$ ,  $\lambda_\beta$ ,  $\lambda_v$ ,  $\lambda_\chi$ ), как и упругих свойств (параметр  $\lambda_s$ ) приводит к изменениям значений напряжений в конечных пределах, причем росту значений параметров  $\lambda_s$ ,  $\lambda_g$ ,  $\lambda_p$  соответствует снижение концентрации напряжений вплоть до нулевой.

Также следует заметить, что значения напряжений находятся в обратной пропорциональной зависимости от параметра  $\lambda_k$ : уменьшение этого параметра приводит к неограниченному росту концентрации напряжений, а увеличение – к уменьшению концентрации вплоть до нулевой.

*Исследования проводились в Донецком государственном университете в рамках государственного задания (№ госрегистрации 124012400354-0).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлинкур Д. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях / Д. Берлинкур, Д. Керран, Г. Жаффе // Физическая акустика. – М.: Мир, 1966. – Т. 1, ч. А. – С. 204–326.
2. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Дж. Най. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 388 с.
3. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков / И.С. Желудев. – М.: Наука, 1968. – 463 с.
4. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
5. Партон В. З. Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел / В. З. Партон, Б. А Кудрявцев. – М.: Наука, 1988. – 472 с.
6. Калоеров С.А. Двумерные задачи электро- и магнитоупругости для многосвязных сред / С.А. Калоеров, А.И. Басва, О.И. Бороненко. – Донецк: Юго-Восток, 2007. – 270 с.
7. Калоеров С.А. Двумерные задачи электромагнитоупругости для многосвязных тел / С.А. Калоеров, А.В. Петренко. – Донецк: Юго-Восток, 2011. – 232 с.

8. Ватульян А.О. Коэффициентные обратные задачи механики / А.О. Ватульян. – М.: Физматлит, 2019. – 272 с.
9. Калоеров С.А. Двумерные задачи термоэлектромагнитоупругости для многосвязных сред / С.А. Калоеров, О.А. Сорочан // Теорет. и прикладная механика. – 2008. – Вып. 44. – С. 61–79.
10. Калоеров С.А. Плоская задача термоэлектромагнитоупругости для многосвязных сред / С.А. Калоеров, О.А. Сорочан // Прикладная механика. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 81–91.
11. Калоеров С.А. Действие линейного потока тепла в пьезопластинах / С.А. Калоеров, Е.С. Глушанков // Вестн. Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2017. – № 1. – С. 12–25.
12. Калоеров С.А. Действие линейного потока тепла в пьезопластинках с отверстиями и трещинами / С.А. Калоеров, Е.С. Глушанков // Вестн. Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2018. – № 1. – С. 15–26.
13. Глушанков Е.С. Термоэлектромагнитоупругое состояние бесконечной многосвязной пьезопластины в условиях конвективного теплообмена при действии линейного потока тепла / Е.С. Глушанков // Журн. теорет. и прикладной механики. – 2021. – № 2 (75). – С. 18–29.
14. Космодамианский А.С. Температурные напряжения в многосвязных пластинках / А.С. Космодамианский, С.А. Калоеров. – К., Донецк: Вища шк., 1983. – 160 с.
15. Tian W.-Y. Multiple crack interaction problem in magnetoelectroelastic solids / W.-Y. Tian, U. Gabbert // Europ. J. Mech. Part A. – 2004. – Vol. 23. – P. 599–614.
16. Hou P.-F. Three-dimensional Green's function for a point heat source in two-phase transversely isotropic magneto-electro-thermo-elastic material / P.-F. Hou, G.-H. Teng, H.-R. Chen // Mech. Mat. – 2009. – Vol. 41. – P. 329–338.
17. Калоеров С.А. Влияние значения пьезомодулей на пьезоэффект в задачах электромагнитоупругости / С.А. Калоеров, А.А. Самодуров // Теорет. и прикладная механика. – 2013. – Вып. 7 (53). – С. 118–130.
18. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела / С.Г. Лехницкий. – М.: Наука, 1977. – 416 с.

*Поступила в редакцию 05.11.2025 г.*

## THE ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE PIEZOELECTRIC MATERIAL'S PROPERTIES ON THE THERMO-STRESSED STATE OF THE THIN PLATES. I

*E. S. Glushankov, A. B. Mironenko*

The numerical research of the effects of various piezoelectric material's properties on the values of stresses in the plate was carried out based on the known solution of the problem of the heat flux action in the multiply connected piezoelectric plate.

**Keywords:** piezoelectric material, linear heat flux, thermal stresses, material's properties, model material, piezoelectric effect.

**Глушанков Евгений Сергеевич**

кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры теории упругости и  
вычислительной математики имени академика  
А.С. Космодамианского,  
старший научный сотрудник,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: evgenij.glushankov@gmail.com

**Glushankov Evgenij Sergeevich**

Cand. Sci., Phys.-Math.  
Associate Professor at the Department of Elasticity  
Theory and Computational Mathematics named after  
academician A.S. Kosmodamiansiy,  
Senior Researcher,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

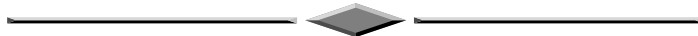
**Мироненко Андрей Борисович**

кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры теории упругости и  
вычислительной математики имени академика  
А.С. Космодамианского,  
старший научный сотрудник,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: andreyandrey80@mail.ru

**Mironenko Andrey Borisovich**

Cand. Sci., Phys.-Math.  
Associate Professor at the Department of Elasticity  
Theory and Computational Mathematics named after  
academician A.S. Kosmodamiansiy,  
Senior Researcher,  
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

## Х И М И Ч Е С К И Е   Н А У К И



УДК 547.288.4:541.124/541.123

DOI: 10.5281/zenodo.17950903

EDN: CZZCND

### ПРИРОДА МОСТИКОВОГО ЗВЕНА И МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИКАТИОННЫХ ПАВ

© 2025. *И. А. Белоусова, Т. М. Прокопьева, А. А. Котенко*

---

В рамках псевдофазной распределительной модели проанализированы физико-химические параметры реакций нуклеофильного замещения в организованных микрогетерогенных системах (ОМС) у электронодефицитных центров – фосфора, серы. Рассмотрена роль мостикового фрагмента (спейсера) в дикатионных имидазольевых ПАВ (GS) в увеличении скорости реакции при переносе процесса разложения эфиров фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот в мицеллярную псевдофазу. Максимальный каталитический эффект отмечается для GS, функционализированного оксиматной группой, минимальный – для GS с полиметиленовым мостиковым звеном. При этом, независимо от природы субстрата и спейсера, основной вклад в рост скорости расщепления эфиров – модельных аналогов экотоксикантов – вносит эффект концентрирования субстрата (реагентов). Реализация дополнительных межмолекулярных взаимодействий для GS с мостиковым фрагментом, содержащим гидроксильную группу, также способствует росту мицеллярных эффектов.

**Ключевые слова:** дикатионные ПАВ, спейсер, модельные аналоги экотоксикантов, мицеллярный катализ.

---

**Введение.** В настоящее время организованные микрогетерогенные системы (ОМС) на основе ПАВ широко используются на практике, в том числе, включая дизайн высокоэффективных катализаторов для детоксикации/утилизации экотоксикантов различной природы [1–7]. Основными факторами, определяющими функциональную активность ПАВ, являются поверхностный заряд мицеллы, способствующий кулоновскому взаимодействию с отрицательно заряженными частицами, и наличие неполярных групп, отвечающих за связывание гидрофобных веществ [8]. Дикатионные ПАВ (Gemini Surfactant, GS), в состав которых входят два катионных центра, соединенных мостиковым фрагментом (спейсером), и два длинноцепочечных «хвоста», существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам от мономерных аналогов [9–16]. Основное внимание исследователей в последние годы было сосредоточено на варьировании природы головной группы (пиридиний, имидазолий, морфолиний и др.) или строении алкильного «хвоста» [17–19]. Не вызывает сомнения, что природа спейсера также оказывает влияние на критические концентрации мицеллообразования (ККМ), поверхностную активность, положительный потенциал мицеллярной поверхности и т.п. [20–24]. Так, например, спейсер, представленный сложноэфирной группой, обладающий способностью образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, может быть ответственным за уменьшение кулоновского отталкивания между головными группами [24]. Кроме того, функционализация мостикового фрагмента, способного осуществлять не только на дополнительные межмолекулярные взаимодействия, но и одновременно выполнять функцию реагента в реакциях разложения экотоксикантов существенно расширяет возможности мицеллярного катализа.

В настоящем сообщении проанализировано влияние гидроксильной и оксиматной групп спейсера в GS **1**, **2** на мицеллярные эффекты в процессах разложения 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (НФДЭФС), фосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот. В качестве стандартной серии рассматривался щелочной гидролиз НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в ОМС на основе GS **3**.

Выбор субстратов и ПАВ представляется весьма удачным для анализа соотношений «структура ПАВ/субстрата-свойство-мицеллярные эффекты». Изученные субстраты отличаются как по реакционной способности ( $k_2^B$  НФДЭФС приблизительно в 10 раз выше  $k_2^B$  НФДЭФ или НФТС,  $k_2^B$  – константа скорости второго порядка), так и по эффективности солюбилизации ( $K_S$  НФТС приблизительно в 10 раз выше  $K_S$  НФДЭФ или НФДЭФС;  $K_S$  – константа связывания субстрата) [25, 26]. Мостиковые фрагменты в GS **2** включают гидроксильную группу, обычно не проявляющую аномалий в кинетическом поведении, или оксимное звено (Ох) в GS **1**. Оксимы в процессах нуклеофильного замещения у электронодефицитных центров – фосфора, серы – выступают как типичные  $\alpha$ -нуклеофилы.

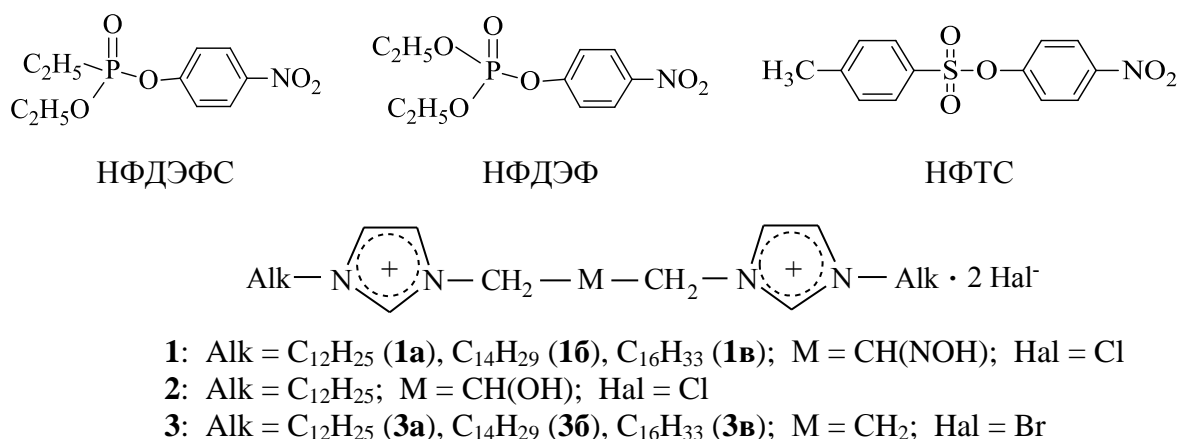


Рис. 1. Структурные формулы субстратов и дикаатионных ПАВ

Полагаем что, различная структура мостикового фрагмента (введение в спейсер гидроксильной и оксиматной групп) даст возможность оценить роль природы спейсера в мицеллярном «катализе» и обосновать дальнейшие пути модификации GS для создания эффективных ОМС. Тем более, что применение GS, по-прежнему, вызывает определенное опасение с точки зрения токсичности этих соединений и неблагоприятного влияния на окружающую среду.

**Экспериментальная часть.** Субстраты – 4-нитрофениловые эфиры диэтилфосфорной, диэтилфосфоновой и толуолсульфоновой кислот – получены и очищены согласно [25]. Димерные имидазолиевые GS **1–3** синтезировали в соответствии с [27]. Структуру и чистоту синтезированных соединений подтверждали данными элементного анализа и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии (BRUKER Avance II-400, растворитель ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС). Неорганические реактивы квалификации «ч.д.а.» и «ос.ч.» применяли без дополнительной очистки.

Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при 25 °С путем добавления малых количеств концентрированного раствора гидроксида калия. Для измерения pH использовали pH-метр «Metrohm 744» (Швейцария). Контроль за ходом реакции

осуществляли по накоплению 4-нитрофенолята-иона (вода, 25 °С, 400–410 нм; спектрофотометр Genesys 10UV-VIS, Thermo Electron Corp.). Метод расчета наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка ( $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ ), детальное описание методики проведения кинетического эксперимента приведено в [5–7].

**Результаты и их обсуждение.** Присутствие мицелл катионных и дикатионных ПАВ позволяет существенно повысить скорости реакций нуклеофильного замещения. Одним из наиболее перспективных направлений создания супернуклеофильных ОМС на основе ПАВ является их функционализация нуклеофильными фрагментами [5–7]. Наиболее эффективными мицеллярными системами будут выступать такие системы, которые сочетают в себе преимущества микрогетерогенной среды (характеризующейся высокой сольбилизирующей способностью по отношению к субстрату) и неорганического анионного  $\alpha$ -нуклеофила (характеризующегося высокой реакционной способностью по отношению к электронодефицитным центрам).

В присутствии GS (1–3) скорость реакции возрастает с увеличением концентрации ПАВ при  $\text{pH} = \text{const}$  (рис. 2, а–в).

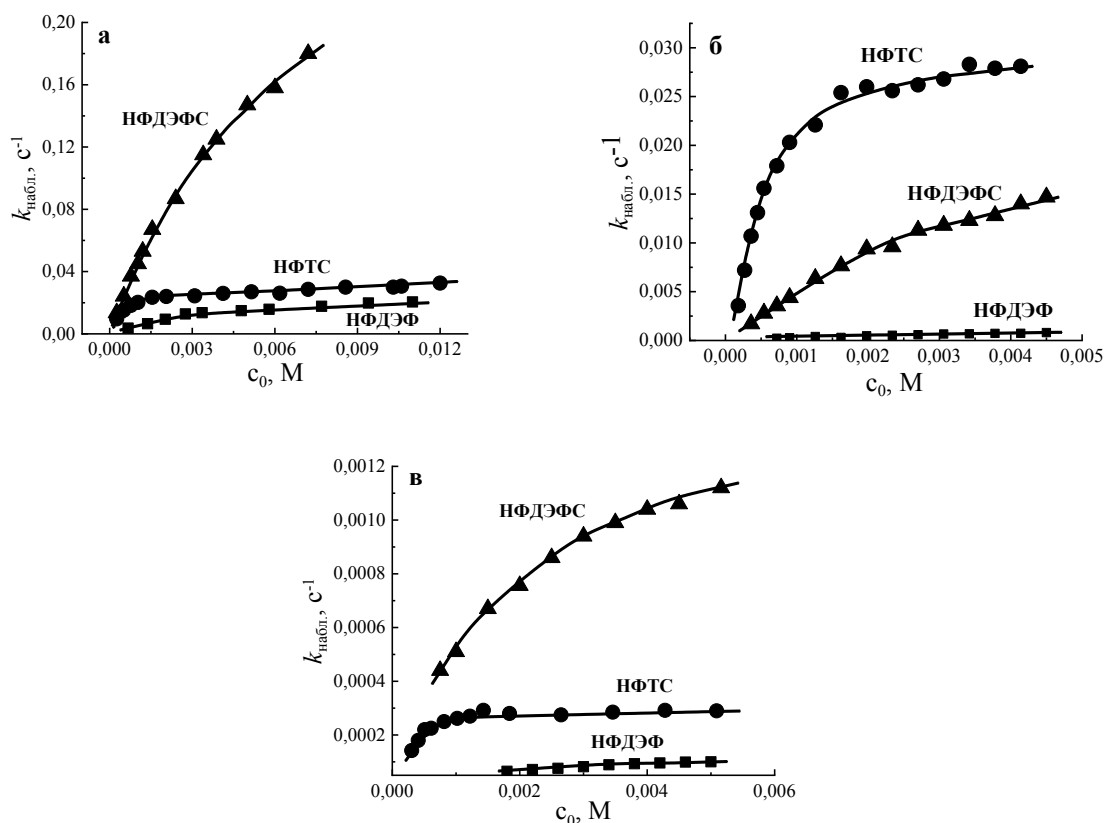
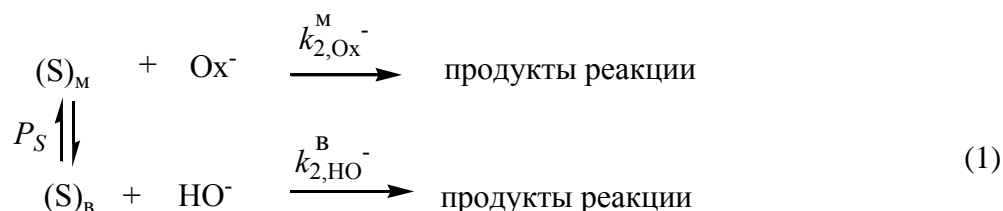


Рис. 2. Зависимость величин  $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$  от концентрации GS для разложения эфиров в ОМС на основе GS 1а (а), GS 2 (б) и GS 3а (в), вода,  $\text{pH}$  11, 25 °С

Увеличение скорости реакции свидетельствует о все более полном связывании субстрата и его концентрировании в мицеллярной псевдофазе. В общем виде схема реакции в ОМС на основе GS 1 может быть представлена в виде (1):



или в виде (2) для GS 2 и GS 3:



С учетом равновесного распределения субстрата и гидроксид-иона ( $P_S = [S]_M/[S]_B$ ,  $P_{\text{OH}^-} = [\text{HO}^-]_M/[\text{HO}^-]_B$ ) в рамках псевдофазной распределительной модели [28] наблюдаемая константа скорости описывается выражением (3) для GS 1:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{(k_{\text{Ox}}^M/V_M)K_S \cdot c + k_{2,\text{HO}}^B \cdot a_{\text{HO}^-}}{1 + K_S \cdot c} = \frac{k_{2,\text{Ox}}^M \cdot K_S \cdot c + k_{2,\text{HO}}^B \cdot a_{\text{HO}^-}}{1 + K_S \cdot c} \quad (3)$$

или (4) для GS 2 и GS 3:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{(k_{\text{HO}^-}^M/V_M)K_S \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_{2,\text{HO}}^B}{(1 + K_S \cdot c)(1 + K_{\text{HO}^-} \cdot c)} \cdot [\text{HO}^-]_0 = \frac{k_2^M \cdot K_S \cdot K_{\text{HO}^-} \cdot c + k_{2,\text{HO}}^B}{(1 + K_S \cdot c)(1 + K_{\text{HO}^-} \cdot c)} \cdot [\text{HO}^-]_0 \quad (4)$$

В уравнениях (3), (4)  $c = c_0 - \text{ККМ}$ , М ( $c_0$  – аналитическая концентрация ПАВ; ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;  $K_S \approx P_S \cdot V_M$  и  $K_{\text{HO}^-} \approx P_{\text{HO}^-} \cdot V_M$ , М<sup>-1</sup> – константы связывания субстрата и нуклеофила;  $V_M$ , М<sup>-1</sup> – парциальный мольный объем;  $k_{2,\text{HO}}^B$ ,  $k_{2,\text{HO}}^M$  и  $k_{2,\text{A}^-}^M$ , М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность реагентов в воде и мицеллярной псевдофазе.

Во всем изученном интервале концентраций и pH полученные кинетические данные хорошо описываются выражениями (3), (4). Оптимизируемые в рамках ПРМ физико-химические параметры представлены в таблице 1.

Здесь же представлены величины  $\Delta$ ,  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ , характеризующие изменение реакционной способности при переносе реакции в мицеллы ( $\Delta_1$ ), эффект концентрирования реагентов ( $\Delta_2$ ) и максимальный каталитический эффект ( $\Delta$ ) для GS 1:

$$(k_{\text{набл.}}^M/k_{\text{набл.}}^B)_{\text{макс.}} = \frac{k_{2,\text{Ox}}^M}{k_{2,\text{Ox}}^B} \cdot \frac{K_S/V_M \cdot c}{[\text{Ox}^-]_0 \cdot (1 + K_S \cdot c)} = \Delta_1 \cdot \Delta_2 = \Delta, \quad (5)$$

$$\text{где } \Delta_1 = k_{2,\text{Ox}}^M/k_{2,\text{Ox}}^B, \quad \Delta_2 = \frac{K_S/V_M \cdot c}{[\text{Ox}^-]_0 \cdot (1 + K_S \cdot c)}.$$

Таблица 1

Физико-химические параметры реакции разложения модельных аналогов экотоксикантов НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в мицеллах димерных катионных GS **1a**, **2**, **3a**, вода, pH 11, 25 °C

ПАВ	Субстрат	$K_S, M^{-1}$	$k_{2,OH^-}^M, M^{-1}s^{-1}$	$k_{2,HO^-}^M, M^{-1}s^{-1}$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta = \Delta_1 \cdot \Delta_2$
<b>1a</b>	НФДЭФС	155	0,20	-	4,3	31	130
	НФДЭФ	175	0,017	-	1,5	35	53
	НФТС	1700	0,016	-	1,6	340	540
<b>2</b>	НФДЭФС	170	-	0,64	4,27	29,7	127
	НФДЭФ	190	-	0,033	4,13	30,7	127
	НФТС	1530	-	0,73	81	46,1	3740
<b>3a</b>	НФДЭФС	310	-	0,033	0,22	34,8	7,7
	НФДЭФ	230	-	0,0044	0,55	32,8	18,0
	НФТС	5140	-	0,0055	0,61	51,8	31,6

Для GS **2** и GS **3** эти величины находили по уравнению (6):

$$(k_{набл.}^M / k_{набл.}^B)_{макс.} = \frac{k_{2,HO^-}^M}{k_{2,HO^-}^B} \cdot \frac{K_S \cdot K_{HO^-}}{V_m (\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{HO^-}})^2} = \Delta_1 \cdot \Delta_2 = \Delta, \quad (6)$$

$$\text{где } \Delta_1 = k_{2,HO^-}^M / k_{2,HO^-}^B, \quad \Delta_2 = \frac{K_S \cdot K_{HO^-}}{V_m (\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{HO^-}})^2}.$$

При переносе процесса нуклеофильного замещения в мицеллы GS величина  $\Delta_1$  может иметь значение как больше, так и меньше единицы (см. табл. 1). Следовательно, мицеллообразование может как катализировать протекание реакции, так и ингибировать. Основным фактором, ответственным за мицеллярный катализ, выступает концентрирование реагентов (см. табл. 1,  $\Delta_2$ ). Максимальный каталитический эффект в ОМС на основе GS **1–3** проявляет GS **1**, функционализированный оксиматной группой (рис. 3).

Разложение эфиров в присутствии GS **1** включает взаимодействие с оксимат-анионом в мицеллах и щелочной гидролиз в воде. При этом увеличение скорости реакции обусловлено наличием высокореакционноспособного  $\alpha$ -нуклеофильного фрагмента в спейсере и эффективной сольбилилизацией электронейтральных субстратов (см.  $K_S$  в табл.1). Концентрирование эфиров в мицеллах GS определяется гидрофобными свойствами субстратов и ПАВ. Так, рост длины алкильного хвоста (или гидрофобных взаимодействий) сопровождается и ростом мицеллярных эффектов (рис. 4).



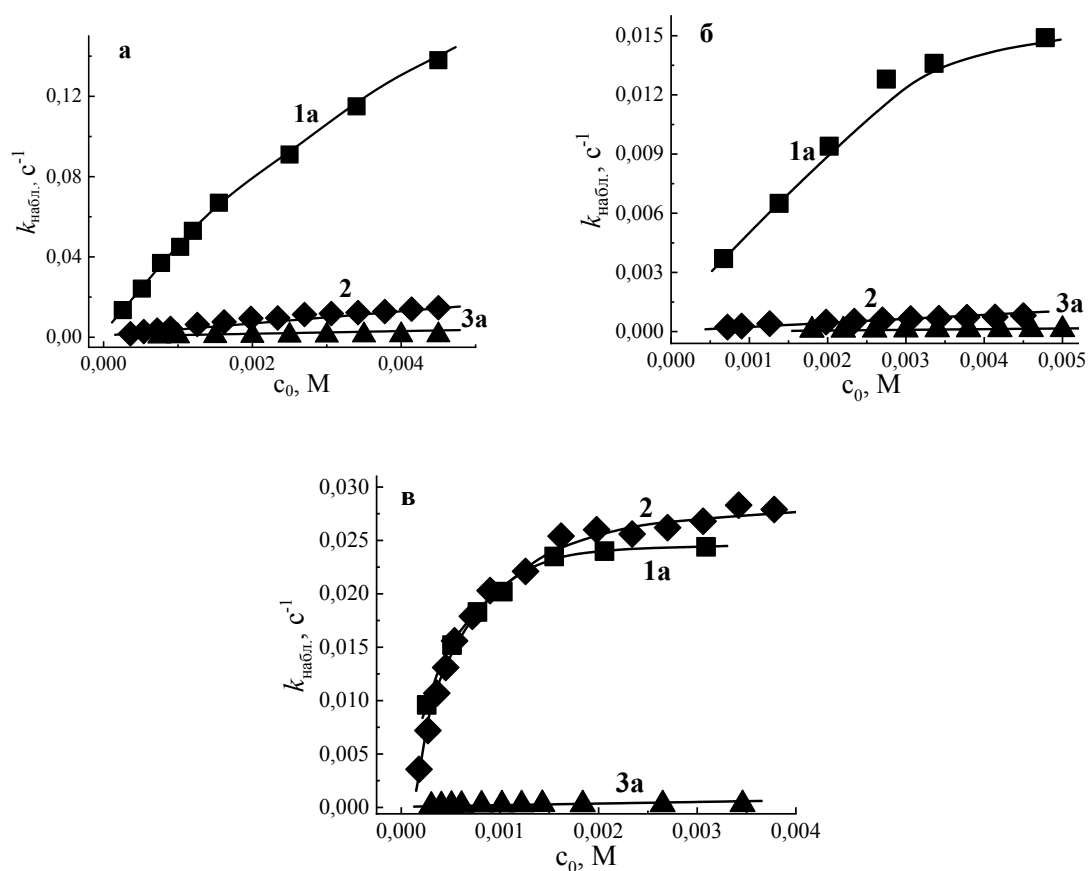


Рис. 3. Зависимость величин  $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$  от концентрации GS 1a, 2, 3a для разложения в ОМС НФДЭФС (а), НФДЭФ (б), НФТС (в), вода, 25 °С

Промежуточный каталитический эффект и более высокая скорость разложения эфиров найдены для ОМС на основе GS 2, чем GS 3 (см. рис. 3). Введение гидроксильной группы в спейсере, по-видимому, способствует реализации дополнительных межмолекулярных взаимодействий между молекулами воды и гидроксильным фрагментом мостикового звена, насыщению мицеллярной псевдофазы

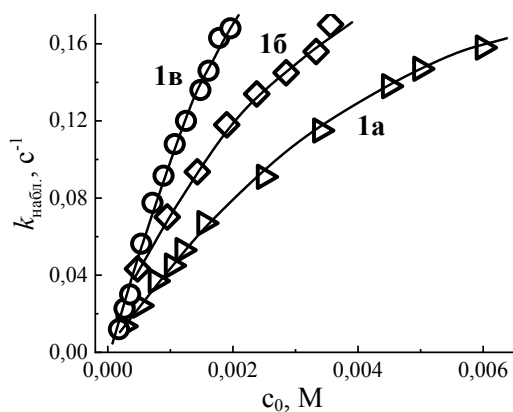


Рис. 4. Зависимость величин  $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$  от концентрации GS 1a-в для разложения НФДЭФС, вода, pH 11, 25 °С

молекулами воды и более эффективному концентрированию  $\text{HO}^-$ -иона. Обращает на себя внимание необычный характер кинетических закономерностей разложения НФТС (табл. 1, GS 1-3). Прежде всего следует отметить, что скорости разложения НФТС в присутствии GS 1 и GS 2 близки. Возможно, что в случае НФТС следует учитывать такие факторы, как строение мицелл, локализацию субстрата и  $\text{HO}^-$ -иона в мицеллярной псевдофазе, механизм реакции, структуру переходного состояния. В случае GS 3 с полиметиленовой мостиковой группировкой, независимо от природы субстрата, отмечается минимальное увеличение скорости (рис. 2, 3). Единственной причиной роста скорости щелочного гидролиза здесь выступает эффект концентрирования (табл. 1,  $k_{2,\text{Ox}}^{\text{M}}$  и  $K_{\text{S}}$ ). Для всех изученных субстратов константа скорости второго порядка в мицеллярной псевдофазе существенно ниже относительно значения  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$  (сравн.  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}}$  и  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}} = 0,15$ , НФДЭФС; 0,01, НФДЭФ и 0,009, НФТС) [25]. Тем не менее мицеллярные эффекты составляют  $\geq 10$  раз. В такой ситуации нет ничего необычного: суммарная скорость реакции будет увеличиваться даже в том случае, когда значения  $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{M}} < k_{2,\text{HO}^-}^{\text{B}}$ , если реагенты сконцентрированы в малом объеме мицеллы. Такой характер изменения мицеллярных эффектов является, прежде всего, следствием благоприятного распределения эфира между водной фазой и мицеллярной псевдофазой.

Итак, при анализе кинетических данных и факторов, определяющих значения мицеллярных эффектов, следует отметить, что функционализация мостикового звена позволяет существенно увеличить скорость реакции и предложить ОМС для быстрого и необратимого разрушения субстратов-экотоксикантов.

С практической точки зрения полезной характеристикой, позволяющей оценить эффективность расщепления ацилсодержащих субстратов – модельных аналогов экотоксикантов, являются времена их полупревращения в продукты реакции ( $\tau_{1/2}$ , с) (табл. 2). Величины  $\tau_{1/2}$  основаны на значениях  $(k_{\text{набл.}})_{\text{макс.}}$ . Несомненно, что таковые зависят от природы субстрата, природы ПАВ – длины алкильного «хвоста» и строения мостиковой группы. Действительно,  $\tau_{1/2}$  возрастают в ряду субстратов  $\tau_{1/2}$  (НФДЭФС)  $< \tau_{1/2}$  (НФДЭФ)  $< \tau_{1/2}$  (НФТС), уменьшаются с увеличением длины алкильного «хвоста»  $\tau_{1/2}$  (GS 3в, НФДЭФС)  $< \tau_{1/2}$  (GS 3а, НФДЭФС). И, наконец, минимальные величины реализуются в ОМС на основе GS 1 и GS 2, т.е. детергентов, спейсеры которых представлены функционализированными мостиковыми фрагментами.

Таблица 2

Времена полупревращения субстратов в продукты реакции ( $\tau_{1/2}$ , с) в ОМС на основе GS 1–3

Субстрат	GS	$\tau_{1/2}$ , с	$c_0$ , М	Субстрат	GS	$\tau_{1/2}$ , с	$c_0$ , М	Субстрат	GS	$\tau_{1/2}$ , с	$c_0$ , М
НФДЭФС	<b>1a</b>	4	0,02	НФДЭФ	<b>1a</b>	25	0,028	НФТС	<b>1a</b>	23	0,012
	<b>1б</b>	3	0,007		<b>1б</b>	24	0,012		<b>1б</b>	24	0,0055
	<b>1в</b>	4	0,0022		<b>1в</b>	28	0,004		<b>1в</b>	18	0,0044
	<b>2</b>	47	0,0045		<b>2</b>	855	0,0045		<b>2</b>	25	0,0045
	<b>3a</b>	619	0,0052		<b>3a</b>	6930	0,005		<b>3a</b>	2470	0,0051
	<b>3б</b>	315	0,005		<b>3б</b>	–	–		<b>3б</b>	–	–
	<b>3в</b>	231	0,005		<b>3в</b>	–	–		<b>3в</b>	–	–

Порядок величин  $\tau_{1/2}$  полностью соответствует требованиям, предъявляемым к активным компонентам рецептур для утилизации фосфорорганических соединений.

Более того, необходимые скорости превращения достигаются в «мягких» условиях (рН, температура, концентрации реагентов).

#### **Выводы.**

1. В рамках псевдофазной распределительной модели проанализированы факторы, определяющие мицеллярные эффекты GS и роль мостикового звена в мицеллярном катализе.

2. Продemonстрировано, что величина мицеллярных эффектов контролируется концентрированием реагентов в области слоя Штерна, изменением полярности микроокружения и зависит от соотношения этих вкладов в наблюдаемое увеличение скорости реакции.

3. Дальнейшая модификация ОМС на основе дикатионных GS – получение функционализированных ПАВ, в мостиковую группу которых входят ковалентно связанные фрагменты  $\alpha$ -нуклеофила или нуклеофила, создающих дополнительные возможности для межмолекулярных взаимодействий, и обеспечивающих рост мицеллярных эффектов.

4. Показано, что проведение нуклеофильных реакций в мицеллах функционализированных ПАВ, в состав мостиковых групп которых входят оксимный или гидроксильный фрагменты, позволяют значительно повысить возможность мицеллярного катализа.

*Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FRES-2023-0001).*

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Effect of cationic gemini surfactants on the hydrolysis of carboxylate and phosphate esters using hydroxamate ions / K.K. Ghosh, S. Kolay, S. Bal, et al. // Colloid Polym. Sci. – 2008. – Vol. 286, No 3. – P. 293–303. – DOI: 10.1007/s00396-0071769-7.
2. Catalytic hydrolysis of phosphodiester by nucleophilic ions in gemini micellar media / B. Kumar, D. Tikariha, M.L. Sathami at al. // J. Phys. Org. Chem. – 2014. – Vol. 27. – P. 613–621. – DOI: 10.1002/poc.3308
3. Pavez, P. Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides / P. Pavez, G. Oliva, D. Millán // ACS Sustain. Chem. & Eng. – 2016. – Vol. 4, No 12. – P. 7023–7031. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01923
4. Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions / E.H. Wanderlind, E.S. Orth, M. Medeiros at al. // J. Braz. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 25, No 12. – P. 2385–2391. – DOI: 10.5935/0103-5053.20140258
5. Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds – a review / T.M. Prokop'eva, A.B. Mirgorodskaya, I.A. Belousova et al. // Chemical Safety Science. – 2021. – Vol. 5, No 2. – P. 8 – 48. – DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001
6. Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Роль структуры ПАВ и субстрата. Обзор / Т.М. Прокопьева, И.А. Белоусова, Т.С. Гайдаш и др. // Химическая безопасность. – 2024. – Т. 7, № 1. – С. 26–51. – DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26003
7. Мицеллярный катализ щелочного гидролиза ацилсодержащих соединений и эффективность солюбилизации реагентов организованными микрогетерогенными системами / И.А. Белоусова, А.А. Котенко, Т.С. Гайдаш и др. // Химическая безопасность. – 2024. – Т. 7, № 2. – С. 57–68. – DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27004
8. Review Article Effects of Surfactants on the Rate of Chemical reactions / B. Samiey, C.-H. Cheng, J. Wu // J. Chem. – 2014. – Art ID 908476. – 14 p. – DOI: 10.1155/2014/908476
9. Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of Gemini surfactants / R. Sharma, A. Kamal, M. Abdinejad et al. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2017. – Vol. 248. – P. 35–68. – DOI: 10.1016/j.cis.2017.07.032

10. Diez-Castellnou. Phosphate Ester Hydrolysis: The Path From Mechanistic Investigation to the Realization of Artificial Enzymes / M. Diez-Castellnou, A. Martinez, F. Mancin // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 51. – P. 129–186. – DOI: 10.1016/BS.APOC.2017.09.003
11. Gemini Imidazolium Surfactants: Synthesis and Their Biophysicochemical Study / R. Kamboj, S. Singh, A. Bhadani et al. // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28. – P. 11969–11978. – DOI:10.1021/la300920p.
12. Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfactants / M.H. Mondal, A. Roy, S. Malik et al. // *Res. Chem. Intermed.* – 2015. – Vol. 42, No 3. – P. 1913–1928. – DOI: 10.1007/s11164-015-2125-z
13. Physicobiochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer / P. Kushan, B. Mistry, S. Jana et al. // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 206. – P. 19–28. – DOI: 10.1016/j.molliq.2015.01.055
14. Deraedt, C. Supramolecular nanoreactors for catalysis / C. Deraedt, A. Didier // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 324. – P. 106–122. – DOI: 10.1016/j.ccr.2016.07.007
15. Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances / T. Bhadani, S. Misono, K. Singh et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 231, No 12. – P. 36–58. – DOI: 10.1016/j.cis.2016.03.005
16. Zana, R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review / R. Zana // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol. 97, No 1-3. – P. 205–253. – DOI: 10.1016/S00018686(01)00069-0
17. Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpolinium head group / A.V. Mirgorodskaya, E.I. Yackevich, D.R. Gabdrakhmanov et al. // *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol. 220. – P. 992–998. – DOI: 10.1016/j.molliq.2016.05.010
18. Bhadani, A. Synthesis, characterization and comparative evaluation of phenoxy ring containing long chain Gemini imidazolium and pyridinium amphiphiles / A. Bhadani, H. Kataria, S. Sukhpriat // *J. Coll. Interface Sci.* – 2011. – Vol. 361, No 1. – P. 33–41. – DOI: 10.1016/j.jcis.2011.05.023
19. Effect of alkyl chain length, head group and nature of the surfactant on the hydrolysis of 1,3-benzoxazine-2,4-dione and its derivatives / A.S. Al-Ayed, M.S. Ali, H.A. Al-Lohedan et al. // *J. Coll. Interface Sci.* – 2011. – Vol. 361, No 1. – P. 205–211. – DOI: 10.1016/j.jcis.2011.05.005
20. Pai, N. Synthesis, characterization, and physicochemical properties of a series of quaternary Gemini surfactants with different spacer lengths / N. Pai, N. Saxena, A. Mandal // *Chemistry Materials Sci.* – 2017. – Vol. 295. – P. 2261–2277. – DOI: 10.1007/s00396-017-4199-1
21. Synthesis, physical properties and cytotoxic assessment of ester-terminated Gemini / V. Chauhan, M. Kumar, I. Soni et al. // *J. Molec. Liq.* – 2023. – Vol. 387. – Art ID 122645. – 8 p. – DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122645
22. Self-Assembly Properties of Cationic Gemini Surfactants with Biodegradable Groups in the Spacer / M. Pisarcik, M. Polakovicova, M. Markuliak et al. // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, No 8. – Art. ID 1481. – 13 p. – DOI: 10.3390/molecules24081481
23. Synthesis and properties of biodegradable cationic Gemini surfactants with diester and flexible spacers / D. Xu, X. Ni, C. Zhang et al. // *J. Molec. Liq.* – 2017. – Vol. 240. – P. 542–548.
24. Dao, R. Study on the synthesis and properties of Gemini surfactant with ester spacers / R. Dai, J. Shen, H. Xu // *Tenside Surfactants Detergents*. – 2025. – Vol. 62, Is. 2. – P. 109–117.
25. Неорганические анионные кислородсодержащие  $\alpha$ -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду  $\alpha$ -нуклеофилов / Ю.С. Симаненко, А.Ф. Попов, Т.М. Прокопьева и др. // *Журн. орган. хим.* – 2002. – Т. 39, № 9. – С. 1341–1353.
26. Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом / Ю.С. Симаненко, А.Ф. Попов А.Ф., Т.М. Прокопьева и др. // *Журн. теорет. и эксперим. химии.* – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 238–244.
27. Синтез функционализированных оксимными группами ПАВ на основе имидазола, пиридина и алкиламинов / А.Е. Шумейко, М.Л. Кострикин, И.В. Капитанов и др. // *Укр. хим. журн.* – 2019. – Т. 85, № 8. – С. 94–105.
28. Berezin, I.V. Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis / I.V. Berezin, K. Martinek, A.K. Yatsimirskii // *Russ. Chem. Rev.* – 1973. – Vol. 42, No 10. – P. 787–802. DOI: 10.1070/rc1973v042n10abeh002744

*Поступила в редакцию 28.10.2025 г.*

## THE NATURE OF THE BRIDGE LINK AND MICELLAR EFFECTS OF DICATIONIC SURFACTANTS

*I. A. Belousova, T. M. Prokopieva, A. A. Kotenko*

Within the framework of pre-phase distribution model, the physical and chemical parameters of nucleophilic substitution reactions in organized microheterogeneous systems of (OMS) at electron-deficient centers – phosphorus, sulfur are analyzed. The role of the bridging fragment (spacer) in dicationic imidazolium surfactants (GS) in increasing the reaction rate during the transfer of the decomposition process of phosphonic, phosphorous, and toluene sulfonic acids esters to the micellar pseudo-phase is considered. The maximum catalytic effect is observed for GS functionalized with an oximate group, and the minimum effect is observed for GS with a polyethylene bridge. At the same time, regardless of the nature of the substrate and the spacer, the main contribution to the increase in the rate of ester cleavage – model analogues of ecotoxics – is made by the effect of substrate (reagents) concentration. The implementation of additional intermolecular interactions for GS with a bridge fragment containing a hydroxyl group also contributes to the growth of micellar effects.

**Keywords:** dicationic surfactants, spacer, model analogues of ecotoxics, micellar catalysis.

***Белюсова Ирина Алексеевна***

кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела исследований нуклеофильных реакций ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: [alla.a.kotenko@yandex.ru](mailto:alla.a.kotenko@yandex.ru)

ORCID 0000-0003-1534-5506

***Belousova Irina Alekseevna***

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the Department of Nucleophilic Reactions Research, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, DPR, RF.

E-mail: [alla.a.kotenko@yandex.ru](mailto:alla.a.kotenko@yandex.ru)

***Прокопьева Татьяна Мефодиевна***

кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела исследований нуклеофильных реакций ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: [alla.a.kotenko@yandex.ru](mailto:alla.a.kotenko@yandex.ru)

ORCID 0000-0003-0867-7449

***Prokop'eva Tatyana Mefodieвна***

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the Department of Nucleophilic Reactions Research, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, DPR, RF.

E-mail: [alla.a.kotenko@yandex.ru](mailto:alla.a.kotenko@yandex.ru)

***Котенко Алла Александровна***

младший научный сотрудник отдела исследований нуклеофильных реакций ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: [alla.a.kotenko@yandex.ru](mailto:alla.a.kotenko@yandex.ru)

ORCID 0009-0004-7393-6237

***Kotenko Alla Aleksandrovna***

Junior Researcher of the Department of Nucleophilic Reactions Research, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, DPR, RF.

E-mail: [alla.a.kotenko@yandex.ru](mailto:alla.a.kotenko@yandex.ru)

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ

© 2025 В. В. Душенко, Р. И. Лыга, Н. А. Мальцева, В. М. Михальчук, О. Ф. Николаева

Синтезированы эпоксидные композиты и покрытия на основе полимерной матрицы Eponex 1510/Jeffamine T-403, модифицированные оксидом циркония в концентрационном диапазоне 1–50 масс.%. Диоксид циркония формировали из гидратированного аморфного цирконилгидроксида. Изучено влияние  $ZrO_2$  и метода его введения в эпоксидно-аминную матрицу на термомеханические свойства композитов при растягивающей нагрузке, их устойчивость к термоокислительной деструкции в изотермических и неизотермических условиях, а также антикоррозионные параметры тонких композитных покрытий на поверхности алюминиевого сплава. Наноразмерный неорганический наполнитель вводили в состав композитов двумя способами: с использованием и без использования ультразвукового диспергирования. Поставленная цель решалась термомеханическим анализом пленочных образцов композитов, термогравиметрическим и потенциодинамическим методами. Установлено, что присутствие неорганической фазы в полимерной матрице обеспечивает повышение устойчивости композитов к термоокислительной деструкции и снижает скорость поглощения кислорода. При этом эффективность защиты алюминиевого сплава Д16 композитными покрытиями, содержащими диспергированный нанонаполнитель, возрастает более чем в два раза по сравнению с покрытиями на основе немодифицированной полимерной матрицы. Максимальные антикоррозионные параметры достигнуты при содержании  $ZrO_2$  в составе покрытия 2 масс.%. Превышение указанной степени наполнения приводит к ухудшению защитных свойств из-за снижения структурной однородности композитного покрытия.

**Ключевые слова:** эпоксидные композиты; диоксид циркония; температура стеклования; термоокислительная деструкция; антикоррозионные покрытия; алюминиевый сплав Д16.

**Введение.** С развитием нанотехнологий эпоксидные смолы и композиты на их основе заняли одну из лидирующих позиций среди термореактивных полимерных материалов, используемых для получения защитных покрытий. Благодаря совокупности уникальных свойств, они находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Введение как отдельных, так и гибридных наполнителей в эпоксидную матрицу позволяет формировать композитные покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками, что делает их перспективными для использования на различных типах подложек, включая алюминиевые сплавы, в агрессивных условиях [1].

Эпоксидные композиты, наполненные неорганическими наночастицами, на протяжении длительного времени применяются для получения покрытий и конструкционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. В последние десятилетия ученые уделяют особое внимание оксидным наполнителям как высокоэффективным армирующим фазам в составе различных полимерных матриц [2]. Их высокая удельная поверхность способствует увеличению площади межфазного контакта между полимерным связующим и наполнителем, что приводит к улучшению механических и барьерных свойств получаемых композитов.

Исследования, посвященные эпоксидным покрытиям с добавлением наночастиц диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), продемонстрировали рост прочностных характеристик с увеличением концентрации такого наполнителя в эпоксидной матрице [3]. Предварительная химическая модификация поверхности оксидных частиц дополнительно усиливает прочность и целостность покрытия [4], а комбинированная обработка поверхности частиц положительно сказывается на коррозионной стойкости композита за

счёт улучшения адгезии и формирования более плотного барьерного слоя между эпоксидной матрицей и наполнителем [5, 6]. Однородное распределение частиц диоксида циркония в эпоксидной смоле является ключевым фактором повышения механических характеристик, особенно в клеевых композициях, отверждаемых с использованием аминоксодержащих отвердителей [5]. Более того, при добавлении наночастиц  $ZrO_2$  возможно повышение огнестойкости эпоксидных композитов [7, 8]. Также установлено, что с ростом концентрации нанонаполнителя увеличивается предельный индекс кислородной стойкости и термическая стабильность покрытия при высоких температурах, что делает такие материалы перспективными для применения в экстремальных условиях.

Важным этапом при создании композитов является выбор метода диспергирования нанонаполнителя и технологии его введения в полимерную матрицу. Наиболее часто применяется механическое перемешивание, ультразвуковая обработка, высокоскоростное смешивание, а также использование растворителей для обеспечения равномерного распределения наночастиц. В ряде работ также применяются золь-гель методы синтеза нанонаполнителей *in situ* непосредственно в эпоксидной матрице, позволяющие получить высокооднородную дисперсию и контролировать размер частиц на стадии формирования композита [9, 10]. Выбор способа подготовки и введения наполнителя оказывает существенное влияние на морфологию, структуру и, соответственно, свойства полученного материала. В данной работе формирование композитов осуществлялось методом одностадийного синтеза – технологически простого и эффективного подхода, обеспечивающего равномерное распределение частиц диоксида циркония в эпоксидной матрице.

Целью работы было получение эпоксидно-цирконийоксидных композитов аминного отверждения, а также изучение влияния содержания диоксида циркония и способа его введения на термомеханические, антикоррозионные и другие свойства композитов.

**Экспериментальная часть.** Для получения эпоксидно-цирконийоксидных композитов использовали эпоксидную смолу Eponex 1510 ( $\text{ЭЧ} = 24\%$ ;  $\rho = 1,16\text{--}1,25\text{ г/см}^3$ ;  $\eta = 16\text{--}22\text{ Па}\cdot\text{с}$  ( $25^\circ\text{C}$ )). В качестве отвердителя применяли полиэфирполиамин Jeffamine T-403 ( $M \approx 440\text{ г/моль}$ ;  $\rho = 0,978\text{ г/см}^3$ ;  $\eta^{20} = 72\text{ Сп}$ ;  $\text{АНЕВ} = 81\text{ г/экв}$ ). Для формирования частиц диоксида циркония в связующее вводили аморфный гидроксид циркония  $ZrO(OH)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = 177,24\text{ г/моль}$ ; размер частиц  $7\text{ нм}$ ;  $\rho = 3,25\text{ г/см}^3$ ), полученный осаждением из хлоридного сырья в растворе аммиака [11]. Количество отвердителя для эпоксидной смолы рассчитывали исходя из стехиометрического соотношения эпоксидных групп и атомов водорода аминогрупп: массовое соотношение смола – отвердитель составляло 1:0,42.

Композиты формировали в виде плёнок толщиной  $0,2 \pm 0,01\text{ мм}$ , цилиндрических образцов ( $15 \times 10\text{ мм}$ ), а также тонких покрытий ( $10 \pm 1\text{ мкм}$ ) на пластинках  $30 \times 40 \times 1\text{ мм}$  сплава Д16. Покрытия наносили на активированные подложки ракельным методом.

Были синтезированы две серии образцов композитов – с применением и без применения ультразвукового диспергирования (диспергатор УЗДН-А, время диспергирования 2 мин при  $50\text{--}60\text{ Гц}$  и  $130\text{ Вт}$ ). Все полученные материалы находились в стеклообразном состоянии при комнатной температуре. Введение гидроксида циркония в полимерную составляющую композитов привело к непрозрачности и характерному белому оттенку композитов и покрытий.

Термомеханический анализ пленочных образцов композитов проводили с использованием установки: термокриокамера ТК-500, измеритель-регулятор программный ТРМ251 фирмы ОВЕН и модуль введения МВА8. Образцы подвергались постоянному воздействию растягивающей нагрузки при скорости нагревания  $4^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Содержание (выход) золь-фракции в полученном немодифицированном полимере и кремнеземных композитах определяли посредством экстрагирования компонентов, не подшитых к сетчатой структуре, органическим растворителем из пленочных образцов.

Скорость поглощения кислорода плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов толщиной 0,2 мм и массой 250–350 мг рассчитывали по данным газовольюметрических исследований при 180 °С и давлении кислорода 0,1 МПа.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q 1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey (Венгрия) в среде кислорода воздуха при 25–820 °С и скорости нагревания 10 °С·мин<sup>-1</sup>.

Электрохимические измерения осуществляли в водном 3 масс.% растворе хлорида натрия при комнатной температуре с использованием потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и трехэлектродной ячейки, содержащей хлорсеребряный электрод сравнения, вспомогательный платиновый электрод и алюминиевую пластинку в качестве рабочего электрода. Потенциодинамические кривые получали с постоянной скоростью развертки 2 мВ·с<sup>-1</sup>. Значения потенциалов питтинговой коррозии  $E_{\text{pitt}}$ , плотности тока коррозии  $I_{\text{corr}}$  и эффективности антикоррозионной защиты  $\eta$  определяли, используя критерии, описанные в работе [12].

**Анализ результатов.** Введение цирконилгидроксида в исходную реакцию смесь в количестве 1–50 масс.% осуществлялось с учётом содержания в нем влаги, определенного термогравиметрическим анализом: при 40–90 °С удалялась физически связанная влага, а при 100–700 °С – химически связанная вода. Суммарное количество воды в порошке составило 30 масс.%, что дало основания считать используемый наполнитель дигидратом  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Размер частиц синтезированного цирконилгидроксида составлял около 7 нм. Электронная дифракция подтвердила аморфную структуру материала. Высокая удельная поверхность и наличие поверхностных гидроксильных групп способствовали образованию «мягких» агрегатов при испарении воды. Порошок легко диспергировался в полярных средах, что было критически важным для равномерного распределения в эпоксидной матрице. В данной работе эпоксидные композиты аминного отверждения получали без использования и с использованием ультразвукового диспергирования наполнителя в смоле. В первом случае реакцию смесь перемешивали механически. Формирование диоксида циркония происходило *in situ* эпоксидно-аминной смеси. Равномерность распределения наночастиц по всему объёму композитов контролировали визуальными наблюдениями вооруженным и невооруженным глазом.

Результаты, полученные термомеханическим анализом пленочных образцов, свидетельствуют о существенном влиянии как диспергированных, так и недиспергированных наночастиц наполнителя на свойства органической матрицы композитов. Введение оксида циркония приводит к армированию матрицы, что проявляется в изменении температуры стеклования  $T_g$  и температуры завершения перехода в высокоэластическое состояние  $T_e$ .

Согласно табл. 1, в композитах с недиспергированным оксидом циркония при увеличении содержания наполнителя до 10 масс.% наблюдается рост температурных параметров:  $T_g$  повышается на 7 °С,  $T_e$  – на 10 °С, достигая максимальных значений при указанной концентрации. С увеличением концентрации  $\text{ZrO}_2$  оба параметра демонстрируют выраженное снижение. Подобная тенденция может быть обусловлена несколькими факторами. Во-первых, при высоком содержании наполнителя возникающие пространственные затруднения будут препятствовать эффективному взаимодействию функциональных групп эпоксидного олигомера и аминного отвердителя, что приведет к



уменьшению густоты сшивки полимерной сетки. Во-вторых, в процессе конденсации гидроксида циркония будет образовываться вода, которая снизит тепловую устойчивость полимера. Гидратированное состояние наполнителя может оказывать пластифицирующее влияние на композиты. В-третьих, избыточная поверхностная энергия наночастиц может способствовать адсорбции на их поверхности органических компонентов реакционной системы (в частности, амина), что приведет к нарушению стехиометрического соотношения функциональных групп олигомера и отвердителя.

Таблица 1

Температура стеклования ( $T_g$ ), температура завершения перехода в высокоэластическое состояние ( $T_e$ ), температурный интервал  $\alpha$ -релаксационного перехода матрицы ( $\Delta T$ ) и выход золь-фракции ( $W_{sol}$ ) эпоксидного полимера и композитов при разном содержании диоксида циркония без использования диспергирования при получении композитов

$w(\text{ZrO}_2)$ , масс. %	$T_g$ , °C	$T_e$ , °C	$\Delta T$ , °C	$W_{sol}$ , %
–	61	66	5	3,4
1	65	71	6	1,5
2	68	74	6	2,5
3	66	72	6	2,7
4	65	70	5	2,9
5	67	72	5	2,4
10	68	76	8	2,5
15	46	52	6	1,7
30	48	53	5	1,7
50	37	57	20	2,8

В широком диапазоне концентраций  $\text{ZrO}_2$  температурный интервал  $\alpha$ -релаксационного перехода остается узким и практически неизменным, что свидетельствует об однородности структуры полученных материалов. Однако при предельном содержании наполнителя образцы являются менее однородными: наблюдается резкое увеличение интервала перехода в высокоэластическое состояние (см. табл. 1).

При ультразвуковом диспергировании наполнителя  $T_g$  композитов ниже по сравнению с параметрами эпоксидного полимера и образцов, содержащих недиспергированный оксид циркония (табл. 2). Температура  $T_e$  в этой серии образцов также имеет меньшие значения. Уже при низких концентрациях диоксида циркония существенно расширяется температурный интервал  $\alpha$ -релаксационного перехода. Минимальные значения  $T_g$  и  $T_e$  зафиксированы при 10 масс.%  $\text{ZrO}_2$ .

Таблица 2

Температура стеклования ( $T_g$ ), температура завершения перехода в высокоэластическое состояние ( $T_e$ ), температурный интервал  $\alpha$ -релаксационного перехода матрицы ( $\Delta T$ ) и выход золь-фракции ( $W_{sol}$ ) эпоксидного полимера и композитов при разной концентрации диспергированного диоксида циркония

$w(\text{ZrO}_2)$ , масс. %	$T_g$ , °C	$T_e$ , °C	$\Delta T$ , °C	$W_{sol}$ , %
–	61	66	5	3,4
1	53	70	17	3,2
2	49	68	19	2,8
3	50	62	12	3,2
4	50	60	10	2,8
5	50	61	11	3,0
10	37	50	13	3,2

Пластифицирующее влияние диспергированного наполнителя на полимерную матрицу может быть обусловлено непродуктивным расходом реакционноспособных функциональных групп связующего, то есть возможным взаимодействием между эпоксидными группами и гидратированными частицами гидроксида циркония в процессе ультразвуковой обработки при получении жидкой композиции. Тогда возможно изменение структуры формирующихся композитов и снижение их плотности пространственной сшивки.

Выход золь-фракции не продемонстрировал значительное увеличение при изменении условий синтеза композитов (см. табл. 1, 2). Это позволяет сделать вывод о том, что при содержании 1–10 масс.% наполнителя процессы образования трёхмерной сшитой структуры протекают без существенных ограничений как со стороны кинетики отверждения, так и со стороны пространственного распределения реагирующих компонентов в реакционной системе. Таким образом, выбранные условия модификации полимера не препятствуют формированию полимерной сетки.

Термомеханические кривые композитов, содержащих недиспергированный нанонаполнитель, демонстрируют снижение относительной деформации по мере увеличения его концентрации, что подтверждает наличие выраженного армирующего эффекта (рис. 1). Даже при снижении  $T_g$  и  $T_e$  в случае высоких степеней наполнения композитов предельная деформация и скорость деформации не повышаются. Это указывает на то, что при уменьшении концентрации сшивающих узлов снижается подвижность межузловых сегментов цепи, вероятно, локализованных в межфазных переходных слоях между частицами дисперсной фазы и полимерной матрицей. Данный вывод согласуется со снижением структурной однородности, что подтверждается дифференциальными термомеханическими кривыми, на которых наблюдаются дополнительные максимумы, интерпретируемые как проявление переходных межфазных областей в сетчатой структуре (рис. 1, б). Такие максимумы появились в том числе уже после  $\alpha$ -релаксационного перехода при более высоких температурах и отвечают областям структуры, которые «расстекловываются» позже.

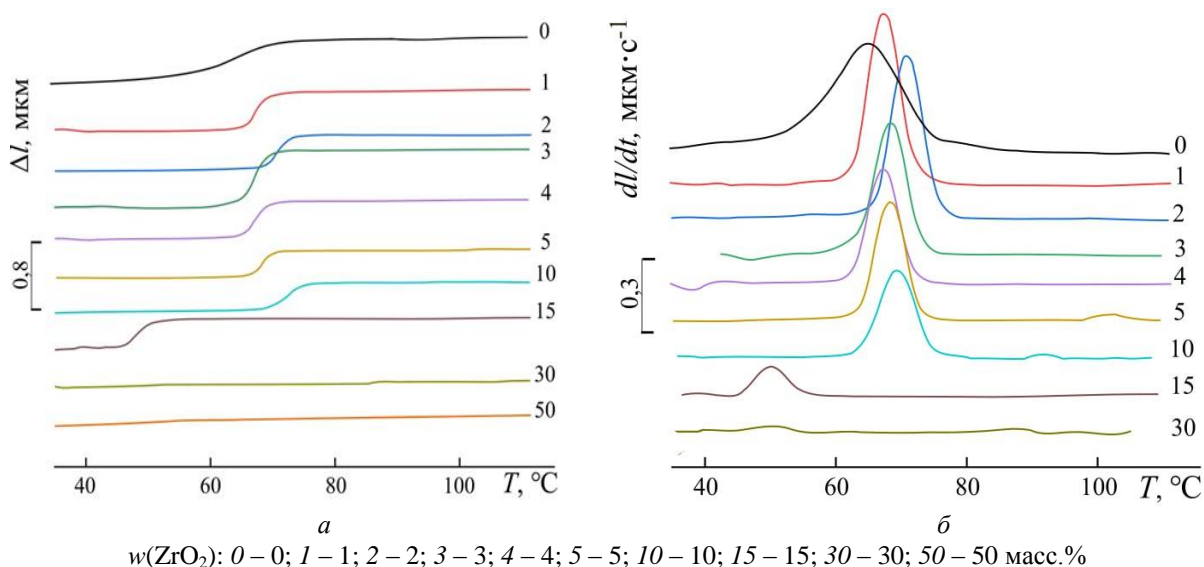


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) термомеханические кривые полимерных композитов, модифицированных недиспергированным наполнителем

В случае композитов, полученных с применением ультразвукового диспергирования исходного цирконилгидроксида, термомеханические кривые не демонстрируют существенного изменения относительной деформации, оставаясь в полной согласованности с табличными теплофизическими параметрами (рис. 2). Однако дополнительные эксперименты по набуханию в органическом растворителе показали, что такие композиты характеризуются низкой степенью набухания: выдерживание в ацетоне при 55 °С в течение 24 ч не приводит к изменениям линейных размеров, в то время как эпоксидный полимер достигает равновесную степень набухания уже через 3 ч при 25 °С. Таким образом, на наблюдаемый пластифицирующий эффект наполнителя по влиянию на температурные термомеханические параметры в композитах накладывается определенное армирующее действие оксида циркония, реализующееся за счёт ограниченной подвижности цепей в межфазных областях.

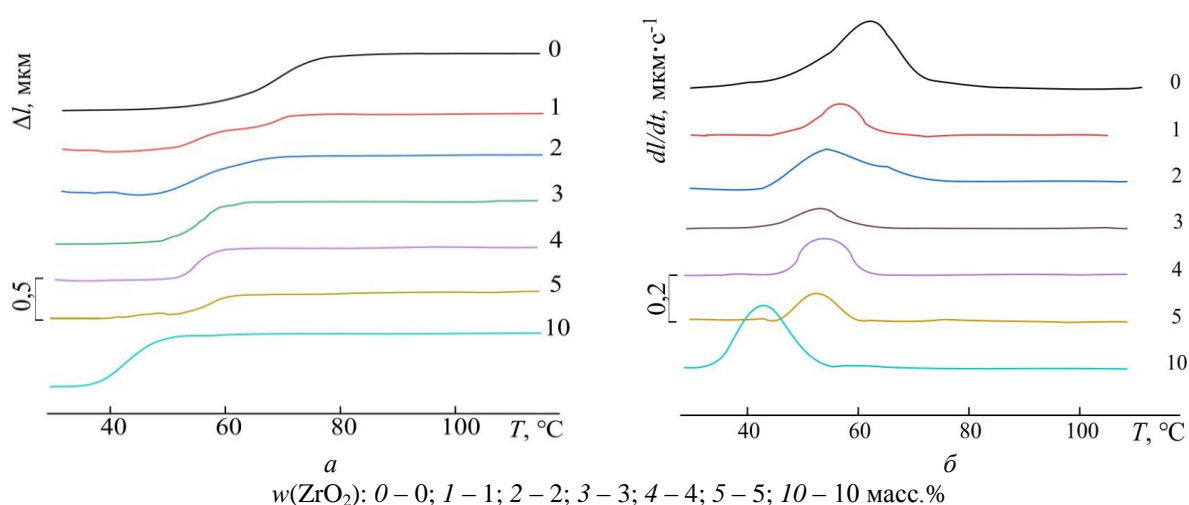


Рис. 2. Термомеханические интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые полимерных композитов, модифицированных диспергированным наполнителем

Дополнительное подтверждение армирующего влияния нанонаполнителя было получено при анализе микрофотографий неорганических остатков, сохраняющих форму исходных образцов, после полного термического выгорания органической матрицы (рис. 3). Микрофотографии демонстрируют увеличение плотности остатка с ростом содержания нанонаполнителя, что может свидетельствовать о пространственной связанности частиц неорганической фазы. Если бы частицы гидроксида циркония не взаимодействовали между собой, газообразование при выгорании полимера привело бы к разрушению структуры, даже с учётом возможного спекания частиц.

Следовательно, можно сделать вывод о протекании структурообразующих взаимодействий между наночастицами, например, таких как конденсация гидроксильных групп, ван-дер-ваальсовы силы и водородные связи. Формированием трёхмерной неорганической сетки по всему объёму композита объясняется наблюдаемый армирующий эффект наполнителя на полимерную матрицу.

Установлено, что композиты с недиспергированным нанонаполнителем демонстрируют снижение скорости основной стадии термоокислительной деградации уже при низких степенях наполнения (рис. 4). Для образца с 50 масс.% оксида циркония максимальная скорость потери массы уменьшилась в 2,5 раза. Смещение

температуры максимальной скорости деструкции  $T_{\max}$  в сторону больших температур отмечено при максимальном содержании наполнителя.

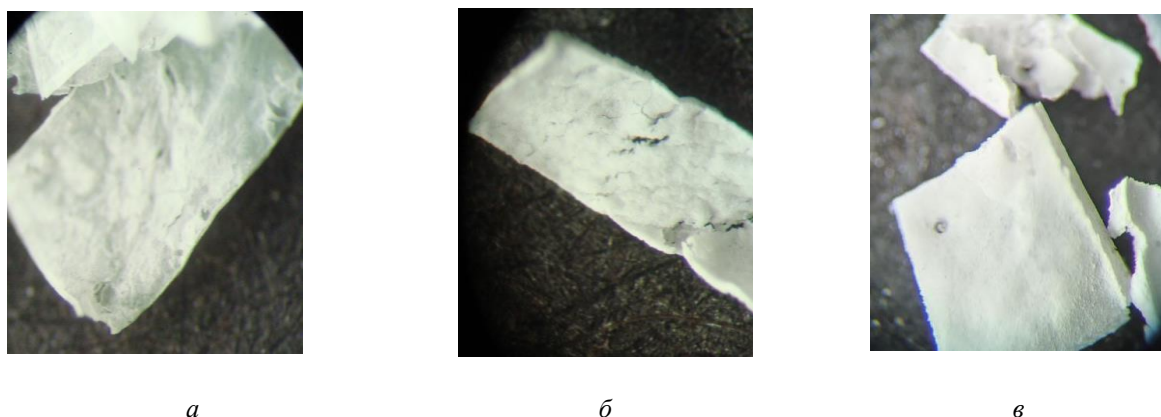


Рис. 3. Микрофотографии композитов с разным содержанием наполнителя после высокотемпературного отжига:  $w(\text{ZrO}_2)$ : а – 2; б – 5; в – 50 масс.%

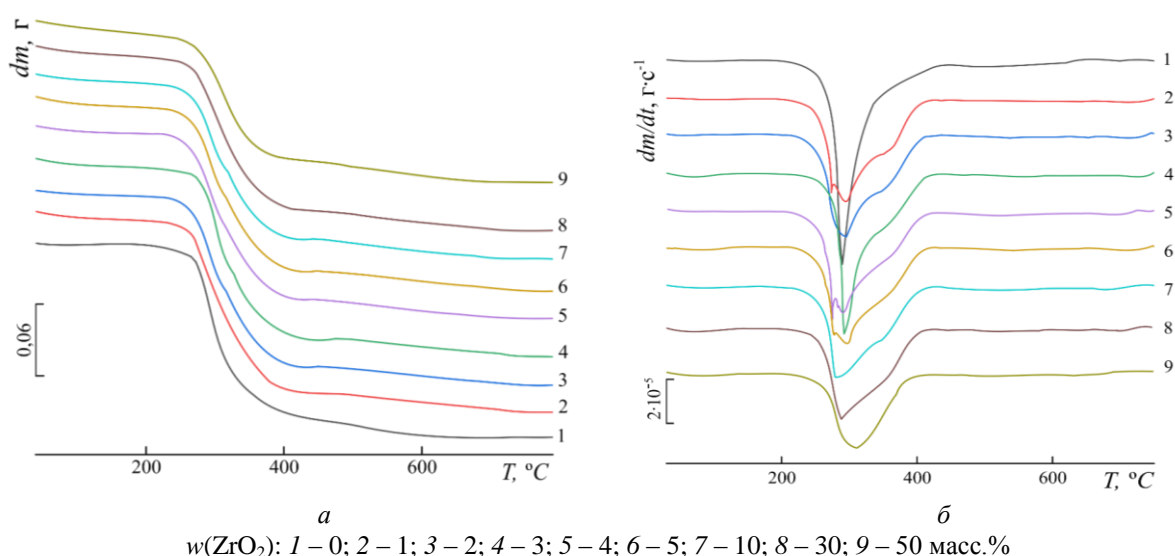


Рис. 4. Дериwатогpафические кривые потери массы (а) и скорости потери массы (б) чистого полимера и композитов, полученных без применения диспергирования наполнителя

Для композитов с диспергированным исходным гидроксидом циркония установлено снижение скорости их деструкции при увеличении степени наполнения, что сопровождается повышением  $T_{\max}$  и расширением температурного интервала основной стадии термоокислительного разрушения (рис. 5).

Сравнительный анализ показал, что ультразвуковое диспергирование обеспечивает более равномерное распределение наполнителя и способствует усилению стабилизирующего эффекта, повышая термическую и термоокислительную устойчивость композитов, особенно при высоких концентрациях наполнителя.

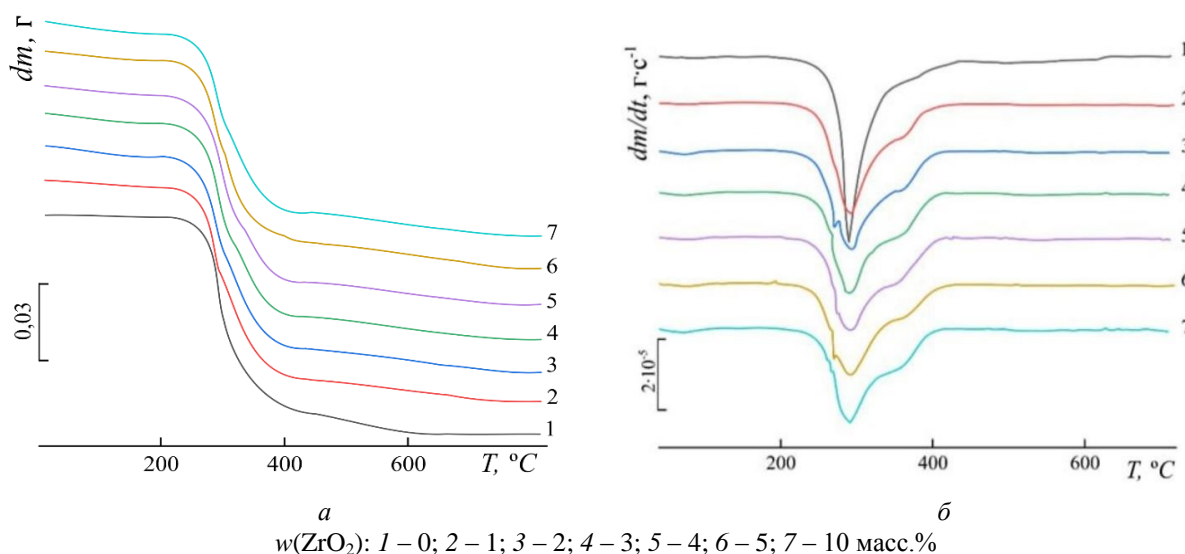


Рис. 5. Дериватографические кривые потери массы (а) и скорости потери массы (б) чистого полимера и композитов, полученных с применением диспергирования наполнителя

Термическая и термоокислительная деструкция эпоксидных композитов с наполнителем исследована также в изотермических условиях. При температуре 180 °С и доступе кислорода воздуха активно протекают как окислительные, так и деструкционные процессы. Установлено, что для композитов с недиспергированным наполнителем наблюдается снижение скорости потери массы по мере повышения концентрации  $\text{ZrO}_2$  (рис. 6, а). В случае диспергированного наполнителя в диапазоне концентраций 1–5 масс.% скорость потери массы композитами имеет близкие значения, кроме максимально наполненного образца (10 масс.%). Общая тенденция к замедлению термостарения сохраняется (рис. 6, б).

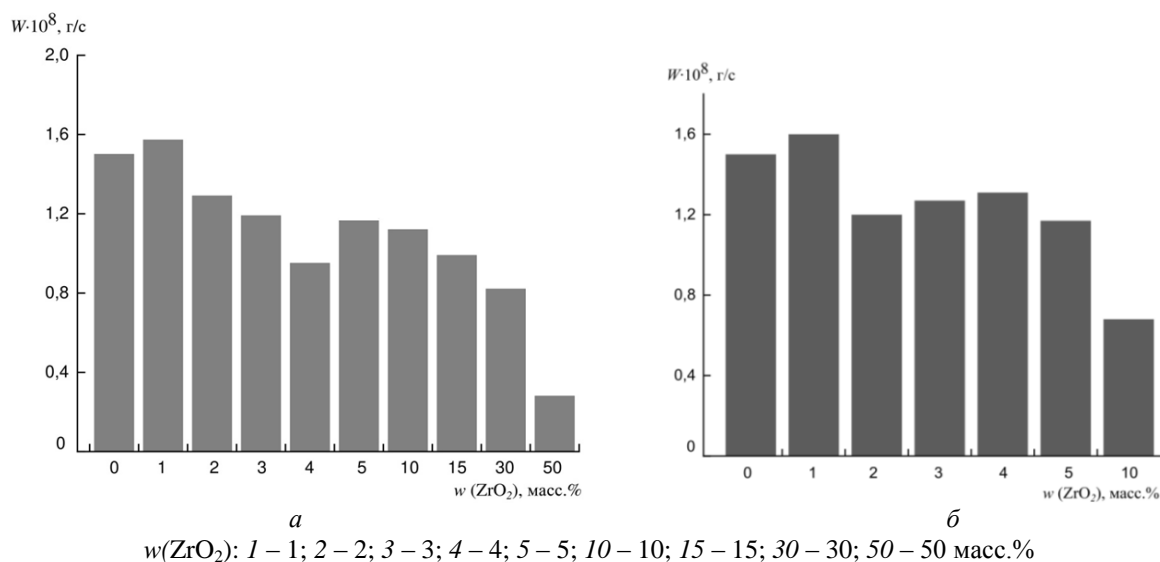


Рис. 6. Зависимость скорости потери массы образцов от концентрации наполнителя. Образцы получали без диспергирования (а) и с УЗ-диспергированием (б)

Результаты газовольнометрических исследований показали, что скорость развившегося процесса изотермического окисления композитов, когда концентрация поглощенного кислорода превышает  $0,4 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ , значительно зависит от способа

введения в их состав наполнителя. Установлено, что диоксид циркония ингибирует процесс автоокисления композитов: скорость поглощения кислорода субстратом снижается в несколько раз (рис. 7). На кривых, представленных на рис. 7, а, видно, что в композитах с недиспергированным нанопополнителем скорость окисления минимальна при максимальной степени наполнения композита. В диапазоне концентраций оксидного наполнителя (от 1 до 10 масс.%) пленочные образцы поглощают кислород практически с одинаковой скоростью (табл. 3).

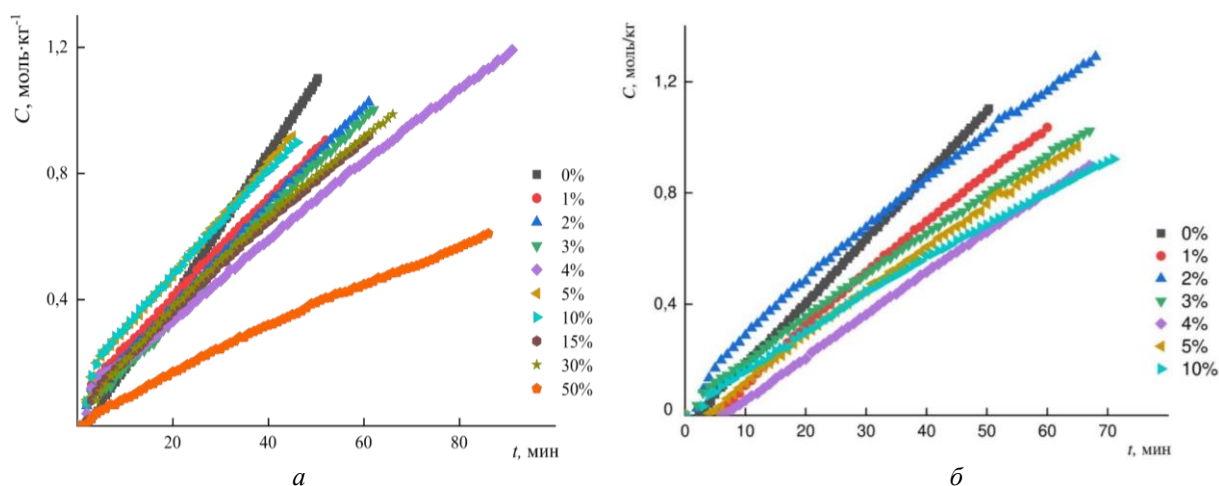


Рис. 7. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода образцами от содержания  $ZrO_2$ , полученных без диспергирования (а) и с УЗ-диспергированием (б).  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 3

Влияние содержания комбинированного наполнителя на скорость развившегося процесса окисления ( $V_{\max}$ ) композитов кислородом при  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

$w(ZrO_2)$ , масс.%	$V_{\max} \cdot 10^4$ , моль $\cdot$ кг $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	
	получены без диспергирования	получены с диспергированием
0	1,92	1,92
1	1,28	1,41
2	1,29	1,22
3	1,22	1,16
4	1,25	1,16
5	1,27	1,16
10	1,22	0,96
15	1,06	—
30	1,01	—
50	0,57	—

Похожая закономерность проявляется для композитов с диспергированным наполнителем: диоксид циркония проявляет ингибирующее действие во всём изученном диапазоне концентраций, а также отмечена тенденция к замедлению процесса с ростом степени наполнения (см. рис. 7, табл. 3).

Стабилизирующий эффект диспергированного нанопополнителя выше, чем в случае образцов, полученных без УЗ-обработки (табл. 3). Таким образом, обеспечение более равномерного распределения частиц гидроксида циркониила на стадии синтеза является приоритетным для улучшения защитных свойств композитов, в частности, для устойчивости к термоокислительной деградации в неизотермических и изотермических условиях.

Органо-неорганические композиты исследовали на способность ингибировать электрохимическую коррозию на поверхности алюминиевого сплава Д16. Полученные потенциодинамическим методом электрохимические характеристики тонких пленочных покрытий свидетельствуют об устойчивости исследуемых эпоксидно-неорганических композитов к электрохимической коррозии. Из рис. 8 и 9 видно, что кривые существенно отличаются друг от друга.

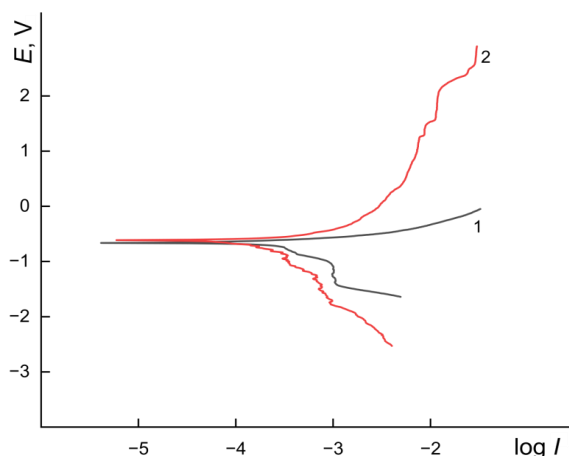


Рис. 8. Потенциодинамические кривые электрохимической коррозии алюминиевого сплава Д16 без покрытия (1) и с полимерным немодифицированным покрытием (2)

Потенциодинамическая кривая, соответствующая полимерному немодифицированному покрытию, имеет выраженную область пассивации тока коррозии. Это говорит о создании физического барьера для воды и коррозионных агентов, и электрохимический процесс блокируется нанесенным на сплав покрытием. Однако такое покрытие создает невысокое антикоррозионное сопротивление, что, в свою очередь, обеспечивает только 36 %-ную эффективность защиты сплава (см. рис. 8, табл. 4).

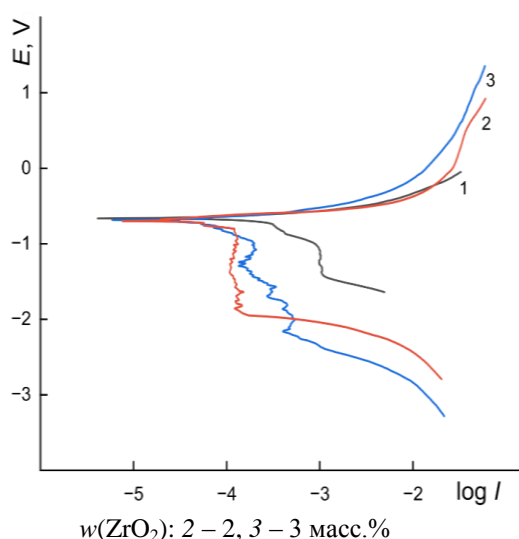


Рис. 9. Потенциодинамические кривые электрохимической коррозии алюминиевого сплава Д16 без покрытия (1) и с композитным покрытием (2, 3)



Композитные покрытия были получены на основе систем, наполненных диспергированным гидроксидом циркония, которые хорошо проявили себя в термоокислительных условиях. Потенциодинамические кривые таких покрытий не имеют выраженной области пассивации тока коррозии, но эффективность антикоррозионной защиты таких покрытий выше, чем у ненаполненного полимерного покрытия. Четко прослеживается зависимость: при превышении концентрации 2 масс.% диспергированного наполнителя защитные параметры покрытия начинают снижаться (см. рис. 9, табл. 4). Поэтому для практического применения может быть предложен состав с концентрацией наполнителя 2 масс.%.

Таблица 4

Электрохимические характеристики покрытий аминного отверждения

$w(\text{ZrO}_2)$ , масс. %	$E_{\text{согг}}$ , мВ	$E_{\text{питт}}$ , мВ	$R_{\text{согг}}$ , кОм·см <sup>2</sup>	$I_{\text{согг}}$ , А·см <sup>-2</sup>	$\eta$ , %
непокрытый Д16	-660	-650	0,25	$1,00 \cdot 10^{-4}$	—
0	-612	-605	0,39	$6,44 \cdot 10^{-5}$	35,6
1	-646	-659	0,47	$5,28 \cdot 10^{-5}$	47,2
2	-703	-669	0,70	$3,57 \cdot 10^{-5}$	64,4
3	-685	-672	0,55	$4,55 \cdot 10^{-6}$	54,5

**Выводы.** Таким образом, внедрение диоксида циркония в полимерную матрицу позволяет формировать композиты с улучшенными термическими, структурными и антикоррозионными характеристиками, что делает их перспективными для применения в условиях агрессивных факторов внешней среды. Установлено, что свойства композитов существенно зависят от степени наполнения и способа предварительной обработки нанонаполнителя.

Введение оксида циркония в состав композитов в количестве 1–10 масс.% без применения ультразвукового диспергирования способствует повышению температуры стеклования и термической стабильности композитов. Однако при очень высоких концентрациях наблюдается снижение термомеханических параметров, характеризующих топологическую структуру матрицы, и однородности композитов. При больших степенях наполнения полимера наблюдается одновременное наложение пластифицирующего и армирующего эффекта: деформация и скорость деформации композитов уменьшаются.

Применение ультразвукового диспергирования наполнителя на стадии синтеза приводит к снижению температуры стеклования, сохранению при этом стабильного выхода золь-фракции и обеспечению формирования структурно однородных материалов. Во всех исследованных системах с ростом степени наполнения наблюдается снижение скорости термоокислительной деструкции, что указывает на стабилизирующее влияние нанонаполнителя. В условиях неизотермического термоллиза уже при низких концентрациях наполнителя происходит значительное замедление основной стадии деструкции. Для композитов с диспергированным нанонаполнителем также отмечено повышение температуры максимальной скорости деструкции и расширение температурного интервала процесса, что подтверждает их более высокую устойчивость к термическим воздействиям.

Исследование защитных свойств покрытий показало, что немодифицированный полимер создает физический барьер для проникновения коррозионных агентов к поверхности металла, но обеспечивает низкую антикоррозионную эффективность. Введение диспергированного наполнителя значительно улучшает защитные свойства покрытий, особенно при содержании 2 масс.%. При превышении указанной



концентрации наблюдается уменьшение антикоррозионного сопротивления из-за снижения густоты сшивки композитного покрытия.

*Исследования проводились в рамках выполнения государственного задания (номер госрегистрации 124012400357-1).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epoxy-based nanocomposite coatings for corrosion protection: A review / J. Chen, Y. Wu, L. Liu [et al.] // Prog. Org. Coat. – 2021. – Vol. 151. – Article 106076. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106076
2. Nanofillers in epoxy composites: A review on synthesis, properties and applications / S. Ahmad, P. Ghosh, S. Ganguly [et al.] // Polym.-Plast. Technol. Mater. – 2020. – Vol. 59, No. 13. – P. 1425-1440. – DOI: 10.1080/25740881.2020.1713144
3. Rouzmeh, S. Surface treatment of mild steel with sulfuric acid for enhancing protective properties of organosilane coating / S. Rouzmeh, R. Naderi, M. Mahdavian // Prog. Org. Coat. – 2016. – Vol. 103. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.033
4. Surface modification of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles for enhanced mechanical properties of epoxy composites / X. Zhang, L. Zhang, Z. Sun [et al.] // Compos. B: Eng. – 2019. – Vol. 177. – Article 107367. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107367
5. Elsharif, M. A. Influence of zirconia nanoparticles on thermal, mechanical, and corrosion behavior of epoxy coatings on steel substrates / M. A. Elsharif, S. A. Elshafie, A. A. El-Agamy // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 13. – P. 4813. – DOI: 10.3390/ma16134813
6. Synergistic effect of SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mechanical and anticorrosion properties of epoxy coatings / H. Zhang, Y. Li, W. Wang [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 14. – P. 3100. – DOI: 10.3390/polym15143100
7. Flame retardancy and thermal stability enhancement of epoxy composites with ZrO<sub>2</sub> nanoparticles / J. Li, Y. Wang, L. Zhang [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2021. – Vol. 143, No. 3. – P. 1571-1580. – DOI: 10.1007/s10973-020-09588-9
8. Mishra, S. K. Effect of zirconia nanoparticles on the flame retardant and thermal properties of epoxy resin composites / S. K. Mishra, R. P. Singh, M. S. Rana // Polymers. – 2020. – Vol. 12, No. 6. – P. 1359. – DOI: 10.3390/polym12061359
9. Rahman, M. A. Sol-gel synthesis of silica nanoparticles in epoxy resin: Influence on dispersion and composite properties / M. A. Rahman, S. K. Bhattacharya, R. A. Kumar // J. Sol-gel Sci. Techn. – 2019. – Vol. 91, No. 2. – P. 356-367. – DOI: 10.1007/s10971-019-04907-2
10. Chen, L. In situ sol-gel synthesis of titania nanoparticles in epoxy matrix for enhanced mechanical and thermal properties / L. Chen, J. Wang, Y. Zhao // Compos. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 190. – Article 108042. – DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108042
11. Nano-ZrO<sub>2</sub> filled high-density polyethylene composites: structure, thermal properties, and the influence  $\gamma$ -irradiation / A. Nabyev, A. Olejniczak, A. Pawlukojs [et al.] // Polym. Degrad. Stab. – 2019. – Article 109042. – DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2019.109042
12. Лыга, Р. И. Композитные эпоксидно-титаноксидные покрытия для антикоррозионной защиты / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – 2021. – № 1. – С. 100-112.

*Поступила в редакцию 04.11.2025 г.*

#### THE EFFECT OF ZIRCONIUM OXIDE ON THE THERMOMECHANICAL AND ANTICORROSIVE PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES AND THEIR THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION

*V. V. Dushenko, R. I. Lyga, N. A. Maltseva, V. M. Mikhal'chuk, O. F. Nikolaeva*

Epoxy composites and coatings based on the Eponex 1510/Jeffamine T-403 polymer matrix, modified with zirconium oxide in the concentration range of 1–50 wt.%, were synthesized. Zirconium dioxide was formed from hydrated amorphous zirconyl hydroxide. The effect of ZrO<sub>2</sub> and the method of its introduction into the epoxy-amine matrix on the thermomechanical properties of composites under tensile loading, their resistance to thermal-oxidative degradation under isothermal and non-isothermal conditions, and the anticorrosive properties of thin composite coatings on the surface of an aluminum alloy were studied. A nanoscale inorganic filler was introduced into the composites using two methods: with and without ultrasonic dispersion. This objective was

achieved through thermomechanical analysis of film samples of the composites, thermogravimetric and potentiodynamic methods. It was found that the presence of the inorganic phase in the polymer matrix increases the resistance of the composites to thermal-oxidative degradation and reduces the rate of oxygen absorption. Moreover, the protection efficiency of D16 aluminum alloy by composite coatings containing the dispersed nanofiller more than doubles compared to coatings based on an unmodified polymer matrix. Maximum anti-corrosion performance was achieved with a  $ZrO_2$  content of 2 wt.%. Exceeding this level of filling leads to deterioration in protective properties due to a decrease in the structural homogeneity of the composite coating.

**Keywords:** epoxy composites; zirconium dioxide; glass transition temperature; thermal-oxidative degradation; anti-corrosion coatings; D16 aluminum alloy.

**Душенко Владислав Вячеславович**

студент  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: dushenko\_vlad\_2001@mail.ru  
ORCID: 0009-0009-0162-5831  
AuthorID: 1301931

**Dushenko Vladislav Vyacheslavovich**

Student,  
FSBEI HE “Donetsk State University”,  
Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: dushenko\_vlad\_2001@mail.ru

**Лыга Рита Ивановна**

кандидат химических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: lygarita@mail.ru  
ORCID: 0000-0001-5012-5424  
AuthorID: 958761

**Lyga Rita Ivanovna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent,  
Leading Research Fellow,  
FSBEI HE “Donetsk State University”,  
Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: lygarita@mail.ru

**Мальцева Наталья Александровна**

младший научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: malt.natalia@gmail.com  
ORCID: 0009-0008-5916-4727  
AuthorID: 1232113

**Maltseva Natalia Alexandrovna**

Junior Research Fellow,  
FSBEI HE “Donetsk State University”,  
Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: malt.natalia@gmail.com

**Михальчук Владимир Михайлович**

доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: v.m.mikhalchuk@mail.ru  
ORCID: 0009-0007-0897-9136  
AuthorID: 192329

**Mikhal'chuk Vladimir Mihaylovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Chief Researcher,  
FSBEI HE “Donetsk State University”,  
Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: v.m.mikhalchuk@mail.ru

**Николаева Ольга Федоровна**

младший научный сотрудник  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: nikolaevso\_1975@mail.ru  
ORCID: 0009-0000-1399-2641  
AuthorID: 1232242

**Nikolaeva Olga Fedorovna**

Junior Research Fellow,  
FSBEI HE “Donetsk State University”,  
Donetsk, DPR, RF.  
E-mail: nikolaevso\_1975@mail.ru

## ПРОСТЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОЙ ПЕРОКСИДАЗЫ

© 2025. *Е. М. Кравченко, О. В. Макурина, В. С. Дорошкевич*

Исследованы простые в аппаратурном отношении методы концентрирования белков экстракта белокочанной капусты: концентрирование при замораживании и оттаивании (криоконцентрирование), диализ с подсушиванием, фракционирование при осаждении сульфатом аммония. Показано концентрирование белков в 2–3 раза с частичным относительным повышением содержания активности пероксидазы при замораживании и оттаивании и при диализе с подсушиванием (в 1,5–2 раза). Ступенчатое осаждение белков экстракта капусты при его насыщении сульфатом аммония на 60 и 70 % отделяет значительную часть балластных белков. При дальнейшем осаждении из этого же экстракта при 80 %-ном насыщении сульфатом аммония получена фракция, содержащая пероксидазу с концентрированием около 4–6 раз относительно первоначального содержания и относительно содержания остальных белков, выход составляет порядка 15 %.

**Ключевые слова:** пероксидаза, осаждение, концентрирование, высаливание, диализ, белки.

**Введение.** Пероксидазы, катализирующие окисление различных веществ пероксидом водорода, очень разнообразны по строению, нахождению в природных объектах, субстратной специфичности. Эти ферменты участвуют в процессах деления клеток, роста, дифференциации тканей, передачи сигналов, являются частью антиоксидантной защиты организма. Учитывая высокий редокс-потенциал и разнообразие окисляемых субстратов, пероксидазы являются перспективным объектом биотехнологии и уже широко применяются на практике, в частности, в методах лабораторной диагностики [1–3]. Выделение и очистка ферментов с сохранением активности, как правило, предполагает трудоемкие многоступенчатые алгоритмы, включающие применение дорогостоящего оборудования [4]. Актуальной остается задача подбора простых методов получения концентрированных ферментных препаратов разной степени очистки.

**Постановка задачи.** В работе рассмотрены два способа выделения пероксидазы, обычно не используемые как методы получения белковых препаратов: концентрирование при замораживании-оттаивании (криоконцентрирование) и подсушивание в диализной мембране, а также известный способ концентрирования белков – ступенчатое (фракционное) осаждение сульфатом аммония.

В качестве биообъекта для выделения ферментного препарата использовали отходы белокочанной капусты ранних и зимних сортов, которая отличается высокой пероксидазной активностью [5].

**Методика эксперимента.** В качестве биообъекта для выделения пероксидазы использовали кочерыжки белокочанной капусты ранних и зимних сортов. Гомогенат готовили из замороженных (–15 °С) кочерыжек капусты после оттаивания. Белки экстрагировали из гомогената в соотношении 1:1 0,05 М фосфатным буферным раствором с рН 7,4 при 4 °С и периодическом перемешивании в течение 20–24 ч, после чего фильтровали через нетканое полипропиленовое полотно, получая частично осветленный экстракт. Дальнейшее осветление проводили центрифугированием в лабораторных центрифугах (4–10 тыс g) с предварительно охлажденным ротором.

Для криоконцентрирования экстракт замораживали, хранили замороженным (показано практически полное сохранение активности пероксидазы в экстракте при хранении в течение года) и размораживали, собирая порции по мере оттаивания.

Диализ с подсушиванием проводили в целлофановой диализной мембране (Вискофан) против периодически сменяемой дистиллированной воды. Мембраны с экстрактом обдували потоком воздуха (температура  $\sim 12^{\circ}\text{C}$ ), создаваемого бытовым вентилятором. Нижняя часть мембраны была погружена в воду постоянно, периодически погружали всю мембрану целиком.

Осаждение сульфатом аммония проводили при  $4^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч, осадок отделяли при 4 тыс g в центрифуге предварительно охлажденным ротором.

Во фракциях экстракта определяли содержание белка ( $C_B$ ) по методу Бредфорда [6], используя в качестве белка-стандарта альбумин сыворотки крови человека. Ферментативную активность и содержание пероксидазы ( $C_{\text{по}}$ ) определяли по начальной скорости окисления *орто*-фенилендиамина в условиях, описанных в [7], используя в качестве модельного фермента пероксидазу хрена (Fluka). При этом обязательно проводили контрольный опыт без  $\text{H}_2\text{O}_2$  для учета вклада оксидаз, присутствующих в экстрактах, в общую ферментативную активность. Гомогенность белковых фракций оценивали методом денатурирующего электрофореза в полиакриламидном геле [6].

**Анализ результатов.** Криоконцентрирование удобно производить сразу после хранения замороженного экстракта, отделяя первые части, относительно обогащенные белком и проявляющие более высокую ферментативную активность. Первая четверть экстракта содержит порядка половины белка ( $СК$  – степень концентрирования), содержавшегося в экстракте, и более половины всей пероксидазы (таблица 1).

Таблица 1

Содержание белка и пероксидазы при криоконцентрировании экстрактов капусты

Образец	V, мл	$C_B$ , г/л	СК	Выход белка, %	$C_{\text{по}}$ , мг/л	СК	Выход пероксидазы, %	$C_{\text{по}}/C_B$ , %
Концентрат экстракта капусты ранних сортов								
Исходный экстракт (1)	3500	0,34	1,0	100 %	35,58	1,00	100 %	11 %
Концентрат (2)	600	0,79	2,34	40 %	146,1	4,10	70 %	19 %
Средняя фракция (3)	900	0,34	1,0	126 %	34,12	0,96	25 %	10 %
Разбавленная фракция (4)	600	0,09	0,27	5 %	8,24	0,23	4 %	9 %
Разбавленная фракция (5)	900	0,02	0,07	2 %	1,09	0,03	1 %	5 %
Концентрат (3) фракции (6)	400	0,50	1,5	17 %	59,31	1,67	19 %	12 %
Концентрат экстракта капусты зимних сортов								
Исходный экстракт (1)	1300	0,42	1,0	100 %	50	1,00	100 %	12 %
Концентрат (2)	275	1,03	2,47	53 %	155,9	3,12	66 %	15 %
Средняя фракция (3)	350	0,35	0,84	23 %	42,16	0,84	23 %	12 %
Разбавленная фракция (4)	670	0,075	0,18	9 %	4,89	0,10	5 %	7 %
Концентрат (3) фракции (5)	50	1,25	3,0	12 %	133,3	2,67	10 %	11 %

Менее концентрированные порции, близкие по составу к исходному экстракту, целесообразно вновь подвергнуть замораживанию и собрать обогащенные белком порции оттаявшей жидкости. Относительное содержание пероксидазы в белке концентратов экстракта также несколько выше, чем в исходном экстракте. Это может быть связано в том числе и с тем, что по мере криоконцентрирования часть белков выпадает в осадок, однако пероксидаза остается в растворе и сохраняет активность.

Стоит отметить, что при криоконцентрировании первые фракции обогащаются не только белками и другими высокомолекулярными компонентами, но и многими низкомолекулярными, например, фосфатными солями буферной системы или фенольными соединениями.

Диализ против дистиллированной воды, напротив, позволяет снизить содержание низкомолекулярных примесей. Этот процесс, даже в отсутствие подсушивания, также приводит к выпадению значительного количества осадка, вероятно, содержащего балластные белки, так как выход белка снижается сильнее выхода пероксидазы. Сочетание диализа с подсушиванием позволяет скомпенсировать разбавление образца и сконцентрировать белок в несколько раз при достаточно длительном интенсивном подсушивании. В примере (таблица 2) образец экстракта сушили в течение 3 суток, в течение 6–8 часов днем, а на ночь оставляли в холодильнике при 4 °С, полностью погрузив мембраны в дистиллированную воду.

Таблица 2

Содержание белка и пероксидазы при диализе с подсушиванием

Образец	V, мл	C <sub>б</sub> , г/л	СК	Выход белка, %	C <sub>по</sub> , мг/л	СК	Выход пероксидазы, %	C <sub>по</sub> /C <sub>б</sub> , %
До концентрирования	120	1,42	1	100 %	54,02	1,0	100%	3,8 %
После концентрирования	38	2,02	1,4	45 %	139,02	2,57	81%	6,9 %

Процессы диализа с подсушиванием и криоконцентрирования длительные, однако не требуют ни высокой квалификации исполнителя, ни сложного оборудования и позволяют сконцентрировать белки в несколько раз, в том числе, исходя из разбавленных растворов, а в случае с экстрактом капусты – получить фракции, частично обогащенные целевым ферментом.

Осаждение сульфатом аммония позволяет сконцентрировать белки, удаляя низкомолекулярные примеси. Степень концентрирования определяется объемом, в котором растворяют осажденный белок, а эффективность (выход) – длительностью осаждения, длительностью и температурой центрифугирования [8]. Ограничениями являются не самая низкая концентрация белка в исходном экстракте и потребность в ультрацентрифуге с охлаждением, так как плотность осадка белка мало отличается от плотности растворов сульфата аммония при используемых высоких концентрациях соли. В данной работе мы использовали центрифугу без охлаждения, роторы охлаждали в морозильной камере, а внутреннюю камеру центрифуги – аккумуляторами холода, однако этих мер недостаточно для полноты осаждения.

Высаливание начинали с 60 %-ного насыщения, растворяя сульфат аммония в экстракте и выдерживая при 4 °С в течение суток, после чего отделяли осадок центрифугированием (~4200 g, 10 мин) и добавляли к супернатанту новую порцию соли. Осадок растворяли в небольшом объеме дистиллированной воды и центрифугированием отделяли нерастворимую часть.

Несмотря на то, что выпадение пероксидазы в осадок начинается уже при 60 %-ном насыщении сульфатом аммония, основная ее масса выпадает в осадок при 80 %-ном

насыщении. При этом заметно возрастает ее относительное содержание в белковой фракции. То есть, в концентратах, получаемых при 60- и 70%-ном насыщении, содержится большая часть балластных белков, не обладающих пероксидазной активностью (таблица 3).

Таблица 3

Содержание белка и пероксидазы при фракционном высаливании сульфатом аммония

Образец (насыщение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , (% при 20 °C))	V, мл	C <sub>б</sub> , г/л	СК	Выход белка, %	C <sub>по</sub> , мг/л	СК	Выход пероксидазы, %	C <sub>по</sub> /C <sub>б</sub> , %
Экстракт капусты ранних сортов								
Исходный экстракт	200	0,8	1,00	100 %	51,1	1,00	100 %	6 %
60%	15	4,2	5,08	46 %	84,7	1,66	15 %	2 %
70%	6	1,1	1,34	4 %	90,6	1,77	5 %	8 %
80%	6	0,9	1,09	3 %	314,9	6,16	18 %	35 %
Экстракт капусты зимних сортов								
Исходный экстракт	200	0,5	1,00	100 %	66,8	1,00	100 %	13 %
60%	18	2,4	4,53	34 %	68,9	1,03	8 %	3 %
70%	6	0,6	1,15	3 %	163,2	2,44	7 %	27 %
80%	6	0,6	1,04	3 %	307,9	4,61	14 %	56 %

Фракции, полученные при осаждении сульфатом аммония, вместе с исходным экстрактом, были проанализированы методом денатурирующего электрофореза в полиакриламидном геле. Полученные результаты, особенно в случае экстракта зимней капусты, подтверждают частичную очистку пероксидазы во фракции «80 % насыщения» от балластных белков (рис. 1).

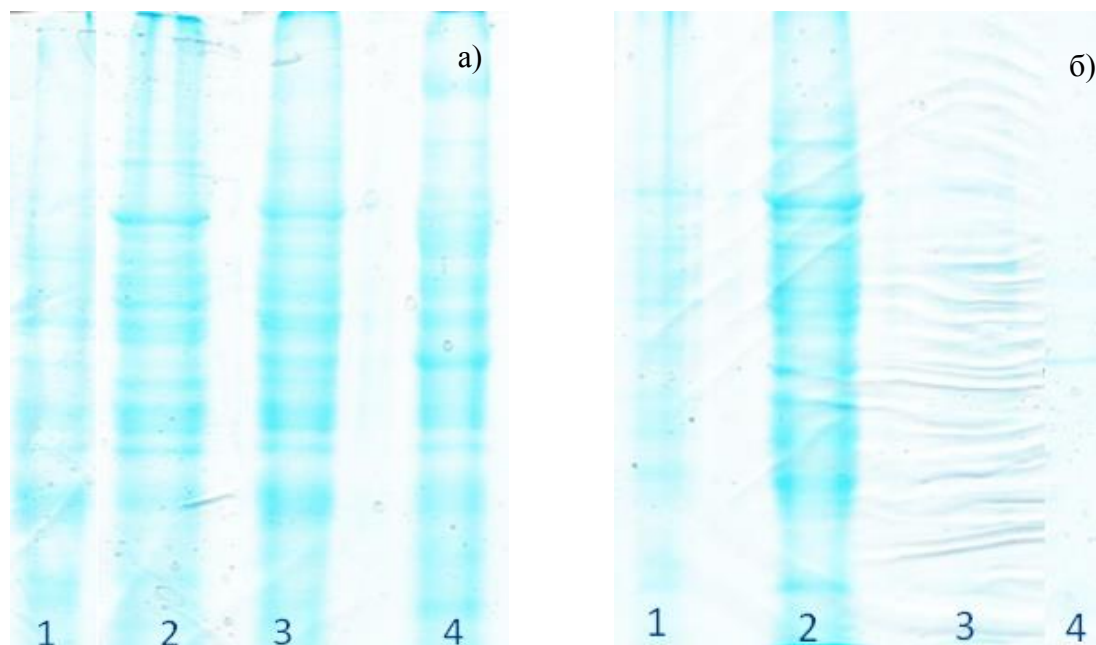


Рис. 1. Электрофорез SDS-PAGE фракций, полученных при ступенчатом осаждении белков экстракта капусты: а) – ранних сортов, б) – зимних сортов.

1 – исходный экстракт, 2 – концентрат при 60 %-ном насыщении, 3 – концентрат при 70 %-ном насыщении, 4 – концентрат при 80 %-ном насыщении.

Все пробы были сконцентрированы с помощью ТХУ и ацетона в 4 раза, за исключением пробы фракции, «концентрата при 60 %-ном насыщении», которая прошла аналогичную пробоподготовку без концентрирования.

Низкий суммарный выход белков вообще и фракции, обладающей пероксидазной активностью, вероятно, связан с центрифугированием при недостаточном ускорении и охлаждении, то есть, отделение осажженного белка недостаточно полное. Несмотря на это, фракционное осаждение может быть использовано для частичного разделения белков экстракта капусты с отделением фракции с повышенной пероксидазной активностью.

Результаты, полученные для экстрактов капусты ранних и зимних сортов, очень близки между собой и по сути являются результатами параллельных опытов, то есть, разница в составе экстрактов и в способности их белков и ферментов к концентрированию незначительна и не превышает погрешности эксперимента.

**Заключение.** На примере белков экстракта капусты показана эффективность концентрирования белков при замораживании-оттаивании (криоконцентрирования) и при диализе с подсушиванием с частичным обогащением белковой фракции пероксидазой. Эти простые методы целесообразно использовать на начальных этапах выделения белкового препарата, концентрируя белок в несколько раз.

Еще более эффективно с точки зрения отделения пероксидазы от других белков ступенчатое (фракционное) осаждение сульфатом аммония. В частности, при 60–70 %-ном насыщении отделяется значительная часть белков, не проявляющих пероксидазной активности, а после их отделения, во фракции осадка при 80 %-ном насыщении сульфатом аммония, концентрируется большая часть пероксидазы. Эту фракцию можно предлагать дальнейшей более тонкой очистки или для прикладного применения.

*Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории по исследованию реакционной способности органических соединений (№ госрегистрации НИОКТР 124051400022-7)*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A Comprehensive Review on Function and Application of Plant Peroxidases [Text] / V. P. Pandey, M. Awasthi, S. Singh et al. // Biochemistry and Analytical Biochemistry. – 2017. – V. 6, No 1. – P. 1-16. DOI: 10.4172/2161-1009.1000308
2. Chukwudi, N. Peroxidase, an Example of Enzymes with Numerous Applications / N. Chukwudi, O. C. Amadi, N. Amarachi // Asian Journal of Chemical Sciences. – 2021. – V. 10, No 2. – P. 11-22. DOI: 10.9734/ajocs/2021/v10i219087.
3. Использование базидиальных грибов в технологиях переработки и утилизации техногенных отходов: фундаментальные и прикладные аспекты (обзор) [Текст] / Н. А. Куликова, О. И. Кляйн, Е.В. Степанова [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 619–634.
4. Westphal, A. H. Techniques for Enzyme Purification. / A. H. Westphal, W. J. H. Berkel // Biocatalysis for Practitioners: Techniques, Reactions and Applications. – 2021. – P. 3-31. DOI: 10.1002/9783527824465.ch1
5. Purification and Biochemical Characterization of Peroxidase Isolated from White Cabbage (Brassica Oleracea var. capitata f. alba) / H. Ü. Erdem, R. Kalin, N. Özdemir, H. Özdemir // International Journal of Food Properties. – 2015. – V. 18, Is. 10. – P. 2099-2109. DOI: 10.1080/10942912.2014.96386
6. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс; Пер. с англ. В. Л. Друцы, О. Н. Королевой. – Москва : Мир, 1991. – 543 с. ISBN 5-03-001032-7.
7. Кравченко, Е. М. Комплексный подход при определении оксидазной и пероксидазной активности твердофазной культуры *Pleurotus ostreatus* НК-35 / Е. М. Кравченко, С. И. Демченко, И. Д. Одарюк // Химия растительного сырья. – 2025. – № 2. – С. 300-310. – DOI 10.14258/jcprm.20250215908. – EDN RKCWEQ.
8. Скоупс Р. Методы очистки белков: Пер. с англ. / Р. Скоупс. – М.: Мир, 1985. – 358 с.

*Поступила в редакцию 27.10.2025*

## SIMPLE WAYS TO CONCENTRATE PLANT PEROXIDASE

*E. M. Kravchenko, O. V. Makurina, V. S. Doroshkevich*

Simple instrumental methods for concentrating white cabbage extract proteins were studied: concentration by freezing and thawing (cryoconcentration), dialysis with drying, and fractionation by ammonium sulfate precipitation. Stepwise precipitation of cabbage extract proteins at 60 and 70 % ammonium sulfate saturation removes a significant portion of the ballast proteins. Further precipitation from the same extract at 80 % ammonium sulfate saturation yields a fraction containing peroxidase, approximately 4–6 times the initial concentration and relative to the remaining proteins, with a yield of approximately 15 %.

**Keywords:** peroxidase, precipitation, concentration, salting out, dialysis, proteins.

***Кравченко Елена Михайловна***

младший научный сотрудник НИЧ  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: elena\_grazhina@mail.ru

***Kravchenko Elena Michailovna***

Junior researcher the Research Unit,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, Russia.

***Макурина Ольга Владимировна***

лаборант молодежной лаборатории по  
исследованию реакционной способности  
органических соединений,  
магистр первого года обучения,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: olya.makurina.03@mail.ru

***Makurina Olga Vladimirovna***

Laboratory assistant of the youth scientific  
laboratory for the study of the reactivity of organic  
compounds,  
First Year Master's Degree student,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, Russia.

***Дорошкевич Виктор Сергеевич***

старший преподаватель кафедры биохимии и  
органической химии  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: v.s.doroshkevich@mail.ru

***Doroshkevich Viktor Sergeevich***

Senior Lecturer, Department of Biochemistry and  
Organic Chemistry, Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, Russia.



## СО-ПИРОЛИЗ БУРОГО УГЛЯ И ПЛАСТИКА И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СМОЛЫ МЕТОДАМИ ИК- И $^1\text{H}$ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2025. В. Н. Шевкопляс, Р. Г. Семенова, Р. А. Макарова, Д. В. Никитенко

Проведен пиролиз ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) полиэтилентерефталата и со-пиролиз двухкомпонентных систем, составленных на основе бурого угля и различных отходов пластика (10%). Установлено, что пиролиз этого пластика позволяет получать 75,0 % смолы, а общая конверсия достигает 82,5 %. Анализ ИК-спектров смол показал, что наличие полос поглощения их расположение и интенсивность определяются, в основном, исходной структурой пластика. Полосы при  $1700$  и  $1590\text{ см}^{-1}$  указывают на ароматическую составляющую в структуре пластика, а полосы при  $2900\text{--}2840$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  на наличие в исходной смеси пластика линейного строения или пластика, содержащего структурные фрагменты алифатического строения. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии определено, что смола, полученная при пиролизе полиэтилентерефталата (контроль), содержит  $N_{\text{ар}} = 65,8\%$ , а соотношение  $N_{\text{ар}}/N_{\text{ал}} = 1,9$ . Со-пиролиз смесей с содержанием 10% пластика позволяет повысить содержание в смоле  $N_{\text{ал}} = 90,8\text{--}96,8\%$  и снизить параметр  $N_{\text{ар}}/N_{\text{ал}}$  до значений  $0,03\text{--}0,10$ .

**Ключевые слова:** бурый уголь, отходы пластика, со-пиролиз, смола, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия

**Введение.** По данным литературы [1], в мире произведено более 9 млрд. т синтетических пластических масс. При этом, из общего количества пластиковых отходов только 10–15 % подвергаются вторичной переработке, до 15% термообработке (сжигание, пиролиз) и около 70–80 % складироваться на полигонах и на свалках. Производство синтетических полимеров имеет тенденцию к ежегодному росту, и ожидается, что к 2050 г. на свалках и в окружающей среде накопится около 12 млрд. т полимерных отходов [2]. В России ежегодно производится около 3,8 млрд. т всех видов отходов. Количество образующихся в стране твердых бытовых отходов (ТБО) достигает 63 млн. т/год ( $500\text{--}800\text{ кг/чел}$ ), из них вторичной переработке подвергается всего 4% отходов. В основном, мусор свозится на полигоны, которых в стране, только по официальным данным, более 10 тыс., где захоронено около 82 млрд. т отходов на общей площади около 4 млн. га. Помимо этого, на стихийных свалках скопилось еще дополнительно свыше 31 млрд. т неклассифицированных отходов [3]. Для сравнения, в странах Европы вторичная переработка отходов бутылок из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) достигает 70–95 % [4].

Традиционные способы переработки пластиковых отходов с сохранением их исходных потребительских свойств возможны только для определенного типа пластмасс, состоящих из одного мономера. Однако многие изделия состоят из нескольких слоев пластика и включают в себя различные виды полимеров. Также в состав пластика могут входить полимеры, содержащие гетероатомы, в т. ч. атомы хлора, материалы, загрязненные пищевыми отходами или другие углеродсодержащие примеси. Поэтому все предложенные не термические способы переработки многокомпонентных полимерных материалов малоэффективны.

Пиролиз обладает уникальной способностью подвергать переработке различные отходы пластика, что делает его весьма привлекательным методом утилизации. В отличие от других используемых технологий, которые устанавливают ограничения для пластика по его определенным физико-химическим свойствам, цветности, плотности и т. д. и где обязательным условием является проведение подготовительной стадии,

пиролиз позволяет эффективно утилизировать и одновременно перерабатывать различные виды пластика как совместно, так и по отдельности. Это особенно важно в условиях современного производства, где пластиковые отходы могут представлять собой сложные смеси различных полимеров, таких как полиэтилентерефталат, полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие. Пиролиз позволяет эффективно перерабатывать такие смеси при одновременном сокращении времени на проведение подготовительной стадии (сортировка, мойка), что снижает энергетические затраты и упрощает процесс утилизации [5].

Благодаря своей универсальности, пиролиз может быть успешно использован для утилизации различных видов отходов, которые накапливаются на полигонах коммунальных, промышленных или специализированных предприятий. Предложенный подход позволяет не только утилизировать пластик, но и одновременно его перерабатывать с получением широкого спектра ценных химических продуктов или использовать в качестве сырья для проведения различных технологических процессов.

Предлагается [5] проводить пиролиз при температурах около 600 °С с последующим ректификационным разделением жидкоподвижной составляющей на фракции: дизельную, битумную, бензиновую и другие фракции, с последующим каталитическим гидрокрекингом при температуре 330–450 °С и давлении 5–30 МПа. В результате гидрокрекинга за счет деструкции углеводородов тяжелых фракций повышается выход бензина и топливных масел. Твердые продукты пиролиза представленные, в основном, гудроном, используются для получения различного рода защитных составов, смазок, эмульсий, пропиточных материалов и др. Пиролизный газ используется в качестве топлива для получения рабочего водяного пара и для поддержания самого процесса пиролиза [6].

Если учесть, что около 50 % всего объема ТБО составляют отходы из пластика и резинотехнических изделий, упаковки и др., из которых более 90 % не перерабатываются, а подвергаются захоронению на полигонах, то пиролиз является наиболее приемлемым способом утилизации последних. Проведенный пиролиз отходов пластика и шин в интервале температур 500–900 °С, позволил получить летучую фракцию, которую в дальнейшем разделили на конденсируемое жидкое топливо и углеводородные газы. При таких условиях процесса можно было получено 58–79,3 % жидкой фракции, 17,7–34 % газа и 0,8–14 % кокса. Для снижения экологической нагрузки на окружающую среду и снижения токсичности получаемых товарных продуктов при дальнейшем приведении синтеза, регенерации или утилизации, необходимо устанавливать соответствующие фильтрующие установки [7].

Совместный пиролиз нескольких видов полимерных отходов позволяет одновременно получать мономерные продукты и дополнительно нефтехимическое сырье, которое в дальнейшем направляется на установки каталитического крекинга для производства различных химических продуктов. Для очистки пиролизного масла от хлорсодержащих соединений пиролиз проводят либо при пониженных температурах, либо в присутствии сорбентов на начальной стадии процесса, либо в его конце по двухступенчатой схеме с последующим удалением хлоридов из сточных вод осадительным методом с помощью различных реагентов:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$  или  $\text{NH}_3$  [8]. Для очистки газов пиролиза, с повышенным содержанием кислых компонентов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), обязательным условием является установка дополнительного технологического оборудования с использованием емкостей с каустической и кальцинированной содой или известковым молоком [9].

Определено [2], что в результате проведения медленного пиролиза полиэтилена или полипропилена, или смесей, составленных на их основе, с добавлением целлюлозосодержащих отходов можно получать жидкое топливо с высокой теплотворной способностью, с низким содержанием гетероатомов. Аналогично можно перерабатывать под давлением резиновую крошку в смеси с растительным маслом с получением битумоподобного продукта, используемого в качестве модификатора битума [2].

Авторы работы [10] указывают, что пиролиз при 500 °С можно применять не только для переработки пластика, но и перерабатывать различные виды углеродсодержащего сырья, входящего в состав отходов. Полученный синтетический газ используется в дальнейшем для переработки в тепловую или электрическую энергию, а наиболее ценную пиролизную жидкость используют в качестве сырья нефтехимического производства для получения химических соединений, моторного или котельного топлива [10]. Технологической особенностью данного подхода является обязательная сортировка мусора, на которой отбирается неорганическая часть, пластик, текстиль, макулатура, металлы, стекло и другое, пригодные для вторичной переработки, органические остатки (перерабатываются в компост), строительные отходы (на изготовление строительных материалов и дорожное покрытие). Оставшиеся органические отходы – хвосты (80–90 % от общей массы) поступают на измельчение и далее – на установку низкотемпературного пиролиза [10].

С целью снижения производственных затрат, расширения возможностей утилизации отходов и снижения воздействия на окружающую среду предлагается проводить переработку пластиковых отходов, таких как полиэтилен, полипропилен и полистирол совместно с биомассой. В результате со-пиролиза увеличивается выход ароматических соединений, которые можно использовать в качестве топливной добавки, или для синтеза различных полимеров [11].

Переработка двухкомпонентных смесей на основе бурового шлама с нефтяными или с иловыми осадками сточных вод при 700–800 °С показала, что можно получать до 25,6 % жидких и 15 % газообразных продуктов, при времени изотермической выдержки 150–160 мин. При таких условиях нагрева из приготовленных смесей можно получать жидких: 4,2 % (нефтяные отходы) и 25,6 % (иловые осадки) и газов: 14,9 % (нефтяные отходы) и 12,6 % (иловые осадки) и 80,9 % и 61,8 % твердого остатка соответственно [12].

Сравнительный анализ данных по выходу разных видов продуктов при пиролизе пластмасс показал [13], что при каталитическом пиролизе для всех используемых катализаторов в разной степени является характерным увеличение выхода газообразных продуктов (34–58,4 %) и снижение выхода жидких продуктов, а также снижение температуры пиролиза до 440–450 °С, по сравнению с некаталитическим пиролизом. Термический пиролиз проводится при более высокой рабочей температуре (500–800 °С) и большем времени процесса и характеризуется высоким выходом жидкой фазы (58–79,3 %), а выход газа составляет 17,7–34 %. В случае термического пиролиза конечный продукт требует дополнительной обработки для повышения его качества [13].

Рассматривается целесообразность применения нового подхода для утилизации органических твердых коммунальных отходов на специальном испытательном стенде с использованием электродугового нагрева [14].

Авторами [15] методом дериватографии был прослежен ход термодеструкции двух образцов пластика: полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сшитого полиэтилена в интервале температур 35–600 °С. Установлено [15], что процесс

термического разложения обоих образцов имеет схожий механизм, так как профили кривых потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ) совпадают. Сшитый полиэтилен обладает более высокой термостойкостью в сравнении с ПЭВД. Температура плавления сшитого полимера на 20 °С выше. Основная потеря массы исследуемых образцов наблюдалась в диапазоне 400–470 °С (кривые ТГ). Образцы пластика полностью подвергались термодеструкции (900 °С), масса летучих продуктов составляла 99 %. Определено, что полимерные отходы из сшитого полиэтилена могут быть эффективно переработаны методом пиролиза с получением газообразных и жидких углеводородов [15].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что на сегодня большинство исследователей отдают предпочтение термическим способом утилизации пластика, в частности пиролизу, который позволяет одновременно перерабатывать двух-, трех- и четырехкомпонентные смеси на основе различных видов пластика с другими углеродсодержащими отходами. Данный подход позволяет перерабатывать отходы в ценные продукты с широким спектром физико-химических свойств. Обязательным условием проведения пиролиза является необходимость установки дополнительного оборудования для улавливания и очистки получаемых продуктов.

Недостатком публикуемых работ является то, что они, в большей степени, являются обзорными и несут малую информативность о составе и качестве получаемых продуктов пиролиза.

Целью данной работы было проведение пиролиза ПЭТФ (контроль) и со-пиролиза двухкомпонентных систем на основе бурого угля (БУ<sub>исх</sub>) и различных отходов пластика; оценка качества смолы методами ИК- и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии.

**Экспериментальная часть.** Для проведения исследований был взят БУ<sub>исх</sub> Днепровского бассейна ( $C^{daf} = 66,8 \%$ ) и различные отходы пластика: пластик-1 (П-1) – емкость из-под воды (ПЭТФ); пластик-2 (П-2) – емкость из-под автомобильного масла; пластик-3 (П-3) – емкость из-под охлаждающей жидкости; пластик-4 (П-4) – емкость из-под тормозной жидкости.

Пиролиз ПЭТФ и БУ<sub>исх</sub> и смесей, составленных на основе БУ<sub>исх</sub> и различных отходов пластика, проводили следующим образом. Навеску БУ<sub>исх</sub> (фракция до 0,5 мм) предварительно высушивали до постоянного веса при 105 °С и затем смешивали с измельченным пластиком (фракция 0,5–2,0 мм) в весовом соотношении 4,5:0,5 г, что соответствовало 10 %-ной добавки пластика. Затем приготовленную смесь загружали в реактор с неподвижным слоем (20 см<sup>3</sup>), вакуумировали и нагревали со скоростью 25 °С/мин до температуры 800 °С (время изотермической выдержки 0 мин). Процесс проводили в закрытой системе без давления. По окончании эксперимента весовым методом по выходу пирогенетической воды, смолы пиролиза, газа и твердого остатка определялся материальный баланс процесса [16].

Анализ полученной смолы проводили физико-химическими методами. Запись ИК-спектров проводилась на спектрометре Specord 75 IR в области 3800–400 см<sup>-1</sup>. Отнесение основных полос поглощения проводили согласно [17]. Смолу пиролиза анализировали методом <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии на приборе AVANCE-II-400 («Bruker Bio-Spin GmbH», Германия) с рабочей частотой 400 МГц и пакетом программ Top Spin 2.0. Стандартом служил остаточный сигнал СНCl<sub>3</sub> с химическим сдвигом 7,28 м.д. Отнесение химических сдвигов протонов было сделано по данным работы [18].

**Результаты и обсуждение.** Из табл. 1 видно, что ПЭТФ – пластик П-1 позволяет получать 75,0 % смолы, а общая конверсия ПЭТФ достигает 82,5 %.

Таблица 1

Материальный баланс пиролиза пластика П-1 (ПЭТФ)

Смола	Твердые	Газ+Вода	Конверсия
75,0 %	17,5 %	7,5 %	82,5 %

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 1 и табл. 2) спектр смолы, полученной из ПЭТФ, имеет широкую полосу поглощения в области  $3400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , которая указывает на наличие связанных водородной связью  $\text{OH-}$  групп фенолов, ненасыщенные  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  ароматические группы ( $3060\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний связи  $\text{C-H}$  алифатических  $\text{CH}_3\text{-}$  и  $\text{CH}_2\text{-}$  групп. Также имеется поглощение в области спектра  $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  (пики при  $2650\text{--}2540\text{ см}^{-1}$ ), что указывает на наличие в смоле  $\text{OH-}$  групп в карбоновых кислотах ( $\text{COOH}$ ).

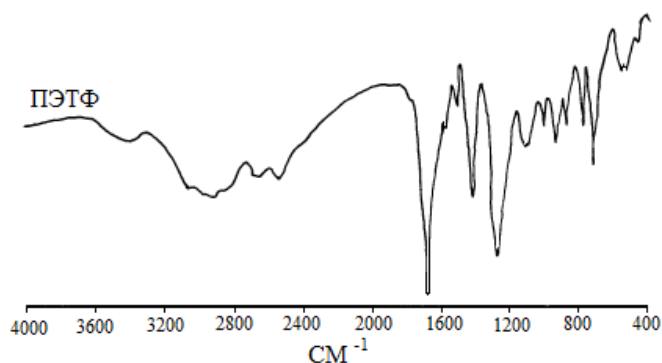
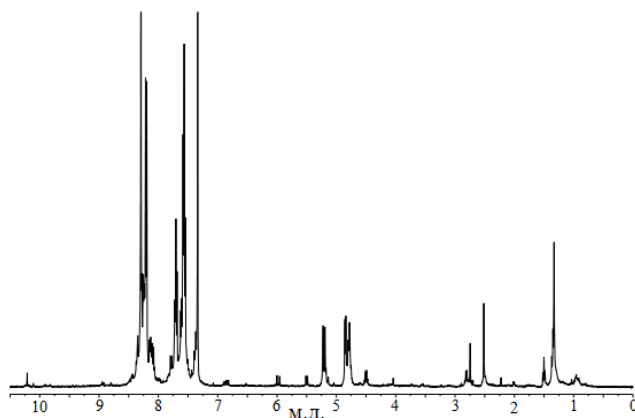
Рис. 1. Интенсивность полос поглощения ИК-спектра смолы пиролиза пластика П-1 (ПЭТФ) при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

Таблица 2

Интенсивность полос поглощения ИК-спектра смолы пластика П-1 ПЭТФ ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Образец	3400	3060	2920	2650	2540	1690	1420	1280	1100	930	725
ПЭТФ	0,07	0,17	0,21	0,17	0,18	0,52	0,29	0,44	0,17	0,16	0,23

На рис. 2 показан общий характер распределения протонов ( $\text{H}$ ) в смоле пластика П-1 и рассчитана их интегральная интенсивность (м.д. %), табл. 3.

Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр смолы пластика П-1 (ПЭТФ)

Видно, что в смоле ПЭТФ доля ароматических протонов ( $9,0\text{--}6,2$  м.д.) достигает  $65,6\%$ , преимущественно, за счет образования структурных фрагментов различного

строения (более 8,0 м.д.). Слабые сигналы в области химических сдвигов 5,3–4,8 м.д. указывают на наличие в смоле олефиновых протонов ( $H_F$ )  $-\text{CH}^+=\text{C}=$  и  $-\text{CH}=\text{CH}_2^+$  строения. Учитывая химическое построение исходного пластика, можно отметить, что смола характеризуется наличием алифатических протонов  $H_n$ , которые входят в состав  $\text{CH}=\text{}$  и  $\text{CH}_2-$  групп, присоединенных к кислородсодержащим группам ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ). Также спектр смолы имеет слабый сигнал в области 10,25 м.д., характерный для альдегидных групп ( $\text{COH}-$ ).

Таблица 3

Интегральная интенсивность (I) протонов Н в смоле ПЭТФ (800 °С)

Атом	$H_{ap}$	$H_F$	$H_a$	$H_u$	$H_n$	$H_\beta$	$H_\gamma$
$\delta$ , м.д.	9,0–6,2	6,2–4,2	4,2–3,5	3,5–2,0	2,0–1,5	1,5–1,0	1,0–0,3
I, %	65,6	14,4	2,4	6,6	1,4	6,6	3,0

По-видимому, химические процессы, протекающие при пиролизе ПЭТФ, прежде всего, связаны с реакциями разложения арил-алкиловых эфиров ( $\text{C}-\text{O}$  связи), что приводит к протеканию деструктивного процесса с отщеплением алифатических групп от основной полимерной структуры пластика с образованием ароматических и алифатических фрагментов. Повышение температуры до 800 °С не только интенсифицирует процессы конденсации по  $\text{CO}-$  группам, но также способствует протеканию процессов циклизации и ароматизации по схеме (рис. 3):

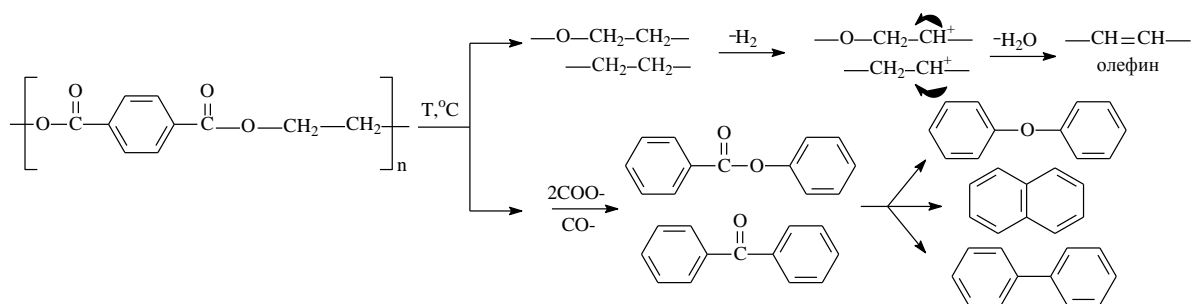


Рис. 3. Вероятные пути термодеструкции пластика П-1 (ПЭТФ)

Таким образом, анализ ИК-спектра смолы ПЭТФ показал, что наличие полос поглощения их расположение и интенсивность определяются, в основном, исходной структурой пластика. Более интенсивные полосы при 1700, 1590 и 1260  $\text{cm}^{-1}$  характеризуют ароматическую или терефталатную составляющую пластика, тогда как полосы при 3350, 2900–2840 и 1450  $\text{cm}^{-1}$  указывают на наличие в исходной структуре полимера звеньев линейного строения. Данные  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии позволяют подсчитать количество  $H_{al}$  и  $H_{ap}$  протонов и оценить качество получаемой смолы.

Ранее в работе [19] было показано, что со-пиролиз двухкомпонентных систем, составленных на основе  $\text{БУ}_{исх}$  и различных отходов пластика, позволяет увеличить выход смолы от 18,5 до 23,4 % по сравнению с  $\text{БУ}_{исх}$  (16,3 %), а общая конверсия смеси составляет 56,3–57,3 % в зависимости от вида пластика. В данной работе был проведен анализ ИК-спектров смолы, полученной из двухкомпонентных систем (рис. 4 и табл. 4), который показал, что интенсивность полос поглощения для спектра смолы БУ-П-1-10% значительно отличается от остальных спектров.

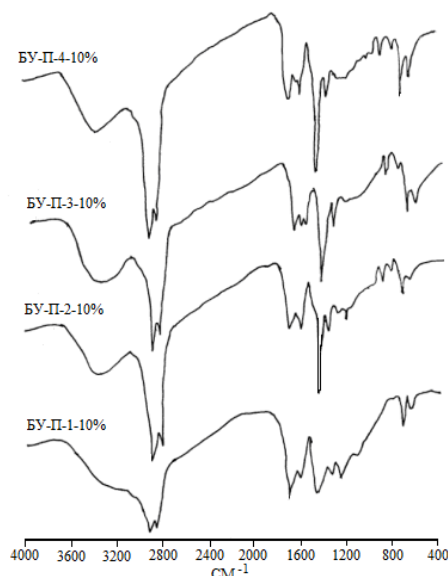


Рис. 4. Интенсивность полос поглощения ИК-спектров смолы со-пиролиза (800 °С), полученных из смеси БУ<sub>исх</sub> и различных отходов пластика

Как было ранее сказано (на примере смолы из ПЭТФ), это связано, в первую очередь, с исходной структурой пластика. Так, например, в состав смеси БУ-П-1-10% входит 10 %-ная добавка пластика с полиэтилентерефталатной структурой, которая характеризуется последовательностью ароматических и алифатических фрагментов (см. анализ смолы ПЭТФ). Другие приведенные спектры (рис. 4), указывают на наличие в исходной смеси пластика линейного строения, например полиэтилена низкого давления (ПЭНД) или пропилена.

Таблица 4

Интенсивность полос поглощения ИК-спектров смолы со-пиролиза (800 °С)

Образец	3350	2900	2840	1700	1630	1590	1450	1260	700
БУ-П-1-10%	0,21	0,36	0,31	0,34	нет	0,23	0,34	0,25	0,10
БУ-П-2-10%	0,28	1,08	0,67	0,19	0,13	0,13	0,43	0,10	0,16
БУ-П-3-10%	0,23	0,92	0,64	0,17	0,13	0,16	0,44	0,12	0,14
БУ-П-4-10%	0,22	1,30	0,80	0,20	0,14	0,19	0,53	0,12	0,16

Это подтверждается наличием более интенсивных полос поглощения для спектра смолы БУ-П-1-10% при 1700 см<sup>-1</sup> (карбокисильные группы С=О связи в ароматических кислотах, кетонах и ненасыщенных альдегидов), 1590 см<sup>-1</sup> (колебание С=С связи в ароматическом кольце) и 1260 см<sup>-1</sup> (связь С–О в карбоновых кислотах, эфирах и фенолов. Тогда как смола, полученная из смесей БУ-П-2-10%, БУ-П-3-10% и БУ-П-4-10% имеет интенсивные полосы поглощения в области 3350 см<sup>-1</sup> (ОН– группы фенолов) и 2900–2800 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связи С–Н алифатических СН<sub>3</sub>– и СН<sub>2</sub> групп и 1450 см<sup>-1</sup> (асимметрические деформационные колебания С–Н связи алифатических СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub>– групп) и наличием полосы при 1630 см<sup>-1</sup> (водород, связанный в карбонильных группах кетонов). Также все спектры имеют полосу при 700 см<sup>-1</sup>, которая указывает на наличие связи С–Н в ароматическом кольце.

Видно (рис. 5), что все спектры исследуемых смол имеют две области сигналов с химическими сдвигами, которые характеризуют наличие в смолах алифатических ( $\delta = 3,0\text{--}0,3$  м.д.) и ароматических ( $\delta = 9,0\text{--}6,2$  м.д.) протонов. Кроме того, все спектры

имеют область химических сдвигов протонов ( $\delta = 6,2-4,2$  м.д.), указывающие на наличие олефинов и область ( $\delta = 4,2-3,5$  м.д.), характеризующих наличие метильных, метиленовых и метиновых групп ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ -,  $=\text{CH}$ ), которые располагаются непосредственно возле функциональной группы, содержащей гетероатом.

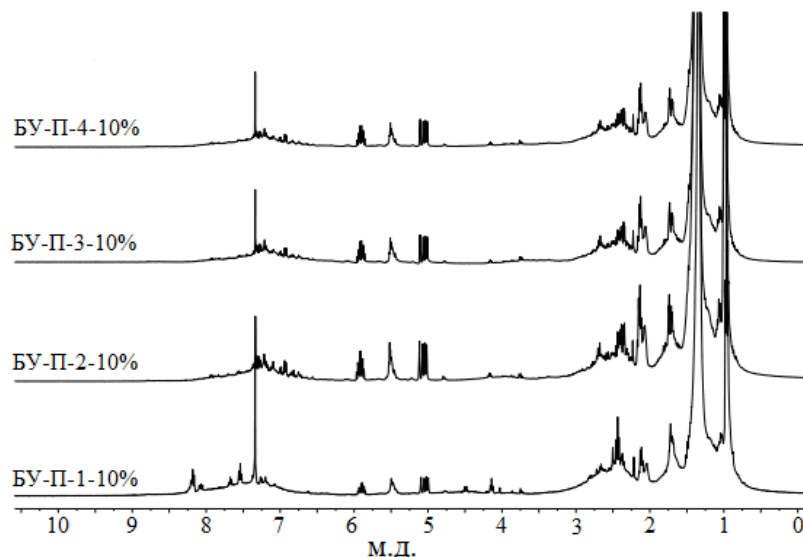


Рис. 5.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры смолы, полученной из смеси БУ<sub>исх</sub> и различных отходов пластика (добавка 10%)

Отличительной особенностью спектра смолы БУ–П-1-10% от других является появление сигнала химического сдвига при 8,25 м.д., что указывает на наличие в смоле протонов, характерных для исходной ароматической составляющей ПЭТФ (см. рис. 2). Данный спектр смолы также характеризуется большим содержанием олефиновых протонов разного химического строения. Химический сдвиг при 2,4 м.д. указывает на наличие протонов  $\alpha\text{CH}_3$ - и  $\alpha\text{CH}_2$ - групп, связанных с ароматическим кольцом. Все остальные спектры характеризуются более высоким содержанием  $\text{H}_\beta$  – протонов метильных и метиленовых и метиновых групп, не связанных с ароматическим кольцом.

Количественное распределение протонов показало (табл. 5), что смола, полученная из смеси БУ–П-1-10% содержит 9,2 %  $\text{H}_{\text{ар}}$  протонов и 3,6 % олефиновых протонов, что 1,5–3 раза выше по сравнению с другими смолами, полученными из смесей, составленных из БУ<sub>исх</sub> и 10 % пластика П-2 – П-4.

Таблица 5

Распределение относительной интенсивности сигналов протонов (H) в смоле со-пиролиза, полученной из смеси БУ<sub>исх</sub> и различных отходов пластика по данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии

Образец	9,0-6,2	6,2-4,2	4,2-3,5	3,5-2,0	2,0-1,5	1,5-1,1	1,1-0,3	Соотношение $\text{H}_{\text{ар}}/\text{H}_{\text{ал}}$
	$\text{H}_{\text{ар}}$	$\text{H}_\text{F}$	$\text{H}_\text{F}$	$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\text{н}$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\gamma$	
П-1 ПЭТФ	65,6	14,4	2,4	6,6	1,4	6,6	3,0	1,9
БУ <sub>исх</sub>	8,0	1,8	1,1	16,1	6,5	52,6	13,9	0,09
БУ–П-1-10%	9,2	3,6	1,2	13,3	6,6	53,1	13,0	0,10
БУ–П-2-10%	3,1	1,4	0,5	10,8	5,9	63,5	14,8	0,03
БУ–П-3-10%	5,9	1,5	0,3	10,5	5,3	64,0	12,5	0,06
БУ–П-4-10%	3,2	1,0	0,4	11,6	5,2	65,8	12,8	0,03

Из табл. 5 видно, что смола, полученная из ПЭТФ, характеризуется наибольшим содержанием ароматических протонов (65,8 %), а соотношение  $\text{H}_{\text{ар}}/\text{H}_{\text{ал}}$  достигает максимального значения по сравнению со смолой, полученной из БУ<sub>исх</sub> или образцами



смола, полученными из других смесей. Например, пиролиз смеси БУ–П-1-10%, содержащей ПЭТФ, позволяет не только существенно снизить ароматичность получаемой смолы ( $H_{ар} = 9,2\%$ ), но и повысить содержание в смоле  $H_{ал}$  протонов (90,8 %) и соответственно снизить параметр  $H_{ар}/H_{ал}$  до значения 0,10. А пиролиз смесей, содержащих 10 %-ную добавку пластика П-2 – П-4 позволяет получить смолу, с содержанием  $H_{ал} = 94,1–96,9\%$  и одновременно снизить параметр  $H_{ар}/H_{ал}$  до значений 0,03–0,06.

Таким образом, предложенный термический подход по утилизации пластика не только позволяет перерабатывать различные виды пластика, но и включать в переработку низкосортные бурые угля. При этом получать смолу, обогащенную алифатическими соединениями, которая является ценным сырьем для нефтехимической промышленности.

**Выводы.** Экспериментальными данными было показано, что пиролиз, как один из основных термических способов переработки позволяет не только утилизировать пластик, на примере ПЭТФ, но и одновременно проводить его переработку с получением значительного количества смолы (до 75,0 %).

Анализ смолы пиролиза, полученной из ПЭТФ и БУ<sub>исх</sub> и экспериментальных смесей, составленных на основе БУ<sub>исх</sub> и различных отходов пластика, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, позволяет не только подтвердить исходную структуру пластика, но и прогнозировать структурно-групповой состав получаемых смолистых продуктов.

Со-пиролиз смесей, в составе которых содержание 10 % пластика, существенно повышает содержание в смоле алифатических протонов ( $H_{ал}$ ) до 90,8–96,8 %, и соответственно снижает параметр  $H_{ар}/H_{ал}$  до значений 0,03–0,10.

Предложенный подход по утилизации пластика не только позволяет перерабатывать различные виды пластика, но и включать в переработку низкосортные бурые угля. При этом получать смолу, обогащенную алифатическими соединениями, которая является ценным сырьем для нефтехимической промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пшебельская Л. Ю. Эффективные направления переработки пластиковых отходов / Л. Ю. Пшебельская, А. В. Ледницкий // Труды БГТУ. – 2021. – Серия 5. – № 2(250). – С. 89-94.
2. Красновских М. П. перспективы термической утилизации многокомпонентных и загрязненных полимерных отходов / М. П. Красновских // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2023. – № 3. – С. 50-58. DOI: 10.15593/24111678/2023.03.05.
3. Потапова Е. В. Проблема утилизации пластиковых отходов / Е. В. Потапова // Известия Байкальского ГУ. – 2018. – Т. 28. – № 4. – С. 535-544. DOI: 10.17150/2500-2759.2018.28(4).535-544.
4. Байдакова Е. В. Проблемы утилизации пластиковых отходов / Е. В. Байдакова, П. А. Назаров // Проблемы энергосбережения, автоматизации, информатизации и природопользования в АПК. Сб. матер. Междун. науч.-технич. конф. – Брянск. Брянский ГАУ, 2023. – С. 19-25.
5. Анохина О. Н. Инновационные методы обработки и утилизации пластиковых отходов: Перспективы использования пиролиза, гидролиза и биоразложения / О. Н. Анохина, Р. И. Заитов, Е. В. Старовойтова // Вода: Химия и экология. – 2024. – № 2. – С. 47-53.
6. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования / В. Н. Шахова, А. А. Воробьева, И. А. Виткалова и др. // Современные наукоемкие технологии – 2016. – № 11-2. – С. 320-325.
7. Макаренко Е. Д. Пиролиз отходов из пластика и шин как отлаженная эколого-экономическая эффективность для промышленных предприятий Российской Федерации / Е. Д. Макаренко, А. С. Голубева // Инновации. Наука. Образование. – 2021. – № 36. – С. 1771-1785.
8. Захарян Е. Н. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1 / Е. Н. Захарян, Н. Н. Петрухина, А. Л. Максимов. // Журнал прикладной химии – 2020. – Т. 93, № 9. – С. 1218-1262. DOI: 10.31857/S0044461820090017.

9. Копец Ю. В. Методы переработки твердых коммунальных отходов / Ю. В. Копец, Г. Я. Дрозд // Вестник Луганского ГУ им. В. Даля. – 2023. – № 1(67). – С. 96-100.
10. Блинов А. В. Метод низкотемпературного пиролиза в переработке отходов производства и потребления / А. В. Блинов // Вестник МАНЭБ. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 37-43.
11. Ковалева Н. Ю. Переработка отходов биомассы и пластиков методом их совместного пиролиза. Обзор / Н. Ю. Ковалева // Химическая безопасность. – 2023. – Т. 7, № 2. – С. 95-133.
12. Ержанова Н. С. Пиролиз как метод переработки отходов / Н. С. Ержанова, Р. Н. Кубашева // Матер. XI науч. конф. молодых ученых – Саратов, 2021. – Вып. 10. – С. 129-133.
13. Ковалева Н. Ю. Пиролиз пластиковых отходов. Обзор / Н. Ю. Ковалева, Е. Г. Раевская, А. В. Рошин // Химическая безопасность. – 2020. – Т. 4, № 1. – С. 48-79.
14. Копец Ю. В. Исследование возможности применения пиролиза для утилизации углеродсодержащих твердых коммунальных отходов / Ю. В. Копец // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2023. – Т. 19, № 3. – С. 79-86.
15. Метод утилизации полимерных отходов / К. В. Чалов, Е. И. Лагусева, Ю. В. Луговой, В. Ю. Долуда // Вестник Тверского ГТУ. – 2024. – № 4(24). – С. 100-106. DOI: 10.46573/2658-7459-2024-4-100-106.
16. Шевкопляс В. Н. Применение термических методов исследования для определения оптимальных параметров совместной переработки бурого угля и пластика / В. Н. Шевкопляс, Р. Г. Семенова, Р. А. Макарова // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : материалы I Международная VII Всероссийская конф. – Кемерово, 2024 – С. 0325.1-0.325.5.
17. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 54 с.
18. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимм Д. // Пер. с англ. Тарасевича Б. Н., Сергеева Н. М. – М.: Лаборатория знаний. 2014. – 557 с.
19. Шевкопляс В. Н. Термическая переработка отходов пластика в смеси с бурым углем / В. Н. Шевкопляс // Вестник КГТУ. – 2024. – № 6. – С. 47-57.

*Поступила в редакцию 26.08.2025 г.*

## CO-PYROLYSIS OF BROWN COAL AND PLASTIC AND ASSESSMENT OF TAR QUALITY BY I.R. AND <sup>1</sup>H N.M.R. SPECTROSCOPY METHODS

*V. N. Shevkoplyas, R. G. Semenova, R. A. Makarova, D. V. Nikitenko*

Pyrolysis (800 °C) of polyethyleneterephthalate and co-pyrolysis of two-component systems based on brown coal and various plastic waste (10 %) were carried out. It was found that pyrolysis of this plastic makes it possible to obtain 75.0 % tar, and the total conversion reaches 82.5 %. An analysis of the i.r. spectra of the studied tars showed that the presence of absorption bands, their location and intensity are mainly determined by the original structure of the plastic. The bands at 1700 and 1590 cm<sup>-1</sup> indicate an aromatic component in the plastic structure, and the bands at 2900–2840 and 1450 cm<sup>-1</sup> indicates on the presence of linear plastic or plastic containing aliphatic structural fragments in the origin mixture. Using <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy, it was determined that the tar obtained by pyrolysis of polyethyleneterephthalate (control) contains H<sub>ar</sub> = 65.8 %, and the H<sub>ar</sub>/H<sub>al</sub> ratio = 1.9. Co-pyrolysis of mixtures containing 10 % plastic makes it possible to increase the H<sub>al</sub> content in the tar up to 90.8–96.8 % and to reduce the H<sub>ar</sub>/H<sub>al</sub> ratio up to 0.03–0.10.

**Keywords:** brown coal, plastic wastes, co-pyrolysis, tar, i.r. and <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy.

### **Шевкопляс Владимир Николаевич**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела исследований радикальных реакций ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.  
Email: vladim.shevk@yandex.ru

### **Shevkoplyas Vladimir**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, State institution “L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR, RF.

**Семенова Римма Григорьевна**

кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник отдела исследований радикальных реакций  
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.  
Email: reemma2010@yandex.ru

**Макарова Раиса Александровна**

кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник отдела исследований радикальных реакций  
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.  
Email: makarova.ra@yandex.ru

**Никитенко Денис Васильевич**

младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-  
органической химии и углехимии  
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: nykytenko.dv@gmail.com

**Semenova Rimma**

Candidate of Chemical Sciences,  
Senior Researcher,  
State institution “L.M. Litvinenko's Institute of  
Physical Organic and Coal Chemistry”,  
Donetsk, DPR, RF.

**Makarova Raisa**

Candidate of Chemical Sciences,  
Senior Researcher,  
State institution “L.M. Litvinenko's Institute of  
Physical Organic and Coal Chemistry”,  
Donetsk, DPR, RF.

**Nikitenko Denis**

Junior Researcher,  
State institution “L.M. Litvinenko's Institute of  
Physical Organic and Coal Chemistry”,  
Donetsk, DPR, RF.

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 504.55.055 (470.61-8)

DOI: 10.5281/zenodo.17950987

EDN: INTZMB

### ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ УСТЬЕВЫХ УЧАСТКОВ РЕК АКВАТОРИИ АЗОВСКОГО МОРЯ НА ТЕРРИТОРИИ ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

© 2025. *Н. В. Алексеева, П. Б. Должанов, А. В. Шебалков, В. О. Корниенко*

---

В статье представлены результаты комплексной оценки экологического состояния устьевых участков рек (Камышеватка, Кальмиус, Грузской Еланчик) акватории Азовского моря. Исследование проводилось с использованием гидролого-гидрохимического, гидробиологического, токсикологического, микробиологического и паразитологического анализов проб воды и водных биоресурсов. Выявлены значительные сезонные колебания гидрологических параметров, превышения ПДК азотных соединений и фосфатов, а также повышенное содержание ртути в р. Кальмиус. Микробиологические, токсикологические и радиологические показатели рыбы соответствовали нормам, однако обнаружено широкое разнообразие паразитов. Полученные данные свидетельствуют о неустойчивости экосистем и необходимости дальнейшего мониторинга.

**Ключевые слова:** Азовское море; устьевые участки рек; экологическое состояние; гидрохимия; гидробиология; токсикология; микробиология; паразитология.

---

**Введение.** Азовское море, являясь одним из самых мелководных морей мира, характеризуется высокой биологической продуктивностью и играет важную роль в поддержании регионального биоразнообразия и рыболовства. Однако, уникальность экосистемы Азовского моря обуславливает ее повышенную уязвимость к антропогенному воздействию. Устьевые участки рек, впадающих в Азовское море, представляют собой ключевые зоны взаимодействия пресных и морских вод, характеризующиеся сложными гидрологическими, гидрохимическими и биологическими процессами [1–8]. Эти участки служат важными нерестилищами, местами нагула молоди рыб и кормовой базой для многих видов гидробионтов, играя критическую роль в поддержании устойчивости всей экосистемы моря [2–3, 5, 8–14].

В последние годы исследования циклических течений Азовского моря показали разделение особенностей водного транспорта в разных районах Таганрогского залива. Экспедиционные наблюдения указывают на преобладание стокового течения на косах южного побережья, при этом восточная часть залива характеризуется речным режимом циркуляции, а западная – морским режимом перемешивания вод [15].

В последние десятилетия водосборные бассейны рек акватории Азовского моря испытывают значительное антропогенное воздействие. Интенсивное развитие промышленного и сельскохозяйственного секторов, усугубленное последствиями военных действий, привело к ухудшению экологического состояния этих водных объектов. Это проявляется в увеличении объемов сбрасываемых загрязняющих веществ, что, в свою очередь, оказывает негативное воздействие на экологическое состояние устьевых участков рек и всей акватории Азовского моря. Загрязнение вод тяжелыми металлами, пестицидами, биогенными веществами, а также микробиологическое и паразитарное загрязнение представляют серьезную угрозу для здоровья водных биоресурсов и населения, потребляющего их в пищу [1, 5–7, 10–12, 16–22].

В контексте зарегулирования рек, особенно Дона, отмечены необратимые геоморфологические преобразования, такие как обмеление дельты и взморья Таганрогского залива, а также уникальные явления, как активность и скопление сазана, связанные с гидрологическими изменениями. Исследования изменений климата и водности в Приазовье, начиная с XVIII века, подтверждают циклический характер этих трансформаций. Выделяются три периода: холодный (многоводный; 1884–1942 гг.), переходный (1942–1985 гг.) и теплый (маловодный; 1986–2020 гг.). Отсутствие паводкового дренажа и маловодье привели к заилению протоков дельты Дона, где скорость осадконакопления значительно превышает таковую на шельфе моря [23, 24].

Вопросы оценки экологического состояния устьевых участков рек, впадающих в Азовское море, являются предметом активных исследований. В многочисленных работах рассматриваются различные аспекты воздействия антропогенных факторов на гидрохимический режим, видовой состав и структуру гидробионтов, приводятся результаты оценки качества поверхностных вод методами флуориметрии и биотестирования, описываются структурно-функциональные характеристики биоценозов, а также влияние загрязняющих веществ на накопление токсикантов в тканях рыб и других водных организмов [9, 10, 16, 22, 25–30].

Результаты экспедиционных исследований, в том числе на НИС «Денеб» в 2021 году, расширили представления о циркуляции вод моря, в частности, о течениях Керченского пролива и циклонической циркуляции в Темрюкском заливе, а также о влиянии сейшевых колебаний на течения. Исследования водообмена между Черным и Азовским морями показали, что северный ветер способствует выносу вод на юг, а южный – заполнению Керченского пролива водами, движущимися на север [24, 31].

Отдельное внимание уделяется изучению последствий эвтрофикации, вызывающей «цветение» воды и приводящей к дефициту кислорода, что негативно отражается на выживаемости гидробионтов. Исследуются также вопросы влияния радионуклидного загрязнения на водные экосистемы, особенно в контексте многолетней промышленной деятельности в регионе [2, 10, 13, 32–34]. Классификация типов стратификации вод Таганрогского залива, основанная на базе данных ЮНЦ РАН, выделяет четыре типа и отмечает перестроение этих типов в связи с осолонением моря [24, 35].

Исследования также демонстрируют, что в ряде рукавов дельты Дона в осенне-зимний период, при определенных ветровых условиях, прекращается водообмен с Азовским морем, и протоки заполняются подземными водами. Это приводит к дефициту пресной воды и переносу минерализованных вод из Черного моря. Дополнительно, стоит отметить, что воды озера Долгого имеют необычный химический состав и повышенную минерализацию, что, вероятно, связано с заполнением озера при нагонах и последующим испарением [36, 37].

Осолонение Азовского моря создает условия для проникновения и акклиматизации чужеродных видов, что сопровождается вытеснением местных аборигенных видов [24].

Однако, несмотря на значительное количество исследований, комплексному изучению экологического состояния устьевых участков рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республике уделяется недостаточно внимания. В частности, до сих пор отсутствует систематизированная информация о состоянии рек Камышеватка, Кальмиус и Грузской Еланчик, а также об интегральной оценке влияния комплекса факторов (гидрологических, гидрохимических, гидробиологических, токсикологических, микробиологических и паразитологических) на экосистемы этих водоемов. Особенно важным является проведение исследований в современных условиях, учитывая сложную экологическую обстановку в регионе [9–11, 13, 17, 26–27, 29, 32–33, 38–39].

Целью данной статьи является комплексная оценка экологического состояния устьевых участков рек акватории Азовского моря (Камышеватка, Кальмиус и Грузской Еланчик) на территории Донецкой Народной Республики, на основе анализа гидрологических, гидрохимических, гидробиологических и токсикологических показателей воды, а также микробиологических, токсикологических, радиологических и паразитологических характеристик водных биоресурсов, отобранных в период 2024–2025 гг.

**Материал и методы исследования.** Для определения экологического состояния устьевых участков рек акватории Азовского моря, применялся комплексный подход, включающий отбор проб и последующий гидролого-гидрохимический, гидробиологический и токсикологический анализ. Эти исследования выполнены в аккредитованной лаборатории на базе Азово-Черноморского филиала ГНЦ РФ ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»). Гидролого-гидрохимические исследования проводили для определения уровня загрязнения органическими веществами и выявления признаков эвтрофикации. Гидробиологический анализ проводился с целью оценки структуры и количественных характеристик фито-, зоопланктонных и зообентосных сообществ. Токсикологические исследования были нацелены на оценку содержания тяжелых металлов и радионуклидов.

Гидролого-гидрохимический анализ, включал органолептическую оценку запаха (РД 52.24.496-2018), фотометрическое определение цветности (РД 52.24.497-2019), измерение температуры (РД 52.24.496-2018), прозрачности (РД 52.24.496-2018), скорости течения – ИСП-1М (РД 52.18.761–2012), мутности (ПНД Ф 14.1 : 2 : 4.2013-05) и pH воды (РД 52.24.495-2017). Используемое оборудование: термометры, цилиндры Снеллена, измерители скорости течения и турбидиметры. Определение концентраций растворённого кислорода осуществлялось йодометрическим методом (РД 52.24.419-2019), солёности – аргентометрическим (РД 52.10.243-92). Для анализа содержания азотных соединений (аммонийного, нитритного, нитратного азота) и фосфатов использовались фотометрические методы (РД 52.24.383-2018, РД 52.24.518-2008, РД 52.24.523-2009, РД 52.24.382-2019). Определение концентраций тяжёлых металлов (свинца, марганца, мышьяка, кадмия) в пробах воды и тканях водных биоресурсов проводилось методом атомной абсорбции (НДИ 05.01-2004, РД 52.24.377-2021, НДИ 05.14-2007, НДИ 05.26-2014, НДИ 05.35-2021), содержание ртути определялось с помощью анализатора РА-915М (М 01-55-2016), а общего железа – спектрофотометрически (РД 52.24.358-2019). Радионуклиды (цезий-137 и стронций-90) в тканях водных биоресурсов измерялись на спектрометрической установке (ФР.1.40.2017.25774, ФР 1.40.2014.18552). Гидробиологические пробы фито-, зоопланктона и зообентоса анализировали с использованием счетно-весового метода и микроскопии с последующей идентификацией по определителям.

Микробиологические исследования водных биоресурсов осуществлялись в ГБУ «Донецкая ГЛВМ» с применением стандартных питательных сред и методов, принятых в микробиологии: КМАФАнМ (ГОСТ 10444.15-94), БГКП (ГОСТ 31747-2012), *Staphylococcus aureus* (ГОСТ 31746-2012), патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы (ГОСТ 31659-2012), *Listeria monocytogenes* (ГОСТ 32031-2012), инструкции «О мероприятиях по борьбе с аэромоназом карповых рыб» от 17.08.1998 г, методическим указаниям по лабораторной диагностике псевдомоноза рыб № 13-4-2/1403 от 22.09.1998 г.

Паразитологические исследования проводилось в лаборатории водных биологических ресурсов и аквакультуры ФГБОУ ВО «Донбасская аграрная академия» с применением комплекса общепринятых паразитологических методов, разработанных и описанных в трудах И.Е. Быховской-Павловской в следующей последовательности:

визуальный осмотр для оценки наличия паразитов на поверхности тела, жабрах и плавниках; полное паразитологическое вскрытие с исследованием внутренних органов и тканей для обнаружения эндопаразитов; микроскопическое исследование с применением цифровых и стереоскопических микроскопов (Levenhuk MED D10T, МБС-10) для видовой идентификации паразитов на основании морфологических признаков. С октября 2024 г. по июль 2025 г. было исследовано четыре пробы. Практиковался любительский вылов разновозрастной рыбы (по 15 экземпляров с устьевых участков исследуемых водоемов).

Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием программ «Excel 2010» и «Statistica 7».

Район проведения исследований охватывал устьевые участки рек Камышеватка, Кальмиус и Грузской Еланчик (рис. 1). На исследуемых водных объектах в период 2024–2025 гг. осуществлялся отбор проб воды, фитопланктона, зоопланктона, зообентоса и водных биоресурсов. Гидрологические станции отбора проб располагались следующим образом (рис. 2): ГС 1 – устьевой участок р. Камышеватка (46.929310 N, 37.183306 E), ГС 2 – устьевой участок р. Кальмиус (47.102376 N, 37.573210 E) и ГС 3 – устьевой участок р. Грузской Еланчик (47.117967 N, 38.069252 E). Географические координаты приведены в системе WGS 84. Прибрежные ландшафты исследуемых водоемов (рис. 3) формируют общее представление об экологических условиях в зоне исследования.

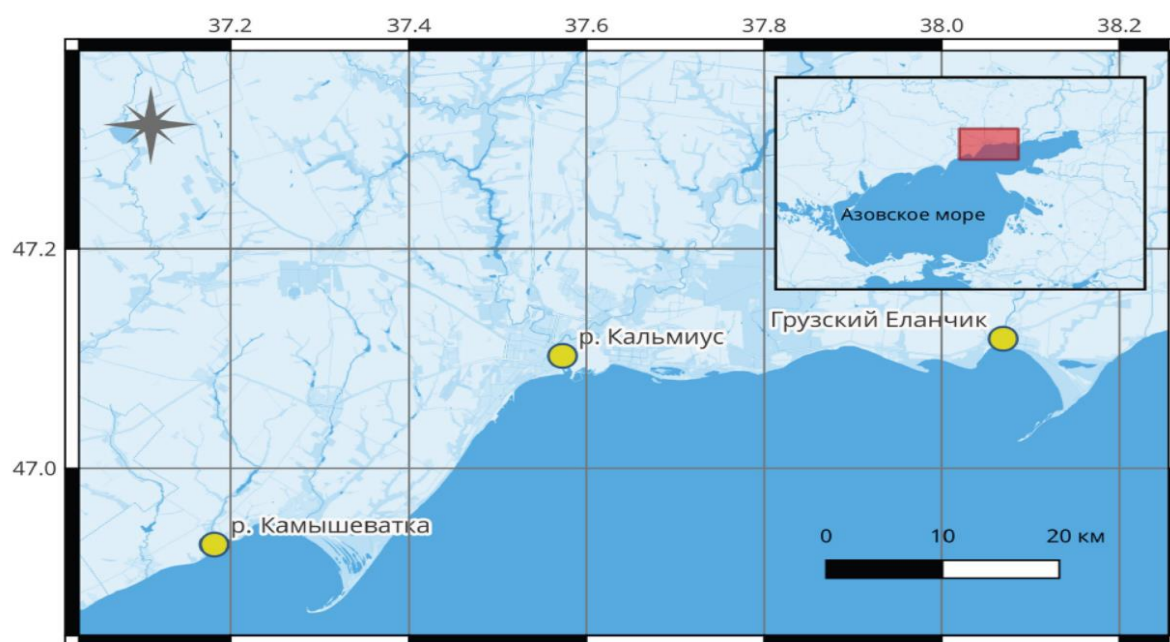


Рис. 1. Обзорная схема размещения гидрологических станций выполнения измерений и отбора проб

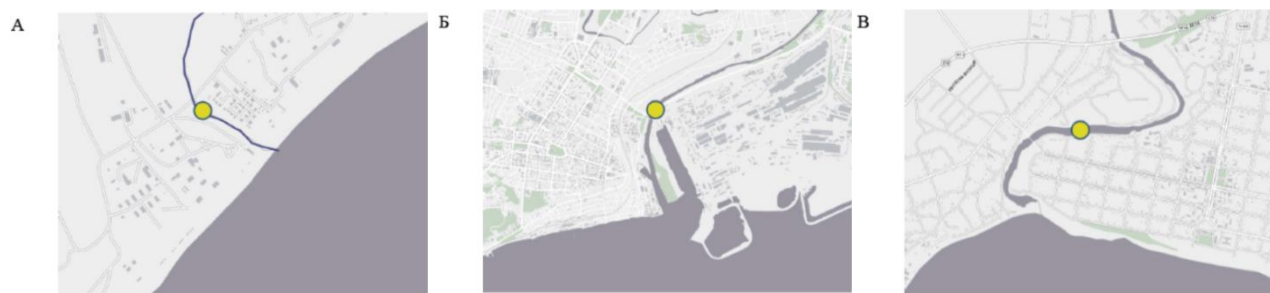


Рис. 2. Расположение гидрологической станции выполнения измерений и отбора проб на исследуемых водоемах: А – р. Камышеватка, Б – р. Кальмиус, В – р. Грузской Еланчик



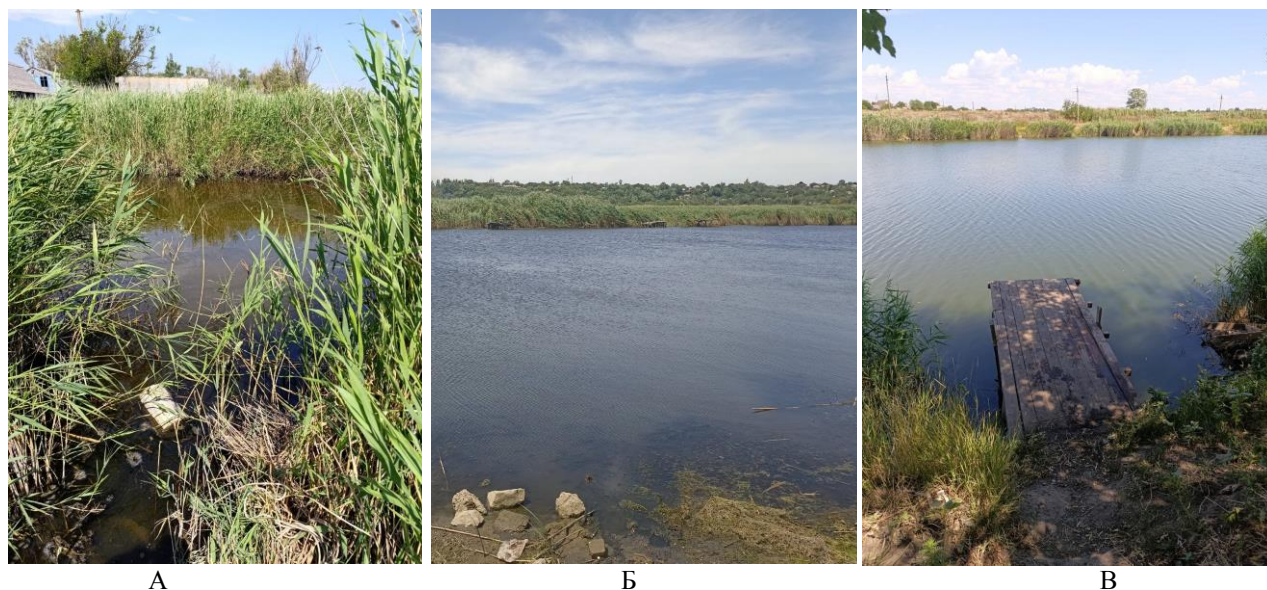


Рис. 3. Прибрежный ландшафт исследуемых водоемов:  
А – р. Камышеватка, Б – р. Кальмиус, В – р. Грузской Еланчик

**Результаты и обсуждение.** Результаты гидрологических исследований, проведенных в 2024 и 2025 годах, выявили значительные различия в гидрологических параметрах, обусловленные сезонными колебаниями и погодными условиями.

В октябре 2024 г, при температуре воздуха от 6,4 до 10,2 °С и преобладающем северо-восточном ветре с порывами до 10 м/с, температура воды в реках Камышеватка и Кальмиус варьировала от 10,4 до 10,8 °С. Соленость воды в обеих реках была достаточно высокой, находясь в пределах 18,08–18,17 ‰. Отмечалось наличие рыбного запаха в воде, интенсивность которого оценивалась в 1–2 балла. Плотность воды составляла 1013,704–1013,823 кг/м<sup>3</sup>, а прозрачность варьировала от 4 до 5,3 метров. Стратификация по температуре была незначительной, составляя 0,00755 °С/м в реке Камышеватка и 0,00589 °С/м в реке Кальмиус, а стратификация по солености отмечалась только в реке Кальмиус и составила -0,01233 ‰/м.

В июле 2025 г, при более высоких температурах воздуха (28,7–29,4 °С) и южном ветре с порывами до 10 м/с, температура воды в реках Камышеватка, Кальмиус и Грузской Еланчик была значительно выше, чем в 2024 г, и находилась в пределах 26,4–26,8 °С. Прозрачность воды существенно снизилась по сравнению с октябрём 2024 г варьировав от 0,3 м в реке Кальмиус до 0,8 м в реке Грузской Еланчик. Соленость воды не определялась аргентометрическим методом из-за отсутствия постоянного соотношения между ионами, вместо этого было измерено содержание ионов хлора, которое составило 60,0 мг/дм<sup>3</sup> в реке Кальмиус, 74,0 мг/дм<sup>3</sup> в реке Грузской Еланчик и 150,0 мг/дм<sup>3</sup> в реке Камышеватка.

Результаты гидрохимических исследований выявили ряд существенных особенностей (табл. 1).

В октябре 2024 г. в р. Кальмиус концентрация растворенного кислорода была оптимальной для водных биоресурсов (10,8 мг/дм<sup>3</sup>), в то время как в р. Камышеватка содержание кислорода было ниже предела обнаружения (<1,0 мг/дм<sup>3</sup>), что может быть связано с обмелением реки. Значения pH варьировали в пределах 6,52–7,83, что соответствует фоновым значениям. Отмечалось превышение предельно допустимой концентрации (ПДК) по ионам аммония в р. Кальмиус (1,519 мг/дм<sup>3</sup>), в 3,0 раза. Концентрация нитрит-ионов в р. Кальмиус также превышала ПДК в 4,0 раза (0,2619 мг/дм<sup>3</sup>). Содержание фосфат-ионов превышало ПДК для эвтрофных водоемов как



в р. Камышеватка ( $1,183 \text{ мг/дм}^3$ ), так и в р. Кальмиус ( $0,786 \text{ мг/дм}^3$ ). В июле 2025 г. содержание растворенного кислорода во всех исследованных водоемах было оптимальным, превышая  $6 \text{ мг/дм}^3$ . Значения pH находились в диапазоне 7,58–8,41. В р. Кальмиус наблюдалось превышение ПДК по азоту аммонийному ( $0,859 \text{ мг/дм}^3$ ) в 2,0 раза. Концентрация азота нитритного превышала ПДК в р. Кальмиус ( $0,134 \text{ мг/дм}^3$ ) и р. Грузской Еланчик ( $0,031 \text{ мг/дм}^3$ ) в 6,7 и 1,5 раза соответственно. Содержание фосфатов по фосфору не превышало ПДК в июле 2025 г. Концентрация хлорофилла «а» варьировала от 10,9 до  $23,7 \text{ мкг/дм}^3$ , что может свидетельствовать об умеренном уровне развития фитопланктона.

Таблица 1

Гидрохимические показатели воды устьевых участков рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики

Исследуемый параметр	р. Камышеватка		р. Кальмиус		р. Грузской Еланчик	ПДК*
	октябрь 2024	июль 2025	октябрь 2024	июль 2025	июль 2025	
pH, усл. ед.	6,52	7,57	7,83	8,41	8,24	Соответствие фоновым значениям
Растворенный кислород, $\text{мг/дм}^3$	<1,0	6,6	10,8	>15,0	12	Не менее 6,0 (лето) Не менее 4,0 (зима)
Азот аммонийный, $\text{мг/дм}^3$	1,181	0,032	0,311	0,859	0,14	Не более 0,4
Азот нитритный, $\text{мг/дм}^3$	<0,0050	0,0079	0,0797	0,134	0,031	Не более 0,02
Азот нитратный, $\text{мг/дм}^3$	0,038	0,019	0,614	0,547	0,459	Не более 9
Фосфаты по фосфору, $\text{мг/дм}^3$	0,256	0,054	0,386	0,151	<0,010	0,2 (эвтрофные) 0,15 (мезотрофные) 0,05 (олиготрофные)
Хлорофилл «а», $\text{мкг/дм}^3$	–	23,7	–	17,7	10,9	–

Примечания: \* Приказ № 552 от 13.12.2016 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в т.ч. нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (действовал до 1.09.2025)

По представленным в таблице 2 данным о содержании тяжелых металлов в воде видно, что концентрации свинца и кадмия в исследованных пробах, не превышали пределов обнаружения, а содержание мышьяка было значительно ниже установленных ПДК. Однако, в отношении ртути наблюдалась иная картина. Содержание ртути в р. Кальмиус в октябре 2024 г. превышало ПДК, более чем в 1,7 раза, в то время как в р. Камышеватка концентрация данного элемента была меньше предельно допустимой. В июле 2025 г. в р. Кальмиус зарегистрировано превышение ПДК по ртути почти в 3 раза, в р. Камышеватка ее содержание превысило ПДК на  $0,001 \text{ мкг/дм}^3$ , а в р. Грузской Еланчик концентрация ртути оставалась меньше предельно допустимой.

Таблица 2

Содержания тяжелых металлов в воде устьевых участков рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики ( $\text{мкг/дм}^3$ )

Водный объект	Период исследования	Свинец	Мышьяк	Кадмий	Ртуть
Камышеватка	2024 октябрь	<0,4	2,5	<0,10	<0,010
	2025 июль	<0,4	3,0	<0,10	0,011
Кальмиус	2024 октябрь	<0,4	2,9	0,10	0,017
	2025 июль	<0,4	<2,5	<0,10	0,029
Грузской Еланчик	2025 июль	<0,4	<2,5	<0,10	<0,010
ПДК*		6,00	50,00	5,00	0,010

Примечание: \* Приказ № 552 от 13.12.2016 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в т.ч. нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (действовал до 1.09.2025)

Превышение концентраций ртути, особенно в р. Кальмиус, вероятно, связано с антропогенным воздействием, обусловленным расположением устья реки в черте г. Мариуполь и, как следствие, поступлением недостаточно очищенных сточных вод с предприятий и сельскохозяйственных угодий. Эти воды могут содержать минеральные и органические взвеси, в составе которых присутствует ртуть. Кроме того, главным объектом накопленного вреда в регионе является могильник ГП «Горловского химического завода» (ртутный могильник). Нарушение гидрохимического режима реки, характеризующееся снижением водности, заиливанием и зарастанием, способствует концентрированию и циркуляции ртути в прибрежных акваториях. Необходимо также учитывать, что существенным источником загрязнения водоемов ртутью является сжигание ископаемого топлива. Поэтому высокая плотность населения и большое количество частных домов вдоль русла реки также могут способствовать загрязнению воды ртутью.

На исследуемых водных объектах Донецкой Народной Республики наблюдаются значительные колебания численности и биомассы фитопланктона, а также изменения в доминирующих группах водорослей в зависимости от водного объекта и времени исследования (табл. 3).

Таблица 3

Численность и биомасса фитопланктона в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики

Водный объект	Период исследований	Численность (млн кл./м <sup>3</sup> )	Биомасса (мг/м <sup>3</sup> )	Доминирующие группы (по биомассе)
Камышеватка	2024	5 470,00	33 830,00	Эвгленовые ( <i>Euglena granulata</i> )
	2025	278,00	6 062,77	Зеленые ( <i>Pterosperma polygonum</i> )
Кальмиус	2024	6 030,00	159 660,00	Цианобактерии ( <i>Microcystis aeruginosa</i> )
	2025	5 181,00	15 789,24	Диатомовые ( <i>Stephanodiscus</i> )
Грузской Еланчик	2025	548,00	1 190,83	Динофлагелляты ( <i>Gymnodinium</i> ), Цианобактерии ( <i>Snowella lacustris</i> , <i>Phormidium irriguum</i> )

В р. Камышеватка в 2024 г. зафиксирована высокая численность фитопланктона (5 470,00 млн кл./м<sup>3</sup>) с доминированием по численности диатомовых водорослей, а по биомассе – эвгленовых (*Euglena granulata*). В 2025 г. численность фитопланктона в этом водоеме значительно снизилась (278,00 млн кл./м<sup>3</sup>), а в составе доминирующих видов произошла смена – преобладали зеленые водоросли (*Pterosperma polygonum*), определяющие биомассу (6 062,77 мг/м<sup>3</sup>).

В реке Кальмиус в 2024 г. отмечалась высокая численность фитопланктона (6 030,00 млн кл./м<sup>3</sup>) и преобладание цианобактерий (*Microcystis aeruginosa*), формирующих значительную биомассу (159 660,00 мг/м<sup>3</sup>). В 2025 г. численность фитопланктона осталась на высоком уровне (5 181,00 млн кл./м<sup>3</sup>), однако доминирующими стали диатомовые водоросли (*Stephanodiscus*), определяющие биомассу (15 789,24 мг/м<sup>3</sup>).

В реке Грузской Еланчик в 2025 г численность фитопланктона была относительно невысокой (548,00 млн кл./м<sup>3</sup>), а биомасса составляла 1 190,83 мг/м<sup>3</sup>, при этом доминировали динофлагелляты (*Gymnodinium*) и цианобактерии (*Snowella lacustris*, *Phormidium irriguum*).

На основе предоставленных в табл. 4 данных можно отметить существенные колебания в структуре и количественных показателях зоопланктонных сообществ на исследуемых водных объектах в разные периоды исследований.

Таблица 4

Численность и биомасса зоопланктона в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики

Водный объект	Период исследования	Численность (экз./м <sup>3</sup> )	Биомасса (мг/м <sup>3</sup> )	Доминирующие виды	
				по численности	по биомассе
Камышеватка	2024	11 585	47,61	<i>Synchaeta sp.</i>	<i>Synchaeta sp.</i>
	2025	49 130	833,26	<i>Thermocyclops oithonoides</i>	<i>Thermocyclops oithonoides</i>
Кальмиус	2024	8 289	20,43	<i>Synchaeta sp.</i>	<i>Harpacticoida</i>
	2025	209 300	432,79	<i>Brachionus sp.</i>	<i>Brachionus sp.</i>
Грузской Еланчик	2025	33 960	538,17	<i>Thermocyclops oithonoides</i>	<i>Thermocyclops oithonoides</i>

В реке Камышеватка осенью 2024 г. было обнаружено 9 таксонов, где основу численности и биомассы формировали коловратки рода *Synchaeta*, а в июле 2025 г. произошли существенные изменения в структуре зоопланктона – численность и биомасса зоопланктона возросли, при этом доминирующим видом стал веслоногий ракообразный *Thermocyclops oithonoides*.

В реке Кальмиус в октябре 2024 г. зоопланктонное сообщество было представлено 11 таксонами, с доминированием по численности коловраток рода *Synchaeta*, а по биомассе – веслоногих ракообразных отряда *Harpacticoida*. Летом 2025 г. наблюдалось увеличение численности зоопланктона, но доминирующее положение заняли коловратки рода *Brachionus*.

В реке Грузской Еланчик основу численности и биомассы также формировали веслоногие ракообразные, а доминирующим видом был *Thermocyclops oithonoides*, всего было обнаружено 19 таксонов.

Эти изменения могут быть связаны с различными факторами, такими как сезонные колебания температуры воды, наличие питательных веществ, изменение гидрологического режима рек и другие экологические факторы, влияющие на развитие и размножение различных видов зоопланктона.

Анализ зообентосных сообществ исследуемых водоемов выявил различия в таксономическом составе, численности и биомассе донных беспозвоночных в разные периоды наблюдений (табл. 5).

Таблица 5

Численность и биомасса зообентоса в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики

Водный объект	Период исследования	Численность (экз./м <sup>2</sup> )	Биомасса (г/м <sup>2</sup> )	Доминирующие виды	
				по численности	по биомассе
Камышеватка	2024	733	0,09	<i>Oligochaeta</i> (52 %)	<i>Oligochaeta</i> (51 %)
	2025	190	0,18	<i>Chironomidae</i> (63 %)	<i>Chironomidae</i> (61 %)
Кальмиус	2024	690	0,73	Личинки <i>Chironomidae</i> (54 %)	Личинки <i>Chironomidae</i> (46 %)
	2025	560	0,39	<i>Chironomidae</i> (98 %)	<i>Chironomidae</i> (97 %)
Грузской Еланчик	2025	175	0,13	<i>Chironomidae</i> (57 %)	<i>Chironomidae</i> (78 %)

В реке Камышеватка осенью 2024 г. численность зообентоса составляла 733 экз./м<sup>2</sup>, а биомасса – 0,09 г/м<sup>2</sup>, при этом доминировали *Oligochaeta* (малощетинковые черви) как по численности, так и по биомассе. Летом 2025 г. в реке Камышеватке численность зообентоса снизилась до 190 экз./м<sup>2</sup>, а биомасса увеличилась до 0,18 г/м<sup>2</sup>, при этом доминирующей группой стали *Chironomidae*, составляя 63 % по численности и 61 % по биомассе.

В реке Кальмиус осенью 2024 г численность зообентоса составляла 690 экз./м<sup>2</sup>, а биомасса – 0,73 г/м<sup>2</sup>, где личинки *Chironomidae* доминировали (54 % по численности и 46 % по биомассе). Летом 2025 г в реке Кальмиусе численность уменьшилась до 560 экз./м<sup>2</sup>, а биомасса – до 0,39 г/м<sup>2</sup>, с почти полным доминированием *Chironomidae* (98 % по численности и 97 % по биомассе).

В реке Грузской Еланчик в июле 2025 г численность зообентоса была относительно низкой – 175 экз./м<sup>2</sup>, биомасса – 0,13 г/м<sup>2</sup>, при этом *Chironomidae* составляли 57 % по численности и 78 % по биомассе.

Таким образом, можно отметить общее снижение численности зообентоса в летний период (июль 2025) по сравнению с осенним (октябрь 2024) в реках Камышеватка и Кальмиус. При этом, в большинстве исследуемых водных объектов наблюдается доминирование личинок *Chironomidae*, особенно в летний период, что может свидетельствовать об определенных условиях среды, благоприятных для данной группы организмов.

В ходе проведения исследований образцов рыбы, выловленной в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики, с целью оценки их соответствия установленным стандартам качества и безопасности, было зафиксировано, что все изученные образцы удовлетворяют требованиям технического регламента Евразийского экономического союза 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции». Данное соответствие подтверждается результатами анализов по микробиологическим, химико-токсикологическим, радиологическим и паразитологическим параметрам, что свидетельствует о безопасности исследованной рыбной продукции для потребителя (табл. 6–8).

Таблица 6

Микробиологические исследования проб рыбы, выловленной в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики

Наименование показателя и единицы измерения	МДУ по нормативным документам	Результаты исследований проб			
		Камышеватка	Кальмиус		Грузской Еланчик
		2024	2024	2025	2025
КМАФАнМ, КОЕ в 1 г, не более	$1 \times 10^5$	$2,4 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$
БГКП (коли-формы) в 0,01 г	Не допускается	Не выделено			
<i>Staphylococcus aureus</i>	Не допускается	Не выделено			
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы	Не допускается	Не выделено			
<i>Listeria monocytogenes</i>	Не допускается	Не выделено			
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Не допускается	Не выделено			
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Не допускается	Не выделено			

Результаты микробиологического анализа проб рыбы, выловленной в устьевых участках рек Камышеватка, Кальмиус и Грузской Еланчик (таблица 6), свидетельствуют о соответствии исследованных образцов установленным ветеринарно-санитарным нормам и гигиеническим требованиям. Определение количества мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) показало, что их содержание не превышает предельно допустимую концентрацию, установленную нормативными документами ( $1 \times 10^5$  КОЕ/г). В частности, в пробах, отобранных в 2024 и 2025 годах, значения КМАФАнМ варьировались в пределах от  $1,8 \times 10^4$  КОЕ/г до  $2,4 \times 10^4$  КОЕ/г, что значительно

ниже установленного норматива. Наблюдаемые незначительные колебания в численности КМАФАнМ в разные годы и в различных реках могут быть обусловлены естественными сезонными флуктуациями микробиологической активности, различиями в гидрохимическом режиме водоемов, а также локальными особенностями антропогенного воздействия.

Важно отметить, что в исследованных пробах не было выявлено присутствие бактерий группы кишечной палочки (БГКП), золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*), патогенных микроорганизмов, включая сальмонеллы, листерий (*Listeria monocytogenes*), синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*) и аэромонад (*Aeromonas hydrophila*). Отсутствие указанных микроорганизмов свидетельствует о благоприятной эпидемиологической обстановке в исследуемых водных объектах и минимизирует риск возникновения пищевых отравлений и инфекций, связанных с употреблением в пищу рыбы, выловленной в данных районах. Таким образом, результаты микробиологического анализа позволяют сделать вывод о безопасности рыбной продукции, добываемой в устьевых участках рек Камышеватка, Кальмиус и Грузской Еланчик.

Анализ содержания токсичных элементов и радионуклидов в теле рыб, выловленных в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики, показал следующие результаты (табл. 7).

Таблица 7

Содержание токсичных элементов и радионуклидов в теле рыб, выловленных в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики

Показатель	Сазан n = 1 L = 52 m = 2,438	Солнечный окунь n = 2 L = 27 m = 0,382	Карась n = 3 L = 21–26 m = 0,184–0,223	Карась n = 2 L = 22–24 m = 0,203–0,226	ПДК, не более
Тяжелые металлы, мг/кг					
Кадмий	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
Ртуть	0,014	0,020	0,025	0,020	0,5
Свинец	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,0
Мышьяк	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	5,0
Удельная активность радионуклидов, Бк/кг					
Цезий-137	<4,72	<3,31	<1,90	<2,61	130
Стронций-90	<15,7	<13,8	<11,9	<12,9	100

Примечания: n – количество, экз; L – длина, см; m – масса, кг

В исследованных образцах сазана, солнечного окуня и карася концентрации кадмия, свинца и мышьяка не превышали пределов обнаружения используемых методов анализа (<0,005 мг/кг для кадмия и <0,05 мг/кг для свинца и мышьяка). Содержание ртути варьировалось от 0,014 мг/кг до 0,025 мг/кг в зависимости от вида рыбы, что значительно ниже установленного ПДК (0,5 мг/кг). Удельная активность цезия-137 и стронция-90 во всех исследованных образцах также была ниже пределов обнаружения (<4,72 Бк/кг для цезия-137 и <15,7 Бк/кг для стронция-90), что существенно ниже установленных нормативов (130 Бк/кг и 100 Бк/кг соответственно). Таким образом, результаты анализа свидетельствуют о том, что содержание исследованных токсичных элементов и радионуклидов в теле рыб, выловленных в указанных районах, не представляет значительной экологической опасности и соответствует установленным нормативным требованиям.

Паразитологическому исследованию подвергнуто 45 экземпляров рыб, выловленных в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики. Представленные в таблице 8 и рис. 4 данные, демонстрируют видовое разнообразие: выявлено одиннадцать видов паразитов, относящихся к различным таксономическим группам.

Таблица 8

Видовой состав паразитов рыб выловленных в устьевых участках рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики (n = 45)

Вид паразита	Количество зараженных рыб	Экстенсивность инвазии, %	Интенсивность инвазии, %
<i>Ergasilus sieboldi</i>	3	7	2
<i>Lernaea cyprinacea</i>	9	20	3
<i>Achtheres percarum</i>	5	10	4
<i>Dactylogyrus extensus</i>	7	16	7
<i>Dactylogyrus vastator</i>	5	10	3
<i>Diplostomum sp</i>	11	23	4
<i>Tylodelphys podicipina</i>	3	7	2
<i>Tylodelphys clavata</i>	14	30	10
<i>Tylodelphys conifera</i>	6	13	5
<i>Khawia sinensis</i>	3	7	1
<i>Thelohanellus oculileucisci</i>	2	3	6



А



Б



В



Г

Рис. 4. Выявленные при паразитологическом анализе возбудители инвазионных болезней рыб  
Примечания: А – *Ergasilus sieboldi*; Б – *Achtheres percarum*; В – *Khawia sinensis*; Г – *Thelohanellus oculileucisci*

Наибольшее видовое разнообразие представлено трематодами рода *Tylodelphys* (3 вида), что может свидетельствовать о высокой степени зараженности рыб метацеркариями данных паразитов. Также отмечено присутствие эктопаразитических ракообразных (*Ergasilus sieboldi* (рис. 4, А), *Lernaea cyprinacea*, *Achtheres percarum* (рис. 4, Б)) и моногеней (*Dactylogyrus extensus*, *Dactylogyrus vastator*). Обнаружение азиатского ленточного червя *Khawia sinensis* (рис. 4, В) может свидетельствовать о его распространении в водоемах азовского бассейна. Микроспоридия *Thelohanellus oculileucisci* (рис. 4, Г), паразитирующая в глазах рыб, также была выявлена в ходе исследования.

Наиболее высокая экстенсивность инвазии отмечена для трематод *Tylodelphys clavata* (30 %) и *Diplostomum sp.* (23 %), а также для ракообразного *Lernaea cyprinacea* (20 %). Это указывает на то, что данные паразиты наиболее успешно циркулируют в экосистемах исследуемых речных участков.

Наиболее высокая интенсивность инвазии зафиксирована для *Tylodelphys clavata* (10 экземпляров на рыбу), что может оказывать существенное негативное влияние на физиологическое состояние зараженных особей. Высокая интенсивность инвазии также отмечается для *Dactylogyrus extensus* (7 экземпляров) и *Thelohanellus oculileucisci* (6 экземпляров).

Результаты исследования демонстрируют сложную структуру паразито-хозяйинных отношений в устьевых участках рек Азовского моря. Высокая экстенсивность инвазии ряда паразитов, особенно трематод и ракообразных, может свидетельствовать о благоприятных условиях для их развития и распространения, связанных, вероятно, с особенностями гидрологического режима, высокой плотностью промежуточных хозяев (моллюсков, птиц) и антропогенным воздействием на экосистемы. Обнаружение инвазионных видов, таких как *Khawia sinensis*, подчеркивает необходимость мониторинга паразитофауны водоемов для предотвращения негативного влияния на рыбное хозяйство и биоразнообразие.

**Выводы.** Комплексное исследование экологического состояния устьевых участков рек Камышеватка, Кальмиус и Грузской Еланчик в период 2024–2025 гг. выявило сложную картину, свидетельствующую о неустойчивости экосистем.

Гидрологические параметры продемонстрировали значительные сезонные колебания, оказывающие влияние на гидрохимический состав вод. Обнаружены превышения предельно допустимых концентраций азотных соединений и фосфатов, указывающие на загрязнение и эвтрофикацию водоемов, особенно выраженные в реках Камышеватка и Кальмиус. Особую обеспокоенность вызывает повышенное содержание ртути в реке Кальмиус, что может быть следствием антропогенного воздействия в районе города Мариуполь и других объектов накопленного вреда в регионе. Структура фито-, зоопланктонных и зообентосных сообществ также претерпевает существенные изменения, адаптируясь к переменчивым условиям среды.

Микробиологические, токсикологические, радиологические и паразитологические исследования водных биоресурсов показали соответствие образцов рыбы требованиям безопасности, установленным техническим регламентом Евразийского экономического союза. Это обстоятельство минимизирует риски, связанные с употреблением в пищу рыбы, выловленной в данных районах. Тем не менее, важно отметить широкое разнообразие паразитов, обнаруженных в исследованных водных организмах, что указывает на сложную структуру паразито-хозяйинных отношений и необходимость дальнейшего наблюдения за возможными негативными последствиями для рыбных ресурсов и биоразнообразия.

На основании проведенного комплексного исследования стоит обозначить перспективы дальнейших изысканий в данном направлении. Прежде всего целесообразно уделить внимание изучению источников загрязнения, в том числе оценке влияния

промышленных предприятий, сельскохозяйственных угодий и сточных вод на качество воды в устьевых участках рек. Необходимо проведение детального анализа органических загрязнителей, пестицидов и других токсичных веществ, которые могут оказывать негативное воздействие на структуру водных сообществ и здоровье человека.

Более глубокое изучение структуры и функционирования водных сообществ, включая фитопланктон, зоопланктон и бентосные организмы, позволит выявить индикаторные виды, наиболее чувствительные к изменениям в окружающей среде. Это даст возможность использовать их для биомониторинга и прогнозирования экологических изменений.

Кроме того, необходимо развивать сотрудничество с организациями и исследовательскими институтами для обмена опытом и знаниями в области охраны окружающей среды и устойчивого управления водными ресурсами. Важно разработать и внедрить систему экологического мониторинга, основанную на современных методах и технологиях, позволяющую своевременно выявлять и предотвращать негативные изменения в экосистемах устьевых участков рек акватории Азовского моря на территории Донецкой Народной Республики.

*Работа проведена в рамках выполнения проекта «Оценка качества и безопасности морских биоресурсов из акватории Азовского моря примыкающей к территории ДНР».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блакберн А.А.* Оценка экологического каркаса Донецкого региона на основе первичной инвентаризации его природных и квазиприродных территорий // Региональные геосистемы. – 2022. – Т. 46, № 2. – С. 267-283.
2. *Даниленко Е.П., Попова А.А.* Проблемы водопользования и хозяйственной деятельности на землях Донецкой Народной Республики // Вектор ГеоНаук. – 2018. – Т. 1, № 2. – С. 70-74.
3. *Матишов Г.Г., Сушко К.С.* Особенности экологического состояния почв прибрежных ландшафтов малых рек Приазовья // Наука Юга России. – 2025. – Т. 21, № 2. – С. 41-46.
4. *Непиш А.В., Сапун Т.А., Герасимчук С.Н.* Морфология речных долин и балок континентальной части участка Мариуполь-Бердянск как фактор геоморфогенеза // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2019. – № 2 (46). – С. 99-104.
5. *Онопко О.В.* Донецкая Народная Республика и безопасность России в регионе Азовского моря // Гуманитарные чтения «Свободная стихия»: материалы III Международной научно-практической конференции, Севастополь, 13–15 сентября 2018 года. – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Севастопольский государственный университет», 2018. – С. 319-323.
6. *Сергеев Н.А.* Данные о показателях гидробиологических сообществ некоторых поверхностных водных объектов рыбохозяйственного значения Запорожской области (река Зеленая, балка Муканская, балка Каменистая, балка Засорина, река Берда, балка Колодезная, балка Ногайская) // Ео ipso. – 2025. – № 11. – С. 37-46.
7. *Кишкань Р.В., Хорошев О.А., Степаньян О.В., Хорошева А.А.* Региональные особенности размещения особо охраняемых природных территорий в пределах береговых кос Таганрогского залива Азовского моря // Труды Южного научного центра Российской академии наук: Сборник статей. – Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2024. – С. 55-77.
8. *Zinicovscaia I.I., Safonov A.I., Yushin N.S., Nespinyi V.N., Germonova E.A.* Phytomonitoring in Donbass for identifying new geochemical anomalies // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – Vol. 94. – P. 3472-3482.
9. *Алексеева Н.В., Должанов П.Б., Мироненко О.А.* Оценка состояния экосистемы реки Грузской Еланчик с использованием гидробиологических и гидрохимических показателей сапробности // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и технические науки. – 2025. – № 7. – С. 7-16.
10. *Дрозд Г.Я., Хвортова М.Ю.* Состояние поверхностных водоемов и их экологические последствия // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2017. – № 2(124). – С. 76-83.
11. *Иванкова Т.В., Фесенко Л.Н., Рожков В.С.* Состояние природно-технической системы бассейна реки Грузской Еланчик Донецкой Народной Республики // Строительство: наука и образование. – 2025. – Т. 15, № 2. – С. 112-140.



12. *Макеева Д.А., Козырь Д.А., Гutowская О.А.* Экологический мониторинг состояния водных ресурсов и маловодья реки Кальмиус // Вести Автомобильно-дорожного института. – 2021. – № 3(38). – С. 25-33.
13. *Хазитова В.В., Мнускина Ю.В., Скочко А.В.* Оценка техногенного воздействия на качество поверхностных вод реки Кальмиус в районе полигона промышленных отходов // Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования. – 2020. – № 3(7). – С. 500-504.
14. *Borovskaya R., Krivoguz D., Kozhurin E., Khorosheltseva V., Chernyi S., Zinchenko E.* Surface water salinity evaluation and identification for using remote sensing data and machine learning approach // Journal of Marine Science and Engineering. – 2022. – Т. 10, № 2. – P. 257-269.
15. *Matishov G., Grigorenko K.* Seiche dynamics in the Azov sea current system // Russian Journal of Earth Sciences. – 2024. – Т. 24, № 1. – С. ES1001.
16. *Агафонова С.Ю.* Оценка загрязнения поверхностных вод города Донецка // Научно-практические исследования. – 2020. – № 4-2(27). – С. 4-6.
17. *Алексеева Н.В., Должанов П.Б., Мироненко О.А., Перькова Е.А.* Возбудители моногенеидозов *Syngnatus carpio* бассейна реки Крынка // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и технические науки. – 2025. – № 4-2. – С. 6-10.
18. *Попова А.Ю., Носков А.К., Ежлова Е.Б.* Ретроспективный анализ эпидемиологической ситуации по холере в Донбасском регионе, Запорожской и Херсонской областях // Здоровье населения и среда обитания/ ЗНиСО. – 2023. – Т. 31, № 11. – С. 82-93.
19. *Саркисян Д.С., Чолутаева Э.Э., Шевченко В.Н., Старостин Д.В., Мартынюк И.О.* Обзор основных паразитарных и вирусных заболеваний в аквакультуре // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2025. – № 4. – С. 138-154.
20. *Хорошельцева В.Н.* Фауна и экология паразитов рыб в хозяйствах аквакультуры Азово-Черноморского рыбохозяйственного бассейна: дис. ... канд. биол. наук: 1.5.15. – Ростов-на-Дону, 2022. – 174 с.
21. *Хорошельцева В.Н., Стрижакова Т.В., Керимова А.А., Денисова Т.В.* Паразитофауна сеголетков карпа (*Syngnatus carpio* Linnaeus, 1758) в выростных прудах Азово-Черноморского рыбохозяйственного бассейна // Водные биоресурсы и среда обитания. – 2021. – Т. 4, № 4. – С. 54-64.
22. *Mirnenko E.I.* Taxonomic diversity of phytoplankton of the Kalmius river and its reservoirs // Ecosystem Transformation. – 2022. – Т. 5, № 2(16). – С. 3-13.
23. *Matishov G.G., Grigorenko K.S.* The geoeological phenomenon due to the absence of conditions and regulation of water of the Don river // Doklady Earth Sciences. – 2024. – Т. 519, № 1. – С. 1968-1973.
24. *Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Степаньян О.В., Клеценков А.В., Шохин И.В., Григоренко К.С., Московец А.С., Кириллова Е.Э., Глуценко Г.Ю., Саяпин В.В., Савикин А.И., Дашкевич Л.В.* // Внутривековая природная изменчивость в Приазовье и на нижнем Дону: трансформация и перестройка экосистем // Труды Южного научного центра Российской академии наук. – 2022. – Т. 10. – С. 16-54.
25. *Чуфицкий С.В., Горбунов Р.И., Романчук С.М., Аникина Е.А.* Апробация методов флуориметрического определения фотосинтетической активности клеток фитопланктона // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 4. – С. 119-127.
26. *Беспалова С.В., Чуфицкий С.В., Романчук С.М., Кривякин А.С.* Биомониторинг поверхностных вод в условиях антропогенной нагрузки на примере реки Кальмиус // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2018. – № 3-4. – С. 137-145.
27. *Беспалова С.В., Чуфицкий С.В., Романчук С.М., Готин Б.А.* Биомониторинг состояния реки Грузской Еланчик с применением метода флуориметрии // Наука и инновации XXI века: Сборник статей по материалам VI Всероссийской конференции молодых ученых, в 3 т., Сургут, 27 сентября 2019 года. – Том I. – Сургут: Сургутский государственный университет, 2020. – С. 42-45.
28. *Аникина Е.А., Чуфицкий С.В., Романчук С.М., Горбунов Р.И., Сергеева Е.С.* Мониторинг южной части русла реки Кальмиус с применением метода биотестирования // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2025. – № 2. – С. 57-63.
29. *Кулик Я.С., Косенко Ю.В., Кораблина И.В., Трушков А.В., Баскакова Т.Е., Должанов П.Б., Алексеева Н.В.* Характеристика условий среды обитания водных биоресурсов в реке Миус в 2024 г // Водные биоресурсы и среда обитания. – 2025. – Т. 8, № 1. – С. 26-40.
30. *Mirnenko E.* Ecological monitoring of water bodies: bioindication, microalgae biodiversity indices // E3S Web of Conferences. – 2024. – Т. 555. – С. 02008.
31. *Матишов Г.Г., Григоренко К.С.* Водобмен Азовского моря по данным измерений в 2021 г. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2022. – Т. 24, № 5 (109). – С. 124-128.
32. *Мирненко Э.И.* Влияние некоторых форм азота на развитие фитопланктона прудов водосборного бассейна р. Кальмиус (г. Донецк, ДНР) // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2025. – № 1. – С. 35-40.

33. Мирненко Э.И. Таксономическое разнообразие фитопланктона реки Кальмиус и водохранилищ, расположенных на ней // Трансформация экосистем. – 2022. – Т. 5, № 2(16). – С. 63-73.
34. Цветнова О.Б., Щеглов А.И., Ивахненко Н.М. Радиоэкологические проблемы прибрежных ландшафтов Азовского моря // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2015. – Т. 45, № 5. – С. 629-636.
35. Матишов Г.Г., Григоренко К.С. Течения Азовского моря в период маловодья Дона // Океанология. – 2021. – Т. 61, № 2. – С. 198-208.
36. Матишов Г.Г., Григоренко К.С., Булышева Н.И., Московец А.Ю. Новые данные о роли подземных и черноморских вод в Азово-Донском бассейне в период маловодья // Наука Юга России. – 2021. – Т. 17, № 2. – С. 34-48.
37. Григоренко К.С. Динамика морских вод и гидрология прибрежных районов азовского моря в районах Чумбурской, Сазальникской и Камышеватской кос // Моря России: современные методы исследований и их практические применения : Тезисы докладов VIII Всероссийской научной конференции. – Севастополь, 2024. – С. 56-57.
38. Должанов П.Б., Алексеева Н.В., Мирненко О.А. Изучение экологического состояния реки Миус // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и технические науки. – 2025. – № 1-2. – С. 14-22.
39. Rudoy D., Meskhi B., Olshevskaya A., Kozyrev D., Shevchenko V., Odabashyan M., Teplyakova S., Rybak A. Analysis of edaphic factors on the role of probiotics in the development of sustainable and productive aquaculture // Fishes. – 2025. – Т. 10, No 9. – P. 457-476.

Поступила в редакцию 10.11.2025 г.

#### ECOLOGICAL STATUS OF RIVER MOUTHS IN THE AZOV SEA AREA WITHIN THE DONETSK PEOPLE'S REPUBLIC.

*N. V. Alekseeva, P. B. Dolzhanov, A. V. Shebalkov, V. O. Kornienko*

The article presents the results of a comprehensive assessment of the ecological status of river mouths (Kamyshevodka, Kalmius, Gruzskoy Elanchik) in the Azov Sea area. The study was conducted using hydrological, hydrochemical, hydrobiological, toxicological, microbiological, and parasitological analyses of water samples and aquatic bioresources. Significant seasonal fluctuations in hydrological parameters, exceedances of maximum permissible concentrations of nitrogen compounds and phosphates, and an elevated mercury content in the Kalmius River were identified. Microbiological, toxicological, and radiological indicators of fish complied with standards, but a wide variety of parasites was found. The data obtained indicate the instability of ecosystems and the need for further monitoring.

**Keywords:** The Sea of Azov; estuaries of rivers; ecological status; hydrochemistry; hydrobiology; toxicology; microbiology; parasitology.

**Алексеева Наталья Викторовна**

кандидат ветеринарных наук, доцент,  
доцент кафедры общей и частной зоотехнии,  
ФГБОУ ВО «Донбасская аграрная академия»,  
г. Макеевка, ДНР, РФ.  
E-mail: alekseevadonagra@yandex.ru  
ORCID: 0000-0003-1984-5209  
AuthorID: 935364

**Alekseeva Natalia Viktorovna**

Candidate of Veterinary Sciences, Docent,  
Associate Professor of the Department of General  
and Private Animal Science,  
Donbass Agrarian Academy,  
Makeyevka, DPR, RF.

**Должанов Павел Борисович**

кандидат ветеринарных наук, проректор по  
учебной работе, международным связям и  
развитию, и. о. заведующего кафедрой общей  
и частной зоотехнии, ФГБОУ ВО «Донбасская  
аграрная академия», г. Макеевка, ДНР, РФ.  
E-mail: pbdol@mail.ru  
ORCID: 0009-0001-8961-4871  
AuthorID: 313398

**Dolzhanov Pavel Borisovich**

Candidate of Veterinary Sciences, Vice-Rector  
for Academic Affairs, International Relations and  
Development, Acting Head of the Department of  
General and Private Animal Science,  
Donbass Agrarian Academy,  
Makeyevka, DPR, RF.

***Шебалков Алексей Викторович***

Министр природных ресурсов и экологии  
Донецкой Народной Республики,  
г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: dnrles@dnrles.ru

***Shebalkov Alexey Viktorovich***

Minister of Natural Resources and Ecology of the  
Donetsk People's Republic,  
Donetsk, DPR, RF.

***Корниенко Владимир Олегович***

кандидат биологических наук, заведующий  
научно-исследовательской частью, доцент  
кафедры физиологии и биофизики,  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: kornienkovo@mail.ru  
ORCID: 0000-0002-7728-8116  
AuthorID: 958435

***Kornienko Vladimir Olegovich***

Candidate of Biological Sciences, Associate  
Professor of the Department of Physiology and  
Biophysics, Head of the Research Department,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

## ТЕМПЕРАМЕНТ И СВОЙСТВА НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ СТУДЕНТОВ РАЗНЫХ СПОРТИВНЫХ СПЕЦИАЛИЗАЦИЙ

© 2025. *Р. В. Наумов*

Свойства нервной системы и типы темперамента развиваются в тесной взаимосвязи друг с другом. В статье рассмотрены особенности их развития у студентов-спортсменов разной спортивной специализации. Основным методом исследования – эксперимент с применением психодиагностических методик (Б.А. Вяткина и Г. Айзенка). В ходе исследования выявлено, что в отдельных видах спорта могут доминировать определенные типы темперамента и преобладать соответствующие им свойства нервной системы. У футболистов выявлено преобладание сангвинического типа темперамента, у пловцов – меланхолического, у борцов – холерического, у тяжелоатлетов – флегматического, а у гимнастов в равной степени определено преобладание сангвинического и меланхолического типа темперамента.

**Ключевые слова:** свойства нервной системы, сила, подвижность, уравновешенность, возбуждение, торможение, темперамент, сангвиник, холерик, флегматик, меланхолик.

**Введение.** Центральная нервная система (ЦНС) в организме человека является одной из важнейших физиологических систем, которая регулирует и координирует работу всех органов и определяет особенности взаимодействия организма с окружающей средой. Тем самым, морфо-функциональные особенности нервной системы определяют функциональные возможности организма в целом. Кроме того, свойства нервной системы влияют на формирование определенного типа темперамента [1].

Однако различие между типами темперамента ученые связали со строением ЦНС лишь в конце XIX в. Открытие в XX в. И.П. Павловым свойств нервной системы и выделение им типов нервной системы по аналогии с описанными в античной медицине темпераментами окончательно связало в одну научную проблему свойства нервной системы и свойства темпераментов [2].

Особое значение приобретает сформированность отдельных свойств нервной системы, влияющих на формирование темперамента, в спортивной деятельности. К основным свойствам нервной системы относят силу, уравновешенность и подвижность. Степень развития каждого из них оказывает влияние на физические возможности и результаты спортсменов. Чем уравновешенней и дисциплинированней будет спортсмен, тем выше будут его результаты. Так, В.В. Васильева, исследуя стартовые состояния спортсменов, пришла к заключению, что уровень и характер стартовых реакций зависит от типа нервной системы и что тип нервной системы надо рассматривать как биологическую основу, на которой создается тот или иной характер стартовой реакции [3].

Объект исследования: свойства нервной системы и тип темперамента у студентов-спортсменов.

Предметом исследования в экспериментальной работе явились особенности темперамента и свойств нервной системы у студентов, занимающихся спортом.

Цель исследования – изучение проявления особенностей нервной системы, связанных с типом темперамента у студентов, занимающихся разными видами спорта.

**Материалы и методы.** Экспериментальное исследование особенностей проявления свойств нервной системы и типов темперамента у студентов-спортсменов, имеющих разную спортивную специализацию, проводилось на базе Института

физической культуры и спорта Пензенского государственного университета. В эксперименте принимало участие 50 студентов следующих спортивных специализаций: спортивная борьба (вольная борьба и самбо), футбол, тяжелая атлетика, гимнастика (художественная), плавание.

Методы исследования: теоретические (анализ, синтез и обобщение литературных данных по теме исследования) и практические (эксперимент с применением психодиагностических методик, математическая и графическая обработка данных).

Теоретические методы исследования позволили научно обосновать тему и подобрать необходимые методы исследования.

Основной практический метод – эксперимент, в ходе которого применялись психодиагностические методики, позволяющие выявить проявление основных свойств нервной системы и формирующихся под их влиянием типов темперамента.

Применялось 2 методики:

1. Диагностика свойств нервной системы (Б.А. Вяткин, 2005) [4]. Данный опросник применяется непосредственно для изучения свойств нервной системы спортсменов и является инструментом их оценки в психологических исследованиях в области спорта. По результатам проведения опроса анализируется степень выраженности следующих свойств нервной системы: сила процессов возбуждения и торможения, подвижность и уравновешенность.

2. Диагностика типа темперамента Г. Айзенка (в интерпретации В.Л. Марищук и др., 1984) [4]. С помощью опросника оцениваются три показателя: экстраверсия, нейротизм, установочное поведение («шкала лжи»). Оценка данных шкал и их соотношение позволяет определить доминирующий тип темперамента.

Стоит отметить, что нельзя выделить у человека в характере проявление только одного типа темперамента, чаще всего, выделяются два, один из которых является доминирующим. В своем исследовании мы выявляли именно доминирующий тип темперамента у спортсменов разных специализаций.

**Результаты исследования.** Определение типов темперамента согласно Г. Айзенку выявило следующее соотношение доминирующих типов темперамента среди студентов-спортсменов разных специализаций (таблица 1).

Таблица 1

Соотношение доминирующих типов темперамента у студентов-спортсменов разной специализации, в %

Тип темперамента	Борцы	Пловцы	Гимнасты	Тяжелоатлеты	Футболисты
Сангвиник	20	0	40	20	80
Холерик	80	10	20	0	10
Флегматик	0	20	0	70	10
Меланхолик	0	70	40	10	0

Сангвиники в спорте проявляют высокую активность и подвижность, процессы возбуждения и торможения проявляются в равной степени и высоко развиты. Спортсмены с таким темпераментом достигают высоких результатов в таких видах спорта, в которых необходима смена активностей и подвижность. Сангвиники-спортсмены могут быстро подстраиваться под изменяющуюся обстановку, соответственно, не любят однотипные упражнения и повторение одинаковых манипуляций. Несмотря на это, они достаточно уравновешенны, стремятся к достижению цели и не проявляют предстартовую лихорадку.

В нашем исследовании сангвинический тип как доминирующий тип темперамента в большей степени проявился у футболистов (80 % – 8 человек). В данном виде спорта сангвиники могут достичь высоких результатов, так как в нем требуется высокая активность, уравновешенность и подвижность. В меньшей степени данный тип проявился у гимнастов (40 %), тяжелоатлетов (20 %) и борцов (20 %). Такие спортсмены чаще всего занимаются командными видами спорта, где можно в полной мере проявить свою активность и использовать упражнения разного типа, при выполнении которых требуется высокая подвижность нервной системы. Наибольших результатов сангвиники могут достичь именно в футболе, так как он предполагает постоянную смену действий и возможность проявить свои навыки, что для сангвиников очень значимо. Очень часто сангвиники бывают капитанами команды.

Холерик-спортсмен характеризуется силой и преобладанием возбуждения над торможением, соответственно, неуравновешенностью. Такие спортсмены быстро увлекаются каким-то видом спорта, но при отсутствии интереса могут быстро менять специализацию. Однако, если им интересны занятия, то они могут выполнять разные, отличающиеся по сложности, и опасные упражнения. Обычно имеют предстартовую лихорадку, что в значительной степени может снизить спортивный результат.

Среди студентов-спортсменов большее количество людей холерического типа было выявлено среди борцов. В борьбе характерологические особенности холерика могут проявиться наилучшим образом, так как здесь присутствует момент риска и неожиданности в борьбе с соперником, что привлекает спортсмена с таким типом темперамента. Кроме того, необходима активность, реактивность и быстрый темп реакций, что и присутствует у холерика. Также такой тип темперамента выявлен среди пловцов (10 %), футболистов (10 %) и гимнастов (10 %). По литературным данным [5], наибольших результатов спортсмены холерики могут достигнуть в командных видах спорта и в различных видах борьбы. Соответственно, высоких спортивных результатов можно ожидать от спортсменов-борцов или футболистов.

Флегматик-спортсмен характеризуется силой, уравновешенностью процессов возбуждения и торможения и инертностью. Соответственно, спортсмены с таким темпераментом тяжело переключаются с одного упражнения на другое. Однако, применение однотипных упражнений приводит к достижению высоких результатов, так как флегматик очень упорный и целеустремлённый, всегда пытается отточить свое мастерство до высочайшего уровня. Некоторые авторы [6] называют данный тип темперамента идеальным для циклических видов спорта. Предстартовая лихорадка отсутствует.

Большая часть флегматиков нами была выявлена среди тяжелоатлетов (70 %). Меньшее представительство проявилось среди пловцов (20 %) и футболистов (10 %). Наибольших результатов флегматики могут достигнуть в плавании и тяжёлой атлетике, данные виды спорта требуют оттачивания однотипных упражнений, усидчивости, силы. При этом в них не важны подвижность и умение переключаться с одного упражнения на другое. В футболе флегматикам достаточно тяжело проявить себя, так как данный вид спорта требует активность, а они инертны.

Спортсмены-меланхолики проявляют слабость и неуравновешенность. Слабость определяется в связи с низким развитием процессов возбуждения и торможения, однако, торможение преобладает над возбуждением. Спортсмены с таким темпераментом очень эмоциональны, тревожны, легко подвергаются стрессу и недостаточно работоспособны. Однако, при наличии интереса к выбранному виду спорта проявляют высокую ответственность и имеют тонкое чувство такта при выполнении упражнений. Поэтому для них более результативны будут эмоциональные

виды спорта (танцы, фигурное катание, художественная гимнастика) или одиночные (верховая езда, стрельба, плавание и т.д.). Имеют предстартовую лихорадку, что, как и у холериков, может снижать их результативность.

Большая часть меланхоликов в исследовании являлась пловцами (70 %) и гимнастами (40 %). Также данный тип темперамента выявлен среди 10 % тяжелоатлетов. В представленных видах спорта меланхолики могут достигнуть высоких результатов, так как в них могут быть проявлены положительные личностные характеристики меланхолического типа темперамента.

Таким образом, в каждом виде спорта нами было выявлено преобладание определенного типа темперамента. Например, среди футболистов преобладал сангвинический тип темперамента, у пловцов – меланхолический, у борцов – холерический, у тяжелоатлетов – флегматический, а у гимнастов в равной степени было выявлено преобладание сангвинического и меланхолического типа темперамента. В научной литературе также можно найти исследования, которые указывают на связь между типом темперамента и выбором конкретного вида спорта [1, 5–8]. Каждый тип темперамента в спорте проявляет специфические свойства нервной системы, которые нами были проанализированы выше, и поэтому спортсмены, обладающие определенным типом темперамента, могут достигать лучших результатов в тех видах спорта, в которых эти свойства будут проявляться в большей степени.

Результаты исследования по методике Вяткина (таблица 2) показали соотношение сформированности у отдельных спортсменов разных специализаций свойств нервной системы, напрямую зависящих от типа темперамента.

Таблица 2

Соотношение сформированности свойств нервной системы у студентов-спортсменов разной специализации, в %

Свойство	Сформированность у спортсменов									
	Борцы		Гимнасты		Тяжелотлеты		Футболисты		Пловцы	
	н.*	в.**	н.	в.	н.	в.	н.	в.	н.	в.
Возбуждение	0	100	40	60	10	90	0	100	70	30
Торможение	80	20	60	40	10	90	10	90	80	20
Подвижность	0	100	40	60	80	20	10	90	90	10
Уравновешенность	80	20	60	40	10	90	10	90	80	20

\* – низкая сформированность свойства, \*\* – высокая сформированность свойства.

Как уже нами было сказано ранее, тип темперамента определяется заложенными свойствами нервной системы, поэтому мы получили результаты, прямо коррелирующие с преобладающим типом темперамента.

У всех борцов высоко развиты процессы возбуждения, так как среди них были выявлены студенты с холерическим и сангвиническим типами темперамента. На высоком уровне находится подвижность нервной системы у всех спортсменов (100 %) и у 20 % уравновешенность. Уравновешенность нервных процессов характерна для сангвиников-спортсменов. У холериков же в большей степени преобладают процессы возбуждения (80 %), поэтому данный тип темперамента характеризуется неуравновешенностью. Наличие подвижности и хорошо развитых процессов возбуждения необходимы в борьбе, что обеспечивает быструю реакцию при борьбе с соперником и умение выполнять упражнения разного характера, переключаться с одного действия на другое. Кроме того, это позволяет развить быстроту и силу, что

также необходимо спортсменам-борцам. В научной литературе описывается, что у них высоко развиты сердечно-сосудистая, дыхательная и опорно-двигательная системы. Развитие этих систем необходимо для обеспечения координации движений и быстрого восстановления организма [9].

У гимнастов высокий уровень возбуждения у 60 % студентов, скорее всего, объясняется наличием среди них сангвиников и холериков. Торможение на высоком уровне развито только у 40 % студентов. Высокая подвижность нервной системы выявлена среди 60 % опрошенных, а уравновешенность – у 40 %. Так как художественная гимнастика является достаточно эмоциональным видом спорта, в нем могут проявить себя все указанные типы темперамента, однако требуется упорство и развитие пластичности движений. Обычно у гимнастов хорошо развиты скоростно-силовые качества, что влияет на тренированность сердечно-сосудистой, дыхательной и опорно-двигательной систем [9].

У большинства пловцов низко развиты процессы возбуждения (70 %) и торможения (80 %) нервной системы. Кроме того, у большинства также низко развиты подвижность и уравновешенность нервной системы. Это можно объяснить тем, что большая часть пловцов – меланхолики. Плавание относится к циклическим видам спорта, следовательно, в нем повторяются одни и те же физические упражнения. Поэтому в данном спорте не требуется высокая подвижность нервной системы. У спортсменов-пловцов хорошо развиты сердечно-сосудистая, дыхательная и опорно-двигательная система. Однако большее развитие имеет дыхательная, что обеспечивает возможность длительного нахождения под водой [9].

Футболисты-студенты имеют сангвинический тип темперамента (80 %), что определено развитием на высоком уровне процессов возбуждения и торможения. У 10 % возбуждение преобладает над торможением, что характерно для холериков, у флегматиков оба процесса развиты высоко. У большинства (90 %) хорошо развита подвижность нервной системы и уравновешенность (80 %). У спортсменов, занимающихся футболом, должна быть хорошо развита выносливость и подвижность нервной системы, что позволяет переключаться с одного упражнения на другое. За счёт этого в процессе занятия футболом улучшается координация и ускоряется реакция. Также хорошо развиты сердечно-сосудистая, дыхательная и опорно-двигательная системы [9].

Тяжелотлеты в большинстве являются флегматиками (70 %). У спортсменов-флегматиков процессы возбуждения и торможения развиты высоко, соответственно, наблюдается уравновешенность нервных процессов при их низкой подвижности. Высоко развиты оба процесса у 90 %, являющихся сангвиниками и флегматиками, и слабо – у 10 % – меланхоликов. У большинства низкая подвижность (80 %), но высокая уравновешенность (90 %). Так как в тяжёлой атлетике повторяются одинаковые упражнения, спортсмены с низкой подвижностью и уравновешенностью могут достигнуть высоких спортивных результатов. В ходе занятий тяжёлой атлетикой развиваются силовые качества и выносливость, что в значительной степени влияет на развитие важнейших физиологических систем организма [9].

**Выводы.** Таким образом, в ходе исследования было установлено, что формирование типа темперамента напрямую связано с преобладающими свойствами нервной системы, которые являются отчасти генетически обусловленными. Среди футболистов доминировал сангвинический тип темперамента, у пловцов – меланхолический, у борцов – холерический, у тяжелоатлетов – флегматический, а у гимнастов в равной степени было выявлено наличие сангвинического и меланхолического типа темперамента. У борцов преобладают такие свойства нервной системы, как сила, подвижность и неуравновешенность нервной системы. Для тяжелоатлетов также



характерна сила, высокое развитие процессов возбуждения и торможения, преобладание инертности и уравновешенности нервных процессов. Футболисты, являющиеся сангвиниками, в большей степени (90 %) проявляют силу (высоко развиты процессы возбуждения и торможения), подвижность и уравновешенность нервных процессов, тогда как у большинства пловцов они слабо развиты. У гимнастов же почти в равной степени проявляются процессы возбуждения и торможения, что можно объяснить отсутствием доминирования конкретного типа темперамента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубова А. С. Взаимосвязь между темпераментом человека и выбором спортивной деятельности / А.С. Зубова // Здоровье человека, теория и методика физической культуры и спорта. – 2022. – Т. 27, № 3. – С. 100-105.
2. Usmanova Sh., Akmurodov M., Kazokov R. The Influence of Temperament on the Choice of Sport // Modern science and research. – 2024. – Vol. 3, No 4. – P. 63-70.
3. Махошева М.Х. Особенности взаимосвязи свойств нервной системы и типов темперамента / К.К. Кешева, И.Х. Махошева // Моя профессиональная карьера. – 2022. – Т. 1, № 33. – С. 140-144.
4. Бабушкин Г.Д. Психодиагностика личности при занятиях физической культуры и спортом: учеб. пособие. – Омск: Изд-во СибГУФК, 2012. – 328 с.
5. Бендюкова Е.П. Влияние темперамента на выбор спортивной деятельности / Е.П. Бендюкова // Ratio et Natura. – 2022. – No 1 (5). – P. 16-21.
6. Солодовник Е.М. Влияние типа темперамента студента на выбор им типа спортивной деятельности / Е.М. Солодовник // Вопросы педагогики. – 2020. – № 1-2. – С. 232-236.
7. Наумов Р.В. Сравнительная характеристика типов темперамента у спортсменов / Д.А. Холочкин, Р.В. Наумов // Социальные и гуманитарные исследования современности на международном и национальном уровне: сборник научных статей. – Ульяновск, 2024. – С. 95-97.
8. Федорова Е.С. Роль типа темперамента в выборе вида спорта / Е.С. Федорова, М.Г. Иванова // Региональные аспекты управления социально-экономическими процессами: сборник материалов XV Всероссийской научно-практической конференции учащейся молодежи. – Чебоксары, 2022. – С. 166-169.
9. Фомина Е.В. Спортивная психофизиология: учебное пособие. – 2-е изд. – М.: МПГУ, 2024. – 172 с.

*Поступила в редакцию 27.08.2025 г.*

#### TEMPERAMENT AND NERVOUS SYSTEM PROPERTIES OF STUDENTS WITH DIFFERENT SPORTS SPECIALIZATIONS

**R. V. Naumov**

Nervous system traits and temperament types develop in close correlation. This article examines the characteristics of their development in student-athletes of various sports specializations. The primary research method is an experiment using psychodiagnostic techniques (B.A. Vyatkina and G. Eysenck). The study revealed that certain temperament types and corresponding nervous system traits may predominate in certain sports. Sanguine temperaments predominate in football players, melancholic temperaments in swimmers, choleric temperaments in wrestlers, phlegmatic temperaments in weightlifters, and equal prevalence of sanguine and melancholic temperaments in gymnasts.

**Keywords:** properties of the nervous system, strength, mobility, balance, excitation, inhibition, temperament, sanguine, choleric, phlegmatic, melancholic.

**Наумов Роман Валерьевич**

кандидат биологических наук, доцент кафедры «Теоретические основы физической культуры и спорта» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», г. Пенза, РФ.

E-mail: [www.naumov\\_roman@mail.ru](mailto:www.naumov_roman@mail.ru)

ORCID: 0000-0003-4412-4622

SPIN-код: 2049-0254

Author ID: 785015

**Naumov Roman Valerievich**

candidate of Biological Sciences, Associate Professor at the Department of Theoretical Foundations of Physical Culture and Sports, Penza State University, Penza, RF.

## ЭФФЕКТЫ СУБХРОНИЧЕСКИ ВВОДИМОГО БИОТИНА НА ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ СКЕЛЕТНОЙ МЫШЦЫ БЫСТРОГО ТИПА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА КРЫСАХ

© 2025. В. В. Труш, В. И. Соболев, М. Н. Попов

В экспериментах на крысах с помощью электрофизиологических методов изучали эффекты субхронически вводимого биотина («Медиобиотин», ГмбХ, Германия, 0,4 мг/кг/сутки, перорально, на протяжении 10, 30 и 60 дней) на функциональное состояние *m. tibialis anterior* при индуцированном ее возбуждении и сокращении. Показано, что субхроническое введение биотина (0,4 мг/кг/сутки, на протяжении 30–60 дней) обуславливало увеличение ( $p < 0,05$  относительно контроля) амплитуды (на 67–83 %) и длительности (на 31–37 %) М-ответа, что на фоне увеличения массы мышцы (на 17–30 %) косвенно указывает в пользу гипертрофии мышечных волокон, но при этом предопределило появление функциональных признаков сдвига гистохимического профиля *m. tibialis anterior* в окислительную сторону ( $p < 0,05$  относительно контроля): удлинение периода активного состояния мышцы (на 17–26 %) и уменьшение скорости расслабления (на 21–23 %) при одиночном сокращении, уменьшение скорости тетанического сокращения (на 22–23 %), уменьшение степени посттетанической потенциации (на 26–36 %) на фоне увеличения соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения (до 4,6:1 против 3,5:1 у контроля), удлинение периода максимальной работоспособности мышцы (на 43–90 %). Установлена эффективность субхронического применения биотина (в течение 30–60 дней) в повышении работоспособности скелетной мышцы быстрого типа и скорости ее восстановления после утомляющей работы, что может быть полезно при динамических физических нагрузках, но при этом отмечается ухудшение ( $p < 0,05$  относительно контроля) скоростных параметров сокращения быстрой мышцы (уменьшение скорости расслабления при одиночном сокращении (на 21–23 %), скорости тетанического сокращения (на 22–23 %)), что может негативно отразиться на результатах при анаэробных физических нагрузках.

**Ключевые слова:** скелетная мышца, мышечные волокна, биотин, крысы.

**Введение.** Биотин – водорастворимый витамин В<sub>7</sub>, выступающий не только в роли кофактора некоторых лиаз и транскарбоксилаз [1], но и оказывающий собственные эффекты на клетки [2, 3]. Он участвует в регуляции экспрессии клеточного генома [3, 4], энергетического обмена, секреции инсулина и реализации его эффектов на клетки, иммунной системы и развития организма [3].

Установлено участие биотина в регуляции окисления жирных кислот в мышечных волокнах [5, 6], поддержании пула щавелевоуксусной кислоты в цикле Кребса и соответственно протекции мышечных волокон от переизбытка ацетил-КоА в митохондриях [7]. Эти эффекты витамина В<sub>7</sub> полезны для защиты мышц от лактатацидоза и улучшения работоспособности.

В некоторых работах [8–10] выявлена способность биотина, вводимого самостоятельно или в комплексе с другими метаболически активными веществами (карнитином, тиамином), стимулировать митохондриальный биогенез и активность митохондриальных ферментов в скелетных мышцах, поглощение ими глюкозы за счет увеличения содержания переносчика GLUT4 в мембранах мышечных волокон, оказывать антиоксидантное действие, повышать устойчивость мышечных волокон к апоптозу при тяжелых нагрузках. Вместе с тем, эффективность биотина в повышении функциональных параметров скелетных мышц в условиях *in vivo* носит дискуссионный характер.

*Целью работы* послужило исследование в экспериментах на крысах эффектов субхронически вводимого биотина (0,4 мг/кг/сутки, ежедневно, перорально) на электрофизиологические и эргометрические параметры *m. tibialis anterior*, характеризующейся преимущественным преобладанием мышечных волокон II типа.

При определении дозы биотина для крыс исходили из суточной терапевтической его дозы для взрослого человека с дефицитом биотина, но отсутствием наследственной ферментопатии, – в 2,5–5 мг/сутки. Тактика межвидового переноса доз [11] позволила установить эквивалентную этой дозе дозу для крыс в 0,3–0,5 мг/кг/сутки. В работах других специалистов, изучавших эффекты экзогенно вводимого биотина у крыс, суточные его дозы составляли от 0,1 мг/кг [8] до 5 мг/кг [7]. Вместе с тем, известно, что прием слишком высоких доз биотина не позволяет достичь существенного повышения его концентрации в крови и скелетных мышцах, поскольку сопровождается ослаблением его всасывания в кишечнике. Кроме того, токсические эффекты биотина на животный организм изучены недостаточно [3], и имеются сведения [12] о развитии тяжелой миопатии у людей под влиянием слишком высоких доз биотина (до 100–300 мг/сутки).

Учитывая эти факты, при выборе дозы биотина для субхронического введения крысам мы исходили из умеренной терапевтической его дозы для человека, не страдающего наследственными ферментопатиями (2,5–5 мг/сутки), и определили эквивалентную дозу для субхронического ежесуточного введения крысам в 0,4 мг/кг.

**Методика.** Эксперименты выполнены в соответствии с «Руководством по проведению доклинических исследований лекарственных средств» [13] на 40 крысах-самках 4–5-ти месячного возраста, разделенных на 2 группы: контрольную (n=10, не подвергалась никаким воздействиям, К-группа) и опытную (n=30, животные получали биотин (В<sub>7</sub>), В<sub>7</sub>-группа). Биотин (торговая марка «Медиобиотин», ГмбХ, Германия) вводили ежесуточно в дозе 0,4 мг/кг, перорально на протяжении 10, 30 и 60 дней. Таким образом, опытная группа была в последующем разделена на 3 подгруппы (по 10 животных в каждой) в зависимости от количества полученных инъекций В<sub>7</sub>: 10В<sub>7</sub>-, 30В<sub>7</sub>- и 60В<sub>7</sub>-группы.

По окончании сроков введения биотина на наркотизированных животных (тиопентал натрия, 100 мг/кг, внутривенно) изучали электрофизиологические и эргометрические параметры *m. tibialis anterior* согласно методическим подходам, описанным в более ранней нашей работе [14].

Экспериментальные данные обрабатывали с использованием t-критерия Стьюдента, предварительно убедившись в нормальности распределения в исследуемых вариационных рядах (W-тест Шапиро-Уилка, Statistica, 7.0).

**Результаты и обсуждение.** У животных В<sub>7</sub>-групп отмечалось (p<0,05 относительно контроля) увеличение амплитуды М-ответов (на 49–83 % через 10–60 дней введения) и их длительности (на 31–37 % через 30–60 дней применения, табл. 1). Количество активируемых двигательных единиц (ДЕ) мышцы у крыс всех В<sub>7</sub>-групп значимо не отличалось от контроля, тогда как масса *m. tibialis anterior* возрастала через 30 и 60 дней введения биотина (на 17–30 %, p<0,05 относительно контроля, табл. 1), что может быть связано с некоторой гипертрофией мышечных волокон, установленной в работе других специалистов [15]. В пользу возможной гипертрофии мышечных волокон у животных, субхронически получавших биотин, указывает и увеличение площади М-волны (повышение ее амплитуды и увеличение длительности в 30В<sub>7</sub>- и 60В<sub>7</sub>-группах). Повышение же амплитуды М-волны у животных 10В<sub>7</sub>-группы, вероятнее всего, обусловлено улучшением синхронизации возбуждения мышечных или возможно двигательных нервных волокон.

Наряду с возможной гипертрофией мышечных волокон у животных 30В<sub>7</sub>- и 60В<sub>7</sub>-групп удлинение М-ответов может быть обусловлено увеличением доли медленных

мышечных волокон, проводящих потенциалы действия гораздо медленнее, чем быстрые [16]. Характер влияния биотина на гистохимический профиль скелетных мышц малоизучен. Вместе с тем, известна способность биотина активировать гуанилатциклазу в различных клетках [17, 18]. Активированная гуанилатциклаза способна стимулировать экспрессию тяжелых цепей миозина медленного типа (ТЦМ 1β) [19], что может обуславливать перепрофилирование быстрых мышечных волокон в медленные под действием терапевтических доз биотина.

В пользу возможного сдвига гистохимического профиля исследуемой передней большеберцовой мышцы в окислительную сторону у животных, субхронически получавших В<sub>7</sub> (30–60 дней), указывает ( $p < 0,05$  относительно контроля) удлинение продолжительности активного состояния мышцы (на 17–26 %) и уменьшение скорости расслабления (на 21–23 %) при одиночном сокращении, снижение степени посттетанической потенциации (на 26–36 %) и увеличение соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения (на 31–29 %, табл. 1).

Таблица 1

Средние значения ( $\bar{X} \pm m$ ) некоторых электрофизиологических и сократительных параметров *m. tibialis anterior* крыс контрольной группы и животных, получавших биотин (В<sub>7</sub>)

Параметры	Группы животных			
	К	10В <sub>7</sub>	30В <sub>7</sub>	60В <sub>7</sub>
<i>Параметры М-волны</i>				
Амплитуда, мВ	2,6±0,22 (-36±8,4•)	3,9±0,31, (-36±4,9•) [+49*]	4,4±0,42, (-34±3,3•) [+67*]	4,8±0,63, (-38±4,9•) [+83*]
Длительность, мс	5,5±0,51, (+38±3,9•)	7,1±0,67 (+46±4,1•)	7,2±0,49, (+34±4,0•) [+31*]	7,5±0,48, (+34±4,6•) [+37*]
<i>Параметры одиночного сокращения</i>				
Амплитуда, мм	3,0±0,22 (-24±2,2•)	3,1±0,27	3,1±0,32	3,1±0,15
Длительность активного состояния мышцы, мс	47,9±1,99 (-14±3,5•)	52,7±1,29	55,9±1,26, [+17*]	60,1±1,22, [+26*]
Скорость укорочения, мм/м	103,6±5,02	99,7±3,90	119,2±15,46	105,08±6,30
Скорость расслабления, мм/мс	54,7±4,13	45,8±3,07	43,1±3,22, [-21*]	42,4±2,42, [-23*]
<i>Масса мышцы и количество активируемых ДЕ</i>				
Количество активируемых ДЕ	14,1±1,21 (-26±2,0•)	12,6±1,09	16,3±1,89	15,4±1,93
Масса мышцы, мг	399,8±6,81	423,5±10,13	467,4±13,33, [+17*]	520,4±10,53, [+30*]
<i>Функциональные параметры, отражающие гистохимический профиль мышцы</i>				
Амплитуда одиночного сокращения перед тетанусом, мм	3,2±0,24	3,4±0,23	3,3±0,31	3,3±0,18
Посттетаническая потенциация, %	49,7±4,3	41,6±4,12	36,6±3,98 [-26*]	31,7±4,02 [-36*]
Отношение амплитуды тетануса к амплитуде одиночного сокращения	3,5±0,29	3,7±0,32	4,6±0,35 [+31*]	4,5±0,32 [+29*]

\* – указана статистически значимая ( $p < 0,05$ ) разница показателя относительно соответствующего значения контроля (в %); • – указана статистически значимая ( $p < 0,05$ ) разница показателя после выполнения утомляющей работы относительно исходного значения соответствующей группы (в %).

Кроме того, подтверждением возможности трансформации быстрых мышечных волокон в медленные при субхроническом введении биотина является и более высокая устойчивость мышцы животных В<sub>7</sub>-групп к утомлению. В частности, применение биотина повлияло на характер восстановления мышечных ответов после утомления: если амплитуда и длительность М-ответов мышцы после утомляющей работы у крыс В<sub>7</sub>-групп изменялись примерно в такой же степени, как и у контроля, то количество активируемых ДЕ, амплитуда одиночных сокращений и продолжительность активного состояния мышцы не претерпевали значимых изменений относительно исходных значений, тогда как у контрольных животных эти параметры значимо ( $p < 0,05$  относительно исходных значений) снижались (см. табл. 1).

Известно, что восстановление мышечной силы после утомления происходит медленнее, чем возбудимости в связи с более длительным восстановлением процесса электромеханического сопряжения [16]. У животных В<sub>7</sub>-групп, в отличие от контрольных особей, уменьшение амплитуды М-ответа после утомления не сопровождалось уменьшением амплитуды одиночных сокращений, что может быть связано с более быстрой нормализацией после утомления эффективности электромеханического сопряжения в мышечных волокнах.

Субхроническое введение биотина привело к определенным изменениям параметров тетанического сокращения мышцы при выполнении утомляющей работы. Так, спустя 30 дней ежедневного введения биотина наблюдалось ( $p < 0,05$  относительно контроля) удлинение времени достижения максимальной амплитуды тетануса (на 40 %), уменьшение скорости тетанического сокращения (на 23 %) и тенденция к уменьшению его мощности (см. табл. 2). В то же время продолжительность периода максимальной работоспособности мышцы у животных 30В<sub>7</sub>-группы значимо удлинялась относительно контроля (на 43 %,  $p < 0,05$ , см. табл. 2). Подобные изменения параметров тетанического сокращения мышцы сохранялись и в 60В<sub>7</sub>-группе с той лишь разницей, что отмечалось ( $p < 0,05$  относительно контроля) еще более выраженное удлинение периода максимальной работоспособности мышцы (на 90 %) и не характерное для 30В<sub>7</sub>-группы удлинение периода субмаксимальной ее работоспособности (на 36 %, табл. 2). Все эти изменения параметров тетанического сокращения в 30В<sub>7</sub>- и 60В<sub>7</sub>-группах имели место на фоне нормального количества активируемых ДЕ мышцы и повышенной относительно контроля ее массы (на 17–30 %,  $p < 0,05$ , см. табл. 1).

Таблица 2

Средние значения ( $\bar{X} \pm m$ ) параметров тетанического сокращения *m. tibialis anterior* контрольных животных и крыс, получавших биотин (В<sub>7</sub>), в момент выполнения утомляющей работы

Группа животных	Время достижения максимальной амплитуды сокращения, с	Скорость тетанического сокращения, мм/с	Мощность тетанического сокращения, мВт	Длительность периода максимальной работоспособности, с	Длительность периода субмаксимальной работоспособности, с
К	0,8±0,13	16,1±1,18	11,1±0,96	3,6±0,39	9,1±1,08
10В <sub>7</sub>	0,9±0,07	14,9±1,92	10,2±1,98	4,7±0,43	10,1±1,13
30В <sub>7</sub>	1,2±0,08, [+40*]	12,5±1,13, [-23*]	8,6±0,92	5,2±0,44, [+43*]	9,2±1,10
60В <sub>7</sub>	1,2±0,08, [+41*]	12,6±1,08, [-22*]	8,7±0,82	6,9±0,54, [+90*]	12,5±0,89, [+36*]

\* – указана статистически значимая ( $p < 0,05$ ) разница показателя относительно контрольной группы (в %).

Замедление тетанического сокращения исследуемой мышцы при длительном введении биотина на фоне удлинения периода максимальной (спустя 30 и 60 дней введения) и даже субмаксимальной (спустя 60 дней введения) работоспособности

мышцы косвенно подтверждают выдвинутое нами предположение относительно увеличения под действием биотина доли медленных мышечных волокон в мышце.

Таким образом, субхроническое введение биотина сопровождалось увеличением амплитуды и длительности М-волны на фоне увеличения массы *m. tibialis anterior*, что косвенно указывает в пользу гипертрофии мышцы. Кроме того, спустя 30–60 дней ежедневного применения биотина отмечались признаки сдвига гистохимического профиля исследуемой мышцы в окислительную сторону: удлинение периода активного состояния мышцы и уменьшение скорости расслабления при одиночном сокращении, скорости тетанического сокращения, степени посттетанической потенциации на фоне увеличения соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения, удлинение периода максимальной работоспособности мышцы. Наконец, для мышцы животных, получавших биотин, была характерна лучшая, в сравнении с контролем, способность к восстановлению сократительных ответов после утомляющей работы и более высокая устойчивость к утомлению, в пользу чего указывает удлинение периодов максимальной (спустя 30–60 дней введения биотина) и субмаксимальной (спустя 60 дней введения биотина) работоспособности мышцы при выполнении утомляющей тетанической работы.

Данные литературы относительно способности биотина повышать устойчивость скелетных мышц к утомлению не однозначны. С одной стороны, в ряде работ установлена способность биотина увеличивать поглощение глюкозы мышечными волокнами [10, 20], повышать утилизацию ацетилкоэнзима А тканями [21] и предотвращать избыточное накопление его в митохондриях [7], улучшать митохондриальный биогенез и активность митохондриальных ферментов в мышечных волокнах [8, 22]. С другой стороны, ряд авторов [7, 23], в исследованиях *in vivo* наблюдали эргогенные эффекты биотина только в случае комплексного его применения с другими метаболически активными веществами (карнитином или тиамин). В наших исследованиях получены данные относительно эффективности субхронического применения биотина в повышении работоспособности скелетной мышцы быстрого типа и скорости ее восстановления после утомляющей работы, что может быть полезно при динамических физических нагрузках, но при этом отмечается ухудшение скоростных параметров сокращения быстрой мышцы, что может негативно отразиться на результатах при анаэробных физических нагрузках.

### Выводы

1. Субхроническое введение биотина (0,4 мг/кг/сутки, на протяжении 30–60 дней) обуславливало увеличение ( $p < 0,05$  относительно контроля) амплитуды (на 67–83 %) и длительности (на 31–37 %) М-волны, что на фоне увеличения массы мышцы (на 17–30 %) косвенно указывает в пользу гипертрофии мышечных волокон.

2. Субхроническое (в течение 30–60 дней) введение биотина предопределило появление функциональных признаков сдвига гистохимического профиля *m. tibialis anterior* в окислительную сторону ( $p < 0,05$  относительно контроля): удлинение периода активного состояния мышцы (на 17–26 %) и уменьшение скорости расслабления (на 21–23 %) при одиночном сокращении, скорости тетанического сокращения (на 22–23 %), степени посттетанической потенциации (на 26–36 %) на фоне увеличения соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения (до 4,6:1 против 3,5:1 у контроля), удлинение периода максимальной работоспособности мышцы (на 43–90 %).

3. Биотин обуславливал повышение устойчивости мышцы к утомлению и ускорение восстановления ее сократительных ответов после утомляющей работы, в сравнении с контролем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Said H.M. Biotin: biochemical, physiological and clinical aspects // *Subcell. Biochem.* – 2012. – V. 56. – P. 1-19.
2. Ortega-Sáenz P., Macías D., Levitsky K.L., Rodríguez-Gómez J.A., González-Rodríguez P., Bonilla-Henao V., Arias-Mayenco I., López-Barneo J. Selective accumulation of biotin in arterial chemoreceptors: requirement for carotid body exocytotic dopamine secretion // *J. Physiol.* – 2016. – V. 594, No 24. – P. 7229-7248.
3. Riveron-Negrete L., Fernandez-Mejia C. Pharmacological Effects of Biotin in Animals // *Mini. Rev. Med. Chem.* – 2017. – V. 17, No 6. – P. 529-540.
4. Kuroishi T. Regulation of immunological and inflammatory functions by biotin // *Can. J. Physiol. Pharmacol.* – 2015. – V. 93, No 12. – P. 1091-1096.
5. Trumble G.E., Smith M.A., Winder W.W. Purification and characterization of rat skeletal muscle acetyl-CoA carboxylase // *Eur. J. Biochem.* – 1995. – V. 231, No 1. – P. 192-198.
6. Kirkeby S., Moe D., Bøg-Hansen T.C., van Noorden C.J. Biotin carboxylases in mitochondria and the cytosol from skeletal and cardiac muscle as detected by avidin binding // *Histochemistry.* – 1993. – V. 100, No 6. – P. 415-421.
7. Бровкина И.Л., Ананьев Р.В., Прокопенко Л.Г. Влияние энергизирующих и антиоксидантных витаминов на эргопротекторные эффекты умеренно высокой внешней температуры в норме и при голодании // *Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье».* – 2016. – № 2. – С. 50-54.
8. Sun M., Qian F., Shen W., Tian C., Hao J., Sun L., Liu J. Mitochondrial nutrients stimulate performance and mitochondrial biogenesis in exhaustively exercised rats // *Scand. J. Med. Sci. Sports.* – 2012. – V. 22, No 6. – P. 764-775.
9. Hao J., Shen W., Sun L., Long J., Sharman E., Shi X., Liu J. Mitochondrial dysfunction in the liver of type 2 diabetic Goto-Kakizaki rats: improvement by a combination of nutrients // *Br. J. Nutr.* – 2011. – V. 106, No 5. – P. 648-655.
10. Sasaki Y., Sone H., Kamiyama Sh., Shimizu M., Shirakawa H., Kagawa Y., Komai M., Furukawa Yu. Administration of biotin prevents the development of insulin resistance in the skeletal muscles of Otsuka Long-Evans Tokushima Fatty rats // *Food Funct.* – 2012. – V. 3, No 4. – P. 414-419.
11. Хабриев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. – М.: Медицина, 2005. – 832 с.
12. Maillart EL., Mochel F., Acquaviva C., Maissonobe Th., Stankoff B. Severe transient myopathy in a patient with progressive multiple sclerosis and high-dose biotin // *Neurology.* – 2019. – V. 92, No 22. – P. 1060-1062.
13. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / А.Н. Миронова, Н.Д. Бунатян, ред. – Москва: Минздрав РФ, ЗАО «Гриф и К», 2012. – 944 с.
14. Труш В.В., Соболев В.И. Эффекты длительно вводимой  $\alpha$ -липоевой кислоты на нервно-мышечный аппарат в модельных экспериментах на животных // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского Биология. Химия.* – 2019. – Т. 5(71), № 4. – С. 158-181.
15. Алексеев В.А. Использование В-витаминных препаратов в кормлении молодняка свиней // *Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии.* – 2014. – №3(27). – С. 89-91.
16. MacIntosh B., Gardiner Ph., McComas A.J. Skeletal muscle. Form and function. – 2nd ed. – Champaign: Human Kinetics, 2006. – 423 p.
17. McCarty M.F., DiNicolantonio J.J. Neuroprotective potential of high-dose biotin // *Medical hypotheses.* – 2017. – V. 109. – P. 145-149.
18. Vilches-Flores A., Tovar A.R., Marin-Hernandez A., Rojas-Ochoa A., Fernandez-Mejia C. Biotin increases glucokinase expression via soluble guanylate cyclase/protein kinase G, adenosine triphosphate production and autocrine action of insulin in pancreatic rat islets // *J. Nutr. Biochem.* – 2010. – V. 21, No 7. – P. 606-612.
19. Ломоносова Ю.Н., Каламбаров Г.Р., Бугрова А.Е., Шевченко Т.Ф., Карташкина Н.Л., Лысенко Е.А., Швец В.И., Немировская Т.Л. Защитное действие L-аргинина на белки m. soleus при функциональной разгрузке мышцы // *Биохимия.* – 2011. – Т. 76, вып. 5. – С. 701-712.
20. Kouzi S.A., Yang S., Nuzum D.S., Dirks-Naylor A.J. Natural supplements for improving insulin sensitivity and glucose uptake in skeletal muscle // *Front. Biosci.* – 2015. – V. 7. – P. 94-106.
21. Osada K., Komai M., Sugiyama K., Urayama N., Furukawa Y. Experimental study of fatigue provoked by biotin deficiency in mice // *Int. J. Vitam. Nutr. Res.* – 2004. – V. 74, No 5. – P. 334-340.
22. Shen W., Hao J., Tian C., Ren J., Yang L., Li X., Luo C., Cotma C.W., Liu J. A combination of nutriment improves mitochondrial biogenesis and function in skeletal muscle of type 2 diabetic Goto-Kakizaki rats // *PLoS One.* – 2008. – V. 3, No 6. – P. e2328.

23. Ананьев Р.В., Бровкина И.Л., Прокопенко Л.Г., Прокопенко Н.Я. Эргопротекторное действие витаминов при токсическом поражении печени // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». – 2017. – №2. – С. 74-80.

Поступила в редакцию 16.09.2025 г.

## EFFECTS OF SUBCHRONIC BIOTIN ADMINISTRATION ON THE FUNCTIONAL STATE OF FAST-TYPE SKELETAL MUSCLE IN EXPERIMENTS ON RATS

V. V. Trush, V. V. Sobolev, M. N. Popov

In experiments on rats, the effects of subchronically administered of biotin (Mediobiotin, GmbH, Germany, 0.4 mg/kg/day, orally, for 10, 30 and 60 days) on the functional state of *m. tibialis anterior* during its induced excitation and contraction were studied using electrophysiological methods. It was shown that subchronic administration of biotin (0.4 mg/kg/day, for 30-60 days) caused an increase ( $p < 0.05$  relative to the control) in the amplitude (by 67–83 %) and duration (by 31–37 %) of the M-response, which, against the background of an increase in muscle mass (by 17–30 %), indirectly indicates in favor of muscle fiber hypertrophy, but at the same time predetermined the appearance of functional signs of a shift in the histochemical profile of *m. tibialis anterior* in the oxidative direction ( $p < 0.05$  relative to the control): lengthening the period of the active state of the muscle (by 17–26 %) and decreasing the rate of relaxation (by 21–23 %) during a single contraction, decreasing the rate of tetanic contraction (by 22–23 %), decreasing the degree of post-tetanic potentiation (by 26–36 %) against the background of an increase in the ratio between the amplitude of tetanus and a single contraction (up to 4.6:1 versus 3.5:1 in the control), lengthening the period of maximum muscle performance (by 43–90 %). The effectiveness of subchronic use of biotin (for 30–60 days) in increasing the performance of fast-type skeletal muscle and the rate of its recovery after fatiguing work has been established, which may be useful during dynamic physical activity, but at the same time there is a deterioration ( $p < 0.05$  relative to control) in the speed parameters of fast muscle contraction (a decrease in the rate of relaxation during a single contraction (by 21–23 %), the rate of tetanic contraction (by 22–23 %)), which may negatively affect the results during anaerobic physical activity.

**Keywords:** skeletal muscle, muscle fibers, biotin, rats.

### Труш Вера Владимировна

д-р биол. наук., доцент, заведующая кафедрой физиологии и биофизики ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: ver.trush@yandex.ru

### Trush Vera Vladimirovna

Doctor of Biological Sciences, Docent, Head of the Department of Physiology and Biophysics, FSBEI HE «Donetsk state university»,  
E-mail: ver.trush@yandex.ru,

### Соболев Валерий Иванович

д-р биол. наук, профессор, профессор кафедры здоровья и реабилитации ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского», г. Ялта, Крым, РФ.  
E-mail: v.sobolev@mail.ru

### Sobolev Valery Ivanovich

Doctor of Biological Sciences, Professor, Professor at the Department of Health and Rehabilitation, FSAEI HE «V.I. Vernadsky Crimean Federal University», Yalta, Crimea, RF.  
E-mail: v.sobolev@mail.ru

### Попов Максим Николаевич

кандидат пед. наук, доцент, заведующий кафедрой здоровья и реабилитации, заместитель директора Гуманитарно-педагогической академии (филиал) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» в г. Ялте, г. Ялта, Крым, РФ.  
E-mail: maks.popov@mail.ru

### Popov Maxim Nikolaevich

Candidate of pedagogical sciences, Docent, head of the department of health and rehabilitation, deputy director of the Humanitarian Pedagogical Academy (branch) of the Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky" in Yalta, Yalta, Crimea, RF.  
E-mail: maks.popov@mail.ru



**МАСШТАБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ОТХОДОВ ФЕРМЕНТНЫМ ПРЕПАРАТОМ ЦЕЛЛЮЛАЗ  
*IRPEX LACTEUS* (FR.) FR.**

© 2025. О. В. Чемерис

Проведены исследования процесса гидролиза растительных отходов сельского хозяйства – соломы озимой пшеницы и листьев початков кукурузы ферментным препаратом целлюлаз, полученным на основе штамма базидиального ксилотрофа *Irpeh lacteus* (Fr.) Fr. 2434, в условиях лабораторного масштабирования. Показана воспроизводимость процесса ферментативного гидролиза растительных отходов в условиях лабораторного масштабирования, что позволит получить гидролизаты, содержащие редуцирующие вещества и глюкозу.

**Ключевые слова:** масштабирование, ферментативный гидролиз, ферментный препарат, целлюлазы, *Irpeh lacteus* (Fr.) Fr.

**Введение.** Лигноцеллюлозная биомасса является возобновляемым и широкодоступным непищевым сырьем для производства биоэтанола [1] и биобутанола [2], углеводно-белковых кормов [3, 4] и полимерных композитных материалов [5]. Основными источниками лигноцеллюлозной биомассы являются побочные продукты лесного хозяйства (технологическая щепка, опилки, стружка и др.) и растительные отходы сельского хозяйства (солома, стебли, листья кукурузы и подсолнечника и др.), переработка которых лежит в основе перехода к биоэкономике [6].

Для получения сахаров, используемых в промышленном производстве биотоплива и химических соединений, необходимо предварительно обработать и гидролизовать лигноцеллюлозу. Известно, что на скорость гидролиза лигноцеллюлозного сырья могут оказывать влияние биополимеры – лигнин, гемицеллюлозы, пектиновые вещества, входящие в его состав [7]. Реакционная способность растительного сырья зависит от кристалличности целлюлозы, в связи с чем активно используют метод ферментативной [8], а также механической предварительной обработки, способствующие разрушению кристаллической структуры (физический метод) [9].

Достаточно сложной задачей биотехнологии является разработка эффективного и безопасного процесса переработки лигноцеллюлозного сырья с минимальными потерями и максимальным выходом искомого продукта. Рентабельность производства биоэтанола и продуктов с добавленной стоимостью зависит от следующих факторов – продуцента, ферментного препарата и используемой технологии. Использование высокоэффективных ферментов для обработки лигноцеллюлозного сырья способствует повышению уровня его конверсии. Стоимость ферментного препарата определяет основные затраты при производстве сахаров из лигноцеллюлозного сырья [10, 11], поэтому исследованиям высокопродуктивных штаммов-продуцентов целлюлаз уделяется особое внимание [12–14].

Обязательным этапом промышленной реализации биотехнологии является ее масштабирование, позволяющее оценить воспроизведение результатов, полученных в лабораторных условиях – малых объемах, колбах и т. д. При масштабировании лабораторных биотехнологий производственные показатели могут снижаться. Поэтому на каждом этапе масштабирования решаются определенные задачи налаживания

производства и его оптимизации, а также повышения эффективности технологии за счет дополнительных исследований и технических решений. При масштабировании процесса ферментативного гидролиза предобработанных плодовых оболочек овса 1:400 выявлено снижение выхода редуцирующих веществ в 1,1 раза [15].

Целью данной работы была оценка ферментативного гидролиза растительных отходов сельского хозяйства препаратом целлюлозолитического действия, полученного на основе базидиального ксилотрофа *Irpex lacteus* (Fr.) Fr.

**Методика эксперимента.** В работе использовали следующие виды растительных отходов сельского хозяйства – солому озимой пшеницы, а также листья початков кукурузы. С целью повышения реакционной способности [9] растительные отходы измельчали с помощью бытовой кофемолки, а затем просеивали через лабораторное сито с размером ячеек 0,25 мм. Фракцию растительного материала с размером частиц  $\leq 0,25$  мм использовали для ферментативного гидролиза.

Для биокатализа применяли лиофилизированный ферментный препарат целлюлаз, полученный из культуральной жидкости штамма *I. lacteus* 2434 при глубинном культивировании на питательной среде, содержащей листья початков кукурузы [10]. Ферментный препарат является комплексным, содержит в своем составе эндоглюканазу (активность 1 389 ед./г) и целлобиазу (активность 298 ед./г). Оптимальные условия применения ферментного препарата: температура 45–50 °С, pH 4,5–5,0. Ферментный препарат вносили в растворенном виде в количестве 10 мг/г абсолютно сухого веса (АСВ) субстрата [16].

Лабораторные исследования гидролиза растительных отходов проводили следующим образом: 0,25 г растительного субстрата помещали в пробирки объемом 5 мл, вносили натрий-цитратный буфер (pH 5,0) в количестве, соответствующем установленному гидромодулю. Лабораторное масштабирование процесса ферментативного гидролиза растительных отходов проводили в колбах Эрленмейера объемом 1 л (коэффициент масштабирования 1:40) при периодическом перемешивании на орбитальном шейкере (180 об./мин) при температуре 50 °С в течение 72 ч. В качестве жидкой фазы использовали натрий-цитратный буфер (pH 5,0). Для каждого вида растительного материала предварительно определяли необходимый вариант гидромодуля. С целью предотвращения микробной контаминации в процессе ферментативного гидролиза растительных отходов в каждую колбу вносили тетрациклин в количестве 100 мг /г АСВ субстрата.

Каждые 8 ч отбирали пробу суспензии для определения содержания редуцирующих веществ и глюкозы. Твердую фракцию растительного материала отделяли центрифугированием. В полученных гидролизатах определяли концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в перерасчете на глюкозу спектрофотометрическим методом с использованием реактива на основе 3,5-динитросалициловой кислоты [17], концентрацию глюкозы – глюкозооксидазным методом с использованием набора реагентов «ГЛЮКОЗА-АГАТ» (ООО «Агат-Мед», г. Москва). Выход редуцирующих веществ от массы субстрата рассчитывали с учетом коэффициента 0,9, обусловленного присоединением молекул воды к андроглюкозным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза [18, 19].

Исследования проводили в трехкратной повторности. Статистическую обработку полученных данных осуществляли методом дисперсионного анализа и множественное сравнение средних арифметических величин по критерию Дункана [20].

**Анализ результатов.** Скорость ферментативной реакции зависит от ряда факторов – концентрации субстрата и фермента, температуры и pH среды [21], а при

ферментативном гидролизе растительных отходов важным показателем является гидромодуль – соотношение жидкой и твердой фаз [22].

С целью определения оптимальных условий ферментализации был изучен процесс гидролиза целлюлазами *I. lacteus* 2434 растительных отходов – пшеничной соломы и листьев початков кукурузы в зависимости от вариантов гидромодуля (растительные отходы : буфер, m : V): 1:6, 1:8, 1:10, 1:12. Установлено, что наилучшим соотношением твердой и жидкой фаз при гидролизе пшеничной соломы ферментным препаратом целлюлаз *I. lacteus* 2434 является вариант гидромодуля 1:10, при использовании которого концентрация редуцирующих веществ и глюкозы максимальна (рис. 1, а). При использовании вариантов гидромодуля 1:6 и 1:8 концентрация сахаров в гидролизате несколько ниже, а для варианта 1:12 – концентрация редуцирующих сахаров наименьшая. Очевидно, данные соотношения твердой и жидкой фаз недостаточно оптимальны для протекания энзиматической реакции.

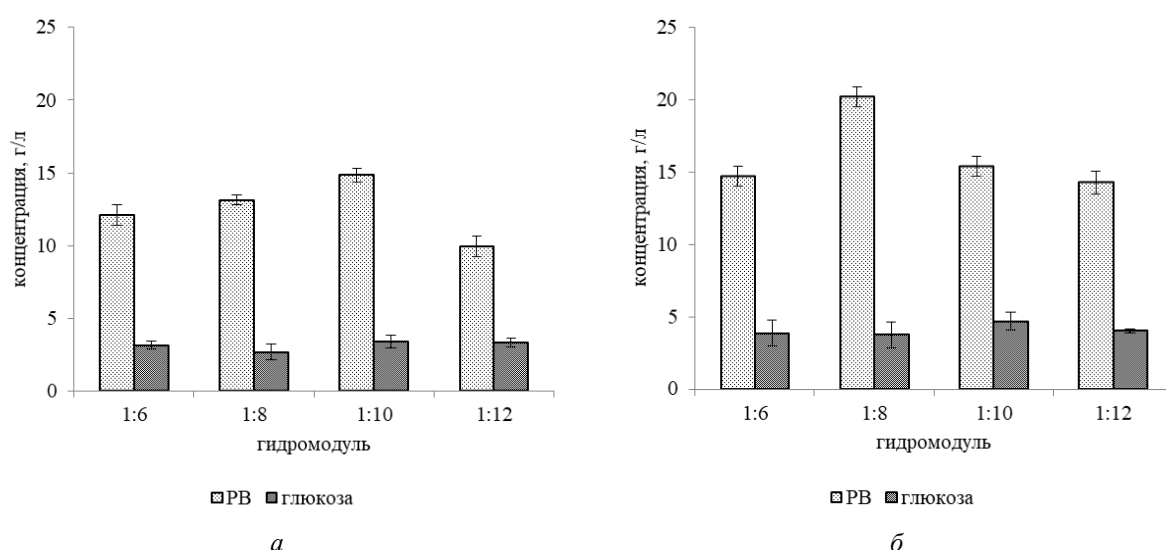


Рис. 1. Влияние гидромодуля на процесс ферментативного гидролиза растительных отходов целлюлазами *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 2434:  
а – пшеничная солома, б – листья початков кукурузы

Высокая концентрация редуцирующих веществ отмечена в гидролизатах листьев початков кукурузы при использовании гидромодуля 1:8. Для вариантов гидромодуля 1:6, 1:10 и 1:12 концентрация сахаров находилась примерно на одном уровне (рис. 1, б). При использовании гидромодуля 1:6 наблюдалось снижение концентрации редуцирующих сахаров в гидролизатах растительных отходов, что может быть связано с избытком субстрата и необратимой сорбцией ферментного препарата, что согласуется с литературными данными [23]. Наличие большего количества жидкой фазы может приводить к значительному разбавлению ферментного препарата и его недостатку в гидролитических реакциях, что приведет к снижению концентрации редуцирующих сахаров. Поэтому использование гидромодуля 1:12 для проведения гидролиза препаратом целлюлозолитического действия *I. lacteus* 2434 для данных видов растительного сырья является нецелесообразным. Таким образом, для дальнейших исследований особенностей лабораторного масштабирования процесса гидролиза растительных отходов ферментным препаратом целлюлаз *I. lacteus* 2434 использовали для пшеничной соломы гидромодуль 1:10, для отходов кукурузы – гидромодуль 1:8.

Установлено, что результаты, полученные в лабораторных исследованиях, а также при лабораторном масштабировании процесса ферментативного гидролиза растительных отходов, демонстрируют схожий характер зависимости концентрации редуцирующих веществ от продолжительности процесса (рис. 2). Концентрация редуцирующих веществ увеличивалась экспоненциально и достигала максимума к 72 ч гидролиза ферментным препаратом целлюлаз *I. lacteus* 2434.

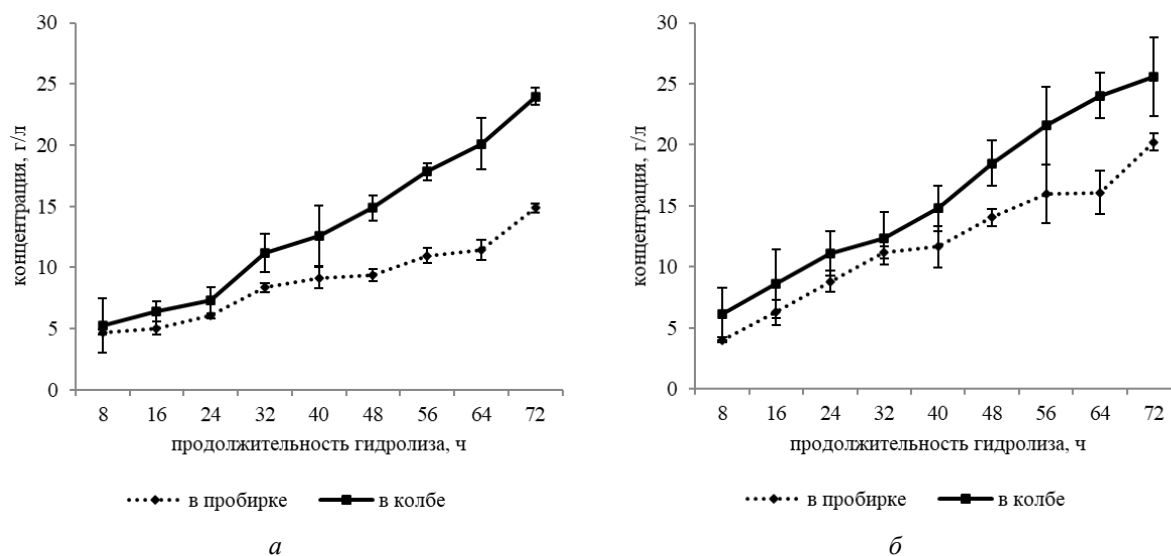


Рис. 2. Концентрация редуцирующих веществ при масштабировании процесса ферментативного гидролиза растительных отходов целлюлазами *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 2434:  
а – пшеничная солома, б – листья початков кукурузы

Точки кривых зависимости концентрации редуцирующих веществ в гидролизатах пшеничной соломы совпадали для вариантов с 8-го по 40-й ч. При дальнейшем гидролизе концентрация редуцирующих сахаров была выше в условиях ферментации в колбе Эрленмейера. Очевидно, в условиях лабораторного масштабирования (в большем объеме реакционной среды) диффузионные процессы протекали более интенсивно. При ферментативном гидролизе листьев початков кукурузы концентрация редуцирующих веществ была выше при масштабировании данного процесса, однако точек совпадения с концентрацией сахаров в малых объемах было больше, что указывает на оптимальные условия протекания ферментативного гидролиза (рис. 2, б).

Зависимость концентрации глюкозы от продолжительности гидролиза ферментным препаратом целлюлаз *I. lacteus* 2434 в малых объемах и при масштабировании процесса ферментации представлены на рисунке 3. Установлено, что представленные кривые зависимости имеют схожий характер независимо от вида субстрата. Исключение выявлено на 64 и 72 ч ферментативного гидролиза пшеничной соломы. Максимальные значения концентрации глюкозы выявлены при лабораторных исследованиях процесса в пробирках (рис. 3, а). При масштабировании процесса ферментативного гидролиза листьев початков кукурузы отмечено совпадение точек кривых концентрации глюкозы, что указывает на возможность воспроизведения при соблюдении соответствующих режимов лабораторных исследований. Полученные результаты исследования процесса масштабирования ферментативного гидролиза согласуются с литературными данными, полученными при ферментативном гидролизе растительных отходов – мискантуса и плодовых оболочек овса [24].

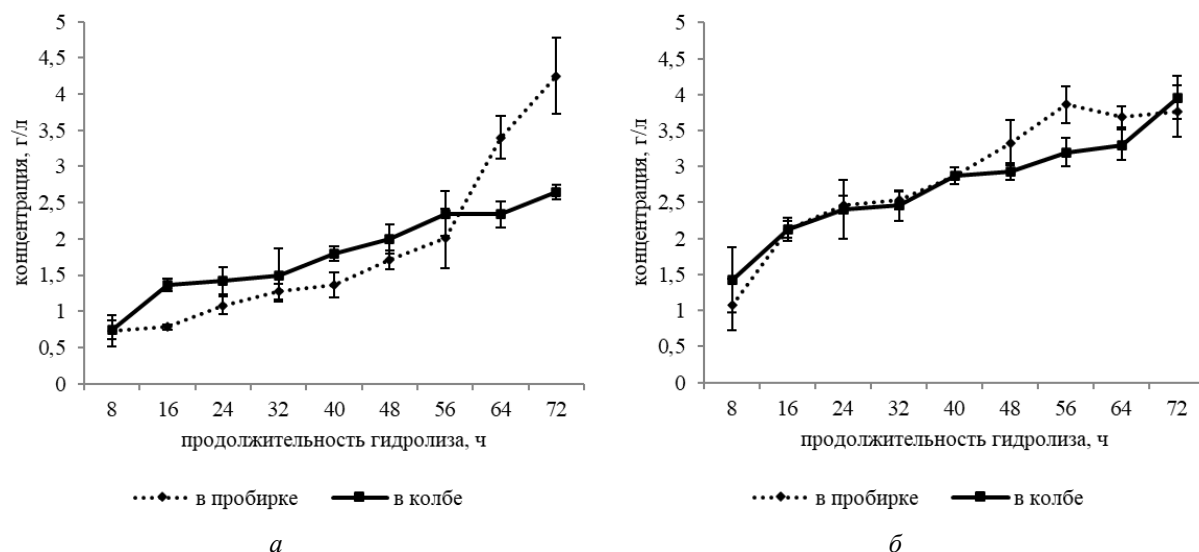


Рис. 3. Концентрация глюкозы при масштабировании процесса ферментативного гидролиза растительных отходов целлюлазами *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 2434:  
а – пшеничная солома, б – листья початков кукурузы

Нужно отметить, что при масштабировании процесса гидролиза растительных отходов ферментным препаратом целлюлаз *I. lacteus* 2434 выход редуцирующих веществ был выше на ~7–10 %, чем при малых объемах реакционной среды (табл. 1).

Таблица 1

Выход редуцирующих веществ от массы субстрата при гидролизе растительных отходов ферментным препаратом целлюлаз *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 2434

Масса субстрата, г	Выход редуцирующих веществ, %	
	солома озимой пшеницы	листья початков кукурузы
0,25	13,36	18,20
10	23,72	25,31

**Выводы.** Таким образом, при гидролизе растительных отходов – соломы озимой пшеницы и листьев початков кукурузы ферментным препаратом целлюлаз *I. lacteus* 2434 получены гидролизаты, содержащие редуцирующие вещества и глюкозу, которые можно использовать для получения питательных сред для дальнейшего сбраживания. Полученные результаты лабораторного масштабирования ферментативного гидролиза растительных отходов свидетельствуют о воспроизводимости данного процесса.

*Исследования проводились в рамках выполнения государственного задания (№ госрегистрации 124012400346-5).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биотанол из целлюлозы плодовых оболочек овса / Е. А. Скиба, В. В. Будаева, Е. И. Макарова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 202–205. – EDN ROMQCN.
2. Шульга С. М. Лігноцелюлоза як альтернативна сировина для одержання біобутанолу / С. М. Шульга, О. О. Тігунова, Я. Б. Блюм // Biotechnologia Acta. – 2013. – Т. 6, № 2. – С. 9–20. – EDN PZYCD.
3. Ромалийский В. С. Приготовление углеводно-белковых кормов посредством биоферментации вторичных растительных отходов АПК / В. С. Ромалийский // Инновации в сельском хозяйстве. – 2016. – № 4(19). – С. 208–217. – EDN WHAOMJ.

4. Технология микробиологической переработки растительного сырья культурами *Pleurotus* с получением кормовых продуктов / В. В. Тарнопольская, Т. В. Рязанова, Н. Ю. Демиденко, О. Н. Еременко // Химия растительного сырья. – 2020. – № 4. – С. 405–414. – DOI 10.14258/jcprm.2020048445. – EDN UHNDUPC.
5. Чашилов Д. В. Микробиологический реттинг растительного сырья как безреагентный метод выделения механической ткани – армирующего наполнителя полимерных композитов / Д. В. Чашилов, В. Д. Чашилова, Н. В. Бычин // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 6(58). – С. 266–274. – DOI 10.25699/SSSB.2024.58.6.045. – EDN NGXDWQ.
6. Yamakawa C. K. Advances and opportunities in biomass conversion technologies and biorefineries for the development of a bio-based economy / C. K. Yamakawa, F. Qin, S. I. Mussatto // Biomass and Bioenergy. – 2018. – No 119. – P. 54–60. – DOI 10.1016/j.biombioe.2018.09.007.
7. Mansfield Sh. D. Substrate and enzyme characteristics that limit cellulose hydrolysis / Sh. D. Mansfield, C. Mooney, J. N. Saddler // Biotechnol. Prog. – 1999. – No 15. – P. 804–816.
8. Реакционная способность различных целлюлозосодержащих материалов при ферментативном гидролизе / Г. С. Доценко, А. В. Чекушина, Е. Г. Кондратьева [и др.]. // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – 2012. – № 8. – С. 129–135. – EDN PEUWCL.
9. Голязимова О. В. Механическая активация ферментативного гидролиза лигноцеллюлозы / О. В. Голязимова, А. А. Политов, О. И. Ломовский // Химия растительного сырья. – 2009. – № 2. – С. 59–64. – EDN KXMQAX.
10. The challenge of enzyme cost in the production of lignocellulosic biofuels / D. Klein-Marcuschamer, P. Oleskowicz-Popiel, B. A. Simmons, H. W. Blanch // Biotechnology and Bioengineering. – 2012. – Vol. 109, No 4. – P. 1083–1087. – DOI: 10.1002/bit.24370.
11. Designing a cellulolytic enzyme cocktail for the efficient and economical conversion of lignocellulosic biomass to biofuels / M. Adsul, S.K. Sandhu, R.R. Singhanian [et al.] // Enzyme and Microbial Technology. – 2020. – No 133. – P. 109442. – DOI: 10.1016/j.enzmtec.2019.109442.
12. Культивирование нового мутанта *Trichoderma longibrachiatum* TW 1-59-27 – продуцента целлюлаз и ксиланаз, получение ферментного препарата и исследование его свойств / А. О. Беккаревич, В. А. Немашкалов, А. В. Кошелев [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 229. – DOI 10.7868/S0555109915020038. – EDN TJFRUT.
13. Чемерис О. В. Получение ферментного препарата целлюлаз базидиомицета *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. и исследование его свойств / О. В. Чемерис // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 4. – С. 114–118. – DOI 10.5281/zenodo.14227685. – EDN SDVXZS.
14. Возможности экспрессионной системы гриба *Penicillium verruculosum* для получения продуцентов ферментов, обеспечивающих эффективную деструкцию возобновляемой растительной биомассы (обзор) / А. П. Синицын, О. А. Синицына, И. Н. Зоров, А. М. Рожкова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2020. – Т. 56, № 6. – С. 551–560. – DOI 10.31857/S0555109920060161. – EDN YJLLEN.
15. Масштабирование на опытном производстве процесса получения биоэтанола из плодовых оболочек овса, преобработанных разбавленной азотной кислотой / О. В. Байбакова, Е. А. Скиба, В. В. Будаева, Г. В. Сакович // Катализ в промышленности. – 2017. – № 2. – С. 145–152. – DOI 10.18412/1816-0387-2017-2-145-152. – EDN YJWADL.
16. Чемерис О. В. Ферментативный гидролиз отходов переработки початков кукурузы целлюлазами штамма *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 2434 / О. В. Чемерис // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2024. – № 4. – С. 77–81. – DOI 10.5281/zenodo.14543836. – EDN FECJJP.
17. Ghose T. K. Measurement of cellulase activity / T. K. Ghose // Pure Appl. Chem. – 1987. – V. 59, No 2. – P. 257–268.
18. Кашеева Е. И. Определение реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов / Е. И. Кашеева, В. В. Будаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, № 10. – С. 5–11. – DOI 10.26896/1028-6861-2018-84-10-5-11. – EDN YLGBPV.
19. Байбакова О. В. Проблемы масштабирования в водной среде ферментативного гидролиза продукта азотнокислой обработки плодовых оболочек овса – питательной среды для биосинтеза бактериальной целлюлозы / О. В. Байбакова // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 9–2. – С. 261–265. – EDN ZITTPN.
20. Приседський Ю. Г. Статистична обробка результатів біологічних експериментів: навч. посібник / Ю. Г. Приседський – Донецьк: Кассіопея, 1999. – 210 с.

21. Биссвангер Х. Практическая энзимология; пер. с англ. / Х. Биссвангер – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 328 с.
22. Харина М. В. Выбор оптимальных условий предварительной обработки и ферментативного гидролиза свекловичного жома / М. В. Харина, В. М. Емельянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 18. – С. 209–211. – EDN RCCRVF.
23. Макарова Е. И. Оценка эффективности ферментативного гидролиза плодовых оболочек овса с подпиткой при высоких начальных концентрациях субстрата / Е. И. Макарова, В. В. Будаева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7, № 4(23). – С. 51-57. – DOI 10.21285/2227-2925-2017-7-4-51-57. – EDN YMQFPB.
24. Опыт масштабирования ферментативного гидролиза технических целлюлоз из мискантуса и плодовых оболочек овса / Г. В. Сакович, В. В. Будаева, Е. А. Скиба [и др.]. // Ползуновский вестник. – 2012. – № 4. – С. 173–176. – EDN PYQVIP.

Поступила в редакцию 10.11.2025 г.

#### SCALE-UP THE HYDROLYSIS PROCESS OF VEGETABLE WASTE WITH CELLULASE ENZYME PREPARATION OF *IRPEX LACTEUS* (FR.) FR.

**O. V. Chemeris**

The process of hydrolysis of agricultural plant waste – straw of winter wheat and leaves of corn cobs by an enzyme preparation of cellulases obtained on the basis of a strain of basidiary xylotroph *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 2434 under conditions of laboratory scaling. The reproducibility of the process of enzymatic hydrolysis of plant waste under conditions of laboratory scaling is shown, which will allow to obtain hydrolysates containing reducing substances and glucose.

**Keywords:** scale-up, enzymatic hydrolysis, enzyme preparation, cellulases, *Irpex lacteus* (Fr.) Fr.

**Чемерис Оксана Вячеславовна**

кандидат биологических наук,  
старший научный сотрудник НИЧ  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный  
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: chemeris07@rambler.ru  
ORCID: 0000-0002-2446-4710  
Author ID: 869557

**Chemeris Oksana Viacheslavovna**

Candidate of Biological Sciences,  
Senior Research Officer of the Research Department,  
Donetsk State University,  
Donetsk, DPR, RF.

## СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЧВ АГРОЭКОСИСТЕМ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ШАХТЕРСКОГО РАЙОНА ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

© 2025. Ю. А. Штирц

Проведен структурный анализ почв агроэкосистем южной части Шахтерского района Донецкой Народной Республики. В большинстве случаев, как для гумусо-аккумулятивного горизонта, так и для иллювиального горизонта, выявлено преобладание фракции с размером частиц 2–1 мм. Агрегатное состояние почвенных горизонтов подавляющей части исследуемых участков характеризуется *отличным* состоянием, исключением в данном случае является гумусо-аккумулятивный горизонт склонового участка поля под подсолнечником в с. Верхняя Крынка Шахтерского района, для которого отмечено *хорошее* состояние согласно выбранной градации.

**Ключевые слова:** почва, агроэкосистема, структурный состав, почвенный горизонт, агрономически ценные агрегаты.

**Введение.** Уровень производства сельскохозяйственной продукции обуславливают многие экологические факторы, среди которых особое место принадлежит почвам. Потенциальные возможности культурных растений во многом зависят от почвенно-физических условий [1, 2].

Агрофизические свойства влияют на все происходящие в почве процессы, характеризуют ее как пригодную или непригодную для возделывания различных сельскохозяйственных культур [3, 4].

Одной из основных почвенных характеристик, влияющих на ее физические свойства и определяющих продуктивность агрофитоценозов, является ее структура [5].

Чрезвычайно высокая значимость структурно-агрегатного состава для нормального функционирования почв определила интерес исследователей к данному вопросу с момента возникновения почвоведения как науки и продолжает активно разрабатываться в настоящее время, занимая одно из ведущих мест в почвенных исследованиях [6].

Способность почвы распадаться на отдельные агрегаты определяет её способности поглощать атмосферные осадки и сдерживать интенсивность их испарения, влияет на микробиологическую активность почвы, на минеральное питание сельскохозяйственных культур. В формировании структуры почвы играет роль множество факторов, среди которых микробиологическая активность почвы, система обработки, погодные условия в период вегетации [7].

Целью проводимых исследований являлась оценка структурного состава почв агроэкосистем южной части Шахтерского района ДНР.

Реализация поставленной цели предусматривала решение следующих задач: проанализировать представленность различных структурных фракций в составе почвенных горизонтов исследуемых участков, выявить преобладающие в процентном соотношении фракции на выбранных модельных участках, провести оценку агрегатного состояния почв.

**Материал и методика исследования.** Объектом исследования являлся чернозем обыкновенный южной части Шахтерского района ДНР. При выборе модельных участков для исследования почвенного покрова агроэкосистем учитывалась степень их антропогенной трансформации. Были выбраны следующие модельные участки:



1) поле под озимой пшеницей (с. Розовка, Шахтерский район, 48°10'04.6"N 38°12'32.7"E);

2) склоновый участок поля под озимой пшеницей, второй год монокультуры (с. Новоселовка, Шахтерский район, 48°09'40.1"N 38°08'16.7"E);

3) склоновый участок поля под подсолнечником (с. Верхняя Крынка, Шахтерский район, 48°10'47.9"N 38°08'58.0"E);

4) поле под паром, первый год после подсолнечника (с. Розовка, Шахтерский район, 48°10'41.8"N 38°15'07.2"E);

5) склоновый участок поля под яровой пшеницей (г. Ждановка, Шахтерский район, 48°10'37.5"N 38°16'06.1"E);

6) склоновый участок поля под озимой пшеницей (пгт. Нижняя Крынка, Шахтерский район, 48°06'13.9"N 38°12'05.9"E);

7) поле под пшеницей, второй год монокультуры (с. Ровное, Шахтерский район, 48°06'28.8"N 38°33'51.9"E);

8) поле под пшеницей, первый год после кукурузы (с. Ровное, Шахтерский район, 48°06'21.9"N 38°33'57.5"E);

9) склоновый участок поля под озимой пшеницей (с. Рассыпное, Шахтерский район, 48°08'43.5"N 38°35'49.3"E);

10) склоновый участок поля под паром после пшеницы (с. Рассыпное, Шахтерский район, 48°08'46.6"N 38°35'43.7"E);

11) склоновый участок поля под паром после кукурузы (с. Рассыпное, Шахтерский район, 48°08'38.7"N 38°35'49.9"E).

Отбор почвенных образцов проводили по почвенным горизонтам в 2023 г. в соответствии с методикой [8]. Исследование структурного состава проведено по методу Н. И. Саввинова (сухое просеивание) [9].

Оценку состояния почв проводили на основании определения доли агрономически ценных агрегатов (АЦА) в соответствии с методикой, изложенной в работе [10].

**Анализ результатов.** Структурный состав почв исследуемых участков отражен в таблице 1.

Таблица 1

Структурный состав почв исследуемых участков

Фракция	Гумусо-аккумулятивный горизонт, %	Иллювиальный горизонт, %
1	2	3
Участок № 1		
более 10 мм	4,2	1,2
10 мм – 5 мм	3,2	8,9
5 мм – 2 мм	5,4	29,7
2 мм – 1 мм	34,5	26,5
1 мм – 0,5 мм	22,4	9,4
менее 0,5 мм	30,3	24,3
Участок № 2		
более 10 мм	2,1	0,7
10 мм – 5 мм	2,4	3,9
5 мм – 2 мм	22,2	22,5
2 мм – 1 мм	38,5	34,1
1 мм – 0,5 мм	20,2	17,6
менее 0,5 мм	14,6	21,2

Продолжение табл. 1

1	2	3
Участок № 3		
более 10 мм	0,2	0,6
10 мм – 5 мм	0,6	1,0
5 мм – 2 мм	8,3	19,1
2 мм – 1 мм	26,3	33,7
1 мм – 0,5 мм	20,3	13,9
менее 0,5 мм	44,3	31,7
Участок № 4		
более 10 мм	0,0	0,0
10 мм – 5 мм	0,1	0,1
5 мм – 2 мм	4,4	16,8
2 мм – 1 мм	41,3	34,5
1 мм – 0,5 мм	20,5	20,5
менее 0,5 мм	33,8	28,1
Участок № 5		
более 10 мм	0,6	1,6
10 мм – 5 мм	1,7	3,1
5 мм – 2 мм	18,5	26,6
2 мм – 1 мм	36,8	29,9
1 мм – 0,5 мм	18,3	14,2
менее 0,5 мм	24,1	24,6
Участок № 6		
более 10 мм	1,3	0,6
10 мм – 5 мм	1,4	4,2
5 мм – 2 мм	23,5	44,9
2 мм – 1 мм	39,0	24,0
1 мм – 0,5 мм	12,6	9,9
менее 0,5 мм	22,2	16,4
Участок № 7		
более 10 мм	25,1	0,0
10 мм – 5 мм	11,7	1,3
5 мм – 2 мм	21,9	8,5
2 мм – 1 мм	22,5	44,1
1 мм – 0,5 мм	10,0	23,9
менее 0,5 мм	8,8	22,2
Участок № 8		
более 10 мм	0,8	0,0
10 мм – 5 мм	6,9	11,9
5 мм – 2 мм	30,4	39,7
2 мм – 1 мм	28,2	26,6
1 мм – 0,5 мм	15,1	9,4
менее 0,5 мм	18,6	12,4
Участок № 9		
более 10 мм	0,2	0,7

Окончание табл. 1

1	2	3
10 мм – 5 мм	12,7	0,2
5 мм – 2 мм	30,6	21,6
2 мм – 1 мм	26,6	41,3
1 мм – 0,5 мм	14,1	19,8
менее 0,5 мм	15,8	16,4
Участок № 10		
более 10 мм	13,6	0,6
10 мм – 5 мм	5,4	12,7
5 мм – 2 мм	21,1	38,1
2 мм – 1 мм	36,8	24,1
1 мм – 0,5 мм	11,6	14,6
менее 0,5 мм	11,5	9,9
Участок № 11		
более 10 мм	0,6	0,3
10 мм – 5 мм	1,6	0,9
5 мм – 2 мм	20,4	3,8
2 мм – 1 мм	25,8	40,3
1 мм – 0,5 мм	13,6	22,6
менее 0,5 мм	38,0	32,1

*Примечание.* Названия модельных участков приведены в разделе «Материал и методика исследования».

Согласно результатам проведенного анализа, в большинстве случаев, для гумусо-аккумулятивного горизонта выявлено преобладание фракции с размером частиц 2–1 мм (6 из 11 исследуемых участков). Исключением являются участки № 8, 9 (преобладает фракция частиц размером 5–2 мм), участок № 7 (преобладает фракция частиц более 10 мм), участки № 3, 11 (преобладает фракция менее 0,5 мм).

Для иллювиального горизонта также отмечено преобладание фракции с размером частиц 2–1 мм (7 из 11 участков). Исключением являются участки № 1, 6, 8, 10 (преобладает фракция частиц размером 5–2 мм).

Оба исследуемых почвенных горизонта участка № 4 характеризуются отсутствием фракции более 10 мм. В составе иллювиального горизонта участков № 7 и 8 также отсутствует фракция более 10 мм.

К числу наиболее распространенных показателей, отражающих состояние почв, относится доля агрономически ценных агрегатов [10, 11].

К агрономически ценным относят агрегаты в диапазоне 0,25–10 мм. Оптимальное содержание агрономически ценной фракции снижает плотность почвы, в результате чего количество продуктивной влаги возрастает. Увеличение долевого содержания почвенных частиц размером более 10 мм ведет к возрастанию глыбистости структуры, которую корневая система растений не способна разрушать и извлекать необходимые питательные вещества [12].

Развитие корневой системы способствует увеличению процента агрономически ценных частиц в почве благодаря скреплению мелких частиц и разрушению глыбистой фракции [12].

Доля агрономически ценных агрегатов в почвах исследуемых участков отражена в таблице 2.

Доля агрономически ценных агрегатов для гумусо-аккумулятивного горизонта исследуемых участков варьирует от 55,5 до 84,0 %, для иллювиального горизонта – от 67,6 до 89,5 %.

Таблица 2

Доля агрономически ценных агрегатов в почвах исследуемых участков, %

Участок	Доля агрономически ценных агрегатов, %	
	Гумусо-аккумулятивный горизонт	Иллювиальный горизонт
№ 1	65,5	74,5
№ 2	83,3	78,1
№ 3	55,5	67,7
№ 4	66,2	71,9
№ 5	75,3	73,8
№ 6	76,5	83,0
№ 7	66,1	77,8
№ 8	80,6	87,6
№ 9	84,0	82,9
№ 10	74,9	89,5
№ 11	61,4	67,6

*Примечание.* Названия модельных участков приведены в разделе «Материал и методика исследования».

По содержанию агрономически ценных агрегатов состояние почв относят к *неудовлетворительному*, если фракция 0,25–10 мм составляет менее 40 %, *хорошему* – при доле АЦА 40–60 % и *отличному* – при доле АЦА более 60 % [10, 11].

Согласно данной градации, по показателю агрономически ценных агрегатов, почвы подавляющего большинства исследуемых участков характеризуются *отличным* состоянием. Исключением являются гумусо-аккумулятивный горизонт участка № 3: доля агрономически ценных агрегатов составляет менее 60,0 %, агрегатное состояние почв данного участка следует охарактеризовать как *хорошее*.

Для сравнения можно отметить, что почвы участка со степной растительностью заповедника «Хомутовская степь» (пробы отобраны с участка с режимом абсолютного заповедания 47°17'18.42"N 38°10'47.75"E) характеризуются следующими показателями агрегатного состояния: доля агрономически ценных агрегатов гумусо-аккумулятивного горизонта составляет 89,0 %, иллювиального горизонта – 82,0 % [13].

Проведенные ранее исследования по оценке агрегатного состояния почв сельхозугодий северной части Шахтерского района Донецкой Народной Республики показали следующие результаты: в подавляющем большинстве случаев выявлено преобладание фракции с размером частиц менее 0,5 мм: от 30,9 до 70,2 %. По содержанию агрономически ценных агрегатов почвы пахотного горизонта большинства из исследуемых участков агроэкосистем северной части Шахтерского района характеризуются *неудовлетворительным* состоянием, тогда как для подпахотного горизонта согласно используемой градации отмечено *хорошее* и *отличное* состояние [14].

**Выводы.** В большинстве случаев как для гумусо-аккумулятивного горизонта, так и для иллювиального горизонта, выявлено преобладание фракции с размером частиц 2–1 мм. Агрегатное состояние почвенных горизонтов подавляющей части исследуемых

участков агроэкосистем южной части Шахтерского района ДНР характеризуется *отличным* состоянием. Гумусо-аккумулятивный горизонт участка № 3 (склоновый участок поля под подсолнечником в с. Верхняя Крынка Шахтерского района) характеризуется *хорошим* состоянием.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Донецкий ботанический сад» по теме: «Качественные и функциональные характеристики почв сельскохозяйственных угодий в степной зоне и пути восстановления их биологической продуктивности» (регистрационный № 123101300198-3).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татаринцев В. Л. Агроэкологическая оценка гранулометрического состава почв Алтайского Приобья / В. Л. Татаринцев, Л. М. Татаринцев // Известия ТСХА. – 2008. – Вып. 4. – С. 43–52.
2. Татаринцев В. Л. Гранулометрический состав почв Алтайского Приобья и его агроэкологическая оценка / В. Л. Татаринцев, Л. М. Татаринцев, В. А. Рассыпнов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2012. – № 6 (92). – С. 36–40. – EDN : OXWSJX.
3. Ильяшенко М. А. Физические свойства парковых почв объектов ландшафтной архитектуры / М. А. Ильяшенко, О. В. Семенюк // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. – 2014. – № 1. – С. 26–31.
4. Кувшинова Е. К. Агрофизические свойства чернозема обыкновенного в учебно-опытном фермерском хозяйстве АЧГАА / Е. К. Кувшинова, Н. Н. Кабаненко, Ю. В. Гордеева // Вестник аграрной науки Дона. – 2010. – № 3. – С. 64–68.
5. Анализ структурно-агрегатного состава почв разновозрастных залежей Предсалаирья / А. Н. Безбородова, Д. А. Филимонова, Г. Ф. Миллер, С. В. Соловьев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2024. – № 12. – С. 7–11. – DOI : 10.17513/mjprfi.13674.
6. Бухонов А. В. Изменения структурно-агрегатного состояния почв Нижнего Поволжья за последние 3500 лет в связи с динамикой климата / А. В. Бухонов, О. И. Худяков, А. В. Борисов // Почвоведение. – 2018. – № 6. – С. 710–719. – DOI : 10.7868/S0032180X18060072. – EDN : XQNGUX.
7. Структурно-агрегатное состояние почвы при систематическом прямом посеве / Ю. Б. Анисимов, А. А. Агеев, Ю. С. Мошкина, Е. Л. Калюжина // Проблемы плодородия почв в современном земледелии. – Красноярский научно-исследовательский институт сельского хозяйства – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 2024. – С. 47–50. – DOI : 10.52686/9785605087878\_47.
8. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д. Г. Звягинцева. – М. : Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
9. Агрофизические и агрохимические методы исследования почв : уч.-метод. пособие / сост. В. И. Терпелец, В. Н. Слюсарев. – Краснодар: КубГАУ, 2016. – 65 с.
10. Влияние типа землепользования на физические свойства черноземов лесостепной зоны Западной Сибири / И. Н. Курганова, В. О. Лопес де Гереню, Е. Н. Смоленцева и др. // Почвоведение. – 2021. – № 9. – С. 1061–1075. – DOI : 10.31857/S0032180X21090045. – EDN : HWOICG.
11. Теории и методы физики почв / Под ред. Е. В. Шеина, Л. О. Карпачевского. – М. : Гриф и К, 2007. – 616 с.
12. Ничипуренко Е. Н. Влияние технологии выращивания озимой пшеницы на агрегатный состав почвы / Е. Н. Ничипуренко, Т. Д. Федорова // Научный журнал КубГАУ. – 2024. – № 202 (08). – С. 1–7.
13. Штирц Ю. А. Изменение механического состава почв заповедника «Хомутовская степь» при различных режимах заповедания / Ю. А. Штирц, Д. В. Сыщиков // Промышленная ботаника. – 2024. – Т. 24, № 4. – С. 95–99. – DOI : 10.5281/zenodo.14638334. – EDN : TOXOMF.
14. Штирц Ю. А. Гранулометрический анализ почв сельхозугодий северной части Шахтерского района Донецкой Народной Республики / Ю. А. Штирц, Д. В. Сыщиков // Промышленная ботаника. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 32–39. – DOI : 10.5281/zenodo.13323776. – EDN : DAMORN.

*Поступила в редакцию 22.10.2025 г.*

**STRUCTURAL ANALYSIS OF SOILS OF AGROECOSYSTEMS OF THE SOUTHERN PART OF  
THE SHAKHTERSKY DISTRICT OF THE DONETSK PEOPLE'S REPUBLIC**

***Yu. A. Shtirts***

A structural analysis of soils in agroecosystems of the southern part of the Shakhtersky district of the Donetsk People's Republic was conducted. In most cases, both the humus-accumulative horizon and the illuvial horizon showed a predominance of the 2–1 mm particle size fraction. The aggregate state of the soil horizons in the vast majority of the study sites is *excellent*, with the exception of the humus-accumulative horizon on a sloped section of a sunflower field in the Verkhnyaya Krynka (Shakhtersky district), which was rated in *good* condition according to the selected gradation.

**Keywords:** soil, agroecosystem, structural composition, soil horizon, agronomically valuable aggregates.

***Штирц Юлия Алексеевна***

Кандидат биологических наук, доцент;  
научный сотрудник ФГБНУ «Донецкий  
ботанический сад», г. Донецк, ДНР, РФ.  
E-mail: yu.shtirts@mail.ru  
ORCID: 0009-0006-5102-2033  
AuthorID: 963882

***Shtirts Yulia Alekseevna***

Candidate of Biological Sciences, Docent;  
Researcher, Donetsk Botanical Garden,  
Donetsk, DPR, RF.

*Научное издание*

**Вестник Донецкого национального университета.  
Серия А: Естественные науки**

**2025. – № 5**

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ ДНР Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

---

Адрес редакции:  
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,  
ул. Университетская, 24,  
283001, г. Донецк, ДНР, РФ.  
Тел: +7 (856) 302-92-56, 302-09-92.  
E-mail: [vestnikdonnu\\_a@mail.ru](mailto:vestnikdonnu_a@mail.ru)  
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>, <http://dongu-vestnik01.ru/>

---