

УДК 544.723, 544.726, 54-71

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ РАДИЯ

© К.Г. Боголицын^{1,2}, А.П. Карманов³, Л.С. Кочева³, Н.Г. Рачкова^{3*}, А.Э. Паршина^{1*},
Д.А. Поломарчук¹

¹ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Россия, a.parshina@narfu.ru

² Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА УрО РАН,
пр. Никольский, 20, Архангельск, 163020, Россия

³ Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28,
Сыктывкар, 167982, Россия

В данной работе приведены результаты исследования сорбционной способности ряда сорбентов растительного происхождения по отношению к ионам ^{226}Ra в водных средах. Установлено, что целлюлозные сорбенты – белково-полисахаридный комплекс и целлюлоза бурой водоросли *Saccharina latissima* обладают высокой эффективностью связывания ионов ^{226}Ra – 95.2 и 76.6% соответственно. Показатели сорбционной способности образцов лишайника *Cetraria islandica* и лишайника мха *Polytrichum commune* равняются 74.6 и 86.2%, соответственно. Проведенные десорбционные тесты с использованием дистиллированной воды, 1М соляной кислоты, 1М ацетата аммония показали, что прочнее всего данный радионуклид удерживается целлюлозными сорбентами: белково-полисахаридным комплексом и целлюлозой бурых водорослей. Сорбционная активность обусловлена химическим составом исследуемых объектов (характеристические функциональные группы) и спецификой их капиллярно-пористой структуры (диаметр и объем пор, удельная площадь поверхности). Эти факторы определяют комплексный механизм процесса сорбции ионов ^{226}Ra на природных сорбентах, таких как водорослевая целлюлоза, лишайники и лигнин. Полученные результаты подчеркивают перспективы применения исследованных растительных объектов в качестве альтернативных источников новых полифункциональных сорбционных материалов для эффективного связывания опасных радионуклидов.

Ключевые слова: целлюлоза, лишайники, лигнин, сорбция, ^{226}Ra .

Для цитирования: Боголицын К.Г., Карманов А.П., Кочева Л.С., Рачкова Н.Г., Паршина А.Э., Поломарчук Д.А. Растительные полимеры и их сорбционная способность в отношении радия // Химия растительного сырья. 2025. №1. С. 375–384. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250114557>.

Введение

Радиоактивное загрязнение является глобальной проблемой, которая сопровождает рост антропогенной нагрузки на экосистемы за счет увеличения объемов добычи полезных ископаемых, геологической разведки, высоких запросов на ядерную энергетику [1]. Одним из приоритетных объектов мониторинга является ^{226}Ra – долгоживущий продукт естественного распада ^{238}U , материнский радионуклид по отношению к ^{222}Rn , известному своими канцерогенными свойствами [1]. Как и многие тяжелые металлы, ^{226}Ra обладает высокой биологической доступностью и подвижностью, биоаккумулируется в организме (особенно в костной ткани), вызывая хроническую интоксикацию. Основные пути поступления токсиканта в организм связаны с потреблением продуктов питания, в том числе растительных, которые содержат радий (естественный или антропогенный), получая его из почвы или воды [1, 2].

Большинство работ, посвященных вопросам борьбы с радиационным загрязнением, касаются очистки сточных и/или природных вод с применением сорбционных технологий [3–5]. Применительно к охране здоровья человека сорбция реализуется в рамках эфферентной терапии, суть которой заключается в пероральном использовании энтеросорбентов, способных связывать, эффективно удерживать целевые компоненты без вторичной эмиссии и безопасно выводить их из организма. Среди всего многообразия сорбен-

* Автор, с которым следует вести переписку.

тов особенно распространены минеральные (глины) и кремний-органические сорбенты, синтетические полимеры, углеродные материалы, которые легко получить и модифицировать, создавая композитные материалы [6–10]. Однако применительно к сорбции ^{226}Ra установлено, что органическое вещество до 10 раз эффективнее, чем неорганические материалы связывает этот радионуклид [1]. В этой категории преимущество отдается углеводным (полисахаридным) сорбентам. Подобный выбор обусловлен такими факторами, как разнообразный функциональный состав, высокая поверхностная активность, пористость, способность к набуханию и многое другое.

Источником полисахаридных сорбентов являются разнообразные растительные объекты, в том числе древесина [11–13], которая, помимо всего прочего, содержит лигнин (ЛГ), нахождение практического применения которому стоит как отдельная важная научно-исследовательская задача. В технологии получения целлюлозы лигнин является отходом производства. При этом с физико-химической точки зрения он обладает всеми качествами, необходимыми для энтеросорбентов, что подтверждается наличием зарегистрированных препаратов против интоксикации организма человека и животных, а также сорбентов промышленного назначения [14]. Однако в большинстве работ используется технический лигнин древесного происхождения, который в больших количествах накапливается как отход целлюлозно-бумажной промышленности. Расширение ресурсной базы в процессе поиска новых источников природных биоактивных соединений, которые способны дополнить и в определенной степени заместить традиционные источники сорбентов, – актуальная практико-ориентированная исследовательская задача. Недревесные лигнины по свойствам и качествам не уступают аналогам хвойного и лиственного происхождения, следовательно, нуждаются в более детальном исследовании, в том числе практических аспектов их применения.

К альтернативным типам биообъектов – источников сорбентов, помимо указанных выше мхов, можно отнести морские водоросли и лишайники. В настоящее время в России освоение водорослей остается на низком уровне, тогда как потенциал их переработки известен уже многие десятилетия. Значительным недостатком существующих технологий является отсутствие практического применения белково-полисахаридного комплекса (БПК) водорослей, представляющего собой композит на основе водорослевой целлюлозы (ВЦ) [15]. БПК накапливается как отход после извлечения из массы водоросли приоритетных для промышленности компонентов – альгинатов, маннита. Благодаря своему составу, функциональной активности и структурным особенностям БПК способен к связыванию среднемолекулярных органических соединений и ионов тяжелых металлов [16]. В свою очередь, лишайники нашли широкое применение в народной медицине, а также как компоненты ряда лекарственных средств. Помимо лишайниковых кислот, обладающих широким спектром важных фармакологических эффектов, они содержат большие количества лишенина (ЛХ) – крахмалоподобного полисахарида. Лишайники – одни из традиционных объектов фитоиндикации, в том числе для выявления кислотного загрязнения [17], что обусловлено их высокой аккумуляционной способностью и толерантностью по отношению к загрязнителям. Однако применению лишайников в качестве сорбентов посвящено относительно малое количество работ. Получение сорбентов обычно сводится к удалению низкомолекулярных соединений (экстракция органическими сольвентами) и/или механоактивации растительного сырья [18].

Важный момент, на который стоит обратить внимание, касается практических аспектов использования данных биообъектов. Значительным недостатком лишайников и мхов как источника биоактивных соединений и/или сорбентов является низкая воспроизводимость сырьевой базы ввиду малой скорости роста (в среднем ~2 см/год) [19]. Однако биоактивный потенциал этих природных матриц высок, следовательно, актуальной задачей становится развитие биотехнологий для их искусственного выращивания – вероятно, единственное условие повышения конкурентоспособности мхов и лишайников в сравнении с другими растительными объектами. В свою очередь, морские водоросли лишены данного недостатка. Напротив, их скорость роста в десятки раз выше, чем для множества наземных растений, что указывает на высокие темпы восстановления популяций [20] и большой спектр возможностей использования данного растительного ресурса для получения ценных продуктов и материалов.

Цель работы – оценить сорбционный потенциал в отношении ионов ^{226}Ra природных полимеров, выделенных из альтернативного растительного сырья – лигнина мха *Polytrichum commune*, лишенина лишайника *Cetraria islandica* и целлюлозных материалов – БПК и целлюлозы водоросли *Saccharina latissima* (ВЦ). Сорбционные свойства оценивали методом статической сорбции, а также десорбции для выявления вклада различных механизмов и определения потенциала данных растительных объектов как источника новых сорбентов радиоактивных элементов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве растительных объектов для получения исследуемых сорбентов использовали бурые водоросли вида *Saccharina latissima*, лишайник *Cetraria islandica*, мох *Polytrichum commune*. Бурые водоросли отбирали в акватории Соловецких островов (Белое море), образцы мха и лишайника – в лесном массиве Сыктывдинского района (Республика Коми). После удаления различных примесей и загрязнений растительные образцы подсушивали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Для дальнейших экспериментов использовали фракции 0.25–0.5 мм.

Выделение белково-полисахаридного комплекса и водорослевой целлюлозы. БПК и ВЦ бурых водорослей получали согласно разработанной схеме [21]. Воздушно-сухие водоросли подвергали последовательной экстракции хлороформом (х.ч., Вектон), растворами соляной кислоты (х.ч., Вектон), карбоната натрия (х.ч., Ленреактив) для удаления липидно-пигментной фракции, а также водорастворимых соединений. Полученный материал – белково-полисахаридный комплекс (БПК) был отмыт водой для достижения постоянства состава. Параллельно БПК использовали для получения чистой водорослевой целлюлозы (ВЦ), для чего проводили обработку в среде перекиси водорода (х.ч., Ленреактив) с целью удаления нецеллюлозных компонентов комплекса. Полученные материалы были высушены лиофильно.

Выделение лишайника. Лишайник выделяли путем экстракции биомассы лишайника 0,25% раствором карбоната натрия (1 : 20, трехкратно) для нейтрализации кислот. Обработанный и отмытый до pH 6.5–7.0 лишайник затем кипятили в воде (1 : 15) для получения вытяжки лишайника [22]. Полученный лишайник фильтровали и высушивали лиофильно.

Выделение лигнина. Лигнин из массы мха *Polytrichum commune* выделяли по методике [23]. Для этого проводили обработку биомассы смесью диоксан-вода (9 : 1 об/об) с добавлением соляной кислоты в течение 2 ч в инертной атмосфере (аргон). Смесь декантировали, нейтрализовали и фильтровали для последующего концентрирования на роторном испарителе. В полученный концентрат капельно вводили 1%-ный раствор сульфата натрия (ч.д.а., ГОСТ 4171-76) для осаждения лигнина. Очистку лигнина проводили повторным осаждением из диоксана (ч.д.а., ГОСТ 10455-80) в диэтиловый эфир (ч.д.а., ТУ 2600-001-45682126-13). Полученный лигнин сушили в вакуум-экссикаторе.

ИК-спектроскопия. Запись ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре IR Prestige 21 (Shimadzu, Япония) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle с призмой ZnSe («Pike», США). ИК-спектры записаны при разрешении 4 см⁻¹, число сканирований – 128.

Определение пористости. Удельную площадь поверхности сорбентов ($S_{уд}$, м²/г) и их пористость устанавливали методом низкотемпературной сорбции азота при -196 °С по методу БЭТ, ХК (Брунауэра, Эммета, Теллера, Хорвата-Кавазо) на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США).

Сорбция ²²⁶Ra. Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях при температуре 25 °С с постоянным перемешиванием, для чего их навески приводили в контакт со растворами хлорида радия-226 (99.0±0.5%, Институт по исследованию, производству и применению радиоизотопов, Чехия) с концентрацией 2.69×10⁻¹¹ г/мл (сорбция БПК и ВЦ) и 15.17×10⁻¹² г/мл (сорбция ЛХ и ЛГ). Величину pH раствора (6.0) задавали добавкой разбавленного гидроксида аммония (25%, х.ч.). Соотношение фаз образца сорбента и раствора хлорида радия-226 составляло 1 : 20 (г/мл). После контакта (24 ч) исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. Условия эксперимента выбраны исходя из данных о химической структуре исследуемых материалов и данных, опубликованных в работах [24–26]. В фильтрате определяли содержание ²²⁶Ra, на основе чего рассчитывали (массу) ²²⁶Ra m (г), сорбированного 1 г сорбента, по формуле:

$$m = C_{исх} \cdot V_{исх} - C_{ф} \cdot V_{ф},$$

где $C_{исх}$ и $C_{ф}$ – содержания ²²⁶Ra в исходном растворе и фильтрате, пг/мл; $V_{исх}$ ($V_{исх} = 20$ мл) и $V_{ф}$ – объемы, мл.

Степень извлечения R (%) определяли по соотношению:

$$R = \frac{100 \cdot m}{C_{исх} \cdot V_{исх}}.$$

Способность образцов удерживать сорбированный ^{226}Ra оценивали путем десорбции радионуклида методом последовательных вытяжек при 25 °С. Время десорбции на каждом этапе составляло 24 ч. Для этого исследуемый образец после сорбции ^{226}Ra отфильтровывали и обрабатывали 20 мл дистиллированной воды, 1 М ацетата аммония (х.ч., Вектон) и 1 М соляной кислоты. После отделения жидкой и твердой фаз определяли количество радионуклида, перешедшего в экстракт, и рассчитывали показатели десорбции $D_{\text{H}_2\text{O}}$, $D_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$, D_{HCl} в процентах от первоначально сорбированного ^{226}Ra . Остаточное количество радионуклида, обозначенное как S_F , считалось прочно сорбированным. ^{226}Ra в фильтрате и экстрактах определяли радиометрическим эманационным методом [11] по количеству альфа-частиц, испускаемых в результате радиоактивного распада ^{222}Rn , дочернего продукта распада ^{226}Ra . Счет альфа-частиц проводили на радиометре «Альфа-1» (Россия). Чувствительность метода – 2 пг ^{226}Ra , ошибка измерений $\leq 15\%$.

Обсуждение результатов

Сорбция в статических условиях. Величины сорбции образцами белково-полисахаридного комплекса, водорослевой целлюлозы, лигнина и лишенина приведены в таблице 1. Из результатов видно, БПК обладает наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к ионам ^{226}Ra (95.2%). ВЦ, ЛХ и ЛГ обладают более низкой активностью – сорбируется 74.6–86.2% от введенного количества радионуклида.

Сорбционные свойства зависят от целого ряда факторов. К химическим факторам относятся все свойства материалов, которые обусловлены их компонентным и функциональным составом (табл. 2, рис.).

Так, по своей природе белково-полисахаридный комплекс бурых водорослей представляет собой биоккомпозит, в котором 51–56% с.в. составляет целлюлоза, 26–33% – связанный белок, 16–18% – остаточные количества водорослевых полисахаридов [15]. Водорослевая целлюлоза получена из БПК путем обработки в среде пероксида водорода, в результате чего произошло удаление нецеллюлозных компонентов, что можно отследить по изменению профиля и интенсивности полос поглощения в области 1500–1750 см^{-1} . Лишенин по своей природе является (1-3)/(1-4)- β -глюканом, на что указывает наличие хорошо выраженной полосы ~897 см^{-1} , характерной как для спектров целлюлозных материалов (БПК и ВЦ), так и ЛХ. Ввиду отсутствия стадии очистки лишенина, в образце могут содержаться остаточные количества альфа-глюканов (изолишенин), хитина, белков и прочих олигосахаридов неглюкановой природы. Присутствие белков в БПК и хитина в ЛХ подтверждается наличием интенсивных пиков 1634–1646 см^{-1} – характеристическая область колебаний связи $\text{C}=\text{O}$, т.н. группы «амид I». Полосы пропускания 900–750 см^{-1} в спектре ЛГ свидетельствуют о гваяцильной природе исследуемого образца [27]. Основными функциональными группами водорослевой целлюлозы и лишенина являются спиртовые (первичные и вторичные) -ОН группы (3000–3500 см^{-1}). БПК характеризуется наличием спиртовых (первичные и вторичные) -ОН (3000–3500 см^{-1}), аминогрупп - NH_2 (1500–1600 см^{-1}), карбоксильных - COOH (1750 см^{-1}) групп. В макромолекуле лигнина присутствуют - OCH_3 (1000–1300 см^{-1}), фенольные и спиртовые -ОН (3300–3400 см^{-1}), карбонильные (альдегидные и кетонные) $=\text{CO}$ группы (1713 см^{-1}), а также карбоксильные - COOH группы. Различия функционального состава будут определять возможности протекания сорбции по различным механизмам: ионный обмен, комплексообразование, взаимодействие с углеродом ароматического кольца.

Среди физических факторов, определяющих разницу в сорбционной способности, можно выделить особенности поверхностно-пористой структуры (табл. 3). Так, из данных попомеретрии следует, что все образцы обладают разным уровнем значений удельной площади поверхности. Наиболее развитая поверхность характерна для водорослевой целлюлозы (9.72 $\text{м}^2/\text{г}$) и БПК (5.31 $\text{м}^2/\text{г}$). Для лишенина и лигнина характерны более низкие значения: 1.55 и 4.65 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. При этом показатель удельной площади поверхности ЛГ мха сопоставим с образцами гидролизного лигнина [30] и в то же время в 2–8 раз ниже, чем для некоторых лигнинов многолетних и однолетних растений [31], что указывает на широкую вариабельность в пористых свойствах данного биополимера.

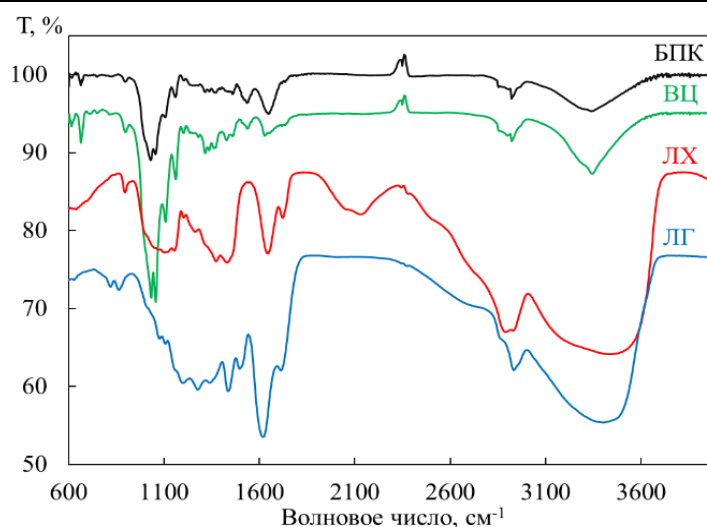
Таблица 1. Количественные характеристики процессов сорбции-десорбции ^{226}Ra ($n=2-3$) для различных образцов, %

Показатель	БПК	Водорослевая целлюлоза	Лишенин	Лигнин
R	95.2±14.3	76.6±11.3	74.6±11.0	86.2±12.3
$D_{\text{H}_2\text{O}}$	8.0±1.2	23.1±3.4	2.0±0.3	3.7±0.5
$D_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$	9.9±1.4	6.2±0.9	39.6±5.9	5.7±0.8
D_{HCl}	8.3±1.2	3.6±0.5	6.8±1.0	47.8±7.0
S_F	73.8±11.1	67.1±10.0	51.6±7.7	42.8±6.1

Таблица 2. Компонентный состав используемых растительных объектов [27–29]

Компонент	Содержание, %с.в.
Бурые водоросли <i>Saccharina latissima</i>	
Целлюлоза	6.0
Легкогидролизуемые полисахариды	22.2
Белки	8.8
Альгинаты	30.7
Маннит	19.8
Мох <i>Polytrichum commune</i>	
Целлюлоза	27.0
Лигнин	32.7
Легкогидролизуемые полисахариды	27.8
Лишайник <i>Cetraria islandica</i>	
Жиры	1.68
Лихенин	63.5
Гемичеселлюлоза	25.22
Целлюлоза	7.01
Пектиновые вещества	3.76

ИК-спектры образцов белково-полисахаридного комплекса (БПК), водорослевой целлюлозы (ВЦ), лишенина (ЛХ), лигнина (ЛГ)



Пониженный показатель удельной площади поверхности ЛГ в сравнении с водорослевыми целлюлозными материалами может быть частично обусловлен сушкой в условиях вакуума, тогда как БПК и целлюлоза были высушены лиофильно, что позволяет получить более развитую поверхность образца ввиду отсутствия эффекта ороговения [21]. В то же время лиофильно высушенный лишенин имеет самый низкий показатель удельной площади поверхности, что может быть связано с малой величиной средней ширины пор (1.95 нм). Близкие значения среднего размера пор (1.90 нм) получены при исследовании лигнина мха, что указывает на микропористость полученного образца, подтверждаемую в других работах [19].

Несмотря на низкие параметры пористости и развитости поверхности, ЛХ демонстрирует сорбционную способность на уровне с водорослевой целлюлозой. Подобный результат может быть обусловлен способностью данного полисахарида к набуханию в водной среде со значительным приростом доступной поверхности для протекания межфазных процессов. Благодаря этому возрастает доступность реакционных центров, и сорбция из водной среды протекает эффективнее, чем из газовой. Это подтверждается данными о высокой способности лишенина к набуханию и образованию студней, что позволяет использовать его в эфферентной терапии при отравлениях, а также в производстве пищевых и кондитерских изделий [32].

Таблица 3. Характеристика поверхностно-пористой структуры исследуемых образцов

Образец	Удельная поверхность, м²/г	Объем пор, см³/г	Средняя ширина пор, нм
БПК	5.31	0.013	9.69
Водорослевая целлюлоза	9.72	0.022	9.09
Лишенин	1.55	0.010	1.95
Лигнин	4.65	0.010	1.90

Изучение десорбции сорбата. Для оценки прочности удержания ^{226}Ra проводили десорбцию ионов с использованием экстрагентов различной природы. Так, десорбция водой позволяет получить данные о содержании водорастворимых форм ^{226}Ra , 1 М HCl – кислоторастворимых, 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – ионообменных форм. Результаты эксперимента по десорбции приведены в таблице 1. Примечательно большое количество ^{226}Ra (47.81%), десорбированного кислотой из лигнина, тогда как в остальных случаях десорбция кислотой не превышала 9%. Таким образом, можно сделать вывод о сильных кислотных свойствах исследуемого ароматического полимера, так как только ионы гидроксония способны эффективно вытеснить связанные ионы ^{226}Ra .

Вода как десорбент позволяет извлечь неспецифично связанные катионы металла. Подобное связывание может быть обусловлено слабыми электростатическими взаимодействиями, а также физической сорбцией в пористой структуре. Количество неспецифично адгезированных ионов ^{226}Ra изменяется в ряду $\text{ВЦ} > \text{БПК} > \text{ЛГ} > \text{ЛХ}$, что согласуется с показателями удельной площади поверхности и средней шириной пор. Таким образом, развитая поверхность целлюлозных материалов позволяет сорбировать большее количество радионуклида посредством слабых физических взаимодействий.

Количество десорбированного ацетатом аммония ^{226}Ra характеризует долю ионообменных форм. В данном случае наблюдается обратная зависимость с величинами удельной поверхности – для лишенина (материал с наименьшей пористостью) характерна наибольшая доля ионообменных форм, для целлюлозы – наименьшая. По-видимому, высокое значение показателя $D_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$ в случае лишенина обусловлено наличием примесей различной природы с высоким содержанием функциональных групп, способных к ионному обмену.

Важную роль в связывании ионов металлов также играют азотсодержащие группы. Белки составляют существенную часть биомассы БПК, что, вероятно, определяет более высокий уровень прочного связывания ^{226}Ra (S_F) в сравнении с ВЦ. В *Cetraria islandica* белковых соединений достаточно мало (ок. 2%), что позволяет сделать предположение о незначительном влиянии данной группы соединений на сорбционную способность лишенина. Однако ввиду наличия в массе лишайников хитина, он может привносить в функциональный состав аминогруппы, что предопределяет более высокий показатель сорбции полисахаридов лишайников в сравнении с целлюлозой, как это показано в работе [33].

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что механизм адсорбции не ограничивается явлениями физической адсорбции, обусловленной заполнением пористого пространства за счет электростатических взаимодействий с отрицательно заряженной поверхностью сорбента ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) [15]. Безусловно, важную роль играют также химические реакции, определяемые ионным обменом и π -взаимодействиями, а также образованием нейтральных и заряженных моно- и бидентатных структур, таких как $-(\text{COO})_2\text{Me}$, $-\text{COMe}^+$ [34]. Никифорова с соавторами [35], суммируя многочисленные исследования, заключили, что, как правило, биополимеры вступают в реакции ионного обмена и комплексообразования с ионами тяжелых металлов благодаря наличию $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}$ групп, которые обладают различной аффинностью к целевым компонентам.

Выводы

Растительная биомасса бурых водорослей, лишайников и мхов является перспективным источником для создания сорбентов углеводной и ароматической природы. Все объекты демонстрируют эффективность сорбции ионов ^{226}Ra на уровне 74.6–95.2%. Наибольшей эффективностью отличаются целлюлозные материалы из бурых водорослей – белково-полисахаридный комплекс и водорослевая целлюлоза. Для них характерен самый высокий процент прочного удерживания ^{226}Ra (73.8 и 67.1% соответственно), что говорит о высокой эффективности сорбционного материала, в особенности для биомедицинских направлений, так как безопасное выведение токсичных элементов из организма без вторичной эмиссии – одна из ключевых характеристик энтеросорбентов. Механизм сорбции – комбинированный и включает в себя ионный обмен, комплексообразование, π -взаимодействия и электростатические взаимодействия. Преобладание различных типов взаимодействий зависит как от природы сорбента (углеводная или ароматическая), наличия примесных соединений, а также от его капиллярно-пористых характеристик (удельная поверхность, размер пор). Белково-полисахаридный комплекс и водорослевая целлюлоза в настоящее время являются нереализуемым отходом при переработке морских водорослей. Следовательно, их использование не повысит нагрузку на естественные популяции, а, напротив, позволит добиться более комплексного и рационального использования данного растительного объекта, расширить спектр практически полезных материалов водорослевого происхождения.

Финансирование

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ в сфере научной деятельности FSRU-2023-004, а также в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024–5 и Института геологии № 122040600011–5 ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. IAEA. Behaviour of radium // The environmental behaviour of radium. International atomic energy agency. Vienna, 2014. 267 p.
2. Tripler E., Haquin G., Koch J., Yehuda Z., Shani U. Sustainable agricultural use of natural water sources containing elevated radium activity // Chemosphere. 2014. Vol. 104. Pp. 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.020>.
3. Reinoso-Maset E., Ly J. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model // Journal of Environmental Radioactivity. 2016. Vol. 157. Pp. 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.03.014>.
4. Bordelet G., Beaucaire C., Phommavanh V., Descostes M. Chemical reactivity of natural peat towards U and Ra // Chemosphere. 2018. Vol. 202. Pp. 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.140>.
5. Kittnerová J., Drtinová B., Štamberg K., Vopálka D., Evans N., Deissmann G., Lange S. Comparative study of radium and strontium behaviour in contact with cementitious materials // Applied Geochemistry. 2020. Vol. 122. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104713>.
6. Wang M., Hearon S.E., Phillips T.D. A high capacity bentonite clay for the sorption of aflatoxins // Food Additives & Contaminants: Part A. 2020. Vol. 37, no. 2. Pp. 332–341. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1662493>.
7. Erenturk S.A., Kaygun A.K. Removal of ^{226}Ra from aqueous media and its thermodynamics and kinetics // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. Vol. 311, no. 2. Pp. 1227–1233. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5047-3>.
8. Semenishchev V.S., Tomashova L.A., Titova S.M. The study of radium and polonium sorption by a thin-layer $\text{MnO}_2\text{-CTA}$ sorbent // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2021. Vol. 327, no. 2. Pp. 997–1003. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07576-w>.
9. Semenishchev V.S., Ishimbaeva E.N., Rogozhnikov V.A., Titova S.M., Skripchenko S.Yu., Nalivaiko K.A. A comparative study of sorption of microamounts of Ra, Po, U, Th, Np and Pa by a thin-layer sorbent based on manganese dioxide // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2023. Vol. 333, no. 1. Pp. 429–439. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09269-6>.
10. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Yu., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. An experimental study of sorption/desorption of selected radionuclides on carbon nanomaterials: a quest for possible applications in future nuclear medicine // Diamond and Related Materials. 2020. Vol. 104. Article 107752. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107752>.
11. Zinivovskaia I., Safonov A., Zelenina D., Ershova Y., Boldyrev K. Evaluation of biosorption and bioaccumulation capacity of cyanobacteria *Arthrospira (spirulina) platensis* for radionuclides // Algal Research. 2020. Vol. 51. Article 102075. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102075>.
12. Levy-Ontman O., Yanay C., Paz-Tal O., Wolfson A. Red algae sulfur-based polysaccharides as bioadsorbents for europium removal from aqueous solutions // Journal of Polymers and the Environment. 2023. Vol. 31, no. 6. Pp. 2321–2333. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02760-x>.
13. Shin J., Kwak J., Lee Y.-G., Kim S., Son C., Cho K.H., Lee S.-H., Park Y., Ren X., Chon K. Changes in adsorption mechanisms of radioactive barium, cobalt, and strontium ions using spent coffee waste biochars via alkaline chemical activation: enrichment effects of O-containing functional groups // Environmental Research. 2021. Vol. 199. Article 111346. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111346>.
14. Никифоров А.Ф., Юрченко В.В. Сорбция радиоактивного стронция из водных растворов модифицированным гидролизным лигнином // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, №5. С. 676–684.
15. Bogolitsyn K.G., Parshina A.E., Ivanchenko N.L., Bogdanovich N.I., Arkhilin M.A. The capillary and porous structure of the protein-cellulose complexes of Arctic brown algae *Laminaria digitata* and *Saccharina latissima* // Cellulose. 2022. Vol. 29, no. 13. Pp. 7037–7048. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04707-2>.
16. Паршина А.Э., Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Поломарчук Д.А. Сорбция кадмия, свинца, хрома (VI) целлюлозными комплексами арктических бурых водорослей // Химия растительного сырья. 2022. №3. С. 325–336. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.20220311299>.

17. Мейсурова А.Ф., Хижняк С.Д., Нотов А.А., Пахомов П.М. Идентификация кислотного загрязнения с помощью Фурье-ИК спектрального анализа индикаторных лишайников // *Фундаментальные исследования*. 2013. Т. 42, №10. С. 785–792.
18. Мосталыгина Л.В., Костин А.В., Кокшарова Ю.В., Викулин Д.И. Сорбция ионов кадмия талломами кустистых лишайников флоры Зауралья (*Cladonia sylvatica*, *C. Cornuta*) // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. №3. С. 148–151.
19. Семенова Е.Ф., Теплицкая Л.М., Гончаров М.А., Гончаров Д.А. Состояние и перспективы современных исследований в биотехнологии лишайников как лекарственного сырья // *Бюллетень ГНБС*. 2021. №140. С. 120–129.
20. Gomez I., Lüning K. Constant short-day treatment of outdoor-cultivated *Laminaria digitata* prevents summer drop in growth rate // *European Journal of Phycology*. 2001. Vol. 36, no. 4. Pp. 391–395. <https://doi.org/10.1080/09670260110001735548>.
21. Боголицын К.Г., Паршина А.Э., Шкаева Н.В., Алешина Л.А., Прусский А.И., Сидорова О.В., Богданович Н.И., Архилин М.А. Влияние вида сушки на структурно-поверхностные характеристики целлюлозы бурых водорослей // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2021. Т. 16, №2. С. 110–130. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.013>.
22. Патент №2129159 (РФ). Способ получения лишенина из лишайника / А.Г. Лазыкин, Н.А. Черкасов, А.Л. Ковтун, А.З. Рогожин, Ю.Е. Нестеров, В.Г. Кузнецов. – 20.04.1999.
23. Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium // *Canadian Journal of Chemistry*. 1959. Vol. 37, no. 8. Pp. 1241–1248. <https://doi.org/10.1139/v59-183>.
24. Рачкова Н. Сорбция урана, радия и тория из растворов сложного солевого состава гидролизным лигнином древесины // *Вестник ИБ*. 2005. №8. С. 8–12.
25. Карманов А.П., Канарский А.В., Кочева Л.С., Канарская З.А., Гематдинова В.М., Богданович Н.И., Патова О.А., Рачкова Н.Г. Биосорбенты на основе полисахаридов. Оценка сорбционной способности в отношении урана и тория // *Химия растительного сырья*. 2019. №4. С. 431–440. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019045210>.
26. Rachkova N.G., Shuktomova I.I. Sorption of uranium, radium, and thorium by analcym-containing rock and sorbents based on plant tissue // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. Vol. 83, no. 4. Pp. 620–624. <https://doi.org/10.1134/S1070427210040099>.
27. Карманов А.П., Кочева Л.С., Карманова Ю.А. Исследование лигнина мха *Polytrichum commune* // *Химия растительного сырья*. 2015. №4. С. 109–114. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404377>.
28. Боголицын К.Г., Паршина А.Э., Дружинина А.С., Шульгина Е.В. Сравнительная характеристика химического состава некоторых представителей бурых водорослей Белого моря // *Химия растительного сырья*. 2020. №3. С. 35–46. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020037417>.
29. Андреева С.В., Яблоненко Л.А. Пищевая и биологическая ценность обогащенной вареной колбасы // *Все о мясе*. 2018. №2. С. 18–21. <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2018-2-18-21>.
30. Патрушева О.В., Волкова В.Н., Первильев А.В., Ярусова С.Б., Шаланин В.А., Земнухова Л.А. Сорбционные свойства гидролизного лигнина из подсолнечной шелухи по отношению к ионам Cr(VI) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, №2. С. 202–209. <https://doi.org/10.15372/khur2020220>.
31. Кочева Л.С., Карманов А.П., Канарский А.В., Канарская З.А., Семенов Э.И., Богданович Н.И. Диатомиты и лигнины как адсорбенты микотоксинов // *Химия растительного сырья*. 2022. №2. С. 73–84. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220210730>.
32. Слепцов И.В., Прокопьев И.А., Кан М.У., Воронов И.В., Рожина С.М. Влияние лишенина и пектина при хронической интоксикации мышей хлоридом кадмия (II) // *Химико-фармацевтический журнал*. 2021. Т. 55, №1. С. 39–42. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-1-39-42>.
33. Смирнов А.К., Смотрина Т.В., Шкодич В.Ф., Кочнев А.М. Особенности сорбции никеля (II) лишайниковыми полисахаридами // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №14. С. 83–86.
34. Wang T., Zheng J., Liu H., Peng Q., Zhang X. Adsorption characteristics and mechanisms of Pb²⁺ and Cd²⁺ by a new agricultural waste – *Caragana korshinskii* biomass derived biochar // *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28, no. 11. Pp. 13800–13818. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11571-9>.
35. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе биосорбент–водный раствор // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, №3. С. 243–271. <https://doi.org/10.7868/s0044185616030219>.

Поступила в редакцию 28 декабря 2023 г.

После переработки 8 июля 2024 г.

Принята к публикации 24 октября 2024 г.

Bogolitsyn K.G.^{1,2}, Karmanov A.P.³, Kocheva L.S.³, Rachkova N.G.³, Parshina A.E.^{1*}, Polomarchuk D.A.¹ PLANT POLYMERS AND THEIR SORPTION ACTIVITY TO RADIUM IONS¹ Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia, a.parshina@narfu.ru² Institute of Environmental Problems of the North FRC KIA UB RAS, Nikolsky av., 20, Arkhangelsk, 163020, Russia³ Institute of Biology FRC Komi SC UB RAS, Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, 167982, Russia

This article presents the results of a sorption capacity investigation of a plant-based sorbent of plant origin when applied to ²²⁶Ra ions in aqueous media. The findings indicate that cellulose sorbents, a protein-polysaccharide complex and cellulose from the brown algae *Saccharina latissima*, demonstrate a high efficiency of binding ²²⁶Ra ions, with respective values of 95.2% and 76.6%. The sorption capacity of *Cetraria islandica* lichenin and *Polytrichum commune* moss lignin were found to be 74.6 and 86.2%, respectively. Desorption tests were conducted using distilled water, 1M hydrochloric acid, and 1M ammonium acetate. The results indicated that cellulose sorbents (protein-polysaccharide complex and brown algae cellulose) retained the radionuclide the most tightly. The sorption activity of the studied objects is determined by their chemical composition and the specifics of their capillary-porous structure, including the diameter and volume of pores and the specific surface area. These factors influence the complex mechanism of the sorption process of ²²⁶Ra ions on the sorbents under study, such as water cellulose, lichenin, and lignin. The findings of this study indicate the potential for utilizing these alternative plants as a source of novel, multifunctional sorption materials for the effective binding of radionuclides.

Keywords: cellulose, lichenin, lignin, sorption, radium.

For citing: Bogolitsyn K.G., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Rachkova N.G., Parshina A.E., Polomarchuk D.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 1, pp. 375–384. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250114557>.

References

1. IAEA. *Behaviour of radium // The environmental behaviour of radium. International atomic energy agency*. Vienna, 2014, 267 p.
2. Tripler E., Haquin G., Koch J., Yehuda Z., Shani U. *Chemosphere*, 2014, vol. 104, pp. 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.020>.
3. Reinoso-Maset E., Ly J. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, vol. 157, pp. 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.03.014>.
4. Bordelet G., Beaucaire C., Phrommavanh V., Descostes M. *Chemosphere*, 2018, vol. 202, pp. 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.140>.
5. Kittnerová J., Drtinová B., Štamberg K., Vopálka D., Evans N., Deissmann G., Lange S. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 122. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104713>.
6. Wang M., Hearon S.E., Phillips T.D. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2020, vol. 37, no. 2, pp. 332–341. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1662493>.
7. Erenturk S.A., Kaygun A.K. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, vol. 311, no. 2, pp. 1227–1233. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5047-3>.
8. Semenishchev V.S., Tomashova L.A., Titova S.M. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, vol. 327, no. 2, pp. 997–1003. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07576-w>.
9. Semenishchev V.S., Ishimbaeva E.N., Rogozhnikov V.A., Titova S.M., Skripchenko S.Yu., Nalivaiko K.A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, vol. 333, no. 1, pp. 429–439. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09269-6>.
10. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Yu., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. *Diamond and Related Materials*, 2020, vol. 104, article 107752. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107752>.
11. Zinicoscaia I., Safonov A., Zelenina D., Ershova Y., Boldyrev K. *Algal Research*, 2020, vol. 51, article 102075. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102075>.
12. Levy-Ontman O., Yanay C., Paz-Tal O., Wolfson A. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, vol. 31, no. 6, pp. 2321–2333. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02760-x>.
13. Shin J., Kwak J., Lee Y-G., Kim S., Son C., Cho K.H., Lee S-H., Park Y., Ren X., Chon K. *Environmental Research*, 2021, vol. 199, article 111346. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111346>.
14. Nikiforov A.F., Yurchenko V.V. *Sorbtionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2010, vol. 10, no. 5, pp. 676–684. (in Russ.).
15. Bogolitsyn K.G., Parshina A.E., Ivanchenko N.L., Bogdanovich N.I., Arkhilin M.A. *Cellulose*, 2022, vol. 29, no. 13, pp. 7037–7048. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04707-2>.
16. Parshina A.E., Bogolitsyn K.G., Ivanchenko N.L., Polomarchuk D.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 325–336. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220311299>. (in Russ.).
17. Meysurova A.F., Khizhnyak S.D., Notov A.A., Pakhomov P.M. *Fundamental'nyye issledovaniya*, 2013, vol. 42, no. 10, pp. 785–792. (in Russ.).
18. Mostalygina L.V., Kostin A.V., Koksharova Yu.V., Vikulin D.I. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*, 2016, no. 3, pp. 148–151. (in Russ.).
19. Semenova Ye.F., Teplitskaya L.M., Goncharov M.A., Goncharov D.A. *Byulleten' GNBS*, 2021, no. 140, pp. 120–129. (in Russ.).

* Corresponding author.

20. Gomez I., Lüning K. *European Journal of Phycology*, 2001, vol. 36, no. 4, pp. 391–395. <https://doi.org/10.1080/09670260110001735548>.
21. Bogolitsyn K.G., Parshina A.E., Shkayeva N.V., Aleshina L.A., Prusskiy A.I., Sidorova O.V., Bogdanovich N.I., Arkhilin M.A. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika*, 2021, vol. 16, no. 2, pp. 110–130. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.013>. (in Russ.).
22. Patent 2129159 (RU). 20.04.1999. (in Russ.).
23. Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E. *Canadian Journal of Chemistry*, 1959, vol. 37, no. 8, pp. 1241–1248. <https://doi.org/10.1139/v59-183>.
24. Rachkova N. *Vestnik IB*, 2005, no. 8, pp. 8–12. (in Russ.).
25. Karmanov A.P., Kanarskiy A.V., Kocheva L.S., Kanarskaya Z.A., Gematdinova V.M., Bogdanovich N.I., Patova O.A., Rachkova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 431–440. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019045210>. (in Russ.).
26. Rachkova N.G., Shuktomova I.I. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 4, pp. 620–624. <https://doi.org/10.1134/S1070427210040099>.
27. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Karmanova Yu.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 4, pp. 109–114. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404377>. (in Russ.).
28. Bogolitsyn K.G., Parshina A.E., Druzhinina A.S., Shul'gina Ye.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 35–46. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020037417>. (in Russ.).
29. Andreyeva S.V., Yablonenko L.A. *Vse o myase*, 2018, no. 2, pp. 18–21. <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2018-2-18-21>. (in Russ.).
30. Patrusheva O.V., Volkova V.N., Pervil'yev A.V., Yarusova S.B., Shalanin V.A., Zemnukhova L.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2020, vol. 28, no. 2, pp. 202–209. <https://doi.org/10.15372/khur2020220>. (in Russ.).
31. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kanarskiy A.V., Kanarskaya Z.A., Semenov E.I., Bogdanovich N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 73–84. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220210730>. (in Russ.).
32. Sleptsov I.V., Prokop'yev I.A., Kan M.U., Voronov I.V., Rozhina S.M. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2021, vol. 55, no. 1, pp. 39–42. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-1-39-42>. (in Russ.).
33. Smirnov A.K., Smotrina T.V., Shkodich V.F., Kochnev A.M. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, no. 14, pp. 83–86. (in Russ.).
34. Wang T., Zheng J., Liu H., Peng Q., Zhang X. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, no. 11, pp. 13800–13818. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11571-9>.
35. Nikiforova T.Ye., Kozlov V.A. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 243–271. <https://doi.org/10.7868/s0044185616030219>. (in Russ.).

Received December 28, 2023

Revised July 8, 2024

Accepted October 24, 2024

Сведения об авторах

Боголицын Константин Григорьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, директор, k.bogolitsin@narfu.ru

Карманов Анатолий Петрович – ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, профессор, apk0948@yandex.ru

Кочева Людмила Сергеевна – ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, профессор, karko07@mail.ru

Рачкова Наталья Гелиевна – заведующая лабораторией, rachkova@ib.komisc.ru

Паршина Анастасия Эдуардовна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник, a.parshina@narfu.ru

Поломарчук Дарья Алексеевна – аспирант, PiratkaSlastoyna@yandex.ru

Information about authors

Bogolitsyn Konstantin Grigorievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department, Director, k.bogolitsin@narfu.ru

Karmanov Anatoly Petrovich – Leading Researcher, Doctor of Chemical Sciences, Professor, apk0948@yandex.ru

Kocheva Lyudmila Sergeevna – Leading Researcher, Doctor of Chemical Sciences, Professor, karko07@mail.ru

Rachkova Natalya Gelievna – Head of Laboratory, rachkova@ib.komisc.ru

Parshina Anastasia Eduardovna – Candidate of Chemical Sciences, Junior Researcher, a.parshina@narfu.ru

Polomarchuk Darya Alekseevna – Postgraduate Student, PiratkaSlastoyna@yandex.ru