



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 1(79)

Январь 2021

Часть 1

Москва
2021

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Рублева Людмила Ивановна, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 1(79). Часть 1. М.,
Изд. «МЦНО», 2021. – 100 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/179>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Физико-химическая биология	5
Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)	5
MRET АКТИВИРОВАННАЯ ВОДА И ЕЕ УСПЕШНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО ЛЕЧЕНИЯ И УЛУЧШЕНИЯ РЕЗИСТЕНТНОСТИ К ФОРМИРОВАНИЮ ОПУХОЛИ В ОНКОЛОГИИ Смирнов Игорь Васильевич	5
Биохимия	13
БИОХИМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОСТАВЕ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР ПОД ВЛИЯНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ Марданов Рустам Пардаевич Абдуллаева Муборак Мухсимовна Шеримбетов Санжар Гулмирзоевич	13
ИССЛЕДОВАНИЯ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИМЫХ ФОРМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНОАММОНИЕВОЙ СОЛИ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ Далимова Сурайё Нугмановна Хамдамова Нигора Азамжон кизи Левицкая Юлия Владимировна Кузиев Шерали Насруллоевич Гафуров Махмуд Бакиевич Юлдашев Хабибулла Абдурасулевиц Умарова Гулбахор Базарбаневна Мухамаджонова Гузал Мухаммаджановна Выпова Наталия Леонидовна Тагайалиева Нигора Абдунабиевна Махмудов Лазизбек Умаржонович Хамраев Собир Хусенович	16
КОЭФФИЦИЕНТ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПОГЛОЩАЕМОСТИ РАСТЕНИЙ В ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВАХ И СОЛОНЧАКАХ Холдаров Даврон Мадаминович Собиров Анвар Одилевич	23
Химические науки	26
Аналитическая химия	26
К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ Раимкулова Чарос Ахматовна Аронбаев Сергей Дмитриевич Аронбаев Дмитрий Маркиэлович	26
ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ АЗОРЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА(III) Мадатов Уткир Абдирахимович Норматов Бектош Рамазонович Эрматова Озода Абдухоликовна Сманова Зулайхо Асаналиевна	35
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРИТОВ И ГЛАУКОНИТОВ КАРАКАЛПАКСТАНА Худойбердиев Фазлидин Исроилович Тахирова Наргиса Бахриддиновна Андрийко Людмила Станиславовна Умаров Саидкомил Санжар угли	42
Бионеорганическая химия	47
ВЛИЯНИЕ ГЛАУКОНИТОВЫХ УДОБРЕНИЙ НА ХЛОПЧАТНИК В ВЕГЕТАЦИОННОМ ПЕРИОДЕ Касимов Шодибек Исламович Реймов Ахмед Мамбеткаримович Абдурахманова Угилой Каххоровна Матчанов Алимжан Давлатбоевич	47

Биоорганическая химия	53
ЦИКЛОАРТАНОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ИЗ <i>ASTRAGALUS MUCIDUS</i>	53
Наубеев Темирбек Хасетуллаевич Калыбаев Айбек Ережепович Бердимбетова Гулсара Есеновна	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИТОХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ <i>PÚNICA GRANÁTUM</i> СОРТА "ҚАЮМ" ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В УЗБЕКИСТАНЕ	57
Саминов Хусниддин Нумонжон угли Ибрагимов Алиджан Аминович Назаров Отабек Мамадалиевич	
Высокомолекулярные соединения	61
СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА/ВЕРМИКУЛИТА	61
Рохимбоева Зумрад Махмуд кизи Махкамов Бунёдjon Ганижонович Гафурова Дилфуза Анваровна	
ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	65
Мирзакулов Умид Джурабаевич Очиллов Шохзод Эргаш угли Махкамов Музаффар Абдугаппарович	
СИНТЕЗ СУПЕРАБСОРБЕНТНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ КРАХМАЛА	70
Холназаров Баходир Азамович Тураев Хайит Худайназарович Тоштемиров Абдурасул Эркин угли Умиркулова Феруза Абдусамат кизи Бўрийев Сайфитдин Амиркул угли Содиқов Сардор Хусанович	
Коллоидная химия	74
РЕГУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУСПЕНЗИОННЫХ АНТИПИРЕНОВ И СОРБЦИЯ ИХ НА ТЕКСТИЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ	74
Хайдаров Ислон Норбаевич Исмаилова Раъно Музаффаровна	
Математическая и квантовая химия	77
АППРОКСИМАЦИЯ ФУНКЦИИ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ КУБИЧЕСКОЙ КРИВОЙ	77
Перфильев Михаил Сергеевич	
Неорганическая химия	80
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНИТОВ С 3D-МЕТАЛЛАМИ	80
Исмоилова Химоят Матназаровна Хасанов Шодлик Бекпулатович Бекчанов Давронбек Жумазарович Азизжанов Хушнуд Максудович	
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНОКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	85
Умаров Бако Бафаевич Сулаймонова Зилола Абдурахмановна Ачылова Махбуба Камаловна	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АГРОХИМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НОВЫХ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ	90
Умиров Фарход Эргашевич Номозова Гулмира Рахматуллаевна Шодикулов Журабек Мехрикулович	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМБИНИРОВАННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	95
Умуров Феруз Фахриддинович	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ****БИОТЕХНОЛОГИЯ
(В ТОМ ЧИСЛЕ БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ)****MRET АКТИВИРОВАННАЯ ВОДА И ЕЕ УСПЕШНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО ЛЕЧЕНИЯ И УЛУЧШЕНИЯ РЕЗИСТЕНТНОСТИ
К ФОРМИРОВАНИЮ ОПУХОЛИ В ОНКОЛОГИИ***Смирнов Игорь Васильевич**канд. психол. наук, инженер, директор биотехнологической компании,
Латвия, г. Юрмала
E-mail: info@ggusa.com***MRET ACTIVATED WATER AND ITS SUCCESSFUL APPLICATION FOR PREVENTIVE
TREATMENT AND ENHANCED TUMOR RESISTANCE IN ONCOLOGY***Igor Smirnov**Candidate of Science, engineer, CEO of biotechnology company,
Latvia, Jurmala***АННОТАЦИЯ**

Данная статья посвящена фундаментальной природе того, как активированная MRET вода с измененной молекулярной структурой, физическими и электродинамическими характеристиками может усиливать специфические молекулярные механизмы в живых клетках. Исследования физических параметров воды подтвердили, что обработка дистиллированной воды методом MRET привела к существенному изменению основных физико-молекулярных свойств воды. Снижение вязкости (при очень низком тангенциальном давлении) и электродинамических характеристик MRET воды (при воздействии электромагнитного поля низкочастотного диапазона) подтверждают высокий уровень динамического структурирования молекул воды в поляризованно-ориентированных слоях в активированной воде, полученной с помощью процесса активации MRET. Сходство молекулярных образований клеточной воды и воды, активированной MRET, способствует ее совместимости, легкой биодоступности и усвоению MRET активированной воды в биологических системах. Применение MRET воды в биологических системах может способствовать усилению механизма клеточной трансдукции и правильной функции клеток. Значительный положительный эффект MRET активированной воды в отношении ингибирования опухолей у животных наблюдался во всех группах мышей, потреблявших разные фракции MRET воды в экспериментах, проведенных в Киевском институте экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии Академии наук Украины в 2004 году. Наилучшие результаты наблюдались в группах мышей, потреблявших MRET воду, активированную в течение 30 минут (оптимальный режим активации). Значительный противоопухолевый эффект MRET активированной воды на мышцах был близок к действию химиотерапевтических агентов и позволял избежать побочных эффектов, которые обычно сопровождают химиотерапевтическое лечение в онкологии.

ABSTRACT

This particular article relates to a fundamental nature on how MRET Activated Water with the modified molecular structure, physical and electrodynamic characteristics may enhance specific molecular mechanisms in living cells. The research regarding the physical parameters of water confirmed that MRET treatment of distilled water led to substantial modification of basic physical-molecular properties of water. The anomalous viscosity of MRET water (subject to very low tangent pressure) and electrodynamic characteristics of MRET water (subject to applied electromagnetic field of low frequency range) confirm the high level of long-range dynamic structuring of water molecules in polarized-oriented multilayer formations in activated water produced with the help of MRET activation process. The similarity of molecular

formations of cell water and MRET activated water contributes to their compatibility, easy bio-availability and assimilation of MRET activated water in biological systems. The introduction of MRET water to biological systems can contribute to the enhancement of the cellular transduction mechanism and the proper function of cells in biological systems. The significant positive effect of MRET Activated Water regarding the tumor resistance in animals was observed in all groups of mice on different fractions of MRET water in the experiments conducted on 500 mice at Kiev Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology, Ukrainian Academy of Science. The best results were observed in the groups of mice on MRET water activated for 30 minutes (optimal regime of activation). The significant anti-tumor effect of MRET Activated Water on mice was close to the action of the chemotherapy agents and allowed to avoid the side effects that typically follow chemotherapy treatment in oncology.

Ключевые слова: активированная вода MRET, карцинома Эрлиха, саркома, профилактический режим, усиление клеточных функций, опухолевая резистентность, индекс цитотоксической активности, вязкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

Keywords: MRET Activated Water, Ehrlich Carcinoma, Sarcoma, Preventive Regime, Enhancement of Cellular Functions, Tumor Resistance, Index of Cytotoxic Activity, Viscosity, Electrical Conductivity, Dielectric Permittivity.

Задачи: Активированная вода MRET производится с помощью запатентованной в США (US Patent # 6022479) технологии эффекта молекулярного резонанса (MRET). Водный активатор MRET является стационарным источником слабого, низкочастотного, резонансного электромагнитного поля, имеющего композитную структуру. Источником низкочастотного композитного электромагнитного поля является интенсивная электрическая активность внутри наноструктур, образованных линейными молекулярными группами полимерного соединения MRET (матрица объемной фрактальной геометрии), когда полимерное тело подвергается воздействию внешних электромагнитных полей определенной частоты и длины волны [10].

Эта статья касается фундаментальной природы того, как MRET активированная вода с измененной молекулярной структурой, физическими и электродинамическими характеристиками может усиливать специфические молекулярные механизмы в живых клетках. Целью данного исследования было изучение на животных *in vivo* влияния MRET активированной воды, как потенциального агента для профилактики и лечения двух видов онкологических заболеваний (лабораторные модели с асцитной опухолью Эрлиха и саркомой). Исследование проводилось под руководством профессора В. Высоцкого (Киевский государственный университет, Украина), С. Олишевского, к.т.н., Я. Яниша, к.т.н. (Киевский институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии НАН Украины) и А. Корниловой, д. физ. н. (МГУ, Россия) [9].

Исследования физических параметров активированной воды подтвердили, что обработка дистиллированной водой методом MRET привела к существенному изменению основных физико-молекулярных свойств дистиллированной воды. Уровень модификации физических свойств MRET воды зависит от продолжительности процесса активации. Результаты также подтвердили способность MRET активированной воды сохранять свои модифицированные характеристики в течение нескольких часов или дней при комнатной температуре и особенно при низкой температуре (в физике это называется феноменом «долговременной памяти воды» [10, 11]).

Эксперимент, проведенный на MRET активированной воде, подвергающейся воздействию тангенциального давления, показал, что при очень низкой скорости движения воды (тангенциальное давление в диапазоне 0,004 - 0,005 Па, температура 20° С) вязкость воды, активированной в течение 60 минут, уменьшалась примерно в 200 - 250 раз по сравнению с неактивированной водой из того же источника. Наиболее значительное снижение вязкости активированной воды, наблюдалось для воды, активированной в течение 30 минут. Эти результаты подтверждают гипотезу об изменении молекулярной структуры MRET активированной воды. В частности, экстремально низкая вязкость MRET активированной воды в области очень низкого тангенциального давления подтверждает поляризованно-ориентированное многослойное молекулярное структурирование воды: высокий уровень молекулярной связи (водородная связь) внутри «слоя» и очень низкий уровень молекулярной связи между «слоями».

Значительная модификация электродинамических характеристик дистиллированной воды, подвергаемой воздействию электромагнитного поля в диапазоне низких частот, наблюдалась после MRET активации. Электропроводность MRET активированной воды при 20 ° С в диапазоне частот от 0,1 Гц до 100 кГц снизилась на 80 - 90% при 30 минутной активации воды, и на 66 - 70% при 60 минутной активации по сравнению с неактивированной дистиллированной водой. Диэлектрическая проницаемость в диапазоне очень низких частот 0,1–1000 Гц снизилась на 80–90%, а в диапазоне частот 1–100 кГц она уменьшилась на 18% при 30 минутной активации воды; уменьшение на 70-85% наблюдалось в диапазоне 0,1-1000 Гц при 60 минутной активации по сравнению с неактивированной водой из того же источника. Разумно допустить, что в диапазоне очень низких частот 0,1 - 1000 Гц многослойные молекулярные структуры MRET воды (с высоким уровнем молекулярной связи внутри «слоев» и крайне низким уровнем водородных связей между «слоями») создают более низкий уровень сопротивления водяных диполей к центру и, как следствие, диэлектрическая проницаемость MRET воды значительно ниже на 70 - 90% по сравнению с неактивированной водой. Это значительное снижение диэлектрической проницаемости

также подтверждает прямую корреляцию между вязкостью и диэлектрической проницаемостью воды в диапазоне низких частот прикладываемой ЭДС [1].

Исследование, касающееся электродинамических характеристик MRET воды, также показало, что длительное хранение активированной воды (до 5 часов при 20 °С) не оказало существенного влияния на модифицированные электродинамические характеристики 30 минут активированной воды (снижение электропроводности все еще сохранялось), уровень 66 - 70% и диэлектрическая проницаемость сохранили уровень снижения на 50 - 55% в диапазоне 0,1 Гц - 1 КГц, и на 18% в диапазоне 1 - 100 КГц соответственно). Хранение активированной воды в течение 60 минут в тех же условиях практически не влияло на ее электродинамические характеристики (максимальная разница составляет 2%). Эти результаты подтверждают способность MRET активированной воды сохранять свои модифицированные свойства в течение достаточно длительного периода времени (известного как «долговременное запоминание воды») в случае активации в течение 30 минут и даже более высокого уровня «долговременного запоминания воды» в случае 60-минутной активации.

Таким образом, низкая вязкость MRET воды (при очень низком тангенциальном давлении), и электроди-

намические характеристики MRET воды (при воздействии электромагнитного поля в низкочастотном диапазоне) подтверждают высокий уровень динамического структурирования молекул воды: поляризованно-ориентированные многослойные образования, полученные с помощью процесса активации MRET. Фундаментальные биофизические теории раскрыли научную парадигму, касающуюся поляризованно-ориентированного многослойного (ПМ) структурирования клеточной воды в биологических системах [2,3,4,5]. Согласно теории ПМ, предположение о формировании отличительной динамической структуры клеточной водой обусловлено ее взаимодействием с некоторыми внутриклеточными белками. Более конкретно, динамическая структура клеточной воды является результатом ее прямого или косвенного взаимодействия с положительно заряженными группами СО (Р-сайтами) и отрицательно заряженными NH-группами (N-сайтами) на «магистральных» распространяющейся матрицы полностью вытянутых белков. Эти белки, содержащие Р и N-сайты, и молекулы воды, с которыми они взаимодействуют, составляют так называемую систему NP-NP. Электрическая поляризация и направленная ориентация нескольких слоев молекул воды могут происходить под воздействием одного или двух (расположенных рядом) альтернативно положительных и отрицательных участков (рис. 1):

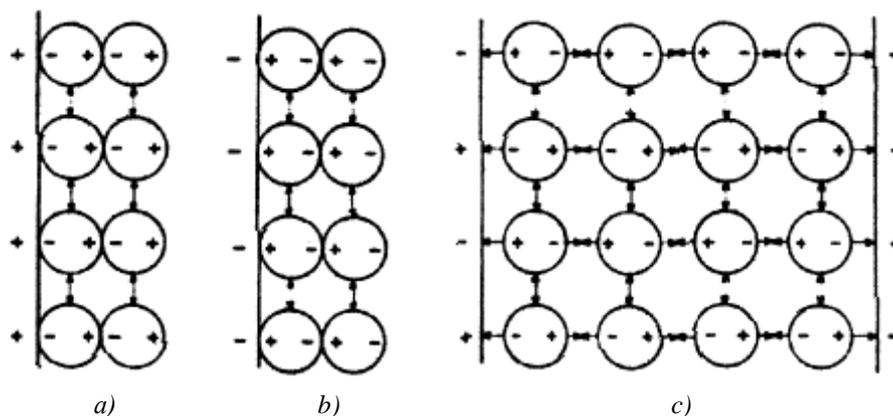


Рисунок 1. Иллюстрация того, как отдельные ионы из равномерно распределенных положительно заряженных Р-сайтов по отдельности (а) или отрицательно заряженных N-сайтов по отдельности (б) поляризуют и ориентируют молекулы воды в непосредственном контакте. Акцент, однако, был сделан на равномерно удаленных биполярных поверхностях, содержащих альтернативно положительные (Р) и отрицательные (N) участки, называемые поверхностью NP. Когда две соседние поверхности NP обращены друг к другу, система называется системой NP-NP (с). [4]

В некоторых случаях можно сказать, что молекулы воды также могут быть поляризованы и ориентированы в «слоях» с помощью системы NO или системы PO, в которой электрически нейтральные сайты О заменяют должным образом расположенные электрически заряженные Р или N сайты классической системы NP. Совокупное физическое воздействие участков NP на объемную фазу воды может быть несколько условно разделено на три компонента: для усиления среднего взаимодействия всех молекул воды в системе (компонент 1); для уменьшения поступательной и вращательной подвижности молекул воды (компонент 2);

и для продления времени пребывания каждой молекулы воды в определенном предпочтительном месте (компонент 3) [4].

Взаимодействие диполей воды с проникающей матрицей полностью вытянутых белков составляет основу механизма клеточной трансдукции. На основе этого научного подхода сходство молекулярных образований клеточной воды и MRET активированной воды может способствовать их совместимости, и как результат, легкой биодоступности и усвоению MRET воды, а также улучшению клеточных функций в биологических системах. Модифицированные электродинамические характеристики и вязкость MRET воды

дают некоторые свидетельства относительно возможного влияния этой воды на правильное функционирование клеток в биологических системах. Хорошо известно, что клеточные процессы в биологических системах обусловлены низкой энергией биохимических реакций внутри и между клетками и клеточными структурами. Следовательно, такие процессы создают слабое, низкочастотное электромагнитное поле и низкое тангенциальное давление вдоль водных поверхностей и мембран между клетками. Это может способствовать улучшению внутриклеточного водного обмена и правильной функции клеток в биологических системах. Усиление водного обмена человеческого организма было подтверждено биоэлектрическим импедансным тестом. Эксперимент показал увеличение скорости внутриклеточного обмена воды в 3 раза: внутриклеточный обмен воды занял 20 минут после приема MRET активированной воды, по сравнению с 60 минутами в случае приема неактивированной воды,

испытуемыми той же самой экспериментальной группы.

Принимая во внимание, подтвержденные предыдущими исследованиями [9], способность MRET воды улучшать морфологию клеток крови человека и подавлять мутированные клетки *in vitro* [6, 7, 8], высокую бактерицидную активность воды MRET, ингибирование роста ткани Калуса (мутированные клетки ботанического происхождения) в воде MRET (Рис.2), целью данного исследования было изучение влияния различных фракций MRET воды на мутированные клетки в опухолях и на клетки иммунной системы в естественных условиях. В результате этого исследования значительный положительный эффект активированной MRET воды на развитие устойчивости к опухолям у животных наблюдался в экспериментах, проведенных на лабораторных мышах (22 группы по 20 мышей в каждой группе и 10 групп по 5 мышей в каждой группе).

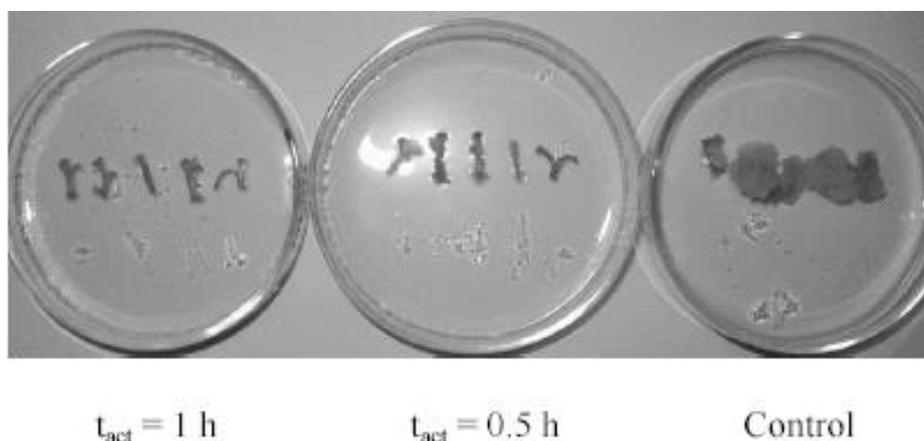


Рисунок 2. Влияние MRET воды (30 минут и 60 минут активации) на рост и развитие ткани Калуса (мутировавшие клетки ботанического происхождения)

Методы:

Чтобы выяснить, как различные фракции воды, активированной MRET, влияют на устойчивость организма к опухолям, в исследовании использовались следующие экспериментальные подходы и методы:

- изучение возможной противоопухолевой эффективности профилактического применения различных фракций активированной воды; для этой цели мыши получали активированную воду в течение 2 недель до трансплантации опухолевых клеток и в течение 3 недель после трансплантации (режим «профилактического лечения»);
- изучение возможной противоопухолевой эффективности терапевтического применения различных фракций активированной воды; для этой цели мыши получали активированную воду в течение 3 недель после трансплантации опухолевых клеток (режим «терапевтического лечения»);
- исследование функциональной цитотоксической активности (токсического действия на инфицированные клетки) NK-клеток (тип лимфоцитов, называемых естественными клетками-киллерами), выделенных из селезенки мышей (без опухолей), которые получали активированную воду; для этого лимфоциты

дополнительно инкубировали с опухолевыми клетками-мишенями.

Пять различных фракций MRET активированной воды были приготовлены для выяснения эффективности противоопухолевого действия воды в зависимости от времени ее активации. Четыре водных фракции были получены после активации воды в течение 15, 30, 45 и 60 минут соответственно. Кроме того, перед началом исследований большой объем воды активировали в течение 30 минут и хранили при 4°C в течение 45 дней. Эта фракция активированной воды была названа «старая активированная вода». В исследовании использовали лабораторных взрослых самцов мышей BALB / c, в возрасте 11 недель, с весом тела 23-24 граммов. Эти белые мыши очень восприимчивы к различным онкологическим заболеваниям. В обоих экспериментах (асцитная карцинома Эрлиха и саркома) 5-ти подопытным группам мышей давали активированную воду в режиме «профилактического лечения». Остальные 5-ть подопытных групп мышей получали активированную воду в режиме «терапевтического лечения». Одна из 11-ти подопытных групп служила контролем, и мыши из этой группы получали неактивированную

дистиллированную воду. Каждая группа состояла из 20 мышей. Цитотоксическую активность НК-клеток изучали на 11 группах мышей по 5 животных в каждой группе. Естественные клетки-киллеры (или НК-клетки) представляют собой тип цитотоксических лимфоцитов, которые составляют основной компонент врожденной иммунной системы (неспецифический иммунный ответ). НК-клетки играют главную роль в отторжении опухолевых клеток, инфицированных вирусами.

Клетки опухоли асцитной карциномы Эрлиха были трансплантированы всем группам мышей для первого эксперимента. Первый этап исследования был завершен на 8-й день после инокуляции опухолевых клеток, когда 10 мышей из каждой группы были умерщвлены и из брюшных полостей была получена асцитическая жидкость, содержащая опухолевые клетки. Сравнение объемов асцитической жидкости и количества жизнеспособных опухолевых клеток в группах мышей «профилактического лечения», «терапевтического лечения» и «контрольной группы» позволило определить влияние применения различных фракций MRET активированной воды на рост и размер опухолей у мышей. На втором этапе эксперимента изучали продолжительность жизни мышей с опухолями. Чтобы понять возможный механизм противоопухолевого действия MRET воды было проведено исследование модификации цитотоксической активности лимфоцитов на других 11 группах здоровых мышей (без опухолей), получавших различные фракции активированной воды. Лимфоциты содержат естественные клетки-киллеры (НК-клетки), которые имеют естественную функцию спонтанной цитотоксичности (без предварительной иммунизации), что очень важно для правильных реакций иммунной системы. НК-клетки, которые проникают в опухоли, могут защищать от роста и распространения опухоли. Они также производят цитокины, которые могут способствовать ликвидации инфекции. Благодаря таким возможностям НК-клетки и способы повышения их функциональной активности, на основе веществ природного происхождения, обладают большими возможностями для иммуностимуляции.

Целью данного исследования была оценка оптимальных режимов MRET активации воды и режима применения активированной воды с целью максимального стимулирования цитотоксической активности НК-клеток. На первом этапе исследования здоровые животные из подопытных групп получали активированную воду в течение разных периодов времени. Мыши из групп «профилактического лечения» получали разные фракции активированной воды в течение 21 дня, а мыши из групп «терапевтического лечения» получали ее в течение 14 дней. По-

сле обработки активированной водой мононуклеарные фракции лимфоцитов, содержащие НК-клетки, были выделены из селезенок мышей экспериментальных групп. На втором этапе изучали цитотоксическую активность НК-клеток, инкубированных с опухолевыми клетками-мишенями, полученными из брюшных полостей мышей, которым трансплантировали асцитную карциному Эрлиха. Инкубацию проводили в течение 18 часов при 37 °С в увлажненной атмосфере с 5% CO₂, а затем микропланшеты осторожно центрифугировали в течение 5 минут.

Результаты: экспериментальные результаты подтверждают, что потребление всех типов MRET активированной воды приводит к значительному ингибированию роста опухолей, наблюдаемых у больных мышей в экспериментальных группах. Наилучшие результаты наблюдались в группах мышей на MRET воде активированной в течение 30 минут (оптимальный режим активации). Существенная противоопухолевая эффективность была подтверждена очень высоким уровнем снижения общего числа жизнеспособных опухолевых клеток. Наблюдалось уменьшение объема асцитической жидкости в брюшной полости мышей с опухолями (на 50% для животных при «профилактическом лечении») и уменьшение количества жизнеспособных опухолевых клеток на единицу опухолевой ткани (на 52% в той же группе). Результирующее уменьшение общего количества жизнеспособных опухолевых клеток составило 76%. Жизнеспособные опухолевые клетки определяли с помощью «Trypan Blue exclusion» теста: неокрашенные клетки считали жизнеспособными. Результаты теста показывают двойной механизм воздействия MRET воды на опухоли: предотвращение и уменьшение объема опухолей вместе с ингибированием жизнеспособных опухолевых клеток. Примерно такой же уровень эффективности наблюдался в других группах (вода, активированная в течение 15 и 45 минут) с режимом «профилактического применения» активированной воды. Применение MRET воды в «Терапевтическом режиме лечения» был менее эффективным. Уменьшение общего количества жизнеспособных опухолевых клеток на 55% наблюдалось для оптимальной 30-минутной активированной воды. Важно отметить, что длительное сохранение активированной воды в течение 45 дней снизило ее противоопухолевую эффективность, но оставило ее на значительно более высоком уровне по сравнению с другими фракциями и неактивированной водой. Таким образом, это исследование подтверждает, что MRET вода является эффективным противоопухолевым средством. Результаты экспериментальных измерений среднего общего числа жизнеспособных опухолевых клеток асцитной карциномы Эрлиха представлены на Рис.3

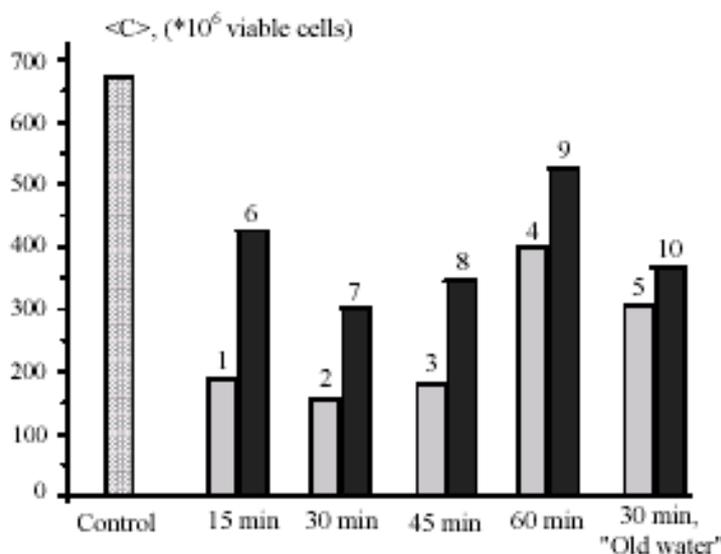


Рисунок 3. Эффект профилактического (1–5) и терапевтического (6–10) применения MRET активированной воды на среднее количество жизнеспособных клеток $\langle C \rangle$ в асцитической жидкости, полученной у мышей, инокулированных опухолевыми клетками карциномы Эрлиха

Выживаемость исследуемых животных ежедневно контролировали для изучения влияния различных активированных фракций воды на динамические показатели и показатели выживаемости мышей с опухолями. Данные о зависимости изменения продолжительности жизни мышей с опухолями как для режимов применения, так и для всех типов активированной воды представлены на Рис.4. Эти данные показывают, что потребление MRET воды существенно увеличивало выживаемость животных с опухолями. Увеличение продолжительности жизни наблюдалось во всех экспериментальных группах мышей, за исключением группы «терапевтического лечения» на воде, активированной в течение 60 минут.

Вода, активированная в течение 30 минут (оптимальный режим активации), оказывала наиболее существенное влияние на выживаемость животных с трансплантированными опухолями. Продолжительность жизни мышей, получавших оптимальную активированную воду в режиме «профилактического лечения», увеличилась на 61%. Значительное увеличение продолжительности жизни (около 45%) также наблюдалось, когда мышам давали MRET активированную воду (время активации 15 минут и 45 минут) в режиме «профилактического лечения». Увеличение продолжительности жизни на 43% наблюдалось в режиме «терапевтического лечения» при приеме оптимальной 30-минутной активированной воды.

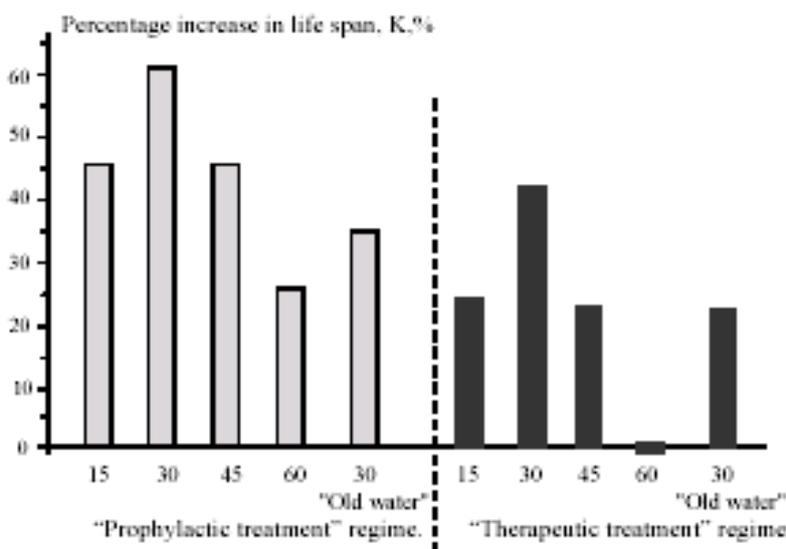


Рисунок 4. Изменение процентного увеличения продолжительности жизни мышей с опухолями асцитной карциномой Эрлиха, которые получали разные типы MRET воды в режимах «профилактического лечения» и «терапевтического лечения». Цифры под графиками соответствуют продолжительности активации воды в минутах

Аналогичное исследование, проведенное на мышках с трансплантированной саркомой, выявило сходные тенденции в эффективности MRET воды в качестве противоопухолевого агента. Наблюдались лучшие результаты при использовании оптимальной 30-минутной активированной воды.

Влияние применения различных фракций MRET воды на развитие цитотоксической активности мононуклеарных лимфоцитов, выделенных из селезенок мышей (NK-клеток), показано на Рис.5. Увеличение цитотоксического индекса в обоих режимах (21 день

и 14 дней - дни применения активированной воды для мышей без опухолей) на 26% и 10% соответственно наблюдали только в группах мышей, употреблявших MRET воду, активированную в течение 30 минут. Цитотоксический индекс также увеличился в группе животных, получавших «старую» 30-минутную активированную воду в «профилактическом» режиме (21 день применения MRET воды). Для других фракций воды значительных изменений цитотоксического индекса не наблюдалось.

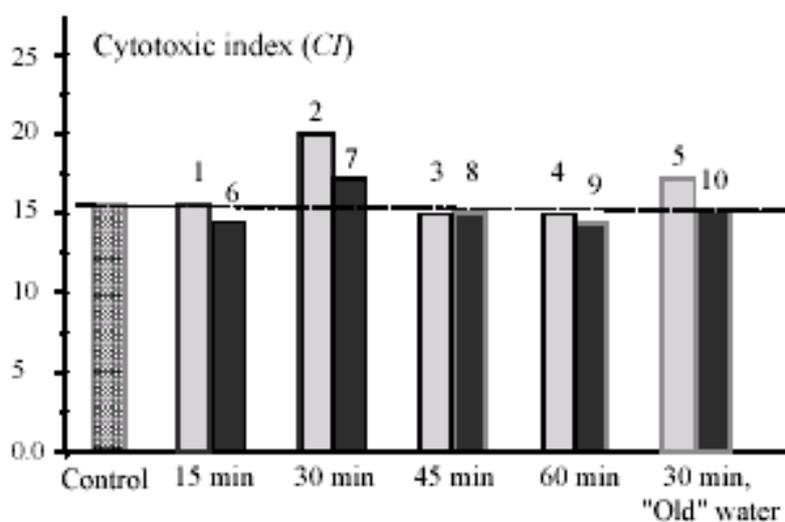


Рисунок 5. Влияние MRET активированной воды на цитотоксическую активность NK-клеток. Активированная вода применялась для мышей без опухолей в двух режимах (в течение 21 и 14 дней), называемых «профилактическим» (1–5) и «лечебным» (6–10)

Сравнительная фотография мышей с опухолями на неактивированной воде и на MRET активированной

воде, (оптимальное время активации 30 минут) представлена на Рис. 6.

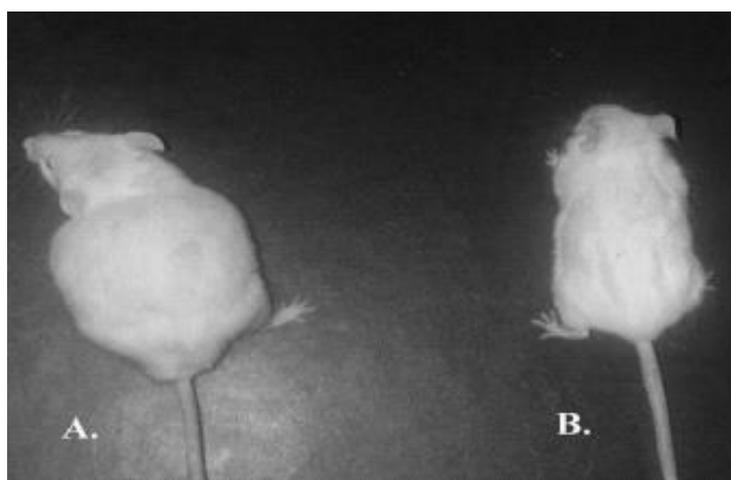


Рисунок 6. Фотография мышей из групп «контроль» (A) и «профилактическое лечение» (оптимальное время активации 30 минут) (B) на 18-й день после инокуляции клеток асцитной карциномы Эрлиха

Выводы: Представлены результаты исследования *in vivo* применения воды, активированной с помощью технологии молекулярного резонанса (MRET), для профилактического лечения и повышения устойчивости у животных организмов к опухолевым процессам двух типов онкологических заболеваний.

Исследования физических параметров воды подтвердили, что процесс активации MRET способствовал существенному изменению основных физико-молекулярных свойств дистиллированной воды – существенному снижению вязкости в зависимости от приложенного тангенциального давления, а также

существенному снижению электропроводности и диэлектрической проницаемости воды, как функции частот приложенного электромагнитного поля. В процессе этого исследования во всех группах животных, получавших разные фракции активированной воды, наблюдалось значительное положительное влияние MRET воды на опухолевую резистентность животных организмов. Наилучшие результаты наблюдались в группах мышей, употреблявших MRET воду, активированную в течение 30 минут (оптимальный режим активации). Результаты были лучше в режиме «профилактического лечения» по сравнению с режимом «терапевтического лечения». Кроме того, это исследование подтвердило, что длительное сохранение активированной воды при низкой температуре (около 4 °С) в течение 45 дней снижало ее противоопухолевую эффективность, но оставляло ее на значительно более высоком уровне по сравнению с другими фракциями активированной воды и контрольной неактивированной воды. Обсуждение и подробное описание механизма «эффекта долговременной памяти» активированной MRET воды было ранее представлено и опубликовано в [10].

Результаты исследования показывают двойной механизм воздействия MRET воды на опухоли: предотвращение и ингибирование роста опухоли вместе с уменьшением количества жизнеспособных опухолевых клеток. Значительный противоопухолевый эффект MRET активированной дистиллированной воды на мышах был близок к действию химиотерапевтических агентов и позволял избежать побочных эффектов, которые обычно сопровождают химиотерапевтическое лечение в онкологии. В процессе исследования цитотоксической активности (токсического действия на инфицированные клетки) НК-клеток наблюдалось значительное повышение уровней цитотоксичности лимфоцитов при употреблении мышами-донорами MRET воды, активированной в течение 30 минут. Результаты также показали, что продление употребления MRET воды с 14 до 21 дня значительно увеличивало значение индекса цитотоксичности. Можно допустить, что продление времени применения активированной воды приведет к повышению уровня активности НК-клеток. Таким образом, применение MRET активированной воды может быть весьма перспективным подходом для разработки вакцин.

Список литературы:

1. Чаплин М. (2005), "Water Dielectric and Microwave Radiation" London South Bank University, <http://www.lsbu.ac.uk/water/microwave.html>
2. Дрост-Хансен, W. (1971) "Chemistry of the Cell Surface" Part B. (H.D. Brown, ed.) Academic Press, New York, p. 1.
3. Дрост-Хансен, У. и Синглтон, Дж. Л. (1991), "Our Aqueous Heritage: Evidence for Vicinal Water in Cells" in "Fundamentals of Medical Cell Biology" (E.E. Bittar, ed.) Vol.3A, Chapter 5, JAJ Press, Inc.
4. Линг Г.Н. (2003), "A New Theoretical Foundation for the Polarized-Oriented Multilayer Theory of Cell Water and for Inanimate Systems Demonstrating Long-range Dynamic Structuring of Water Molecules" *Physiol. Chem. Phys. & Med. NMR* 35: 91-130, USA.
5. Линг Г.Н. (2001), "Life at the Cell and Below-Cell Level: The Hidden History of a Fundamental Revolution in Biology" Pacific Press, New York.
6. Смирнов И.В. (2006-2), "The Physiological Effect of MRET Activated Water on Patients Suffering from AIDS" *Explore*, Vol.15, No.2: 37-40, USA.
7. Смирнов И.В. и Peerayot, Т. (2006-1), "The Physiological Effect of MRET Activated Water" *Explore*, Vol. 15, No.1: 38-44, USA.
8. Смирнов И.В. (2003), "Mechanism of Activated Water's Biological Effect on Viruses" *Explore*, Vol.12, No.4: 34-36, USA.
9. Высоккий В.И. (2006), "Investigation of Physical Properties of MRET Activated Water and its Successful Application for Prophylaxis and Treatment of Oncology" Program and Abstract Book, International Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, August 27 – September 1 of 2006, Seoul, Korea.
10. Высоккий В.И., Смирнов И.В. и Корнилова А.А. (2005), "Introduction to the Biophysics of Activated Water," Universal Publishers, USA.
11. Высоккий В.И., Корнилова А.А. (2004), "The Physical Basis of Long-term Water Memory Effect," *Moscow University Physics Bulletin*, Vol.59, No.3: 58-62, Russia.

БИОХИМИЯ**БИОХИМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОСТАВЕ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР ПОД ВЛИЯНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ**

Марданов Рустам Пардаевич

*базовый докторант,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Абдуллаева Муборак Муҳсимовна

*д-р биол. наук, профессор,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gulbahor79@rambler.ru*

Шеримбетов Санжар Гулмирзоевич

*д-р биол. наук, профессор,
Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

BIOCHEMICAL AND ECOLOGICAL CHANGES IN THE COMPOSITION OF CEREAL CROPS UNDER THE IMPACT OF THE NEGATIVE INFLUENCE OF ATMOSPHERIC POLLUTION

Rustam Mardanov

*Basic Postdoctoral Student,
National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Muborak Abdullayeva

*Doctor of Biological Sciences, Professor,
National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Sanjar Sherimbetov

*Doctor of Biological Sciences, Professor,
Institute of Bioorganic Chemistry named after A. Sadikov
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Загрязнение атмосферного воздуха оказывает отрицательное влияние на растительный мир и сельскохозяйственные зерновые культуры. Пшеница считается одной из важных зерновых культур сельского хозяйства в Узбекистане. Южные районы Узбекистана признаны наиболее пригодными для выращивания пшеницы, однако загрязнение атмосферы в этих районах оказывает значительное отрицательное влияние на продуктивность данной культуры. В данном исследовании изучены биохимические изменения в составе зерна пшеницы под воздействием отрицательного влияния загрязнения атмосферы.

ABSTRACT

Air pollution has a negative impact on the plant world and agricultural crops. Wheat is considered one of the most important agricultural crops in Uzbekistan. The southern regions of Uzbekistan are recognized as the most suitable for growing wheat, but air pollution in these areas has a significant negative impact on the productivity of this crop. In this study, biochemical changes in the composition of wheat grain under the influence of the negative impact of atmospheric pollution have been studied.

Keywords: factors of atmospheric pollution; environmental factors; cereal crops; wheat; biochemical analysis; the amount of amino acids.

Ключевые слова: факторы загрязнения атмосферы, экологические факторы, зерновые культуры, пшеница, биохимический анализ, количество аминокислот.

В настоящее время многими учеными научного мира изучаются вопросы влияния вредных веществ в воздухе атмосферы на растительный, животный мир и организм человека, а также изменения в тканях и клетках живого организма при воздействии данных экологических факторов.

Учеными ряда научно – исследовательских институтов АН Узбекистана проводятся исследования по изучению влияния в Денау, Узун и Сариасийском районах Сурхандарьинской области Республики Узбекистан вредных выбросов в атмосферу расположенной в соседнем Таджикистане в городе Турсунзаде государственного акционерного общества «Тожикистон алюминий компанияси» (ТАЛКО ДУК), а также вредное влияние данных выбросов в атмосферу на растительный мир и сельскохозяйственные зерновые культуры. Пшеница считается одной из важных зерновых культур в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. В этой связи изучение изменений в аминокислотном составе, витаминов, белков сельскохозяйственных зерновых культур, возделываемых в Узбекистане, под влиянием вредного воздействия загрязнения атмосферы представляет собой большой научный интерес.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования были выбраны зерна возделываемой в южных районах Республики Узбекистан пшеницы сорта Гром (пшеница мягкая озимая (*Triticum aestivum* L.)). Пшеница сорта Гром считается среднепозднеспелым осенним сортом, высота 85- 90 см. Колосок безостый, длина 10 – 12 см, белого цвета. Зерно красного цвета, устойчивый к полеганию и рассыпанию зерен. В условиях Республики самый высокоурожайный сорт - 70 – 80 ц/га. Высокоустойчив к стеблевым болезням лозы: желтая ржавчина, бурая ржавчина и мучнистая роса. Считается сортом устойчивым к заморозкам и засухе, относительно устойчивым к болезни септоиоз и предрасположенным к болезни фузариоза колоска.

Биохимический состав зерен изучен в лаборатории института биоорганической химии АН Республики Узбекистан.

Количество общего азота в составе семян определено методом Кьельдаля. Сущность метода состоит в разложении органического вещества пробы кипящей концентрированной серной кислотой с образованием солей аммония, переведении аммония в аммиак, отгонке его в раствор кислоты, количественном учете аммиака титрометрическим методом и расчете содержания азота в исследуемом материале. Эксперименты проводили по методическому указанию [1].

Количество общего белка определялось методом Лоури [2]. Аминокислотный состав образцов определялся по Steven A. [3]. Осаждение белков и пептидов водного экстракта образцов проводили в центрифужных стаканах. Для этого к 1 мл исследуемому образцу добавляли по 1 мл (точный объем) 20% ТХУК. Через 10 мин. осадок отделяли центрифугированием при 8000 об/мин в течение 15 минут. Отделив 0,1 мл надосадочной жидкости, лиофильно высушивали. Гидролизат упаривали, сухой остаток растворяли в смеси триэтиламин-ацетонитрил-вода (1:7:1) и высушивали. Эту операцию повторяли дважды для нейтрализации кислоты. Реакцией с фенилтиоизоцианатом получали фенилтиокарбамил-производные (ФТК) аминокислот по методу Steven A., Cohen Daviel. Идентификацию производных аминокислот проводили методом ВЭЖХ. Условия ВЭЖХ: хроматограф Agilent Technologies 1200 с DAD детектором, колонка 75x4.6 mm Discovery HS C18. Раствор А: 0,14M CH₃COONa + 0,05% ТЭА рН 6,4, В:CH₃CN. Скорость потока - 1,2 мл/мин, поглощение 269 нм. Градиент % /мин: 1-6%/0-2,5мин; 6-30%/2,51-40 мин; 30-60%/40,1-45 мин; 60-60%/45,1-50 мин; 60-0%/50,1-55 мин.

Результаты и их обсуждение

В результате проведения биохимических анализов в трех районах Сурхандарьинской области, расположенных вблизи от ТАЛКО ДУК в образцах зерен пшеницы получены следующие результаты:

Таблица 1.

Результаты биохимических анализов образцов из трех районов Сурхандарьинской области

№	Образцы	Общий азот по Кельдалю (%)	Белок по Лоури %
1.	ДЕНАУ	12,85	2,1
2.	УЗУН	12,55	2,3
3.	САРИАСИЯ	13,17	3,1

Как показывают полученные результаты, количество общего азота в зернах пшеницы, возделанной в трех районах, значительно не различаются, однако количество общего белка в зернах

пшеницы, возделанной в Сариасийском районе в отличии от районов Узун и Денау соответственно выше в 1,35 и 1,45 раз. Также изучен аминокислотный состав данных образцов.

Таблица 2.

Аминокислотный состав образцов из трех районов Сурхандарьинской области

Название аминокислот	Денау	Узун	Сариасия
	Концентрация, мг/гр		
Аспарагиновая к-та	0,016624	0,025962	0,070908
Глютаминовая к-та	0,309051	0,223212	0,711387
Серин	0,030268	0,016245	0,161916
Глицин	0,091651	0,025772	0,388334
Аспарагин	0,092484	0,026097	0,391911
Глютамин	0,014127	0,012192	0,111272
Цистеин	0,036493	0	0,499052
Треонин	0,061516	0	0,646555
Аргинин	0,006312	0,000502	0,01694
Аланин	0,546681	0,061915	0,457023
Пролин	0,728702	0,011867	0,738929
Тирозин	0,056063	0,01127	0,132382
Валин	0,095531	0,008503	0,216659
Метионин	0,020226	0,015829	0,376759
Изолейцин	0,163031	0,030176	0,431613
Лейцин	0,069187	0,008517	0,474737
Гистидин	0,02197	0,006818	0,022917
Триптофан	0,049384	0,055811	0,528656
Фенилаланин	0,266599	0,144837	0,451127
Лизин	0,018038	0,017642	0,023805
Всего	2,693937	0,703167	6,852883

В результате изучения аминокислотного состава образцов пшеницы, выращенной в трех районах, в образцах пшеницы, выращенной в Узунском районе, отмечено значительное уменьшение количества содержания аминокислот и качественные изменения. В образцах, взятых в Узунском районе, полностью отсутствуют цистеин и треонин. Количество аминокислоты пролина по отношению к образцам, собранным в двух других районах значительно ниже 85 %. Количество незаменимых аминокислот в образцах пшеницы, собранной в Денау районе значительно ниже, чем в образцах, собранных в Сариасиё. Количество метионина, лейцина, фенилаланина соответственно ниже 81,5%, 92%, и 43%. Такая же картина наблюдается и среди заменимых аминокислот. Количество глицина, серина, аспарагина соответственно ниже 76%, 81% и 77% .

Выводы

В результате проведенных исследований установлено отрицательное влияние экологических факторов на количество и качество аминокислотного состава зерен пшеницы. Зерно пшеницы считается основным сырьем в пищевой промышленности и имеет большое практическое значение. Снижение количества незаменимых аминокислот в составе зерен пшеницы и влияет на качество муки, произведенной из пшеницы. В конечном итоге это влияет на здоровье потребителей мучных продуктов. В литературе имеются сведения и о отрицательном влиянии экологических факторов на количественный состав аминокислот растений. В этой связи продолжение данного исследования по изучению количественного состава углеводов, витаминов и микроэлементов в зернах пшеницы.

Список литературы:

1. Методы контроля. Химические факторы. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. Руководство Р 4.1.1672-03. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.
2. Oliver H. Lowry. PROTEIN MEASUREMENT WITH THE FOLIN PHENOL REAGENT // The Journal of Biological Chemistry. — 1952. — V. 193. — P.265-275
3. Steven A., Cohen Daviel J. Amino acid analysis utilizing phenylisothiocyanata derivatives // Jour. Analytical Biochemistry – 1988. – V.17.-№1.-P.1-16.

**ИССЛЕДОВАНИЯ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ
РАСТВОРИМЫХ ФОРМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НА ОСНОВЕ МОНОАММОНИЕВОЙ СОЛИ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Далимова Сурайё Нугмановна

д-р биол. наук,
проф. кафедры биохимии Национального Университета,
Республика Узбекистан, Ташкент
E-mail: s_dalimova@mail.ru

Хамдамова Нигора Азамжон кизи

преподаватель кафедры биохимии Национального Университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nigorahamdamaova@gmail.com

Левицкая Юлия Владимировна

доц. кафедры биофизики Национального Университета,
Центр передовых технологий,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yv.levickaya@gmail.com

Кузиев Шерали Насруллоевич

ст. преп., PhD кафедры биохимии Национального Университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kuziev.sherali@gmail.com

Гафуров Махмуд Бакиевич

д-р хим. наук, вед. науч. сотр.
лаборатории низкомолекулярных биологически активных соединений,
ИБОХ АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mahmudgafurov@mail.ru

Юлдашев Хабибулла Абдурасулевич

кандидат хим. наук,
ст. науч. сотр. лаборатории низкомолекулярных биологически активных соединений,
ИБОХ АН РУз.
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khabibullay@mail.ru

Умарова Гулбахор Базарбаневна

кандидат биологических наук,
доц. кафедры биохимии Национального Университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gulbakhorumarova@gmail.com

Мухаммаджонова Гузал Мухаммаджановна

канд. биол. наук,
доц. кафедры биохимии Национального Университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: muhammadjonovagozal@gmail.com

Выпова Наталия Леонидовна

ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии
им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vyrova.natalia@mail.ru

Тагайалиева Нигора Абдунабиевна

зав. лаб., Институт биоорганической химии
им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tnigora@mail.ru

Махмудов Лазизбек Умаржонович

мл. науч. сотр., Институт биоорганической химии
им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mahmudov.lazizbek@mail.ru

Хамраев Собир Хусенович

магистр 2- курса кафедры биохимии
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sobirjonhamroyev@bk.ru

**STUDIES OF THE ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SOME SOLUBLE FORMS
OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES BASED ON THE MONOAMMONIUM SALT
OF GLYCYRRHIZIC ACID**

Surayo Dalimova

Doctor of Biological Sciences, Professor of the Department of Biochemistry National University,
Uzbekistan, Tashkent

Nigora Azamjon kizi Khamdamova

Lecturer, Department of Biochemistry National University,
Uzbekistan, Tashkent

Yuliya Levitskaya

Center for Advanced Technologies, Associate Professor of the Department of Biophysics National University,
Uzbekistan, Tashkent

Sherali Kuziev

Senior Lecturer, PhD Department of Biochemistry National University,
Uzbekistan, Tashkent

Mahmud Gafurov

Doctor of Chemistry, Leading Researcher,
Laboratory of Low Molecular Weight Biologically Active Compounds,
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Khabibulla Yuldashev

Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Low Molecular Biologically Active Compounds,
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Gulbahor Umarova

Candidate of Biological Sciences,
Associate Professor of the Department of Biochemistry National University,
Uzbekistan, Tashkent

Guzal Mukhammadjonova

Candidate of Biological Sciences,
Associate Professor of the Department of Biochemistry National University,
Uzbekistan, Tashkent

Natalia Vypova*Senior researcher Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Nigora Tagayalieva***Head of laboratory Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Lazizbek Makhmudov***Junior researcher Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Sobir Khamraev***2-year master of the Department of Biochemistry
of the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.16-22**

АННОТАЦИЯ

Исследован антиоксидантный эффект супрамолекулярных комплексов на основе моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (МАСГК) в гомогенате и митохондриях печени крыс на модели парацетомолового гепатита. Установлено, что парацетамол вызывает значительное увеличение в гомогенате печени диеновых конъюгатов и сопряженных триенов, а также в митохондриях вторичного продукта перекисного окисления липидов (ПОЛ). Введение гепатитным животным супрамолекулярных комплексов снижало содержание первичных и вторичных продуктов ПОЛ. Наиболее эффективным антиоксидантным действием обладал комплекс МАСГК/кверцетин.

ABSTRACT

The antioxidant effect of supramolecular complexes based on the monoammonium salt of glycyrrhizin acid (MASGA) in the homogenate and mitochondria of rat liver was studied using a model of paracetamol hepatitis. It was found that paracetamol causes a significant increase in the liver homogenate of diene conjugates and conjugated trienes, as well as in the mitochondria of the secondary product of lipid peroxidation (LPO). Administration of supramolecular complexes to hepatitis animals reduced the content of primary and secondary LPO products. The most effective antioxidant effect was shown by the (MASGA)/quercetin complex.

Ключевые слова: гепатит, парацетамол, перекисное окисление липидов, митохондрии, малоновый диальдегид, диеновые конъюгаты, полифенолы, моноаммонийная соль глицирризиновой кислоты, аминокислоты.

Keywords: hepatitis, paracetamol, lipid peroxidation, mitochondria, malondialdehyde, diene conjugates, polyphenols, glycyrrhizin acid monoammonium salt, amino acids.

Гепатиты представляют одну из наиболее серьезных и актуальных проблем современного здравоохранения. Известно, что при гепатитах различной этиологии чрезвычайно высок риск развития циррозов печени и первичного рака печени. К 2020 году число больных различными видами гепатитов возросло до 450 млн. человек. Ежегодно в мире от гепатитов умирает около 1 млн. человек. В последние годы в некоторых странах Средиземноморья и Азии отмечено преобладание вялотекущих форм гепатита [1], при котором наблюдается изменение иммунной системы, вызывающее активацию провоспалительных цитокинов и деструктивных процессов в гепатоцитах [2]. В большинстве случаев поражения печени, в том числе при инфекции гепатотропными вирусами, в основе гибели клетки лежит апоптоз [3]. Известно, что одной из ключевых органелл в запуске, реализации и регуляции апоптоза, является митохондрия, что делает её значимой мишенью в исследованиях,

посвященных гепатитам. Доказано, что гепатиты сопровождаются разнообразными метаболическими изменениями и симптоматикой. Для лечения гепатитов используют гепатозащитные средства, препятствующие развитию метаболических, функциональных и структурных нарушений в клетках печени. Эффективность многочисленных гепатопротекторных средств, несмотря на их положительное воздействие на основные синдромы гепатита, все же остается невысокой. Причем, большинство применяемых в клинической практике гепатопротекторов являются дорогостоящими, т.к. выпускаются за рубежом, они малодоступны для широких слоев населения.

В связи с этим необходимость поиска новых, эффективных отечественных средств гепатопротекторного действия для лечения заболеваний печени является актуальной проблемой.

В настоящее время успехи в разработке новых лекарственных средств связаны не только с синтезом новых химических соединений, но и, в значительной степени, с улучшением свойств существующих препаратов, в том числе, путем создания новых лекарственных форм с направленной доставкой к органу-мишени [4, 5]. Одним из перспективных подходов в разработке подобных лекарственных форм является связывание действующего вещества в молекулярный комплекс с растительными углеводсодержащими метаболитами, который обеспечивает защиту базового препарата от быстрого метаболизма в организме и улучшает его транспорт через биологические мембраны [6]. Кроме этого, комплексобразование позволяет пролонгировать эффект действующего вещества за счет повышения аффинности к рецептору органа-мишени. К настоящему времени наиболее изученным в качестве комплексирующего растительного углеводсодержащего метаболита является глицирризиновая кислота, получаемая из корня солодки. В последние годы в клинической практике применяются различные медицинские препараты, содержащие производные глицирризиновой кислоты, получаемые из корня солодки и обладающие разнообразной биологической активностью в сочетании с низкой токсичностью. Они применяются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов широкого спектра действия. Используются комплексы и в качестве гепатопротекторов при лечении патологий печени различной этиологии [7].

Целью исследования является изучение супрамолекулярных комплексов, созданных на основе моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты (МАСГК) с различными соединениями на процесс липопероксидации при экспериментальном токсическом гепатите, вызванном парацетамолом.

Материал и методы исследования

В работе были использованы белые беспородные крысы массой тела 160-180 г. обоего пола. Лекарственное поражение печени воспроизводили введением парацетамола в желудок в дозе 500 мг/кг в течение 2 дней [4]. Все животные были разделены на 11 групп. Первая группа контрольная; вторая группа – модельные животные, получавшие парацетамол. Третья группа - крысы, которым вводили 2,5 мг/кг комплекса МАСГК/DL - карнитин·HCl, условно обозначенное как соединение №1, четвертая - животные, получившие этот же комплекс в дозе 5,0 мг/кг (№2). В пятую группу вошли крысы, которым вводили комплекс МАСГК/Метион в дозе 2,5 мг/кг, обозначенное как соединение №3, а в шестую – животные, получившие этот же комплекс в дозе 5,0 мг/кг (№4). Седьмую группу составили живот-

ные, которым вводили 2,5 мг/кг комплекса МАСГК/Метоксикоричная кислота – соединение №5; восьмую – крысы, которым вводили 5,0 мг/кг комплекса (№6). В девятую и десятую группу вошли крысы, получавшие соответственно 2,5 и 5,0 мг/кг веса тела животного комплекс МАСГК/Кверцетин (соединения №7 и №8). Одиннадцатой группе животных вводили препарат сравнения СТД (соединение №9). В качестве препарата сравнения с высокими гепатопротекторными свойствами использовали инъекционное лекарственное средство Стронгер Нео-Минофаген С (Япония) (СТГ), имеющий в составе глицирризиновую кислоту и аминокислоты Глицин и L-Цистеин.

Супрамолекулярные комплексы и препарат сравнения вводили гепатитным животным в течение 7 дней. Супрамолекулярные комплексы были выделены и синтезированы в институте Биоорганической химии АН РУз.

Митохондрии из печени опытных и контрольных крыс выделяли общепринятым методом дифференциального центрифугирования [8].

В гомогенате печени животных всех групп определяли содержание превичных продуктов перекисного окисления липидов - диеновые конъюгаты (ДК) и сопряженные триены (СТ) [9].

Для определения содержания малонового диальдегида (МДА) – вторичного продукта ПОЛ в митохондриях печени осадок, содержащий митохондрии отмывали от сахарозы в среде, содержащей в мМ: 125 – KCl; 10 – трис – HCl, pH - 7,5. Количество образовавшегося МДА определяли, пользуясь значением коэффициента молярной экстинкции, равным 1,56. Концентрацию МДА выражали в нмоль МДА на мг белка [10]. Белок в пробах определяли по биуретовой реакции [11].

Результаты и их обсуждение

В механизме развития токсических поражений печени ведущее место принадлежит усилению процессов перекисного окисления липидов, вследствие которого происходит повреждение мембранных структур гепатоцита, изменение активности и синтеза мембраносвязанных ферментов, а также целого ряда внутриклеточных процессов, что может привести в конечном итоге к развитию цитолиза, который при тяжелых формах заканчивается декомпенсацией жизненно важных функций печени.

Первым этапом наших исследований явилось изучение первичных продуктов ПОЛ-диеновых конъюгатов (ДК) и сопряженных триенов (СТ) в гомогенате печени при токсическом гепатите, вызванном введением парацетамола и лечении различными супрамолекулярными комплексами. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение содержания ДК и СТ печени крыс с токсическим гепатитом и введением различных комплексов (n=6; M±m)

№	Группы животных	Первичные продукты ПОЛ(в ед.ИО)			
		ДК	%изменения	СТ	% изменения
1	Контроль	1,22±0,091	100	0,28±0,04	100
2	Токсический гепатит (ТГ)	2,38±0,11	195,1	0,57±0,01	203,5
3	СТД	1,87±0,11	153,3	0,40±0,02	142,8
4	ТГ+№1	1,97±0,02	161,5	0,45±0,07	160,7
5	ТГ+№2	1,93±0,01	158,1	0,51±0,03	182,1
6	ТГ+№3	1,85±0,07	151,6	0,49±0,01	175
7	ТГ+№4	1,79±0,01	146,7	0,42±0,02	150
8	ТГ+№5	1,69±0,01	138,5	0,43±0,01	153,6
9	ТГ+№6	1,65±0,015	135,2	0,42±0,0117	150
10	ТГ+№7	1,25±0,011	100	0,31±0,016	110,7
11	ТГ+№8	1,23±0,017	100,8	0,30±0,011	107,1

Из представленных результатов установлено, что введение парацетамола привело к снижению выживаемости животных до 25%, вызывая токсический гепатит, характеризующийся увеличением в гомогенате печени почти в два раза первичных продуктов ПОЛ–диеновых конъюгатов и сопряженных триенов. Введение гепатитным животным препарата сравнения–СТД значительно снижало содержание первичных показателей ПОЛ. Все исследованные комплексы проявляли антиоксидантный эффект, выраженный в различной степени. Однако только

соединения №7 и №8 снижали уровень ДК и СТ почти до контрольных значений.

Аналогичные результаты были получены и при определении содержания вторичных продуктов ПОЛ–малонового альдегида (МДА) в митохондриях печени интактных и гепатитных крыс. Токсический гепатит вызывал в митохондриях гепатоцитов увеличение скорости образования неферментативного-аскорбатзависимого МДА до 225%, ферментативного NADH-зависимого-до 244 % (табл. 2).

Таблица 2.

Изменение содержания МДА в митохондриях печени крыс с токсическим гепатитом и введением различных комплексов (n=6; M±m)

№	Группы животных	Малоновый альдегид, МДА нмоль/мг белка			
		Аскорбат зависимый	%	NADH-зависимый	%
1	Контроль	0,340±0,017	100 %	0,365±0,015	100 %
2	Токсический гепатит (ТГ)	0,765±0,013	225 %	0,891±0,011	244 %
3	СТД	0,526±0,57	155 %	0,578±0,023	158 %
4	ТГ+№1	0,657±0,012	193 %	0,625±0,017	183 %
5	ТГ+№2	0,603±0,015	177 %	0,589±0,011	161 %
6	ТГ+№3	0,645±0,013	189 %	0,629±0,013	172 %
7	ТГ+№4	0,620±0,014	182 %	0,608±0,012	167 %
8	ТГ+№5	0,665±0,012	195 %	0,6340±0,012	173 %
9	ТГ+№6	0,655±0,015	192 %	0,623±0,017	171 %
10	ТГ+№7	0,505±0,011	149 %	0,529±0,016	144 %
11	ТГ+№8	0,494±0,017	145 %	0,485±0,011	133 %

Введение гепатитным животным СТД вызывало достоверное снижение обеих форм МДА на 70 и 86% соответственно. Из таблицы 2 видно, что все исследуемые супрамолекулярные комплексы при 7-ти дневном введении, в разной степени, ингибировали процесс липопероксидации в митохондриях печени. В основном эффект изученных комплексов вполне сопоставим с действием препарата сравнения СТД. Однако, и в этой серии исследований было обнаружено, что среди изученных соединений комплекс

МАСГК/Кверцетин (соединения №7 и №8) значительно превосходили антиоксидантный эффект СТД и других супрамолекулярных комплексов. Так, введение этого комплекса в дозе 5 мг/кг опытным крысам снижает процесс ферментативного и неферментативного ПОЛ на 80% и 111% соответственно. Остальные комплексы также снижают процесс липопероксидации, но эффект последних намного меньше эффекта препарата сравнения и комплекса МАСГК/Кверцетин в обеих исследованных дозах.

Таким образом, нами установлено, что токсический парацетамоловый гепатит вызывает увеличение процесса липопероксидации, которое снижалось при введении гепатитным животным различных супрамолекулярных комплексов. Очевидно, механизм возрастания интенсивности ПОЛ при токсическом поражении печени, заключается не только в повреждении мембран митохондрий, но при этой патологии и видимо страдают и процессы, протекающие в цитоплазме клеток печени.

Наши данные согласуются с результатами исследований других авторов, обнаруживших аналогичное повышение уровня ПОЛ при исследовании гомогената, мембран митохондрий и эндоплазматического ретикула клеток печени при различных ее поражениях [12]. В патогенезе гепатитов, как токсического, так и острого большая роль отводится ускорению процессов липопероксидации, причем, по мнению многих авторов, концентрация продуктов ПОЛ, а также интенсивность индуцированного ПОЛ в сыворотке крови при гепатитах повышены в соответствии с выраженностью цитолитического синдрома и степени тяжести заболевания [13]. Большинство исследователей, занимающихся изучением процессов ПОЛ в развитии патологических процессов в печени, считают, что ключевая роль принадлежит интенсификации процессов перекисного окисления липидов. Усиление ПОЛ в мембранах гепатоцитов, или его полное ингибирование связаны, по их мнению, с нарушением равновесия про- и антиоксидантных систем [14]. Очевидно, в обоих случаях происходит отклонение от нормального функционирования этих систем, что одинаково опасно для клеток.

Кроме того, в различных биологических мембранах, в том числе и митохондриальных, вследствие интенсификации ПОЛ индуцируется проницаемость для различных ионов, неэлектролитов и макромолекул. Этот эффект потери мембранами барьерных функций лежит в основе развития токсических форм гепатита. В результате увеличения липопероксидации происходят изменения свойств таких

мембраносвязанных ферментов, как Ca^{2+} -АТФаза, Na^+/K^+ -АТФаза, цитохромы P-450, в5, цитохром с, глюкоза-6 фосфатаза, моноаминоксидаза, фосфолипаза и др. Инактивация Ca^{2+} -АТФазы приводит к замедлению «откачивания» ионов Ca^{2+} из клетки и одновременно к ускорению входа кальция в клетку. Это сопровождается увеличением внутриклеточной концентрации ионов Ca^{2+} и повреждением клетки [15].

Для предотвращения подобной ситуации широко используются различные антиоксиданты. Поскольку процесс перекисного окисления развивается в виде цепных реакций в липидной фазе мембран и липопротеинов, а начальные (возможно и промежуточные) стадии этой сложной системы реакций протекают в водной фазе, то поиск водорастворимых антиоксидантов является весьма актуальным.

Таковыми соединениями могут быть флавоноиды и полифенолы растительного происхождения. Данные литературы об антиоксидантной активности веществ полифенольной природы указывают на перспективность поиска на их основе новых препаратов-антиоксидантов. Практически все фенольные соединения обладают антиоксидантной активностью. В частности, при их взаимодействии с окислительными радикалами образуются семихиноидные радикалы и ион-радикалы. В присутствии последних интенсивность пероксидации снижается. При этом активность полифенольных соединений зависит от количества гидроксильных групп в молекуле.

В наших экспериментах наибольшей антиоксидантной активностью обладал супрамолекулярный комплекс МАСГК/Кверцетин. Характерно, что общая картина нормализующего влияния этого и других изученных комплексов на состояние ПОЛ аналогична действию стандартного антиоксиданта-СТД, но по эффективности комплекс МАСГК/Кверцетин значительно превышает действие СТД, и может быть рекомендован для создания на его основе гепатопротекторного препарата.

Список литературы:

1. Rizzetto M., Volpes R., Smedile A. Response of pre-core mutant chronic hepatitis B infection to polyphenols // J.Med.Vini. 2000.,61 p. 398-402.
2. Ивашкин В.Т. Клеточная и молекулярная биология воспаления печени // Российский журнал гастроэнтерологии, гепатологии, колопроктологии. -1998. - № 5. -С. 13-18.
3. Буеверов А.О., Грязин А.Е. Клинические аспекты изучения апоптоза при хронических вирусных гепатитах // Российский журнал гастроэнтерологии, гепатологии, колопроктологии-2006. - № 2.-С. 4-10.
4. Толстикова Г.А., Болтина Л.А., Кондратенко Р.М.Солодка: биоразнообразие, химия и применение в медицине. Новосибирск: НП Академическое изд-во "Гео", 2007.305 С.
5. Liang B.L., Guo J. Jin, Y. C. Ma, Z. Q. Feng. Glycyrrhizic acid inhibits apoptosis and fibrosis in carbon-tetrachloride-induced rat liver in jury. //World Journal of Gastroenterology -2015. - Vol. 21. P. 5271-5280.
6. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Коваленко ИЛ., Толстикова А.Г. Влияние клатратообразования на активность фармакона в комплексах с глицирризиновой кислотой//Доклады АН. 2004. Т. 394. № 2.189-193
7. Доркина Е.К. Изучение гепатозащитного действия природных флавоноидных соединений // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2004.-т.67. -№ 6. -С. 41-46.
8. Ichikawa K., Hashizume K., Yamada I. Ividence for induction by thyroid hormone of cytosolic proteins which control mitochondrial protein synthesis//Endocrinology, -1995.-v.117.-p.1749-1757.

9. Горячковский А.И. Справочное пособие по клинической биохимии. Одесса: ОКФА, 1994. - 415 с.
10. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. - М: Наука, - 1972. - 139 с.
11. Scaffner W., Weisman C. A rapid sensitive and specific method for the determination of protein in deplete solution // *Analyt. Biochem.* -1973.- v.56.-p. 502-506.
12. Гогвадзе В.Г., Брустовский Н.Н., Жукова А.А. Участие фосфолипазы А в индуцированном продуктами перекисного окисления липидов разобщении митохондрий печени крыс//*Биохимия* - Москва, 1990. - т. 55. вып.12 - С. 2195-2199.
13. Ивашкин В.Т. Болезни печени и желчевыводящих путей. М: ООО «Издательский дом м-Вести», 2002. - 416 с.
14. Владимиров Ю.А. Роль нарушения липидного слоя мембран в развитии патологических процессов // *Патологическая физиология и экспериментальная терапия.* - 1989. - №4. - С. 7-17.
15. Рубин А.Б. Биофизика. М.: Изд-во Университет. -2000. - С. 61-70.

КОЭФФИЦИЕНТ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПОГЛОЩАЕМОСТИ РАСТЕНИЙ В ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВАХ И СОЛОНЧАКАХ

Холдаров Даврон Мадаминович

*канд. биол. наук, доцент,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана*

Собиров Анвар Одилович

*ст. преп., Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: absarova.dilrabo1973@mail.ru*

BIOLOGICAL ABSORPTION COEFFICIENT OF PLANTS IN SALTED SOILS AND SALTS

Davron Kholdarov

*Ph.D., associate professor, Fergana State University,
Uzbekistan, Ferghana*

Anvar Sobirov

*Senior teacher, Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены вопросы миграции микроэлементов в засоленных почвах и солончаках, их значение для жизни растений и аккумуляция некоторых микроэлементов в педосфере. Коэффициент биологического поглощения в первую очередь характеризует биогенные миграционные процессы. Биогенная миграция – это циркуляция небольшого биологического вещества. В процессе биогенной миграции происходит специфический отбор. Часто в абсорбции участвуют относительно подвижные элементы.

Показано, что роль живых организмов в изменении коэффициентов биологической абсорбции элементов велика и что биогенная миграция хорошо развивается в почвах, богатых растительностью. Обычно поглощение элементов происходит во всех слоях рассеянного корня.

Биогенное накопление защищает элементы от вымывания. Биогенная миграция также играет важную роль в формировании слоев почвы.

ABSTRACT

The article deals with the migration of trace elements in saline soils and salt marshes, their importance for plant life and the accumulation of some trace elements in the pedosphere. The biological absorption coefficient primarily characterizes biogenic migration processes. Biogenic migration is the circulation of a small biological substance. In the process of biogenic migration, specific selection takes place. Often relatively mobile elements are involved in the absorption.

It is shown that the role of living organisms in changing the coefficients of biological absorption of elements is great and that biogenic migration develops well in soils rich in vegetation. Usually, the absorption of elements occurs in all layers of the scattered root.

Biogenic accumulation protects the elements from leaching. Biogenic migration also plays an important role in the formation of soil layers.

Ключевые слова: микроэлементы, миграционные процессы, биологическое поглощение, аккумуляция, биосфера, коэффициент, геохимия, элемент.

Keywords: microelements, processes of migration, biological absorption, collection, biosphere, coefficient, geochemistry, element.

На основании исследований, проведенных в 1983-2019 гг. в условиях пустынной зоны Центральной Ферганы, используя каскадные ландшафтно-геохимические методы закрытого типа исследованы миграция микроэлементов меди, цинка, марганца, молибдена, бора в почвах и растениях, определены

высокая чувствительность почвенного покрова к антропогенному воздействию. В связи с этим химический состав, микроэлементов почв можно рассматривать как индикатор техногенного давления на ландшафт.

Исследование химических и геохимических особенностей с педогеохимической точки зрения засоленных почв с плохой водо- и воздухопроницаемостью, является одной из актуальных проблем сельскохозяйственной практики на орошаемых площадях.

Актуальным является изучение движения элементов в засоленных почвах в цепи материнская порода → грунтовые воды → почва → растение → человек, их накопления и других процессов миграции.

Растения обладают способностью в большей или меньшей степени поглощать из окружающей среды большинства элементов, приведенные в таблице Д.И. Менделеева. Но до сегодняшнего дня было установлено, что только 19 из этих элементов имеют большое значение для растений, и их нельзя заменить другими элементами. Это углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, калий, кальций, магний, железо, марганец, медь, цинк, молибден, бор, хлор, натрий, кремний и кобальт. Из них 16 относятся к группе минеральных элементов. Углерод, водород

и кислород поглощаются растениями в форме CO_2 , O_2 и H_2O .

Усвоения элементов растениями и в первую очередь характеризует как биогенные процессы миграции. В процессе биогенной миграции происходит специфический отбор. Часто в абсорбции участвуют относительно подвижные элементы. Коэффициент биологического поглощения определяется на основании формулы Перельман А.И.

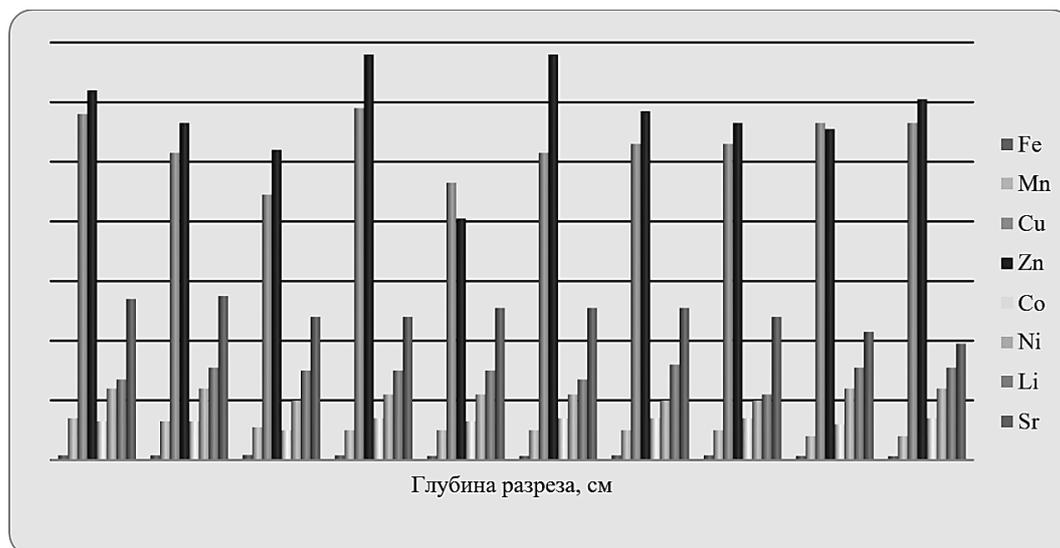
$A_x = \frac{J_x}{P_x}$ [1], [2]. Он является относительным значе-

нием, и характеризуется, что один и тот же вид растений растет в разных почвенных условиях, количество и качество содержащихся в нем элементов изменяются. При этом, конечно, сохраняются видовые особенности растений [3, 4, 5].

При расчете коэффициентов биодоступности микроэлементов в засоленных почвах Центральной Ферганы наблюдались следующие значения (диаграмма 1).

Диаграмма 1.

Коэффициент биологического поглощения микроэлементов, A_x ($A_x \cdot 10^{-1}$) мг/кг



Для растений как гребенщик, полынь, янтак, пальчатка и др. средний коэффициент биологического поглощения составляет Fe-235; Mn-42; Cu-9,5; Zn-26; Co-0,7; Ni-2,7; Li-8; Sr-215 мг/кг. При сопоставлении полученных данных с рядом биологического поглощения созданной Перельманом А.И. выявилось что Fe, Li являются одним из самых слабых и наиболее слабо поглощаемых элементов в засолениях пустынных регионов. А Mn, Ni - средне, Zn - сильно, Sr, Co - заняли ряд умеренно абсорбируемых элементов.

Нам известно, что при $A_x > 1$, элементы накапливаются, а при $A_x < 1$, элементы осваиваются растениями. С этой точки зрения Cu, Zn накапливается в растениях на засолениях, а это означает, что животные, содержащиеся на таких охраняемых территориях, могут получать достаточно Cu, Zn из растений, то есть $A_x \text{ Cu, Zn} > 1$. Остальные элементы, $A_x < 1$, получают только растением и не концентрируются. Их средняя геохимическая формула выглядит следующим образом:

$$A_x \times 10^{-1}: \frac{\text{Cu}}{9-14.6} > \frac{\text{Zn}}{8.1-12.4} > \frac{\text{Sr}}{3.9-5.5} > \frac{\text{Li}}{2.2-3.2} > \frac{\text{Ni}}{1.0-2.4} > \frac{\text{Co} \cdot \text{Mn}}{0.8-1.4} > \frac{\text{Fe}}{0.13-0.17}$$

Важно отметить, что максимальное количество элемента - Fe в почве составляет 13500-17000 мг/кг, но коэффициент биологической абсорбции самый низкий, что означает, что пустынные растения не накапливают Fe (диаграмма 1).

Самый низкий элемент (в засолении) - это Cu, Co, но медь лучше всего концентрируется, то есть абсорбируется, а это означает, что с одной стороны эти растения также можно назвать халькофильными растениями. У Co почти такой же A_x , как у Mn.

Но количество Mn в почве в 50-100 раз больше, чем Co. При этом, конечно, следует учитывать, что растения обладают избирательным абсорбционным характером [7].

Если мы оцениваем элементы в засолениях, они представляют следующие пределы. Cu, Co образуют дефицитную провинцию с более низкой критической концентрацией. Zn соответствует поставленному пределу, т.е. Для умеренных поставок необходимо 30-70 мг / кг, а это означает, что Zn также приобретает статус дефицитной провинции. Mn также находится в дефицитной провинции, такой как Zn [8]. Критическая концентрация для Sr не изучена, его норма 600 мг/кг. Если предположить, что должно быть до, в нашем случае этот показатель меньше 600, но в районе 450-500, однако считается что этого элемента тоже не хватает.

Например, расстройство питательности Sr ем может у людей привести к рахиту и у животных переломам костей (болезнь урва).

Заболевания желудочно-кишечного тракта, желтуха возникают при Cu, Mo вом питательном расстройстве. Также Mo может вызвать подагру и др. [6].

Список литературы:

1. Перельман А.И. Геохимия ландшафта: М., 1975, стр. 341.
2. Перельман А.И. Геохимия. - М., 1989. -419 с.
3. Вернадский В.И. Биосфера. - Л., 1926. -146 с.
4. Вернадский В.И. Очерки геохимии. - М.: Наука. 1963. -415 с.
5. Юлдашев Г. Агрехимические свойства трудномелиорируемых почв. Аграрный вестник Урала. Всероссийский научный аграрный журнал. 3 (109) март 2013. Стр 16-17.с.
6. Холдаров Д.М. Геохимия микроэлементов в элементарных ландшафтах пустынной зоны. Актуальные проблемы современной науки. М, №3 (100) 2018 г. стр. 77-81.
7. Холдаров Д.М., Собиров А.О. Химический состав засоленных почв и солончаках. Вестник НУУз. №3/2, 2019 г. стр. 199-203.
8. Холдаров Д.М., Собиров А.О. и др. Биогеохимические свойства засоленных почв и соланчаков. Life Sciences and Agriculture "RE-HEALTH" электронный научно-практический журнал. Андижан, № 2.2-2020 г. стр. 65-69.

Геохимическое изучение засоленных почв и различной степени засоленности Центральной Ферганы позволило сделать ряд выводов.

Коэффициенты биодоступности (Ах) биомикро-нутриентов в растениях (хлопок) высокие и описаны ниже. Коэффициент поглощения сильнозасоленных почв:

$$\frac{B, Mo}{13-18} > \frac{Cu}{10.4-13} > \frac{Zn}{9-10.5} > \frac{Mn}{0.4-0.6} \text{ по мере}$$

увеличения скорости поглощения этих почв сначала увеличивается поглощение В, Мо, затем нормализуется в слабозасоленных почвах.

У растений, произрастающих на солончаках, Ах: $\frac{Zn}{6-12} > \frac{Cu}{6-9} > \frac{B}{0.6-1.4} > \frac{Mo}{0.4-0.6} > \frac{Mn}{0.2-0.4}$ равен.

Нам необходимо предотвратить дефицитные, растущие провинции, которые будут затронуты питательными микроэлементами в будущем, в противном случае могут возникнуть различные эндемические заболевания.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ****Раимкулова Чарос Ахматовна***ассистент кафедры химии
Самаркандского государственного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд***Аронбаев Сергей Дмитриевич***д-р хим. наук, академик Российской академии естествознания, профессор
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru***Аронбаев Дмитрий Маркизлович***кан. хим. наук, доцент
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд***TO THE PROBLEM OF DETERMINING AMMONIA IN EXHALED AIR****Charos Raimkulova***Assistant of the Department of Chemistry,
Samarkand State Medical Institute,
Uzbekistan, Samarkand***Sergey Aronbaev***Doctor of Chemistry,
Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Professor
of Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***Dmitry Aronbaev***Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
of Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.26-34****АННОТАЦИЯ**

В обзорной статье рассматриваются проблемы в стремительно развивающейся области неинвазивной медицинской диагностики по количественному определению газообразных компонентов, в частности, аммиака, в выдыхаемом воздухе. Приводится информация по существующей инструментально-аналитической базе определения микроконцентраций аммиака в выдыхаемом воздухе и его связи с заболеваниями, обусловленными присутствием бактерий *Helicobacter pylori*. Обозначены основные проблемы, требующие незамедлительного решения, в проведении анализа, связанные с недостаточной чувствительностью и невозможностью проведения измерений в реальном времени. Представлены наиболее перспективные и многообещающие методы определения аммиака на уровне ppm / ppb, применимые в неинвазивной диагностике с использованием оптических, терморезистентных и фотоакустических датчиков.

ABSTRACT

This review article examines the problems in the rapidly developing field of non-invasive medical diagnostics for the quantitative determination of gaseous components, in particular, ammonia in exhaled air. Information on the existing instrumental and analytical base for determining the microconcentrations of ammonia in the exhaled air and its connection with diseases caused by the presence of the bacterium *Helicobacter pylori* is given. The main problems that require immediate solution in the analysis, associated with insufficient sensitivity and the impossibility of real-time measurements, are indicated. The most promising and promising methods for determining ammonia at the ppm / ppb level, applicable in non-invasive diagnostics using optical, thermoresistant, and photoacoustic sensors, are presented.

Ключевые слова: выдыхаемый воздух, биомаркеры, аммиак, бактерии *Helicobacter pylori*, неинвазивная диагностика, анализ в реальном времени.

Keywords: exhaled air, biomarkers, ammonia, *Helicobacter pylori* bacteria, non-invasive diagnostics, real-time analysis.

Введение

Исследования последних 10-15 лет показывают, что выдыхаемый воздух несет на себе отпечатки метаболических и биофизических процессов, происходящих в организме человека, при этом вещества в нем находящиеся, могут рассматриваться как биомаркеры различных заболеваний [1-3].

Наряду с контролем непосредственно на месте оказания медицинской помощи, т.е. *in situ* [4,5], анализ выдыхаемого воздуха имеет то преимущество, что он полностью неинвазивен, экономичен, прост в исполнении, что позволяет его массовое использование для скрининга заболеваний. Возможность использования кроме выдыхаемого воздуха, другого биоматериала, такого как моча, слюна, слезная жидкость, пот, отбор которого не требует инвазивного вмешательства, предполагает широкое развитие неинвазивных методов диагностики.

Исторический экскурс в эту проблему показывает, что анализ выдыхаемого воздуха для диагностики заболеваний - древняя практика. Уже во времена Гиппократов сладковатый запах изо рта связывали с диабетом, а запах рыбы - с заболеваниями почек. Великий химик Антуан Лавуазье в конце 80-х годов XVIII века выступал с инициативой определить состав выдыхаемого человеком воздуха. Уже в 1971 году Лайнус Полинг (L. Pauling) продемонстрировал, что выдох представляет собой сложный газ, содержащий не менее 200 летучих неорганических и органических соединений [6], а чуть позднее Майкл Филлипс обнаружил более 300 таких соединений [7]. Развитие инструментальной базы исследований позволили к настоящему времени выявить и идентифицировать в выдыхаемом воздухе почти 3500 соединений неорганической и органической природы, которые могут рассматриваться в качестве биомаркеров [8-11].

Основными макрокомпонентами в выдыхаемом человеком воздухе являются азот (78,04%), кислород (16%), углекислый газ (4-5%), водород (5%), инертные газы (0,9%) и водяной пар [12-15]. При этом в выдохе находятся оксид азота (1-50 ppb), монооксид углерода (6-10 ppb), аммиак (до 2 ppm), сероводород (0-2 ppm), а также ацетон, этан, метан, этанол, изопрен и др. [10,16-19]. Выдыхаемый воздух попадает в альвеолы легких, где экскретируемые продукты метаболизма диффундируют во вдыхаемый

воздух, а затем выбрасываются в виде выдоха. Следовательно, выдыхаемый воздух отражает метаболические процессы, происходящие эндогенно, а значит, быть объектом исследования для выявления того, или другого заболевания и мониторинга здоровья [20].

Однако, столь радужная перспектива неинвазивной диагностики по выдыхаемому воздуху наталкивается на ряд проблем, одной из которых является чрезвычайно низкие концентрации биомаркеров, на уровне ppm/ppb, которые весьма трудно определить на фоне макрокомпонентов в выдохе. При этом возраст, пол, пищевые привычки, физические нагрузки и беременность способны оказывать влияние на состав выдоха [15, 21-23]. Кроме того, не существует стандартов для методов сбора выдыхаемого воздуха.

Несмотря на указанные проблемы, анализ выдыхаемого воздуха значительно проще, чем анализ крови, и поэтому в последнее время привлекает внимание исследователей. Действительно, по этой теме в научной литературе появляется большое количество оригинальных статей, не считая всеобъемлющих обзоров. По данным базы Scopus и Web of Sciences с 2000 года опубликовано несколько десятков тысяч статей, включая монографии и обзоры [24-26].

Цель настоящей работы заключалась в оценке существующего положения исследований в области аналитического определения содержания компонентов в выдыхаемом воздухе, в частности аммиака, для осуществления неинвазивной диагностики функционального состояния организма и оценке существующих проблем и возможных путей их преодоления.

Сегодня во многих университетах и клиниках мира (Германия, Италия, Франция, Голландия, США, Израиль) ведутся исследования по выявлению специфических газов – маркеров различных заболеваний и отработка методик отбора, анализа выдыхаемого воздуха и системы обработки анализа. Результатом этих исследований стала, прежде всего, обширная база маркеров, присутствующих в выдыхаемом воздухе при различных заболеваниях.

Например, присутствие ацетона в выдыхаемом воздухе – признак диабета, а перекиси водорода - заболеваний легких. Повышенную концентрацию аммиака, обычно, связывают с нарушением функции почек и / или печени. Кроме диагностики заболеваний, исследование состава выдыхаемого воздуха может быть применено для наблюдения респираторной

деятельности при оказании медицинской помощи, а также для клинических испытаний новых лекарственных препаратов с целью выявления их потенциальных побочных эффектов.

Здесь следовало бы указать, что после открытия Уорреном (J.R. Warren) и Маршаллом (B.J. Marshall) бактерии *Helicobacter pylori* и определения ее роли в формировании тяжелых заболеваний желудочно-кишечного тракта, исследователи стали обращать внимание на концентрацию аммиака в выдыхаемом воздухе [27-30].

Аммиак, вообще, является важным звеном для функционирования человеческого организма, так как

участвует в синтезе пуринов и пиримидинов, аминокислот, поддерживает кислотно-щелочной баланс в крови и пр.

В то же время избыток аммиака в организме действует как токсин, который в результате мочевино-орнитинового цикла (цикл Кребса — Гензелейта) выводится через почки с мочой в виде мочевины и солей аммония. Однако малая часть аммиака выделяется вместе с выдыхаемым воздухом, и может быть также проанализирована [25,26,31].

На рисунке 1 представлена схема мочевино-орнитинового цикла с возможностью детектирования аммиака методом неинвазивной диагностики *Helicobacter pylori*.

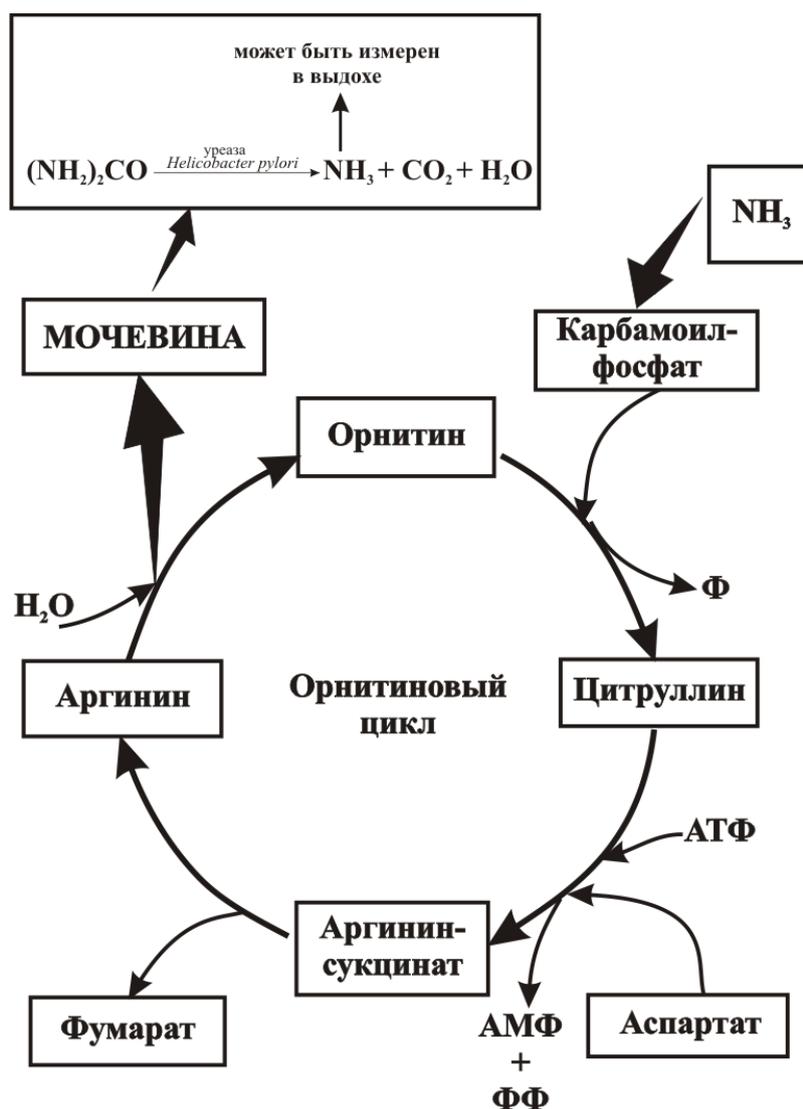


Рисунок 1. Общая схема удаление избытка аммиака из организма человека в виде мочевины

Этот цикл имеет место в печени и почках. Следовательно, если существует проблема в функционировании печени или почек, то это отражается в повышенной концентрации аммиака в выдыхаемом воздухе, так как часть его также выводится посредством дыхания.

Повышенный уровень аммиака в дыхании указывает на несколько заболеваний, а именно: почечная недостаточность, дисфункция печени [32], печеночная

энцефалопатия [33], отек мозга, болезнь Альцгеймера 2-го типа и т. д. Повышенное содержание аммиака в выдыхаемом воздухе может также указывать на язвенную болезнь желудка и неприятный запах изо рта [34-36]. Однако у пациентов с астмой концентрация аммиака в выдыхаемом воздухе снижается [37]. Концентрация аммиака у здоровых людей составляет приблизительно 250 частей на миллиард (250 ppb).

Учитывая необходимость селективного и чувствительного определения аммиака, целесообразно провести сравнение известных методов его определения с использованием различной аппаратуры.

В настоящее время, методы определения аммиака широко используются в таких приложениях, как обнаружение утечек в системах охлаждения и кондиционирования воздуха, экологический мониторинг, химическая и автомобильная промышленность, агробиологические исследования [38]. Эти методы традиционно включают спектрофотометрию [39,40], хемиллюминесценцию [41], газовую и ионо-обменную хроматографию [42], как самостоятельный метод детектирования, так и в сочетании с масс – спектрометрией [43-45], ионометрию [46,47], полупроводниковую каталиметрию [47,48] и некоторые другие.

Естественно, что для определения аммиака в выдыхаемом воздухе исследователи предприняли попытку использовать уже имеющийся арсенал средств и методов. Уже первые эксперименты показали, что чувствительности известных методов для количественного определения аммиака в выдыхаемом воздухе недостаточно, или же предлагаемое оборудование слишком громоздко, дорого и требует квалифицированной эксплуатации.

При всем этом имеется всего лишь несколько аналитических технологий, и то с ограничениями для применения в клинических условиях, способных обнаруживать аммиак в выдыхаемом воздухе, но и для них характерны высокий предел обнаружения и отсутствие возможности проведения анализа в реальном времени [48,49].

На этом фоне весьма перспективным может показаться применение термокаталитических методов обнаружения аммиака в газовой фазе.

Так, в процессе исследований, рядом ученых было установлено, что оксиды молибдена и вольфрама при температурах 400–450 °С обладают высокой селективностью по отношению к аммиаку [50-53]. Мутшал (D. Mutschall) [48] и Имаван (С. Imawan) и др.[50] сообщили, что использование покрытий Ti на распыленных тонких пленках MoO₃ может повысить чувствительность и селективность по отношению к аммиаку при одновременном снижении перекрестной чувствительности к монооксиду углерода, диоксиду серы и водороду.

Суну (S. Sunu) и др. [51] предположили, что механизм определения аммиака MoO₃ включает образование субоксидов и нитридов молибдена. Гоума (P.Gouma) и др. [52] смогли обнаружить до 50 частей на миллиард аммиака с использованием инертной подложки, покрытой центрифугированием MoO₃, синтезированного золь-гель методом. Джодхани (G. Jodhani) и др. [53] смогли измерить содержание аммиака до 500 частей на миллиард, используя синтезированные чистые нанолиты α-MoO₃. Прасад (A. Prasad) и др.[54] сравнили свойства определения аммиака полученных золь-гель пленок и тонких пленок MoO₃, осажденных ионным пучком. Было обнаружено, что тонкие пленки, нанесенные ионным пучком, могут обнаруживать аммиак до 3 частей на миллион, тогда как тонкие пленки, нанесенные методом золь-гель, могут обнаруживать

до 8 частей на миллион аммиака. Квак (D. Kwak) и др. [55] сообщили о возможности обнаружения аммиака вплоть до 280 ppb с использованием нанолент α-MoO₃, синтезированных гидротермальным способом. Однако большинство этих тестов проводилось в сухой атмосфере, в то время как выдыхаемый воздух насыщен влагой. Кроме того, способность MoO₃ вступать в реакцию с аммиаком обусловлена кислотно-щелочным взаимодействием, что также влияет на чувствительность и селективность датчика. Гюнтер (A. Günter) и др. [56] изготовили химический газовый сенсор на основе стабилизированного кремнием α-MoO₃, с использованием отжига в пламени, позволяющий определять содержание аммиака до 400 частей на миллиард даже при относительной влажности 90%. Очевидно, что подобные изыскания очень важны и открывают перспективы для дальнейших исследований.

Для термокаталитических датчиков помимо чувствительности важно время их отклика. Шривастава (V. Srivastava) и др. [57] сообщили, что толстая пленка WO₃ с избыточным покрытием слоя кремнезема-ниобия, катализируемого платиной, может определять содержание аммиака до 15 ppm при 450 °С со временем отклика менее 30 с.

Джимenez (I. Jimenez) и др.[58] сообщили, что WO₃, легированный 5% Cr, демонстрирует превосходный отклик на 500 частей на миллиард аммиака. Ранее эти авторы сообщали об обнаружении аммиака WO₃, легированного Cu (0,2% и 2%) и V (0,2% и 2%) [59]. Сравнивая результаты этих двух работ, следует отметить, что легирование Cr увеличивает чувствительность к аммиаку в большей степени, чем Cu или V [60].

Замани (С.Zamani) и др. [61] сообщили, что химически приготовленный мезопористый WO₃, легированный 2% Cr, нанесенный на платформу MEMS, был способен обнаруживать 5 ppm аммиака с высочайшей чувствительностью, наблюдаемой при 350 °С.

Авторы [62-64] подготовили пористый нанокompозит восстановленного оксида графена / WO₃, который может обнаруживать аммиак до 1,14 ppm при комнатной температуре (32 °С – 35 °С) и относительной влажности 55%.

Ву (H.Wu) и др.[65] обнаружили содержание аммиака до 5 ppm с помощью нанооболочек из монооксида олова с β-типом.

Занг (D. Zhang) и др. [66] получили нанокompозит ZnO / MoS₂, который состоит из наностержней ZnO и нанолитов MoS₂. Датчик позволяет обнаруживать до 500 частей на миллиард аммиака.

Использование нанотехнологий, в частности низкотемпературный гидротермальным синтез наночастиц WO₃ позволило создать сенсоры, чувствительные к аммиаку [67-69].

В работах [70-72] сообщалось о ток проводящих полимерных материалов на основе полианилина, допированного акриловой кислотой или полипиролом, чувствительных к аммиаку с минимально определяемой концентрацией на уровне 1 ppm.

Было установлено, что сопротивление полианилиновых пленок снижается при воздействии аммиака.

Многokратное использование пленок с полипирролом обуславливается обратимостью перехода восстановления полипиррола после взаимодействия с аммиаком в исходное состояние [73]. При этом чувствительность по отношению к аммиаку составляла 1ppm со временем отклика около 4 минут.

Учитывая сравнительно небольшую стоимость таких датчиков можно предсказать их широкое коммерческое использование в системах сигнализации, однако их небольшой ресурс работы является основным препятствием для их эксплуатации.

На сегодняшний день визуальная адсорбционная спектроскопия используется в самых чувствительных и селективных установках для обнаружения аммиака в окружающей среде [74, 75]. В таких системах используется лазер с когерентным излучением и спектрограф, а контактирующей средой выступает анализируемый воздух или чувствительный к аммиаку адсорбционный слой [76, 77]. Этот принцип заложен в работе большинства известных на сегодня газоанализаторов, применяемых в различных областях применения.

В работе [78] описана процедура определения аммиака в выдыхаемом воздухе с использованием поглощения перестраиваемого диодного лазера. Максимальная чувствительность лазера наблюдалась при длине волны 10,74 мкм, а предел обнаружения составлял ~ 1 ppm NH₃ при времени отклика 10 секунд. Апробация этого метода была произведена на 7 пациентах, проходящих курс гемодиализа. Отмечается, что результаты анализа хорошо коррелируют с результатами определения азота в моче и крови.

Аналогичная процедура была проведена с использованием квантово-каскадного диодного лазера, работающего в среднем инфракрасном диапазоне 10,3 мкм, при этом был достигнут предел обнаружения аммиака в выдыхаемом воздухе составил 50 ppb [79]. Используя возможность перестраивания частотных характеристик лазера, включая чередование внутренних импульсов, допускается определение аммиака на уровне 4ppb [80]. Быстрый отклик и высокая чувствительность обнаружения аммиака для таких систем способны обусловить их применение в неинвазивном скрининге группы обследуемых с симптомами заболеваниями легких, почек и желудочно-кишечного тракта. Но следует заметить, что основным препятствием для массового применения этой методики является отбор образцов выдыхаемого воздуха и только затем его анализ, что исключает осуществление анализа в реальном времени [81].

Последующие исследования привели к созданию фотоакустической лазерной спектроскопии [82, 83], которую применили для измерения уровней аммиака в выдыхаемом воздухе в реальном времени для 30 здоровых пациентов [84]. Однако, и в этом исследовании не было обнаружено корреляции между концентрацией аммиака в выдыхаемом воздухе для пациентов с почечной недостаточностью, а также их пол, возраст или индекс массы тела.

Резюмируя вышесказанное, следует отметить, что описанные системы и аналитические платформы на их основе весьма дороги и капризны в эксплуатации.

Обращаясь к проблеме определения концентрации аммиака в выдыхаемом воздухе, авторы статьи [85] приводят такую сравнительную характеристику (табл.1).

Таблица 1.

Сравнительная характеристика наиболее перспективных методов обнаружения аммиака в выдыхаемом воздухе

Метод или техника	Предел обнаружения / Время отклика	Примечание	Источник
Металло-оксидная пленка	1 ppm / 5 мин.	Отсутствие селективности. Медленный отклик	[24]
Оптическая спектроскопия	1 ppb	Применение диодного лазера приводит к снижению чувствительности. Процедура анализа дорога	[86,87]
Металло-оксидный полупроводниковый датчик	1 ppm	Недостаточная чувствительность для медико-диагностических целей	[88]
Нанесение наночастиц полианилина на матрицу методом струйной печати	1-100 ppm	Недостаточно низкий предел обнаружения; влияние кислых веществ и окислителей; малый ресурс работы	[89,90]
Лазерная фотоакустическая спектроскопия	10 ppb / 20сек.	Обладает высокой чувствительностью. Возможно проведение анализа в реальном времени. Недостатки: не селективен в присутствии газов, обладающих близкими акустическими частотами. Аппаратура громоздка и дорога.	[83,91]
Дифракция рентгеновского излучения	1 ppm / 2-3 сек.	Недостаточная чувствительность. Аммиак анализируется в растворе без возможности повторного определения. Аппаратура громоздка и дорога.	[85]

Анализируя результаты, приведенные в таблице отмечаем, что большинство существующих методов и

устройств для обнаружения аммиака в выдыхаемом воздухе не обладают необходимой чувствительностью

и в настоящее время остаются непригодными для диагностики в реальном времени. Другие же, обладая высокой чувствительностью и быстрым откликом, весьма дороги, крупногабаритны и требуют высокой квалификации оператора.

Заключение

Из представленного обзора следует:

- определение аммиака в выдыхаемом воздухе, которое позволило бы выявить конкретное заболевание, является актуальной проблемой;
- для проведения скрининга больших групп людей необходимы простые, надежные, высокочувствительные методы определения аммиака в газовой фазе, способные обнаруживать его при нормальных физиологических состояниях организма на уровне ppb (частей на миллиард);
- идеальная методика и простое устройство, способного в реальном времени анализировать уровень аммиака в выдыхаемом воздухе для диагностических целей, в настоящее время практически отсутствуют.

Список литературы

1. Лукаш С.Л. Проблемы диагностики некоторых заболеваний по выдыхаемому воздуху // Комп'ютерні засоби, мережі та системи. - 2010, № 9 – С.62-70.
2. Копылов Ф.Ю. Перспективы диагностики различных заболеваний по составу выдыхаемого воздуха // Клиническая медицина. -2013. -№ 10. –С. 16-21.
3. Raimkulova С.А., Aronbaev S.D., Vasina S.M., Aronbaev D.M. Exhaled air as an object of studying the functional state of the organism // The Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2020- №1-2- P.47-51
4. Risby T. H., Solga S. F. Current status of clinical breath analysis. // Appl. Phys. B. -2006. – vol. 85. – P.42.
5. Risby T.H. , Tittel F.K. Current status of midinfrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis // Opt. Eng.- 2010. –Vol. 49. – P. 111-123.
6. Pauling L., Robinson A.B., Teranishi R., Cary P. Quantitative analysis of urine vapor and breath by gas-liquid partition chromatography.// Proc. Natl. Acad. Sci.- 1971.-Vol. 68. – P. 2374.
7. Phillips M., Gleeson K., Hughes, J.M.B. et.al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study// Lancet. – 1999. – Vol. 353. – P. 1930.
8. Биомаркеры и оценка риска. Концепция и принципы. – Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1996.
9. Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Собакинская Е.Л., Черняева М.Б. Анализ выдыхаемого воздуха: физические методы, приборы и медицинская диагностика // Успехи физических наук -2014.- т.184. -№7. – С.739-758.
10. Buszewski B., Keszy M., Ligor T., Amann A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases // Biomed. Chromatogr. – 2007. –Vol. 21. – P.553.
11. Shaji J., Jadhav D. Breath biomarker for clinical diagnosis and different analysis technique // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.- 2010.-Vol. 1. – P. 639.
12. Popov T. A. Human exhaled breath analysis.// Ann. Allergy Asthma Immunol.- 2011.-Vol.106. – P.451.
13. Hibbard T., Killard A.J. Breath ammonia analysis: clinical application and Measurement // Breath Ammon. Clin. App. Meas.. -2011.-Vol. 41. – P. 21.
14. Lindinger W., Hansel A. Analysis of trace gases at ppb levels by proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS). // Plasma Sources Sci. Technol.- 1997. -No 6. – P. 111.
15. Nakhleh M.K., Amal H., Jeries R., and et.al. Diagnosis and Classification of 17 Diseases from 1404 Subjects via Pattern Analysis of Exhaled Molecules // ACS Nano – 2017. - No 11. – P. 112–125. doi: 10.1021/acsnano.6b04930
16. Murtz M. Breath diagnostics using laser spectroscopy // Opt. Photonics News.-2005.- Iss. 16 (30).
17. Wang Z., Wang C. Is breath acetone a biomarker of diabetes? A historical review on breath acetone measurements // J. Breath Res.-2013. – Vol. 7. doi: 10.1088/1752-7155/7/3/037109
18. Warneke C., Kuczynski J., Hansel A., Jordan A., Vogel W., Lindinger W. Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS): propanol in human breath // J. Mass Spect. Ion Proc.– 1996. –Vol. 154. – P. 61.
19. Bajtarevic A., Ager C., Pienz M., Klieber M., et.al. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath // BMC Cancer. – 2009. – 9. – P.348. doi: 10.1186/1471-2407-9-348
20. Das S., Palz M. Review—Non-Invasive Monitoring of Human Health by Exhaled Breath Analysis: A Comprehensive Review // Journal of The Electrochemical Society. - 2020. –Vol. 167. – 037562.
21. Turner C., Španěl P., Smith D. A longitudinal study of methanol in the exhaled breath of 30 healthy volunteers using selected ion flow tube mass spectrometry // SIFT-MS. Physiol. Meas.- 2006. –Vol.27. – P. 637.

22. Španěl P., Dryahina K., Smith D. Acetone, ammonia and hydrogen cyanide in exhaled breath of several volunteers aged 4–83 years // *J. Breath Res.* – 2007. -No 1, doi: 10.1088/1752-7155/1/1/011001
23. Diskin A. M., Španěl P., Smith D. Increase of acetone and ammonia in urine headspace and breath during ovulation quantified using selected ion flow tube mass spectrometry // *Physiol. Meas.* -2003. –Vol. 24. – P. 191.
24. Righettoni M., Amann A., Pratsinis S.E. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors // *Mater. Today.* -2015.-Vol.18. – P. 163.
25. Berg J. M., Tymoczko J. L., Stryer L. “Protein turnover and amino acid catabolism”. In *Biochemistry* (W H Freeman, New York, NY) 5th ed., p. 633 (2002).
26. Voet D., Voet J.G., Pratt C.A. “The urea cycle.” In *Fundamentals of Biochemistry* (Wiley, New York, NY), 1999. - P. 620.
27. Бардин Д.С., Эмбутниекс Ю.В., Хомерики С.Г., Войнован И.Н. Методы диагностики инфекции *Helicobacter pylori*. Методические рекомендации. – М.: ГБУЗ «Московский клинический научно-практический центр им. А.С. Логинова», 2019. – 36 с.
28. Корниенко Е.А., Милейко В.Е., Самокиш В.А. Неинвазивные методы диагностики инфекции, вызванной *Helicobacter pylori* // *Педиатрия.* -1999, № 1.
29. Гришина М.Е., Баженова И.И., Володина О.А., Корнопелева Л.С., Пашкова Н.В., Пиняева Е.Г., Чернова А.А. Новый метод выявления хеликобактера пилори у детей // *Российский педиатрический журнал.* - 1998.
30. Барышникова Н. В. Актуальные проблемы диагностики хеликобактериоза // *Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология.* – 2009.-№2. – С.50-56
31. Tate P. “Protein metabolism.” In *Seeley’s Principles of Anatomy and Physiology* (McGraw-Hill Companies, Inc., New York, NY).-2009. - p. 704.
32. Essiet I.O. Diagnosis of kidney failure by analysis of the concentration of ammonia in exhaled human breath // *J. Emerg. Trends Eng. Appl. Sci.* – 2013. -No 4. – P. 859
33. Butterworth R.F. Hepatic encephalopathy // *Alcohol Res. Health.* – 2003.-Vol. 27. - No2. – P. 143-145.
34. Kearney D.J., Hubbard T., Putnam D. Breath ammonia measurement in *Helicobacter pylori* infection // *Dig. Dis. Sci.* – 2002.-Vol. 47. – P. 2523 -2530.
35. Amano A. Monitoring ammonia to assess halitosis. // *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.*- 2002.-Vol. 94. – P. 692.
36. Van den Broek A.M., Feenstra L., de Baat C.A review of the current literature on aetiology and measurement methods of halitosis//*J. Dent.* -2007.-Vol. 35. – P. 627.
37. MacGregor G. Breath condensate ammonium is lower in children with chronic asthma.// *Eur. Respir. J.* – 2005.-Vol. 26. – P. 27.
38. Rogdakis, E.D., Alexis G.K. Design and parametric investigation of an ejector in an air-conditioning system // *Applied Thermal Engineering.* - 2000. – P. 213- 226.
39. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе.- М.: ЦРИА «Морфлот», 1981. – 256 с.
40. Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в водах фотометрическим методом с реактивом Несслера / РД 52.24.486-95 –Ростов-Дон, 1995.- 14с.
41. Патент РФ № 2522902. Люминесцентный сенсор на пары аммиака / Баймуратов А.С., Баранов А.В., Баранов М.А., Богданов К.В. и др. Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20.
42. Мальшева А.Г.,Абрамов Е.Г., Неженцев К.Н.Определение аммиака в воздухе методом ионной хроматографии // *Гигиена и санитария.*- 2011.-N 4.-С.81-83.
43. Мильман Б.Л., Журкович И.К. Масс-спектрометрический анализ медицинских объектов и проблемы клинической диагностики // *Журн. Аналит. Химии.* - 2015. - том 70, № 10. – С. 1026–1039.
44. Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе. Сборник методических указаний МУК 4.1.591-96 - 4.1.645-96. 4.1.662-97, 4.1.666-97. – М.: Минздрав России, 1997. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293803/4293803885.htm> . Дата обращения: 24.12.2020.
45. Junger M., Bodeker V.,Vaumbach J.I. Peak Assignment in Multi-Capillary Column-Ion Mobility Spectrometry Using Comparative Studies with Gas Chromatography-Mass Spectrometry for VOC Analysis // *Analytical and Bio-analytical Chemistry.* - 2010. - P. 471-482.
46. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в воде и водных растворах потенциометрическим методом с помощью ионоселективных электродов «Эком-NH4». — Свидет. об аттест. No 34-07 от 11.05.2007 г. — Код регистр. ФР.1.31.2007.03516. —Москва, 2007. — 8 с.
47. Бебешко Г.И., Нестерина Е.М. Газочувствительные электроды в ионометрическом анализе природных и техногенных объектов. определение иона аммония в водах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2016. – Т. 82(5). – С. 9-14.
48. Mutschall D., Holzner K, Obermeier E. Sputtered molybdenum oxide thin films for NH3 detection // *Sens. Actuators B.* – 1996.-Vol. 36. – P. 320.

49. Патент РФ. № 2 613 482. Полупроводниковый датчик аммиака. Крировская И.А., Нор П.Е. Опубл.16.03.2017 Бюл. № 8
50. Imawan C., Solzbacher F., Steffes H., Obermeier E. Gas-sensing characteristics of modified-MoO₃ thin films using Ti-overlayers for NH₃ gas sensors // *Sens. Actuators B.* – 2000. – Vol. 64. –P.193.
51. Sunu S.S., Prabhu E., Jayaraman V., Gnanaseekar K.I., et.al. Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃ // *Sens. Actuators B.* – 2004. – Vol.101. – P. 161.
52. Gouma P., Kalyanasundaram K., Yun X., Stanacevic M., Wang L. Nanosensor and breath analyzer for ammonia detection in exhaled human breath // *IEEE Sensors J.* – 2010. -10. –Iss.1. – P. 49. doi.org/10.1109 / JSEN.2009.2036050.
53. Jodhani G., Huang J., Gouma P. Flame spray synthesis and ammonia sensing properties of pure α -MoO₃ nanosheets // *J. Nanotechnol.* – 2016. doi.org/10.1155/2016/7016926.
54. Prasad A.K., Kubinski D.J., Gouma P.I. Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection // *Sens. Actuators B.* – 2003. – Vol. 93.- Volume 93, Issues 1–3. – P. 25-30.
55. Kwak D., Wang M., Koski K.J., Zhang L., Sokol H., Maric R., Lei Y. Molybdenum Trioxide (α -MoO₃) Nanoribbons for Ultrasensitive Ammonia (NH₃) Gas Detection: Integrated Experimental and Density Functional Theory Simulation Studies // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – 11.- 10697- 10706 . doi.org/10.1021/acsami.8b20502.
56. Günter A.T., Righettoni M., Pratsinis S.E. Selective sensing of NH₃ by Si-doped α -MoO₃ for breath analysis // *Sens. Actuators B.* – 2016. –Vol. 223. – P.266.
57. Srivastava V.,Jain K. Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films // *Sens. Actuators B.* – 2006. – Vol.133. – P. 46.
58. Jimenéz I., Centeno M.A., Scotti R., Morazzoni F., Arbiol J., Cornet A., Morante J.R. NH₃ interaction with chromium-doped WO₃ nanocrystalline powders for gas sensing applications.// *J. Mater. Chem.*- 2004. –Vol. 14. – P. 2412.
59. Jiménez I., Centeno M.A., Scotti R., Morazzoni F., Cornet A., Morante J.R. NH₃ interaction with catalytically modified nano-WO₃ powders for gas sensing Applications // *J. Electrochem. Soc.* - 2003. –Vol. 150. – No 4. –P.72-80.
60. D'Arienzo M., Armelao L.,M. Mari C.M., Polizzi S., Ruffo R., Scotti R., Morazzoni F. Macroporous WO₃ thin films active in NH₃ sensing: role of the hosted Cr isolated centers and Pt nanoclusters // *J. Am. Chem. Soc.*- 2011.-Vol.133. – P. 5296.
61. Zamani C., Casals O., Andreu T., Morante J.R., Romano-Rodriguez A. Detection of amines with chromium-doped WO₃ mesoporous material // *Sens. Actuators B.* – 2009. -Vol. 140. – P. 557.
62. Jeevitha G., Abhinayaa R., Mangalaraj D., Ponpandian N., Meena P., et.al. Porous reduced graphene oxide (rGO)/WO₃ nanocomposites for the enhanced detection of NH₃ at room temperature // *Nanoscale Adv.* -2019. – No. 1. - P.1799–1811.
63. Singh E., Meyyappan M., Nalwa, H.S. Flexible graphene-based wearable gas and chemical sensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.*- 2017. - Vol. 9. – No. 40 . –P.34544–34586. doi.org/10.1021/acsami.7b07063.
63. Singh E., Meyyappan M., Nalwa, H.S. Flexible graphene-based wearable gas and chemical sensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017. - Vol. 9. – No. 40 . –P.34544–34586. doi.org/10.1021/acsami.7b07063.
64. Ghosh R., Nayak A.K., Santra S., Pradhan D., Guha P.K. Enhanced ammonia sensing at room temperature with reduced graphene oxide/ tin oxide hybrid film // *RSC Adv.* – 2015. - Vol. 5. 50165. doi: 10.1039/C5RA06696D.
65. Wu H., Ma Z., Lin Z., Song H., Yan S., Shi Y. High-sensitive ammonia sensors based on tin monoxide nanoshells // *Nanomaterials (Basel).* – 2019. Vol.9(3). –P. 388. doi: 10.3390/nano9030388.
66. Zhang D., Jiang C., Sun Y. Room-temperature high-performance ammonia gas sensor based on layer-by-layer self-assembled molybdenum disulfide/zinc oxide nanocomposite film // *J. Alloys Compd.* – 2016. –Vol. 698.– P. 476 . doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.222
67. Wang L., Pfeifer J., Balázsi C., Gouma P.I. Synthesis and sensing properties to NH₃ of hexagonal WO₃ metastable nanopowders // *Mater. Manuf. Process.*- 2007.–Vol. 22.– P.773.
68. Epifani M., Castelloe N.G., Prades J.D., Cirera A., Andreu T., et.al. Suppression of the NO₂ interference by chromium addition in WO₃-based ammonia sensors. Investigation of the structural properties and of the related sensing pathways // *Sensors Actuators B.* – 2013. – Vol. 187. – P.308.
69. Nguyen D. D., Dang D. V., Nguyen D. C. Hydrothermal synthesis and NH₃ gas sensing property of WO₃ nanorods at low temperature // *JOURNAL OF SCIENCE OF HNUE :Mathematical and Physical Sci.* - 2015. - Vol. 60. - No. 7. – P. 68-74. 10.18173/2354-1059.2015-0034.
70. Chabukswar V.V., Pethkar S., Athawale A.A. Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor // *Sensors and Actuators B.* – 2001. – P. 657 – 663.
71. Raimundo I.M. Jr., Narayanaswamy R. Simultaneous determination of relative humidity and ammonia in airemploying an optical fiber sensor and artificial neural network // *Sensors and Actuators B.* - 2001.- P. 60-68.

72. Deshpande N.G., Gudage Y.G., Sharma R., Vyas J.C., Kim J.B., Lee Y.P. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications // *Sens. Actuators B.* – 2009. – Vol. 138. – P. 76.
73. Li S., Lin P., Zhao L., Wang C., et al. et al. “The room temperature gas sensor based on Polyaniline@flower-like WO₃ nanocomposites and flexible PET substrate for NH₃ detection // *Sens. Actuators B.* – 2018. – Vol. 259. – P. 505-513.
74. Mount G. H., Rumburg B., Hoff Havig J., Lamb B., Westberg W., et al. Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet // *Atmospheric Environment.* - 2002. – P. 1799–1810.
75. Peeters R., Berden G., Apituley A., Meijer G. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Applied Physics B Lasers and Optics.* – 2000. – P. 231–236.
76. Jin Z., Su Y., Duan Y. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sensors and Actuators B* - 2001. – P. 75–79.
77. Yun-Su Lee, Byung-Su Joo, Nak-Jin Choi, Jeong-Ok Lim, Jeung-Soo Huh, Duk-Dong Lee. Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film // *Sensors and Actuators B.* – 2003. – P. 148–152.
78. Wang C., Sahay P. Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits // *Sensors.* - 2009. – P. 8230-8262.
79. Manne J., Sukhorukov O., Jager W., Tulip J. Pulsed quantum cascade laser-based cavity ring-down spectroscopy for ammonia detection in breath // *Applied Optics.* – 2006. – P. 9230–9237.
80. Manne J., Jager W., Tulip J. Sensitive detection of ammonia and ethylene with a pulsed quantum cascade laser using intra and inter pulse spectroscopic techniques // *Applied physics B. laser and optics.* – 2009. – P. 337-344.
81. Lewicki R., Kosterev A.A., Thomazy D.M., et al. Real time ammonia detection in exhaled human breath using a distributed feedback quantum cascade laser based sensor // *Quantum sensing and nano-photonic devices.* - 2011. – Vol. 7950K. doi.org/10.1117/ 12.874887.
82. Мадвалиев У. Разработка новых методов фотоакустической спектроскопии конденсированных сред // Автореф. дис. доктора физ.-мат. наук. - Москва – 2007.
83. Синисало С., Карлсон Х. Новое слово в анализе многокомпонентных газов: фотоакустическая спектроскопия на основе оптического параметрического генератора // *Фотоника.* -2015. -№2 -С.54-60.
84. Hibbard T., Killard A.J. Breath Ammonia Levels in a Normal Human Population Study as Determined by Photo-acoustic Laser Spectroscopy // *Journal of Breath Research.* - 2011. – P. 1 -8.
85. Gafare M., Dennis J.O., Kliir M.H. Detection of Ammonia in Exhaled Breath for Clinical Diagnosis - A Review. <https://www.researchgate.net/publication/291831143>
86. Yimit A., Itoh K., Murabayashi M. Detection of ammonia in the ppt range on a composite optical waveguide pH sensor // *Sensors and Actuators B.* - 2003. – P.239- 245.
87. Pandey S., Goswami G.K., Nanda K.K. Green synthesis of biopolymer–silver nanoparticle nanocomposite: An optical sensor for ammonia detection // *International Journal of Biological Macromolecules.* - 2012. – P.583– 589.
88. Saroch M., Srivastava S., Fink D., Chandra A. Room Temperature Ammonia Gas Sensing Using Mixed Conductor based TEMPOS Structures // *Sensors.* - 2008. – P. 6355-6370.
89. Crowley K., Morrin A., Hernandez A., O’Malley E., Whitten P.G., Wallace G.G., et al. Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles // *Talanta.* - 2008. – P. 710–717.
90. Mao-Chen Liu, Ching-Liang Dai, Chih-Hua Chan, Chyan-Chyi Wu. Manufacture of a Polyaniline Nanofiber Ammonia Sensor Integrated with a Readout Circuit Using the CMOS-MEMS Technique // *Sensors.* – 2009. – P. 869-880.
91. Information is available on the World Wide Web at the following address www.res.medical.com/urological.deparment/40083,” real time detection of breath ammonia in vivo based on photo-acoustic spectroscopy”, (2/1/2012). Дата обращения: 22.12.2020.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ АЗОРЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА(III)

Мадатов Уткир Абдирахимович

аспирант,
 Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: o.madatov@mail.ru

Норматов Бектош Рамазонович

преподаватель, Каршинский государственный университет,
 Республика Узбекистан, г. Карши

Эрматова Озода Абдухоликовна

соискатель,
 Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент

Сманова Зулайхо Асаналиевна

профессор,
 Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: Smanova.chem@mail.ru

IMMOBILIZED AZOREAGENTS FOR THE DETERMINATION OF CHROMIUM (III)

Utkir Ab. Madatov

Graduate student,
 National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
 Uzbekistan, Tashkent

Bektosh R. Normatov

Teacher, Karshi state University,
 Uzbekistan, Karshi

Ozoda Ab. Ermatova

Applicant,
 National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
 Uzbekistan, Tashkent

Zulaykho As. Smanova

Professor,
 National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
 Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Показана возможность иммобилизации азореагента натриевой соли 1-(гидрокси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислоты на полимерном волокнистом носителе для определения ионов хрома(III). Найденны оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования. Разработана методика сорбционно-спектроскопического определения ионов хрома(III) в объектах окружающей среды

ABSTRACT

The possibility of immobilization of the sodium salt reagent 1-(hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulfonic acids on a polymer fiber carrier for the determination of chromium(III) ions. Optimal conditions for immobilization and complexation were found. A method for sorption-spectroscopic determination of chromium(III) ions in environmental objects has been developed.

Ключевые слова: Сорбционная спектроскопия, иммобилизация, азореагент, натриевой соли 1-(гидрокси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислоты полимер волокна, ионов хрома,

Keywords: Sorption spectroscopy, immobilization, azoreagent, sodium salt 1-(hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulfonic acids polymer fiber, chromium ions.

Известно, что хром входит в число 14-ти необходимых для животных и человека микроэлементов (Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Ni, Sn, Si, F и V), отравления им и его соединениями в больших дозах вызывают поражения кожи и слизистой оболочки; хронические катары верхних дыхательных путей, эмфизему и рак легких [1].

Хром(III) участвует во многих метаболических процессах, влияет на окислительно-восстановительные процессы в организме, способен конкурировать за белок с некоторыми элементами, вызывая тем самым нарушение различных метаболических процессов [2]. При выраженной интоксикации хромом(III) отмечаются мутагенные и канцерогенные его свойства. Отравления хромом и его соединениями встречаются при их производстве: в машиностроении (гальванические покрытия), металлургии (легирующие добавки, сплавы, огнеупоры) и при изготовлении кож, красок и др. По некоторым сведениям, соединения хрома(III), обладают также и канцерогенным действием [2].

Как известно [3], хром и его соединения являются одним из приоритетных экотоксикантов, широко распространенных в природе. Многие экологически важные соединения хрома(III), такие как сульфаты, фосфаты и гидроксиды, нерастворимы и поэтому обладают относительно низкой токсичностью в водных системах. Напротив, растворимые соединения хрома(III), занимающие промежуточное положение между мягкими и жесткими кислотами по характеру взаимодействия с кислород- и серосодержащими реагентами более токсичны. Длительное потребление вод даже с низким его содержанием становится одной из причин острого и хронического заболевания [4]. Токсичность соединений шестивалентного хрома(III) намного выше, чем трехвалентного и до недавнего времени их относили к числу малотоксичных. Однако в последние годы появились работы, показывающие неблагоприятное действие хрома(III) даже в относительно небольших концентрациях [5-6].

Методов определения ионов хрома (III, VI) достаточно, но из-за низкой чувствительности не все методики нашли свое применение на практике. Разработан быстрый, надежный и точный метод определения шестивалентного хрома в портландцементе. Предлагаемый способ включает прямое спектрофотометрическое определение Cr (VI) в портландцементе с 1,2,5,8 тетрагидроксиантрахиноном (хинализарин, QINZ) при pH 1,5 [7].

Комплекс шестивалентного хрома, образованный при pH 1,5 позволяет точно и точно определять хром (VI) в диапазоне концентраций от 0,05 до 3,0 мг л⁻¹ хрома (VI).

Разработана методика сорбционно спектрофотометрического определения в динамическом режиме (мкг/мл); 0,01–0,05 (V); 0,002–0,015 (Cr); 0,02–0,10 (Ni) и 0,02 – 0,15 (Cu) при совместном присутствии. Приведены результаты анализа модельных растворов при различном соотношении элементов, $sr < 0,2$.(4) [8].

Изучена возможность сорбционно спектрометрического определения циркония(IV) и хрома(VI) из

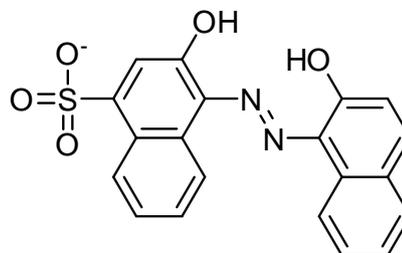
одной пробы с использованием в качестве твердой фазы двухслойного носителя из полиакрилонитрильного волокна, наполненного катионообменником ПАНВ КУ 2 и анионообменником ПАНВ АВ 17. После сорбции цирконий определяют с помощью арсената III на ПАНВ КУ 2 и хром 1,5 дифенилкарбазидом на ПАНВ АВ 17 [9]. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций циркония и хрома 0,005–0,025 мкг/мл, пределы обнаружения равны 0,002 мкг/мл.

Проведено исследование физико-химических и сорбционных свойств по отношению к ионам хрома(III, VI) новых карбоксильных катионитов Токем-200, Токем-250 в сравнении с сульфокатионитом Токем-140, а также анионита Токем-400 в равновесных условиях. Наибольшие показатели сорбционной емкости ($CE \sim 10,25$ ммоль-экв/г) и коэффициента распределения ($D \sim 6 \cdot 10^2$) получены для карбоксильного катионита Токем-200 в сравнении с сульфокатионитом Токем-140 ($CE \sim 5,60$ ммоль-экв/г, $D \sim 1,6 \cdot 10^2$). Сделан вывод, что катиониты Токем-200, Токем-250 и анионит Токем-400 могут использоваться для очистки водных растворов и создания тест-систем для определения хрома(III, VI).(11) [10].

Из обзора литературы видно, что в последние годы развиваются методы с применением иммобилизованных реагентов и различных полимерных сорбентов для определения ионов хрома, что и предопределило данную работу.

В свете поднятой в работе проблемы и достижения поставленной цели необходима разработка чувствительных, надежных, простых и экономических методов определения хрома(III) являющейся актуальной задачей современной аналитической химии. Одним из существующих методов является спектрофотометрия с применением иммобилизованных органических реагентов (ОР), использование которых позволяет снизить нижние границы определяемых концентраций элементов и улучшить метрологические характеристики разработанных методик [11].

Применение органических реагентов с иммобилизованными соединениями представляет значительный интерес в практическом плане, так как в большинстве случаев они позволяют выявить наиболее ценные в аналитическом отношении реактивы [12].



Изучена возможность иммобилизации органического азореагента натриевой соли 1-(гидрокси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислоты (ГНС) на волокнистых сорбентах и применения волокнистого материала с иммобилизованным ГНС в качестве чувствительного элемента для определения ионов хрома(III).

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Стандартные растворы хрома(III) с концентрацией 1 мг/дм^3 готовили растворением его $0,1585 \text{ г}$ соответствующей соли CrCl_3 в бидистиллированной воде. Растворы меньших концентраций исследованного металла готовили последовательным разбавлением его крепкого раствора бидистиллятом, перед началом проведения работы [13, 14].

Растворы натриевой соли 1-(гидрокси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислоты (ГННС) были приготовлены растворением навески $4,16 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ в колбе на 100 мл разбавлением бидистиллированной водой. Концентрация реагента равна $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Растворы буферных смесей и металлов готовили из соответствующих солей и кислот квалификации х.ч. [13,14]. При проведении эксперимента использовали бидистиллированную воду.

В качестве носителей применяли различные полимерные материалы из полиакрилонитрильного волокна в форме дисков, диаметром 2 см и массой $0,2 \text{ мг}$. Пригодность волокон определяли по изменению окраски материала и величины аналитического сигнала отражения дисков ИМ ГННС, содержание реагента в диске устанавливали спектрофотометрически по изменению светопоглощения растворов реагентов после иммобилизации.

Необходимое значение pH создавали ацетатно-аммиачными буферными растворами, pH которых измеряли иономером И-130 и pH метром pH/ mV/ TEMP Meter P25 Eco Met (Корея). Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46 и КФК-3, инфракрасные спектры (ИК) реагентов, носителей и иммобилизованных ОР регистрировали на спектрометре «Avatar sistem 360 FT-IR» (США).

Методика проведения иммобилизации. Полученные носители промывали 50 мл $0,1 \text{ М}$ HCl , затем 10 мл ацетона, далее их погружали на $4-10 \text{ мин.}$ в стаканы с 10 мл раствора органического реагента с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, промывали 50 мл дистиллированной воды и хранили в чашках Петри во влажном состоянии.

Результаты и их обсуждение

Реагент ГННС представляет собой порошок темно-красного цвета, растворимый в воде и устойчивый при хранении в течение длительного времени. Он характеризуется высокой чувствительностью и цветной реакцией с большой группой металлов разных периодов и групп, причем избирательность реагентов, свойства образованных комплексов и процесс комплексообразования зависят от природы и положения комплексообразующих заместителей в молекуле реагента.

Используемые в работе полимерные анионообменные волокна получены химической модификацией промышленного полиакрилонитрильного волокна «нитрон» азотсодержащими основаниями (РРА-1), гексаметилендиамином (СМА-1) и монохлоруксусной кислотой (РРМ-1). Данные сорбенты обладают механической и химической устойчивостью, большей емкостью и хорошими физико-химическими свойствами, позволяющими значительно понизить предел обнаружения за счет увеличения ресурса анализируемого раствора, при малой чувствительности цветной реакции. ИК-спектры исследуемых сорбентов приведены на рис.1-4.

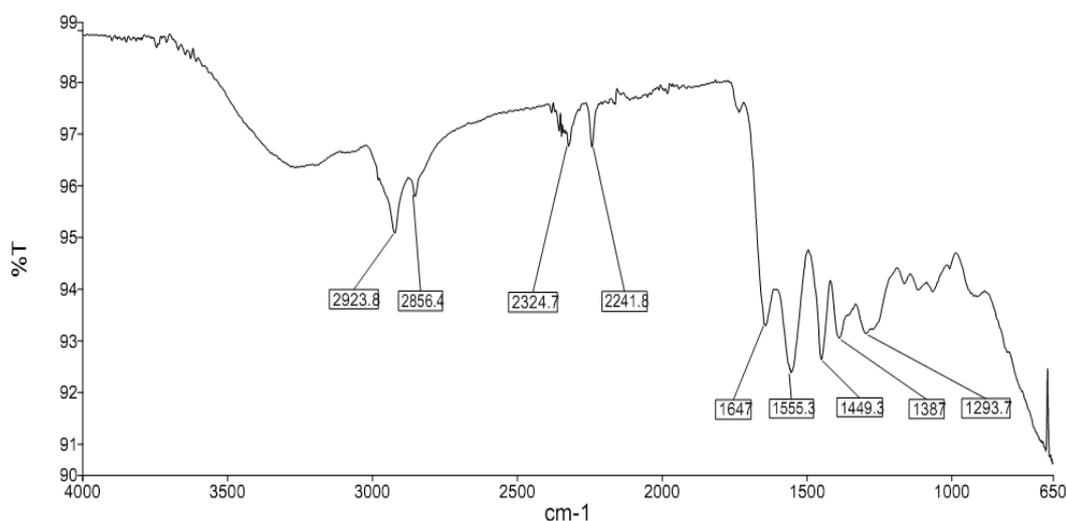


Рисунок 1. ИК спектры волокна РРА-1

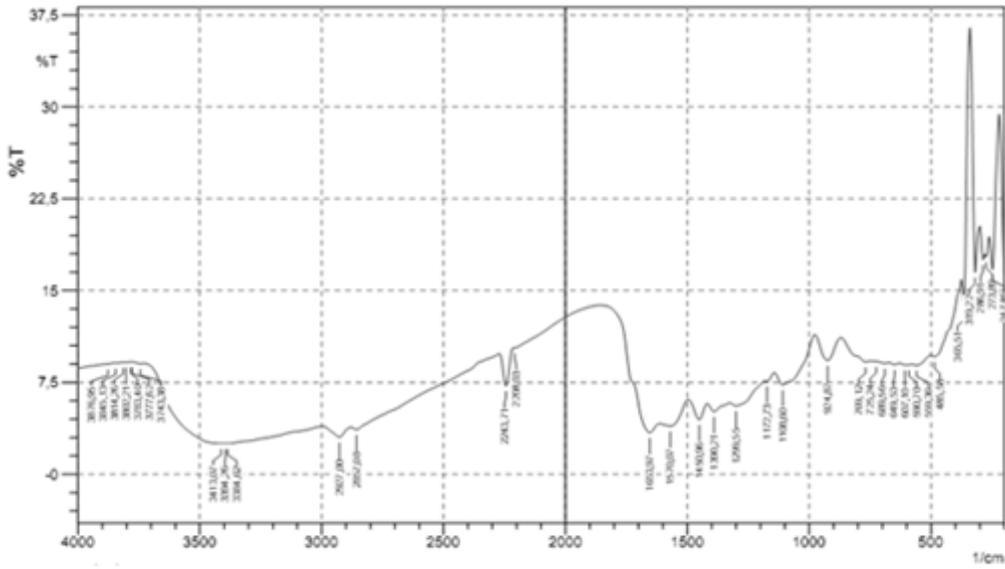


Рис.2. ИК-спектр волокна PPM.

Рисунок 2. ИК-спектр волокна PPM

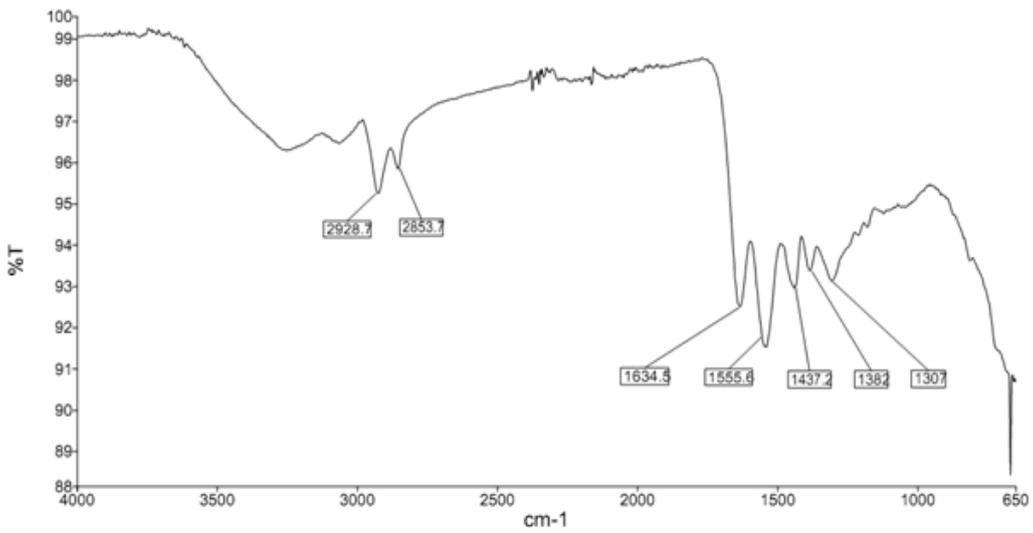


Рисунок 3. ИК-спектр волокна SMA-1

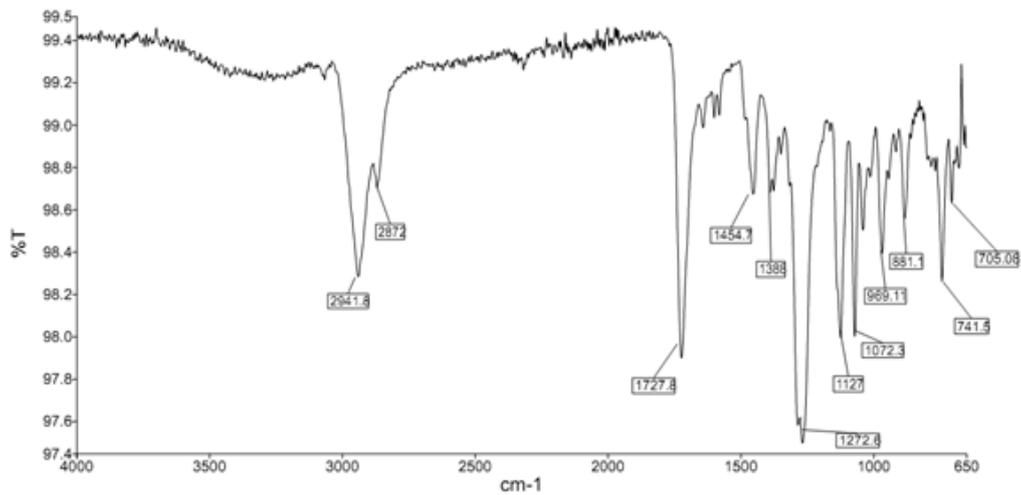


Рисунок 4. ИК-спектр иммобилизованного на PPM-1 реагента

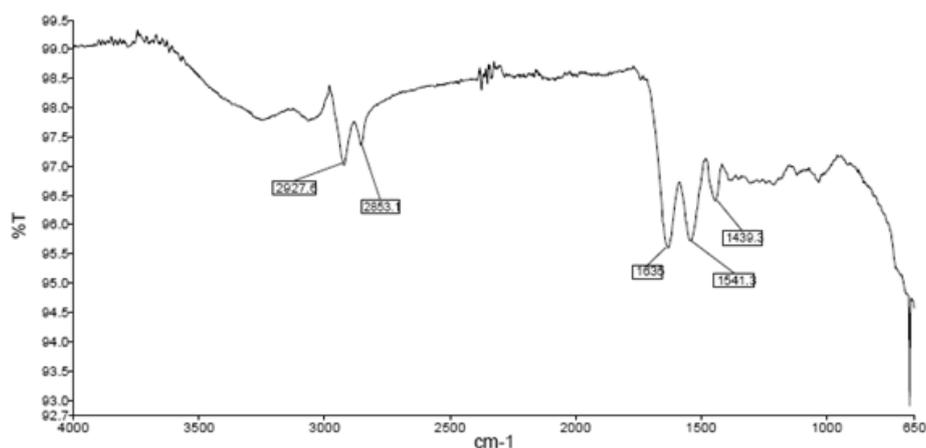


Рисунок 5. ИК-спектр иммобилизованного на СМА-1 реагента

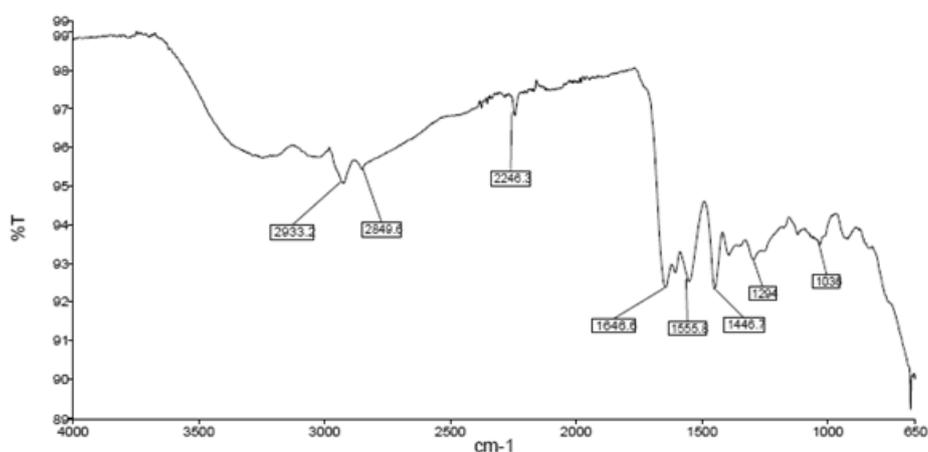


Рисунок 6. ИК-спектр иммобилизованного на РРА-1 реагента

ИК-спектроскопическое исследование спектров носителей и иммобилизованных на них органического реагента показало, что в основном реагент ГННС иммобилизуется на сорбентах РРА и РРМ. Иммобилизация происходит за счет сульфогрупп реагента, о чем свидетельствует изменение полос поглощения в ИК спектрах реагента в области 1500-1600 см⁻¹.

Результаты ИК-спектроскопических исследований показали, что наличие в молекуле сорбентов анионообменных групп обуславливает возможность иммобилизации на них реагента. В процессе проведения эксперимента установлены оптимальные условия иммобилизации ГННС, при этом изучено влияние концентрации реагента и времени выдерживания диска сорбента на величину аналитического сигнала в диапазонах концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М и 3-15 мин. Аналитический сигнал максимален при выдерживании дисков сорбента в $1 \cdot 10^{-4}$ М растворе ГННС в течение 5 мин, при оптимальном интервале рН 3-6. Сравнение спектров поглощения (рис.7) и отражения (рис.8) нативного и иммобилизованного органического реагентов показало, что функционально-аналитические группы, ответственные за комплексообразование поглощают и отражают при одной и той же длине волны, что указывает на то, что структура реагента сохраняется также и в иммобилизованном состоянии.

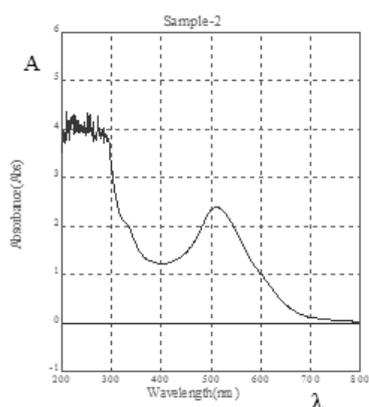


Рисунок 7. Спектры поглощения реагентов
натриевой соли 1-(гидрокси-1-нафтилазо)-
2-нафтол-4-сульфокислоты

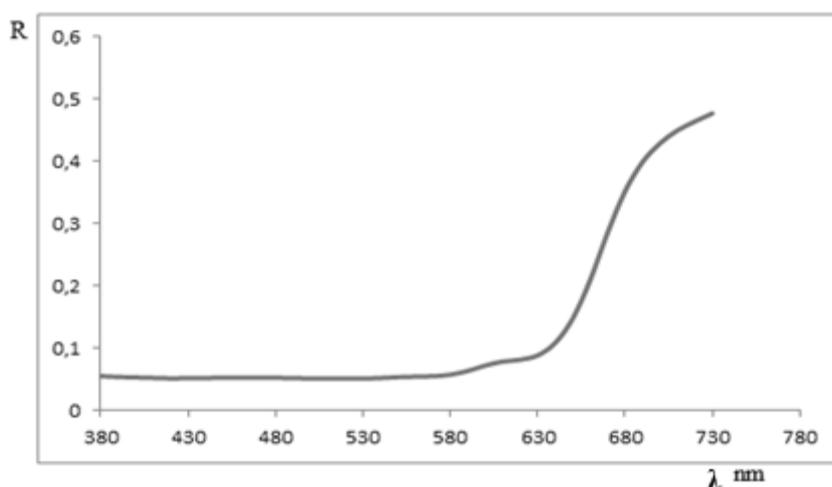


Рисунок 8. Спектры отражения реагента ГНС

Изучение комплексообразования ГНС с ионами хрома(III) методами сдвига равновесия и Асмуса состав комплекса соответствует соотношению $Me:R=1:1$. Причиной такого комплексообразования являются два шестичленных цикла с квазиароматическими свойствами, ионное состояние азогруппы и длинная цепь конъюгации. По данным [15], высокая прочность комплексов с ГНС объясняется повышением кислотных свойств гидроксила при переходе второй части молекулы в хинонгидразонную форму, а также в образовании координационной связи металла с карбонильным кислородом. Рассматривая механизм комплексообразования ГНС с исследованными элементами, прежде всего, следует отметить, что высокую прочность полученных комплексов нельзя объяснить одновременным участием обеих функционально-аналитических групп (ФАГ) молекулы ГНС с одним ионом металла и образованием замкнутых циклов, имеющей место при комплексообразовании с комплексом III.

Достаточно прочная связь металла с ГНС доказывается также и изотермой сорбции хрома(III) на носителе, полученной в оптимальных условиях сорбции металла и принадлежащей к L-типу, что свидетельствует о высокой адсорбции при низких концентрациях металла в растворе.

Изучение спектральных характеристик комплексообразования ИМ ГНС с ионами хрома(III) показало, что величина аналитического сигнала для ГНС максимальна при 650 нм, соответствующий максимуму его комплексообразования в растворе. Для расчета концентрации хрома(III) по изменению коэффициентов диффузного отражения при 650 нм использовали функцию Кубелки-Мунка-Гуревича $F(R)=(1-R)^2/2R$.

Комплексообразование хрома(III) на носителе можно описать уравнением: $M + nR \rightarrow MR_n$, где M-ион металла, R-иммобилизованный реагент, MR_n -образовавшийся комплекс.

Нами установлено, что определению хрома(III) не мешают 100-кратные количества железа, цинка, марганца, 50-кратные – кадмия, а 20-кратные количества свинца и меди сильно мешают определению хрома(III).

Результаты проведенных исследований позволили заключить, что разработанные нами сорбционно-спектроскопические методики определения хрома(III) вполне можно применить к анализу сложных модельных бинарных, тройных и более сложных смесей и реальных объектов, поскольку нижняя граница определяемых содержаний, рассчитанная по 3s-критерию, находится на уровне паспортных данных, а в некоторых случаях даже значительно ниже.

Список литературы:

1. Надеенко В.Г., Гольдина И.Р., Дьяченко О.З., Пестова Л.В. Сравнительная информативность хромосомных aberrаций и сестренских хрома(III)тидных обменов при оценке токсичности металлов в окружающей среде. // Гигиена и санитария. – Москва, 1997. – № 3. – С.10–13.
2. Назукин А.С. Влияние трехвалентного хрома(III) на некоторые процессы биоэнергетики и обмена адениловых нуклеотидов. // Гигиена и санитария. – Москва, 1996. – № 6. – С. 39 – 42.
3. Юшкова Э.Ю., Сенчакова И.Н., Осипова А.В., Оскотская Э.Р. Аналитическое определение подвижных форм Cr (VI) в почвах разного генезиса. ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С.Тургенева» Тип: статья в журнале-материалы конференции. Том:2 год: 2016. С.: 433-439.
4. Жаркова В.В., Кинсфатор А.О., Бобкова Л.А. Сорбция ионов хрома(III,VI) из водных растворов ионитами марки Токем // Экология и управление природопользованием. Стратегия использования природного капитала в интересах устойчивого развития арктики и регионов томск, 23-24 ноября 2017 г с. 32-34.
5. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир, 1987. – 286 с.

6. Siting M. Priority toxic pollutants. Health impacts and allowable limits. - New Jersey: Noyes Date Corporation, 1978. - 370 p.
7. Idriss K. A., Sedaira H., Dardeery S. Spectrophotometric Determination of Water-Soluble Hexavalent Chromium and Determination of Total Hexavalent Chromium Content of Portland Cement in the Presence of Iron (III) and Titanium (IV) // American Journal of Analytical Chemistry, 2013, 4, P.653-660 <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.411078>
8. Смулевич В.Б., Соленова Л.Г. Производственные канцерогены и здоровье населения. //Гигиена и санитария.– Москва, 1997.-№ 4.- С. 22–25.
9. Швоева, Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно спектроскопический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II) и Cu(II) из одной пробы на двухслойном носителе //журн. аналит. химии, 2010, т. 65, № 7, С. 716–720.
10. Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Групповое концентрирование и спектроскопическое определение некоторых d-элементов //Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4.
11. Качин С.В. Твердофазная колориметрия. Красноярск. Краснояр. Гос. ун-т. 1988. 103 с.
12. Мясоедова Г.В., Швоева О.П., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. Наука. Москва 1984. 297 с.
13. Коростелев Л.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.:Изд-во АН СССР, 1962. С. 164.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.:Химия, 1979, 480 с.
15. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. - Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 560 с.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРИТОВ И ГЛАУКОНИТОВ КАРАКАЛПАКСТАНА

Худойбердиев Фазлидин Исроилович

*PhD по техническим наукам, доцент,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои*

Тахирова Наргиса Бахриддиновна

*ассистент,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои*

Андрийко Людмила Станиславовна

*канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник,
институт химии поверхностей АН Украины,
Украина, г. Киев*

Умаров Саидкомил Санжар угли

*студент
Навоийского государственного горного института,
Республика Узбекистан, г. Навои*

STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PHOSPHORITE AND GLAUCONITE MANUFACTURING WASTE OF KARAKALPAKSTAN

Fazlidin Is. Khudoiberdiev

*Doctor of Philosophy in Technical Sciences (PhD), Associate Professor,
Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Nargisa B. Takhirova

*Assistant Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Lyudmila S. Andriyko

*candidate of chemical sciences, senior researcher,
Institute of Surface Chemistry, Academy of Sciences of Ukraine,
Ukraine, Kiev*

Umarov Saidkomil Sanjar ugli

*student at Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены сведения по изучению химического состава отходов производства фосфоритов - шламового фосфорита, минерализованной массы и глауконитов Каракалпакстана. В Каракалпакстане оценено Крантауское месторождение с ресурсами 10 млн. тонн. Мощность пласта 1,0-2,5м, содержание глауконита колеблется от 8 до 19,8%.

ABSTRACT

The article provides information on the study of the chemical composition of phosphorite production waste - sludge phosphorite, mineralized mass and glauconites of Karakalpakstan. In Karakalpakstan, the Krantau field with resources of 10 million tons has been estimated. The thickness of the reservoir is 1.0-2.5 m, the content of glauconite ranges from 8 to 19.8%.

Ключевые слова: ИК спектр, рентгенограмма, сырье, глауконит, фосфорит.

Keywords: IR spectrum, X-ray diffraction pattern, conditions, glauconite, phosphorite.

Введение

В Узбекистане существуют проблемы поиска решения ряда научных проблем, основанных на химической активации природных руд (фосфорита, глауконита, бентонита, вермикулита и других природных минералов). В частности, актуальным является изучение оптимальных условий активации фосфоритов и глауконитов минеральными кислотами и их солями, разработка рациональной технологии получения новых видов сложных удобрений на основе местных минеральных руд и минеральных солей.

Третье направление Стратегии действий Республики Узбекистан определяет важные вопросы, направленные на «Промышленное развитие, глубокую переработку местного сырья, модернизацию и интенсивное развитие сельского хозяйства» [1].

Важную роль в этом играет производство комплексных местных удобрений путем химической активации минеральных руд Каракалпакстана.

Цели и задачи

Для достижения цели в этой области науки использованы образцы отходов производства фосфоритов центральных Кызылкумов (ЦК) [2].

Методика исследования

Для получения стандартного помола образцы фосфоритных отходов: минерализованная масса (ММ) и шламовый фосфорит (ШФ) измельчали в лабораторной шаровой мельнице до размера частиц 0,2-0,3 мм. Химический состав исходного сырья приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав отходов производства фосфоритов и глауконитов Каракалпакстана

Наименование компонентов	Минерализованная масса	Шламовый концентрат	Глауконитовые пески
	Содержание компонентов, %		
P ₂ O ₅	14,33	11,57	5,92
CaO	43,02	41,08	0,31
SiO ₂	5,46	4,76	17,9
CO ₂	14,70	20,91	9,72
MgO	1,19	0,61	3,72
F	1,85	1,52	-
Fe ₂ O ₃	1,38	1,42	15,28
Al ₂ O ₃	1,18	1,84	4,50
SO ₃	2,22	0,46	0,17
H ₂ O	13,23	14,9	0,19
Органические вещества	-	-	0,18
Na ₂ O	-	-	1,05
K ₂ O	-	-	6,51

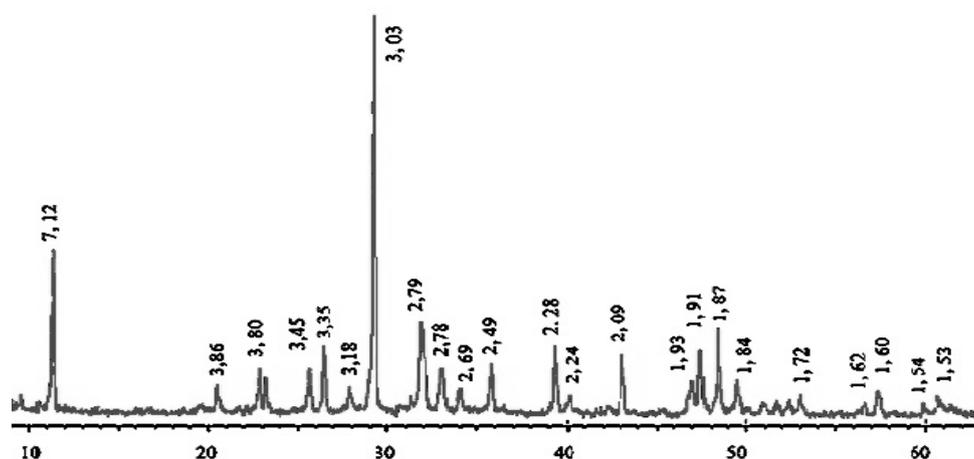


Рисунок 1. Рентгенограмма минерализованной массы

В шламовом фосфорите (рис. 2) также присутствуют дифракционные полосы со значениями 2,77; 2,70; 2,62; 2,28; 1,93; 1,83 Å, которые относятся к фторкарбонатапатиту, а межплоскостные расстояния 3,86; 3,03; 2,49; 2,28; 2,09; 1,91; 1,87; 1,62; 1,60

Å - кальциту, 2,84; 2,77; 1,42 Å - гипсу, 3,45; 2,49 Å - трикальцийфосфату, 3,35; 2,49; 1,93; 1,87; 1,42 Å - кварцу.

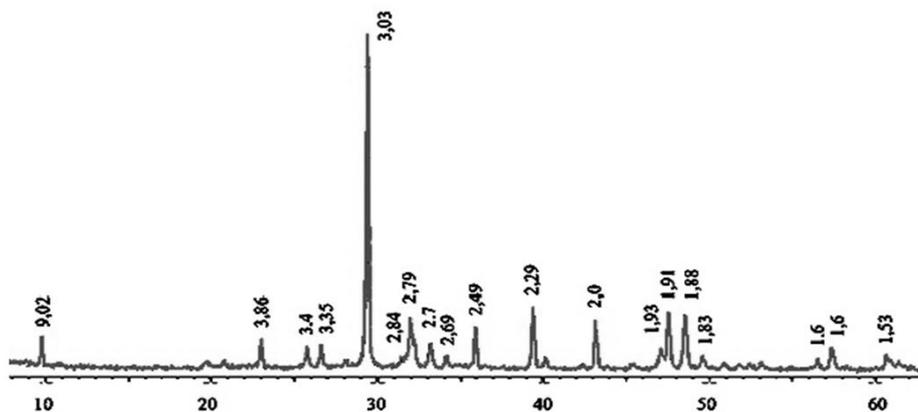


Рисунок 2. Рентгенограмма шламового фосфорита

На ИК-спектрах ММ и ШФ проявляются явные полосы пропускания, соответствующие антисимметричным валентным и деформационным колебаниям

иона PO_4^{3-} в области частот $570-605\text{ см}^{-1}$ и $1026-1066\text{ см}^{-1}$ [1].

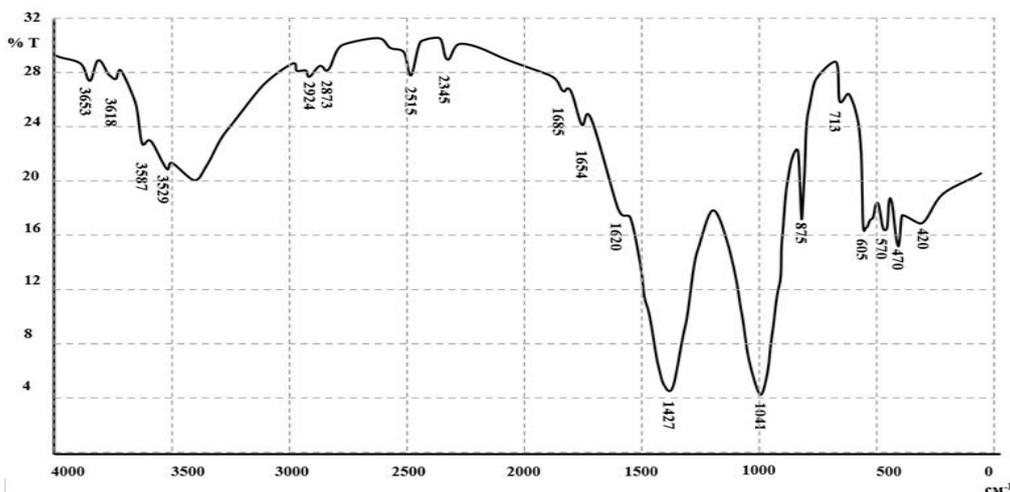


Рисунок 3. ИК-спектр минерализованной массы

О замещении иона PO_4^{3-} в молекуле фторапатита на CO_3^{2-} группу, вероятно, можно судить по смещению

максимумов полосы колебания PO_4^{3-} в высокочастотную область за счет наложения карбонатной полосы поглощения в составе фосфатного минерала [2].

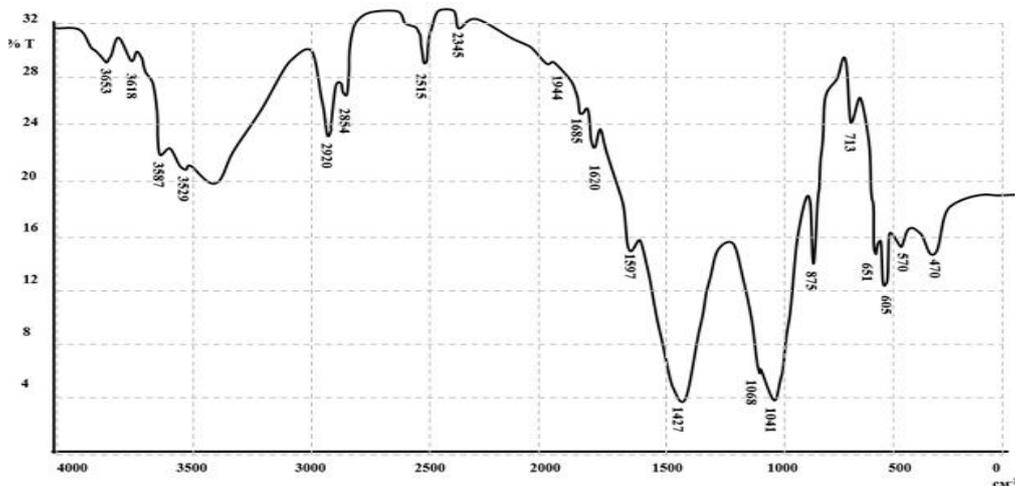


Рисунок 4. ИК-спектр шламового фосфорита

В спектрах шламового фосфорита частоты колебаний 713; 875; 1427; см^{-1} относятся к карбонат-иону. Области 1041, 798 и 470 см^{-1} , характеристичные валентным колебаниям Si-O-Si-связей силикатов.

Также полоса поглощения тетраэдра PO_4^{3-} перекрывается с полосой поглощения силикатов (область 1041-1068 см^{-1}). В области 1620 и 3529 см^{-1} имеются полосы поглощения, характерные валентным и деформационным колебаниям кристаллизационной, а также физически адсорбированной на поверхности зерен кристаллизационной воды (рис. 3 и 4).

Для выделения мономинеральной фракции, глауконитовые пески отмывались от глинистой фракции

водой, затем набиралось необходимое количество фракций путем просеивания через сита размерами 1,0; 0,5; 0,25; 0,20; 0,10; мм. Наибольшее содержание K_2O отмечено в руде Крантауского месторождения. Содержание SiO_2 в образцах глауконитов Крантау составляет от 35,21 до 49,12.

В низкочастотной области спектра наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 466 см^{-1} и широкая асимметричная полоса с максимумом при 1050 см^{-1} . Более детальное соотношение частот спектра показало, что область поглощения 466 см^{-1} соответствует колебаниям Fe-O связей.

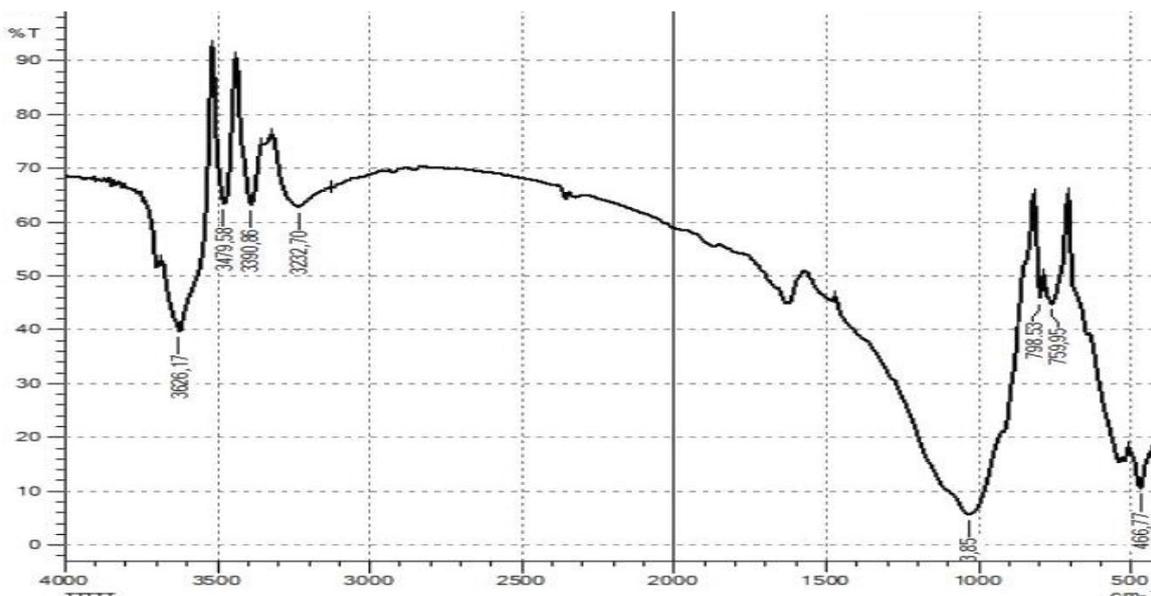


Рисунок 5. ИК-спектр глауконитового песка

Основная полоса валентных колебаний мостиковых Si-O-Si (Al) и не мостиковых Si-O связей проявляются на 1050 см^{-1} . Ширина максимума 1050 см^{-1} обусловлена замещением трехвалентных ионов Al^{3+} в узлах Si^{4+} с тетраэдрической координацией, вызывающей увеличения в среднем расстоянии (Si,Al)-O и изменением приведенной массы соответствующих осцилляторов за счет взаимодействия атомов частиц с адсорбированными на межслоевые пространства молекулами воды. Известно, что частота валентного колебания связи Si-O уменьшается линейно с увеличением доли ионов алюминия в положении с тетраэдрической координацией [3].

В средней области спектра наблюдается полоса поглощения с максимумом при 1637 см^{-1} которая отнесена к деформационным колебаниям групп OH^- в вершинах кремнекислородных тетраэдров, валентным колебаниям C-O связи карбонатной группы CO_3^{2-} , полоса поглощения деформационных колебаний которого наблюдается в области 759-798 см^{-1} . Следует также отметить, что соответствующие полосы поглощения иона нитрата NO_3^- также наблюдаются в этих областях спектра.

В области валентных колебаний OH-групп наблюдаются интенсивная полоса с максимумом на 3232 см^{-1} . Из литературы известно, что в глауконите

присутствуют OH_n -группировки двух форм (OH^- , H_2O), одна из которых представляет собой связанные с обменными катионами межслоевого пространства молекулы воды, а другая - SiOH-группы. Связи O-H, принадлежащие молекулам воды и гидроксильным группам имеют разные силовые константы, следовательно - различные частоты колебания. Частота деформационных колебаний O-H, в отличие от валентных, изменяется в очень узком интервале, и при этом ее значение зависит не только от силы водородной связи. Расчетные частоты валентных колебаний OH-групп, связанных водородной связью имеют частоты 3550-3450 см^{-1} (димеры) и 3400-3200 см^{-1} (ассоциаты), тогда как несвязанных OH-групп 3650-3580 см^{-1} . Следовательно, полосу поглощения при 3626 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям OH_n -групп молекул воды межслоевого пространства. Молекулы воды в полостях кристалла занимают ряд возможных состояний по числу водородных связей: H_2O с одной, одинаковыми или различными по силовой константе двумя, тремя и четырьмя водородными связями на молекулу. Выяснилось, что даже не имея водородной связи с окружением, молекулы воды показывают небольшой низкочастотный сдвиг по сравнению с частотой в

свободном состоянии [3,4]. Дополнительно к водородной, молекулы воды в межслоевом пространстве, образуют через атом кислорода связь с щелочным катионом, что также приводит к изменению частот валентных колебаний [5]. Следовательно, широкий и асимметричный профиль этой полосы поглощения связаны с высокой дисперсностью минерала и присутствием в его структуре смектитовых межслоевых промежутков (рис.5).

Выводы

Таким образом, сравнительный анализ ИК спектров образцов глауконита показали, что наблюдаемый в ИК спектре основные полосы поглощения, характерных для гидрослюд (кремнекислородных групп), не имеют существенных различий.

Список литературы:

1. Указ Президента Республики Узбекистан. О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан 7 февраля 2017 года № УП 4947
2. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов./ Винник М.М., Ербанова Л.Н. и др.- М.:Химия.-1975.-218 с.
3. Khudoyberdiev F. I., Tadjiev S., Tahirova N. Development of Mineral Fertilizers From Agricultural Resources of Karakalpakstan for use in the Creation of the Forests on the Dried Bottom of the Aral sea. // International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 9s, (2020), pp. 2086-2093.
4. Тахирова Н.Б., Худойбердиев Ф.И., Акрамова Г.Т., Изучение основных химических свойств некоторых минералов Каракалпакстана. // Вопросы науки и образования № 30 (114), 2020. Москва. с.13-19
5. ГОСТ 30181.4-94. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда). – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 8 с.
6. ГОСТ 30181.8-94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли аммонийного азота в сложных удобрениях (хлораминовый метод). – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 6 с.
7. ГОСТ 30181.3-94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 6 с.87.
8. Алланиязов Д.О. Исследование физико-химических свойств песчано-глинистых глауконитов Крантауского месторождения из Каракалпакстана Boston, USA - 16 July, 2019 с 11-16
9. Бауатдинов С. Разработка ресурсосберегающей технологии получения новых видов сложно-смешанных удобрений на основе агроруд Каракалпакстана / Дисс.... докт.техн.наук. [в форме научн.доклада]– Ташкент, 2020. -99 с.

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ВЛИЯНИЕ ГЛАУКОНИТОВЫХ УДОБРЕНИЙ НА ХЛОПЧАТНИК
В ВЕГЕТАЦИОННОМ ПЕРИОДЕ****Касимов Шодибек Исламович**

ст. преп. факультета химии
Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: shodibek1983a@mail.ru

Реймов Ахмед Мамбеткаримович

д-р техн. наук, ректор,
Каракалпакский государственный университет имени Бердаха,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: reymov@mail.ru

Абдурахманова Угилой Каххоровна

канд. хим. наук, доц., заведующий кафедрой химии
Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: ugi_lay-912@mail.ru

Матчанов Алимжан Давлатбоевич

заведующий экспериментально-технологической лабораторией
Института биоорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: olim-0172@mail.ru

**INFLUENCE OF GLAUCONITE FERTILIZER ON COTTON DURING
THE VEGETATION PERIOD****Shodibek Kasimov**

Senior Lecturer of Chemistry Department,
Gulistan State University,
Uzbekistan, Gulistan

Ahmed Reymov

Doctor of Technical Sciences, Rector of the Karakalpak State University named after Berdakh
Republic of Karakalpakstan, Nukus

Ugiloй Abdurakhmanova

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Head of Chemistry Chair, Gulistan State University,
Uzbekistan, Gulistan

Alimjan Matchanov

Head of Experimental-Technological Laboratory,
Institute of Bioorganic Chemistry of the Academy
of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.47-52

АННОТАЦИЯ

В данной статье обсуждается влияние глауконитовых удобрений на хлопчатник в вегетационном периоде. В статье также отмечается, что в последнее время в посевных площадях республики практически не применяются микроэлементсодержащие удобрения (бор, медь, молибден, марганец, цинк, кобальт, йод и др.), хотя они нужны растениям лишь в очень небольших количествах, но в свою очередь, растения без них не могут нормально развиваться. Это объясняется тем, что микроэлементы входят в состав ферментов, витаминов, гормонов и других физиологически активных соединений, играющих исключительно важную роль в тех процессах, которые протекают в живых организмах.

ABSTRACT

The following article discusses the influence of glauconite fertilizer on the cotton during the vegetation period. In the article is also noted that during the past years in arable territories of the republic practically is not used microelement containing fertilizers (boron, copper, molybdenum, manganese, zinc, cobalt, iodine and others), though they are needed for the plants just in small proportions, but in its turn plants can not normally develop without them. This is cleared with that microelements containing in the enzymes, vitamins, hormones and other physiologically active compounds, which play extremely active role in the processes, proceeding in live organisms.

Ключевые слова: глауконит, вегетация, удобрение, почва, засоление, солодковый корень, экстракт, хлопчатник.
Keywords: glauconite, vegetation, fertilizer, soil, salinity, liquorice root, extract, cotton.

Введение

Наряду с необходимостью разработки эффективных мер обессоливания почв, перспективным направлением является создание микроэлементсодержащих удобрений с комплексообразующими, ионообменными и сорбционными свойствами, которые помогли бы растениям произрастать на засоленных почвах. Такими свойствами могут обладать комплексные удобрения, получаемые из глауконитов Каракалпакстана. Именно в связи с этим, разработана технология получения новых удобрений на основе глауконитов Каракалпакстана и отхода - сточная вода от производства порошкообразного экстракта солодкового корня [1, 2016, с.226-231].

Объекты исследований - отобраны варианты удобрений с максимальным эффектом: №1- глауконитовый песок, взятый со сточной воды от производства порошкообразного экстракта солодкового корня в соотношении с 10:4 (1000/400 мг/кг); №2- глауконитовый песок, взятый со сточной водой от производства порошкообразного экстракта солодкового корня, в соотношении с 10:7 (1000/400/300 мг/кг); №3- глауконитовый песок, взятый со сточной водой от производства порошкообразного экстракта солодкового корня в соотношении с 1:1(1000/400/300/300мг/кг); контроль- NPK [2, 1997, с.57-73].

Объектами исследований явились также растения хлопчатника и типичный серозем.

Экспериментальная часть

Методы исследования. Отбор почвенных и растительных образцов для проведения агрохимических исследований осуществлен по методике, изложенной в «Методах агрохимических анализов почв и растений Средней Азии», методиках агрохимических и микробиологических исследований в поливных хлопковых районах. Сбор урожая хлопка-сырца производился вручную [3, 2007, с.311].

Фенологические наблюдения за ростом и развитием хлопчатника, описания и учеты в опытах проведены в соответствии с «Методикой полевых и вегетационных опытов с хлопчатником». Математическая обработка урожайных данных проведена по методу Б.А. Доспехова [4, 1980, с.221].

Получение результатов. Основным условием получения надежных результатов является точная постановка и проведение вегетационного опыта, который был проведен на территории экспериментальной базы ИОНХ АН РУз по классической методике Уз НИИХ. Вегетационные опыты закладывали в сосудах Вагнера на 25 кг почвы в четырехкратной повторности [5, 1985, с. 5-8].

Таблица 1.

Схема вегетационного опыта

№	Варианты опыта	Годовая норма удобрений г/сосуд			При посеве			Фаза 2-4 листа		Фаза бутонизации				Фаза цветение-плодообразование			
		N	P	K	N	P	K	Удобрения*	N	N	P	K	Удобрения*	N	P	K	Удобрения*
1	Фон – NPK	7	5	3,5	2	5	3,5	-	2	2	-	-	-	1	-	-	-
2	1	7	5	3,5	7	5	3,5	7	7	5	-	-	7	7	5	-	7
3	2	7	5	3,5	7	5	3,5	7	7	5	-	-	7	7	5	-	7
4	3	7	5	3,5	7	5	3,5	7	7	5	-	-	7	7	5	-	7

* Внесение испытываемых удобрений

Годовая норма азота 7 г/сосуд, фосфора – 5 г/сосуд, калия - 3,5 г/сосуд. Всю годовую норму фосфора и калия внесли в 1 срок при набивке сосудов.

Фосфор был внесен в виде аммофоса, а калий - в виде хлористого калия годовую норму азота вносили в 4 срока: при набивке сосудов, в фазе 2-5 настоящих листочка, в фазе бутонизации и в фазе цветения [6, 2005, с. 102-113].

Испытуемые удобрения вносились в 3 срока: в фазе 2-5 настоящих листочка, в фазе бутонизации и в фазе цветения.

Перед посевом производилась замочка семян водой для посева их в сосуды контрольного и испытуемых вариантов. В связи с тем, что глауконитовые удобрения были получены с добавкой отходов, содержащих сточную воду от производства порошкообразного экстракта солодкового корня, в фазах 2-5 настоящих листьев, бутонизации и цветения-плодообразования проводилось внесение исследуемых удобрений в сосуды с растениями, для оценки

воздействия предложенных удобрений в сравнении со стандартным удобрением NPK [7, 2007, с.64].

За весь период вегетации хлопчатника осуществлялся тщательный постоянный уход за растениями: полив, рыхление почвы, прореживание, подкормка, обработка растений от вредителей и болезней, проводились фенологические наблюдения и биометрические измерения. В течение всего вегетационного периода влажность почвы поддерживали на уровне 60-65 % полной влагоемкости [8, 2007, с. 30-52].

Почва под опытом - типичный серозем, взятый из пахотного слоя. Агрохимическая характеристика почвы по содержанию питательных элементов приведена в таблице 2.

Результаты и их обсуждение

Из данных таблицы видно, что почва под опытом характеризуется низким содержанием как валовых форм азота, фосфора и обменного калия, так и подвижных обменных форм [9, 2013, с. 230-235].

Таблица 2.

Агрохимическая характеристика почвы опыта

Слой почвы, см	Гумус, %	Валовые формы, %			Подвижные формы, мг/кг.		
		азот	фосфор	калий	N-NO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O
0-30	0,763	0,048	0,129	-	10,5	18,0	120

В вегетационных опытах исследовались удобрения по следующей схеме:

Контроль NPK (стандартные удобрения) – фон.

№1- глауконитовый песок, взятый со сточной водой от производства порошкообразного экстракта солодкового корня в соотношении с 10:4 (1000/400мг/кг); №2- глауконитовый песок, взятый со сточной воды от производства порошкообразного экстракта солодкового корня, в соотношении с 10:7 (1000/400/300мг/кг); №3- глауконитовый песок, взятый со сточной воды от производства порошкообразного экстракта солодкового корня в соотношении с 1:1(1000/400/300/300мг/кг);

В проведенных опытах особое внимание было обращено на качественное ускорение темпа развития хлопчатника. Результаты исследований свидетельствуют о положительном воздействии новых изучаемых удобрений на рост и развитие хлопчатника в сравнении с контрольным фоновым вариантом - NPK [10, 1990, с. 110].

Характерной реакцией организма растений хлопчатника, развивающегося в нормальных условиях, являются усиленный рост главного стебля, образование симподиальных, т.е. плодоносящих ветвей, и как следствие, количество плодов.

В вегетационном опыте проводились фенологические наблюдения, описывающие рост растения, а также его развитие по фазам. В вегетационный период проведены описания растений в фазах проростков, 3-5 настоящих листьев, бутонизации, цветения, цветения - плодообразования, начала созревания и массовое созревание [11, 2004, с.499-503].

Результаты вегетационных опытов по испытанию эффективности испытуемых удобрений, представлены в рисунке 1.

Фенологические наблюдения свидетельствуют об эффективности удобрений уже при появлении всходов растений хлопчатника, т.к. наблюдается раннее появление проростков во всех испытуемых вариантах, в том числе, и в фоновом варианте-контроле. Следует отметить, что в этом эксперименте, вследствие погодных условий, высота проростков была намного выше по сравнению с высотой проростков в экспериментах, проведенных в лаборатории при исследовании различных удобрений и стимуляторов в предыдущие годы. Таким образом, высота проростков, измеренная 31.05.17, в контрольном варианте достигала 10,9 см. В вариантах №1,2,3, где использовались испытуемые удобрения в различных пропорциях глауконитового песка и отхода (сточная вода от производства порошкообразного экстракта солодкового корня), высота растений, проросших на этот период, достигала в среднем от 6,25-8,75 см, т.е. была несколько ниже по сравнению с контрольными растениями. Самые низкие проростки отмечены в испытуемом варианте №2 и №3 [12, 2013, с.420-425].

В последующую фазу развития, т.е. в период бутонизации на 12.06.17, высота растений во всех вариантах с применением испытуемых удобрений колебалась от 30,0 до 36,25см, на уровне контроля. Действие изучаемых удобрений, отмеченное на первых стадиях вегетации, в фазе бутонизации носило немного другой характер, рост проростков в испытуемых вариантах был более бурным. При значениях высоты растений в фоновом варианте, равных в среднем 35,5 см, растения в испытуемых вариантах не только достигли растения контрольного варианта, но и в варианте №3 высота главного стебля при внесении испытуемого удобрения, на 0,75 см была

выше. Следует отметить, что в этом варианте высота растений в предыдущую фазу была меньше в среднем на 3,15 см. Эта является большой разницей.

В фазе цветения – плодообразования прослеживается та же динамика роста растений в высоту. В этот период на 29.06.17 выявлено, что высота главного стебля растений, получавших в качестве

подкормки испытуемые удобрения, была максимальной именно в этих вариантах, по сравнению с контрольными растениями (72,25 см). Самые высокие растения фиксировались во всех испытуемых вариантах приблизительно на 4,75 см по сравнению с растениями в контроле [13, 2104, с. 25-29].

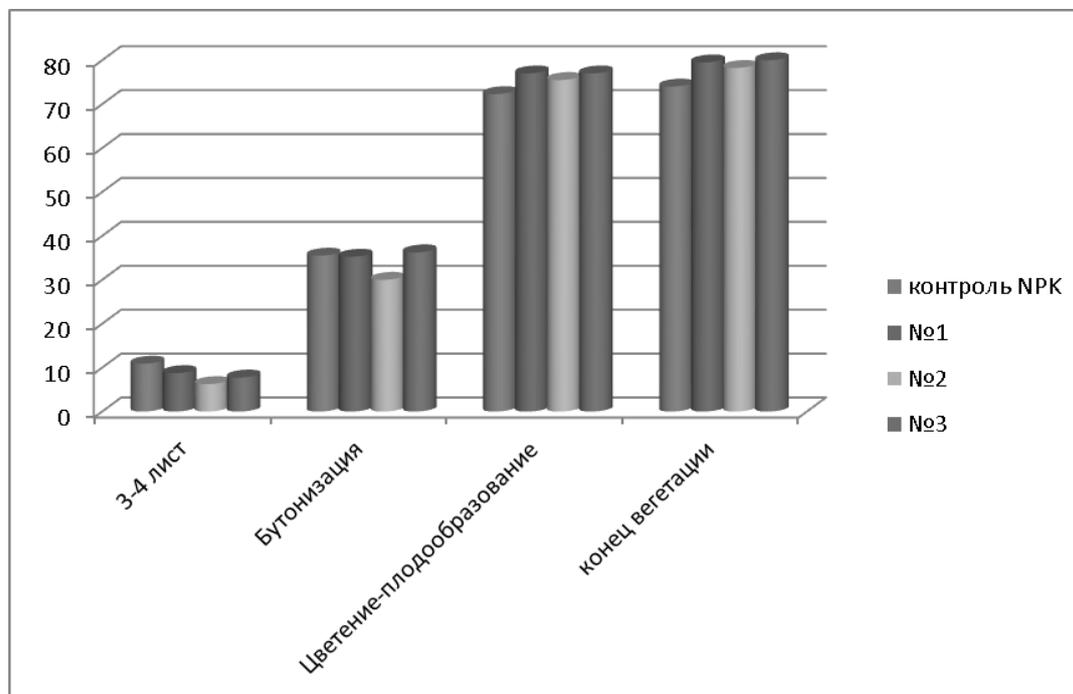


Рисунок 1. Динамика роста растений хлопчатника под влиянием глауконитовых удобрений

Очевидно, что глауконитовые удобрения наибольшее влияние на длину основного стебля оказывали как в ранние фазы развития, так и в остальные фазы развития растений. В конце этой фазы развития бурный рост растений прекратился, однако следует отметить стабильное превышение в высоте главного стебля растений в вариантах, в которых испытывались новые удобрения. Разница по сравнению с высотой контрольных растений составляла 4,25-6,0 см.

В фазе созревания прослеживается ровное и стабильное развитие растений, которое наблюдалось на протяжении всего вегетационного периода, увеличение высоты главного стебля, т.е. значения исследуемого параметра роста растений значительно от значений, зафиксированных в предыдущей стадии развития растений. Кроме того, именно в этот период была произведена чеканка растений – ручное прерывание роста растений, т.е. физически удалена точка роста растений хлопчатника [14, 2012, с. 145].

Данные, представленные в таблице 2, показывают динамику формирования симподиальных ветвей за весь вегетационный период. Наблюдения за этим важным параметром показали следующую картину. В данном случае, судя по динамике образования симподиальных ветвей, в фазе бутонизации во всех вариантах с применением удобрений, формирование вегетативной массы было очень интенсивным,

однако во всех испытуемых вариантах было отмечено, что полностью сформированные симподиальные ветви все-таки фиксировались в растениях фоновой группы, а в остальных вариантах их было несколько меньшее количество. Весь период от бутонизации растений до фазы созревания относительно образования симподиальных ветвей наблюдалась та же динамика развития растений, что и в росте растений. В фазе цветения – плодообразования показания количества симподиальных ветвей в вариантах с испытуемыми удобрениями в сравнении с фоновым вариантом наблюдалась идентичная картина. Количество симподиальных ветвей выровнялось, все растения и в испытуемых вариантах, и в контрольном варианте было почти одинаковым. После чеканки бурный рост растений прекратился, и количество симподиальных ветвей в опытных вариантах увеличилось на 0,75-1,25 штук по отношению к фоновому варианту. В фазе созревания растений образование симподиальных ветвей уже приостановлено, количество их в сравнении с контрольными растениями оставалось на том же уровне, в вариантах последующее развитие растений идет явно в сторону накопления репродуктивных органов (плодоэлементов). Кроме того, следует непременно отметить, что во всех вариантах с применением новых удобрений происходило более раннее раскрытие коробочек, т.е. созревание урожая происходило на 1 сутки раньше

по сравнению с растениями фонового варианта [15, 2013, с.40-43].

Полученные фенологические данные полностью коррелируют с результатами исследований, полученными в конце проведения вегетационного опыта по накоплению сухой массы хлопчатника.

Выявлено, что общее количество сухой массы хлопчатника определялось именно в тех вариантах, где более сильное воздействие новых удобрений определялось на всем протяжении проведенного эксперимента в сравнении с фоновым вариантом (185,0г/раст.), а именно в испытуемом варианте №2 общее количество сухой массы составило 208,75 г/раст.

Учитывая, что завершающим этапом исследований является урожай хлопка-сырца, как главный критерий, определяющий эффективность наших удобрений, результаты полученных данных по сбору хлопка-сырца сведены в рисунке 2, которые показали, что урожай хлопка-сырца в испытуемых группах растений, где применялись изучаемые удобрения под №3 и №4 превышал урожайные данные в варианте фоновых растений (NPK) на 8,7-14,1%. В варианте с использованием №1 урожайные данные были несколько ниже, чем в фоновом варианте – всего на 2,6%, однако именно в этом варианте определялось самое высокое количество коробочек [16, 2008, с. 377-380].

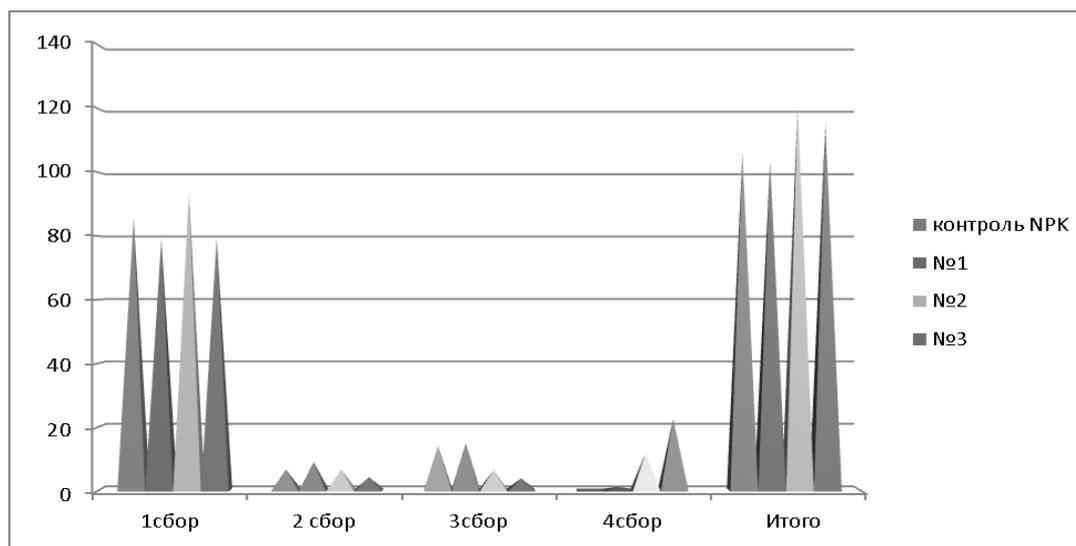


Рисунок 2. Урожайные данные, полученные под воздействием глауконитовых удобрений

На рисунке 2 отчетливо прослеживается разница в полученных урожайных данных, так для каждой опытной группы растений с применением глауконита+отхода можно наглядно увидеть какое преимущество имеют испытуемые удобрения [17, 2006, с. 449-454].

По количеству зрелых плодов во всех экспериментальных вариантах, где использовались новые глауконитовые удобрения, наблюдается следующая картина: во всех исследуемых вариантах с применением новых удобрений количество полноценных хлопковых коробочек на 2-4,8 штук превышало эти значения в контроле, где оно составляло 16,75 штук/растение. Максимальное количество отмечено в варианте №3, которое составляло 21,5 шт/сосуд [16, 2008, с. 381].

Выявлено, что в весовом отношении, приходящееся на 1 коробочку, растения в опытной группе №2 не уступали растениям фонового варианта (NPK), были на одном уровне и чуть выше: вес 1-ой коробочки составлял приблизительно 6,46 г/сосуд, в фоновом варианте – 6,34 г/сосуд. Следует отметить, что в весовом отношении два других опытных варианта растений хлопчатника имели также довольно высокий результат, вес одной хлопковой коробочки растения был равен в среднем 5,3-5,4 грамм [17, 2006, с.455].

Выводы

На основании проведенных вегетационных исследований было выявлено положительное влияние новых удобрений, полученных на основе глауконитового песка и отхода, полученного при производстве порошкообразного экстракта солодкового корня. Многофункциональное действие на растения, по-видимому, связано с наличием большого количества макро- и микроэлементов в составе глауконитов, что ведет к активизации фитогормонов, которое выражается в ускорении прорастания семян, повышении высоты растений, массы надземной части и корней, продуктивной кустистости. Выявленные положительные качества исследуемых удобрений, в конечном итоге, приводят к увеличению урожая и улучшению качества волокна, удобрения оказывают воздействие на рост и развитие хлопчатника на уровне стандартного удобрения NPK, а в вариантах под номерами 2 и 3 удобрения оказывают влияние эффективнее NPK, так как превышают урожайные данные на 8,7-14,1% [16, 2008, с.382].

Таким образом, проведенный нами комплекс агрохимических вегетационных исследований, качественные характеристики исследуемых препаратов, их влияние на урожайность испытуемых растений позволили сделать заключение о том, что в ООО «Ваходиг ва Q» действительно получены хорошие

удобрения. Рекомендуется внедрение их в сельское хозяйство. Следует добавить, что на основании проведенных исследований по влиянию новых удобрений на рост и развитие хлопчатника мы можем с уверенностью предполагать, что испытываемые удобрения

будут оказывать также положительное влияние на вегетационное развитие овощных культур после отработки доз вносимых удобрений [17, 2006, с. 456].

Список литературы:

1. Колмыков Р.П., Созинов С.А. Оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой в археологии для анализа древних металлических изделий на основе меди // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 11-2. – С. 226-231;
2. Толстикова Г.А., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстикова Т.Г. Солодка. Неиспользуемые возможности здравоохранения России // Химия в интересах устойчивого развития. – Уфа, 1997. – Т.5. – № 1. – С. 57-73.
3. Толстикова Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П. и др. Солодка биоразнообразия, химия, применение в медицине /- Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2007. – 311 с.
4. Шитов Ю. В. Лакричный корень: солодка. — Алма-Ата: «Кайнар», 1980.
5. Академия Наук Узбекской ССР Институт Ботаники Пути повышения продуктивности лекарственных и кормовых растений в культуре. Тошкент: Фан, 1985, 5-8 с.
6. Habibjon Kushiev, Andrev D. Noble, Iskandar Abdullaev and Uktam Toshbekov Remediation of Abandoned Saline Soils Using Glycyrrhizaglabra: A Study from the Hungry Steppes of Central Asia // International journal of agricultural sustainability. 2005. Vol.3. №2. P.102-113.
7. H. Kushiev, U Berdalieva, D.N.Dalimov, U.Abdurakhmanova Study of stimulating and antifungal properties of glycyrrizic acid with copper component // 7th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. – Tashkent. 2007. P 64.
8. Аммосов А.С., Литвиненко В.И. Фенольные соединения родов (*Glycyrrhiza* L.) и (*Meristotropis fisch. Et Mey.*) (обзор) - Химикофармацевтический журнал 2007, 41, 7, 30-52.
9. Кароматов И.Д. Солодка, лакричник, лакрица – применение в медицине (обзор литературы) – Актуальные пробл. гуманитарных и естественных наук 2013, 11(58), 230-235.
10. Ловкова М.Я., Рабинович А.М. и др. Почему растения лечат М., Наука 1990.
11. Achliya G.S., Wadodkar S.G., Avinash K.D. Neuropharmacological actions of panchagavya formulation containing *Emblica officinalis* Gaerth and *Glycyrrhiza glabra* Linn in mice - Indian J. Exp. Biol. 2004, May, 42(5), 499-503.
12. Chakravarthi K.K., Avadhani R. Beneficial effect of aqueous root extract of *Glycyrrhiza glabra* on learning and memory using different behavioral models: An experimental study - J. Nat. Sci. Biol. Med. 2013, Jul., 4(2), 420-425. doi: 10.4103/0976-9668.117025.
13. Chakravarthi K.K., Avadhani R. Enhancement of Hippocampal CA3 Neuronal Dendritic Arborization by *Glycyrrhiza glabra* root extract Treatment in Wistar Albino Rats - J. Nat. Sci. Biol. Med. 2014, Jan., 5(1), 25-29. doi: 10.4103/0976-9668.127279.
14. Cho S., Park J.H., Pae A.N., Han D., Kim D., Cho N.C., No K.T., Yang H., Yoon M., Lee C., Shimi-zu M., Baek N.I. Hypnotic effects and GABAergic mechanism of licorice (*Glycyrrhiza glabra*) ethanol extract and its major flavonoid constituent glabrol - Bioorg. Med. Chem. 2012, Jun 1, 20(11), 3493-3501. doi: 10.1016/j.bmc.2012.04.011.
15. Chowdhury B., Bhattamisra S.K., Das M.C. Anti-convulsant action and amelioration of oxidative stress by *Glycyrrhiza glabra* root extract in pentylenetetrazole- induced seizure in albino rats - Indian. J. Pharmacol. 2013, Jan-Feb., 45(1), 40-43. doi: 10.4103/0253- 7613.106433.
16. Cui Y.M., Ao M.Z., Li W., Yu L.J. Effect of glabridin from *Glycyrrhiza glabra* on learning and memory in mice - Planta. Med. 2008, Mar., 74(4), 377-380.
17. Dhingra D., Sharma A. Antidepressant-like activity of *Glycyrrhiza glabra* L. in mouse models of immobility tests - Prog. Neuropsychopharmacol. Biol. Psychiatry 2006, May, 30(3), 449-454. ФИТОТЕРАПИЯ Электронный научный журнал «Биология и интегративная медицина» №8 – сентябрь (25) 2018 87

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЦИКЛОАРТАНОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ИЗ ASTRAGALUS MUCIDUS

Наубеев Темирбек Хасетуллаевич

канд. хим. наук,
Каракалпакский Государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: timan05@mail.ru

Калыбаев Айбек Ережепович

стажёр исследователь,
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: qalibayev.aybek@bk.ru

Бердимбетова Гулсара Есеновна

канд. хим. наук
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус

CYCLOARTANE GLYCOSIDES OF ASTRAGALUS MUCIDUS

Temirbek Naubeev

cand. chem. sciences, Karakalpak State University,
Republic of Karakalpakstan, Nukus

Aybek Kalibaev

trainee researcher,
Karakalpak Research Institute of Natural Sciences
of the Karakalpak Branch of Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan,
Republic of Karakalpakstan, Nukus

Gulsara Berdimbetova

cand. chem. sciences, Karakalpak Research Institute of Natural Sciences
of the Karakalpak Branch of Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan,
Republic of Karakalpakstan, Nukus

АННОТАЦИЯ

Определено строение нового тритерпенового гликозида циклоартанового ряда – циклоасцидозид Е, выделенного из надземной части растения *Astragalus mucidus* Bunge (*Leguminosae*), который представляет собой 3-О-β-D-ксилопиранозид, 6,25-ди-О-β-D-глюкопиранозид-24R-циклоартан-3β,6α,16β,24,25-пентаол.

ABSTRACT

Novel cycloartane type triterpene glycoside was isolated from the aerial part of *Astragalus mucidus* Bunge (*Leguminosae*). The chemical structure of this glycoside was determined as 3-O-β-D-xylopyranoside of 6,25-di-O-β-D-glycopyranoside-24R-cycloartane-3β,6α,16β,24,25-pentaol.

Ключевые слова: *Astragalus mucidus* Bunge, циклоартановые тритерпеноиды, циклоасцидозид D, циклоасгенин C, спектры ЯМР ¹H, ¹³C, DEPT, NOE.

Keywords: *Astragalus mucidus* Bunge, cycloartane triterpenoides, cycloascidozid D, cycloasgenin C, spectres NMR ¹H, ¹³C, DEPT, NOE

В продолжение химических исследований изопреноидов растений рода *Astragalus* (Leguminosae) и их химической трансформации [1], мы выделили из надземной части растения *Astragalus mucidus* Bunge новый тритерпеновый гликозид, названный нами циклоасцидозидом Е (1). В статье приводится доказательство структуры этого гликозида.

В спектре ЯМР ^1H нового гликозида **1** в сильном поле при δ 0.06 и 0.45 м.д. прослеживаются два однопротонных дублета с характерной геминальной константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^2J=4$ Гц и сигналы семи метильных групп в пределах δ 0.84-1.91 м.д. Эти данные свидетельствуют о принадлежности рассматриваемого гликозида к тритерпеноидам циклоартанового ряда [2-5].

Гликозид **1** подвергли частичному гидролизу. Из продуктов гидролиза гликозида **1**, кроме циклоасгенина **2**, выделили прогенины **3** и **4**.

По физико-химическим константам, спектральным данным и сравнением на ТСХ с известными образцами монозид **3** идентифицировали с 3-О- β -D-ксилопиранозидом циклоасгенина С [5,6], а биозид **4** с циклоасцидозидом А [1]. Генин **1** идентифицирован с циклоасгенином С [5,6].

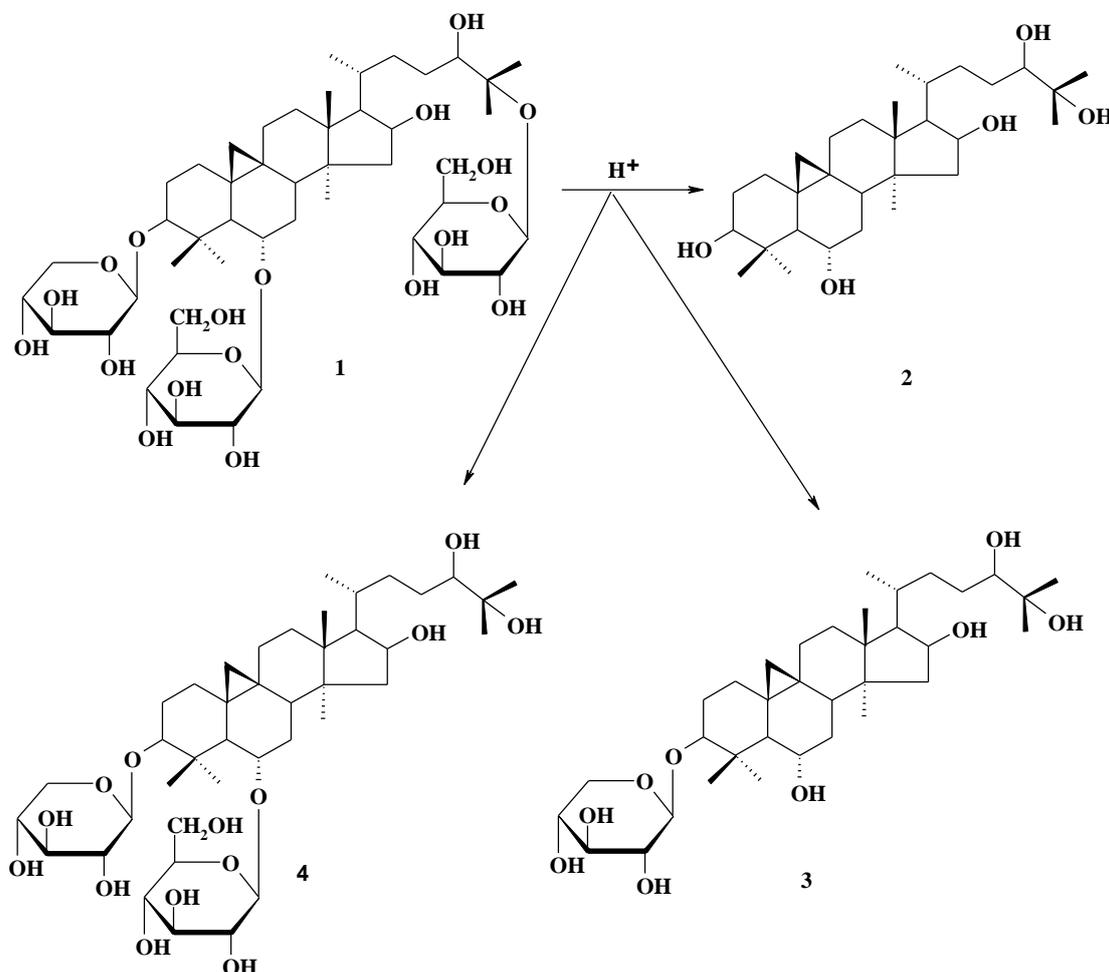
В углеводной части кислотного гидролизата нового гликозида методом бумажной хроматографии (БХ) в присутствии известных образцов с учетом

биогенетических соображений обнаружили D-глюкозу и D-ксилозу.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C гликозида **1** наблюдаются по одному набору сигналов остатков моносахаридов (экспериментальная часть и табл. 1). Следовательно, рассматриваемый гликозид является триозидом.

Аномерные протоны моносахаридных остатков резонируют в спектре ЯМР ^1H нового гликозида **1** при δ 4.71 м.д. (H-1 остатка β -D-ксилопиранозы), δ 4.81 м.д. (H-1 остатка β -D-глюкопиранозы) и δ 5.08 м.д. (H-1 остатка β -D-глюкопиранозы) в виде дублетов с КССВ $^3J=7.5-7.8$ Гц соответственно. Значит, моносахаридные остатки в составе изучаемого гликозида имеют пиранозную форму, $^4\text{C}_1$ -конформацию и β -конфигурацию. Об этом же свидетельствуют величины химических сдвигов углеродных атомов моносахаридных остатков в спектре ЯМР ^{13}C циклоасцидозида Е. Упомянутые показатели спектра ЯМР ^{13}C указывают также на терминальный характер обоих моносахаридных остатков. Следовательно, циклоасцидозид Е представляет собой трисесмозидный гликозид.

Действительно, сравнительный анализ спектров ЯМР ^{13}C циклоасцидозида Е и циклоасгенина С показывает, что атомы С-3, С-6 и С-25 испытывают эффект гликозилирования и резонируют при δ 88.55 м.д., 79.16 м.д. и 80.56 м.д. соответственно.



Аномерные углеродные атомы моносахаридных остатков прослеживаются при δ 107.62 м.д. (С-1 остатка β -D-ксилопиранозы), 105.13 м.д. (С-1 остатка β -D-глюкопиранозы) и 98.69 м.д. (С-1 остатка β -D-глюкопиранозы) в спектре ЯМР ^{13}C циклоасцидозиде Е.

Величины химических сдвигов аномерных углеродных атомов свидетельствуют о том, что остаток D-ксилозы расположен при С-3, а остаток D-глюкозы – при С-6 и С-25.

Таблица 1.

Химические сдвиги углеродных атомов и показатели спектров ДЕПТ циклоасцидозиде Е (1), и соединений 2, 3 ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.д., J/Гц, θ -ТМС)

Атом С	ДЕПТ	Соединение			Атом С	ДЕПТ	Соединение		
		1	2 [1]	3 [1]			1	2 [1]	3 [1]
1	CH ₂	32.20	32.83	32.97	26	CH ₃	21.50	25.86	26.28
2	CH ₂	30.22	31.45	30.75	27	CH ₃	24.22	26.22	26.60
3	CH	88.55	78.41	89.20	28	CH ₃	19.83	20.31	20.66
4	С	42.65	42.45	43.14	29	CH ₃	28.52	29.34	29.31
5	CH	52.48	54.05	54.58	30	CH ₃	16.63	16.12	17.13
6	CH	79.16	68.35	68.44			β -D-Xylp		β -D-Xylp
7	CH ₂	34.23	38.62	38.88	1	CH	107.62		107.76
8	CH	45.62	47.27	47.51	2	CH	75.58		76.01
9	С	21.38	21.34	21.83	3	CH	78.50		78.87
10	С	28.71	29.67	29.74	4	CH	71.22		71.69
11	CH ₂	26.26	26.43	26.79	5	CH	67.02		67.43
12	CH ₂	33.14	33.28	33.66			β -D-Glcp		
13	С	45.66	45.78	46.19	1	CH	105.13		
14	С	46.89	47.00	47.37	2	CH	75.58		
15	CH ₂	48.05	48.83	49.15	3	CH	79.16		
16	CH	71.75	71.83	72.24	4	CH	71.75		
17	CH	57.15	57.31	57.74	5	CH	78.09		
18	CH ₃	18.47	18.80	19.20	6	CH ₃ (CH ₂)	63.08		
19	CH ₂	30.33	30.40	30.51			β -D-Glcp		
20	С	31.55	31.66	32.07	1	CH	98.69		
21	CH ₃	18.80	19.10	19.42	2	CH	75.35		
22	CH ₂	34.96	34.86	35.29	3	CH	78.71		
23	CH ₂	29.25	29.43	29.89	4	CH	71.77		
24	CH	78.94	80.58	81.00	5	CH	78.20		
25	С	80.56	72.71	73.16	6	CH ₃ (CH ₂)	62.74		

Таким образом, приведенные экспериментальные данные позволяют нам заключить, что новый три-терпеновый гликозид циклоартанового ряда циклоасцидозид Е имеет структуру 3-О- β -D-ксилопиранозид, 6,25-ди-О- β -D-глюкопиранозид-24R-циклоартан-3 β ,6 α ,16 β ,24,25-пентаола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие замечания см. в [1]. Применяли следующие системы растворителей: 1) *хлороформ-метанол-вода (70:12:1)*, 2) *хлороформ-метанол (9:1)*, 3) *хлороформ-метанол-вода (70:28:3)*.

Спектры ЯМР сняты на спектрометре UNITYplus 400 (Varian) в виде растворов соединений в дейтеропиридине. Спектры ЯМР ^{13}C получены при полном подавлении С-Н взаимодействий и в условиях ДЕПТ. Химические сдвиги протонов соединений **1**, **2** проставлены относительно ГМДС. В спектре ЯМР ^{13}C соединений **1**, **2** химические сдвиги углеродных атомов проставлены относительно сигнала β -углеродных атомов дейтеропиридина, который имеет величину химического сдвига δ 123.493 м.д. относительно ТМС.

Выделение и разделение изопреноидов из наземной части *Astragalus mucidus* Bunge. Воздушно-сухую надземную часть растения (1.5 кг), заготовленную в июне 200 г. в Наманганский области

Узбекистана (Кутирбулагский хребет), исчерпывающе экстрагировали метанолом (8л x 5). Метанольные экстракты упаривали на колонке с силикагелем.

При элюировании колонки системой 70:23:3 (хлороформ-метанол-вода) выделили 5.345 г вещества 14 (0.36%, выход здесь и далее приведен в расчете на воздушно-сухое сырье).

Циклоасцидозид Е (1), $\text{C}_{47}\text{H}_{80}\text{O}_{19}$, т.пл. 276-278 °С (из метанола).

Спектр ЯМР ^1H циклоасцидозиде Е (400 МГц, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ , м.д., J/Гц, 0-ГМДС): 0.06 и 0.45 (2H-19, д, $^2\text{J}=4$), 0.84 (CH₃, с), 0.96 (CH₃-21, д, $^3\text{J}=6.4$), 1.23, 1.25, 1.38, 1.39, 1.91 (5xCH₃, с), 3.40 (H-3, дд, $^3\text{J}_1=11.6$, 4.3), 3.55 (H-5a остатка β -D-ксилопиранозы, дд, $^2\text{J}=11.3$, 10), 3.67 (H-6, тд, $^3\text{J}_1=^3\text{J}_2=8.4$, $^3\text{J}_3=4.3$), 3.77 (H-24, дд, $^3\text{J}_1=10.5$, $^3\text{J}_2=2$), 3.85 (H'-5 остатка β -D-глюкопиранозы, м), 3.87 (H'-2 остатка β -D-глюкопиранозы, дд, $^3\text{J}_1=8.2$, $^3\text{J}_2=7.7$), 3.92 (H-2 остатка β -D-глюкопиранозы, дд, $^3\text{J}_1=8.6$, $^3\text{J}_2=7.5$), 3.93 (H-2 остатка β -D-ксилопиранозы, дд, $^3\text{J}_1=8.6$, $^3\text{J}_2=7.5$), 4.03 (H-3 остатка β -D-ксилопиранозы, т, $^3\text{J}_1=^3\text{J}_2=8.6$), 4.06 (H-4 остатка β -D-глюкопиранозы, т, $^3\text{J}_1=^3\text{J}_2=8.8$), 4.09 (H-4 остатка β -D-ксилопиранозы, м), 4.10 (H'-4 остатка β -D-глюкопиранозы, т, $^3\text{J}_1=^3\text{J}_2=8.6$), 4.11 (H-3 остатка β -D-глюкопиранозы, т, $^3\text{J}_1=^3\text{J}_2=8.9$), 4.20 (H-6 остатка β -D-глюкопиранозы, дд, $^2\text{J}=11.6$, $^3\text{J}=5.4$), 4.23 (H-5e остатка β -D-ксилопиранозы, дд, $^2\text{J}=11.2$, $^3\text{J}=5$),

4.38 (H-6' остатка β -D-глюкопиранозы, дд, $^2J=11.6$, $^3J=2.8$), 4.54 (H-16, тд, $^3J_1=^3J_2=7.7$, $^3J_3=5.3$), 4.71 (H-1 остатка β -D-ксилопиранозы, д, $^3J=7.5$), 5.08 (H-1 остатка β -D-глюкопиранозы, д, $^3J=7.5$). Спектр ^{13}C циклоасцидоза Е см. в табл.1.

Частичный гидролиз циклоасцидоза Е.

Гликозид **1** (300 мг) растворяли в 100 мл метанола, содержащего 0.5% серной кислоты, и кипятили на водяной бане в течение 1 ч. Затем реакционную смесь разбавили водой до объема 30 мл и упарили метанол. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, высушили. Фильтрат нейтрализовали карбонатом бария. После удаления осадка раствор сгущали и с помощью ТСХ в системе 3 в сравнении с заводскими образцами обнаружили D-глюкозу и D-ксилозу.

Остаток хроматографировали на колонке, элюируя системой 2. Выделили 15 мг генина **2**, идентифицированного с циклоасгенином С сравнением с заводским образцом на ТСХ и по данным спектра ЯМР 1H .

Спектр ЯМР 1H циклоасгенина С (400 МГц, C_5D_5N , δ , м.д., J/Гц, 0-ГМДС): 0.21 и 0.49 (2H-19, д, $^2J=4$), 0.92 (CH_3 , с), 1.00 (CH_3 -21, д, $^3J=6.4$), 1.24, 1.30,

1.36, 1.38, 1.77 ($5xCH_3$, с), 3.55 (H-3, дд, $^3J_1=11.4$, $^3J_2=4.6$), 3.66 (H-24, дд, $^3J_1=10.4$, $^3J_2=2.3$), 3.69 (H-6, тд, $^3J_1=^3J_2=9.4$, $^3J_3=3.8$), 4.59 (H-16, тд, $^3J_1=^3J_2=7.7$, $^3J_3=4.9$). Спектр ^{13}C циклоасгенина С см. в табл.1.

Дальнейшим промыванием колонки системой хлороформ-метанол-вода 70:12:1 изолировали 22 мг индивидуального гликозида **3**, $C_{35}H_{60}O_9$, т.пл.252-254°C (из метанола), представляющего собой 3-O- β -D-ксилопиранозидом циклоасгенин С [1,5].

Спектр ЯМР 1H прогенин **3** (400 МГц, C_5D_5N , δ , м.д., J/Гц, 0-ГМДС): 0.15 и 0.43 (2H-19, д, $^2J=4$), 0.90 (CH_3 , с), 0.98 (CH_3 -21, д, $^3J=6.4$), 1.21, 1.27, 1.36, 1.38, 1.86 ($5xCH_3$, с), 3.51 (H-3, дд, $^3J_1=11.8$, $^3J_2=4.6$), 3.66 (H-24, дд, $^3J_1=10.4$, $^3J_2=2.3$), 3.63 (H-6, тд, $^3J_1=^3J_2=9.7$, $^3J_3=3.6$), 4.58 (H-16, тд, $^3J_1=^3J_2=7.7$, $^3J_3=4.9$), 3.59 (H-5a остатка β -D-ксилопиранозы, дд, $^2J=11.2$, $^3J=9.8$), 3.93 (H-2 остатка β -D-ксилопиранозы, дд, $^3J_1=8.8$, $^3J_2=7.5$), 4.02 (H-3 остатка β -D-ксилопиранозы, т, $^3J_1=^3J_2=8.5$), 4.10 (H-4 остатка β -D-ксилопиранозы, м), 4.23 (H-5e остатка β -D-ксилопиранозы, дд, $^2J=11.2$, $^3J=5$), 4.78 (H-1 остатка β -D-ксилопиранозы, д, $^3J=7.5$). Спектр ^{13}C прогенина **3** см. в табл.1.

Список литературы:

1. Наубеев Т.Х., Утениязов К.К., Исаев М.И. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины. LXXXVIII. Циклоасцидозид А-новый бисдесмозид циклоасгенин С. // Химия природных соединений. 2011, №2, С. 229-231.
2. Исаев М.И., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. Тритерпеноиды циклоартанового ряда. // Химия природных соединений, 1985, № 4, С. 431-478.
3. Исаев М. И., Горовиц М. Б., Абубакиров Н. К. Прогресс химии циклоартанов // Химия природных соединений, 1989, № 2, С. 156-175.
4. Мамедова Р. П., Исаев М. И. Тритерпеноиды растений *Astragalus* // Химия природных соединений, 2004, № 4, С. 257-293.
5. Наубеев Т.Х., Жанибеков А.А., Утениязов К.К., Бобакулов Х.М., Н.Д. Абдуллаев. Циклоасгенин С-3-О- β -D-ксилопиранозид из *Astragalus mucidus*, // Химия природных соединений. 2013, № 6, С. 899-900.
6. Наубеев Т.Х., Жанибеков А.А., Исаев М.И. Тритерпеновые гликозиды *Astragalus* и их генины ХСIII. Циклоасцидозид из *Astragalus mucidus*. // Химия природных соединений. 2012, № 5, С. 724-727.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИТОХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ *PUNICA GRANÁTUM* СОРТА "ҚАЙУМ" ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В УЗБЕКИСТАНЕ

Саминов Хусниддин Нумонжсон угли

преподаватель кафедры химии
Ферганского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: fardu.husniddin@mail.ru

Ибрагимов Алиджан Аминович

д-р хим. наук, профессор кафедры химии
Ферганского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: alijon.ibragimov.48@mail.ru

Назаров Отабек Мамадалиевич

д-р философии по химическим наукам (PhD), ст. преп. кафедры химии
Ферганского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: fulluren777@mail.ru

INVESTIGATION OF PHYTOCHEMICAL COMPONENTS OF *PUNICA GRANÁTUM* VARIETY "QAYUM" GROWING IN UZBEKISTAN

Saminov Husniddin Numonjon o'g'li

Lecturer, Department of chemistry,
Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

Alijan Ibragimov

Doctor of Chemistry, professor, Department of chemistry,
Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

Otabek Nazarov

PhD, the senior lecturer, Department of chemistry,
Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.57-60

АННОТАЦИЯ

Проведен фитохимический скрининг экстрактов различных частей *Punica granatum* сорта «Қаюм», произрастающего в Узбекистане. Химическими и физическими методами определено присутствие алкалоидов, флавоноидов, кумаринов, сапонинов, танинов и гликозидов.

ABSTRACT

Phytochemical screening of extracts of various parts of *Punica granatum* variety "Qayum" growing in Uzbekistan was carried out. The presence of alkaloids, flavonoids, coumarins, saponins, tannins and glycosides was determined by chemical and physical methods.

Ключевые слова: низкомолекулярные биорегуляторы, алкалоиды, флавоноиды, танины, *Punica granatum*.

Keywords: low molecular weight bioregulators, alkaloids, flavonoids, tannins, *Punica granatum*.

Гранат (*Punica granatum* L.) – это плодоносящий листопадный куст из семейства *Lythraceae*. Гранат

возник в регионе, простирающемся от Ирана до северной Индии, и с древних времен его выращивали по всему Средиземноморью. Сегодня он широко

культивируется на Ближнем Востоке и Кавказе, в северной и тропической Африке, на Индийском субконтиненте, в Центральной Азии, в более засушливых частях Юго-Восточной Азии и в некоторых частях Средиземноморского бассейна и Северной Америке. Кустарник или небольшое деревце, вырастающее от 5 до 10 м в высоту, гранат имеет множество колючих ветвей и является чрезвычайно долгоживущим. Листья *Punica granatum* супротивные или почти противоположные, глянцевые, узкие продолговатые, цельные, 3–7 см в длину и 2 см в ширину. Цветки ярко-красные, диаметром 3 см с тремя-семью лепестками. Некоторые бесплодные сорта выращивают только ради цветов [1]. Оболочка плодов граната красно-пурпурного цвета состоит из двух частей: внешнего твердого околоплодника и внутреннего губчатого мезокарпия (белого «альбеда»), который составляет внутреннюю стенку плода, к которой прикрепляются семена. Мембраны мезокарпа организованы как несимметричные камеры, содержащие семена внутри саркотеста, которые встроены без прикрепления к мезокарпию [2]. Саркотеста, содержащая сок, представляет собой тонкую мембрану, образованную эпидермальными клетками семян. Количество зерен в гранате может варьироваться от 200 до 1400. С ботанической точки зрения съедобный плод представляет собой ягоду с семенами и мякотью, полученными из завязи одного цветка [3]. Плод – промежуточный по размеру между лимоном и грейпфрутом, 5–12 см. в диаметре, округлой формы и толстой красноватой шелухой [1].

Punica granatum можно разделить на несколько анатомических частей: семена, сок, кожура, лист, цветок, кора и корни, каждый из которых обладает интересной фармакологической активностью. Фармакологическая активность во многом зависит от химических компонентов соответствующей части. Масло косточек граната составляет 12–20% от общей массы семян. Масло состоит примерно на 80% из конъюгированных октадекатриеновых жирных кислот с высоким содержанием цис-9, транс-11, цис-13-кислоты (т.е. пуниковая кислота) [4]. Минорными компонентами масла являются стерин, стероиды и церебросид. Гранатовый сок содержит антоцианины, антоцианидины и флавоноиды обеспечивающие ему яркий цвет, интенсивность которого усиливается во время созревания. Из антоцианинов обнаружены цианидин 3-О-глюкозид, цианидин 3,5-ди-О-глюкозид, делфинидин 3,5-ди-О-глюкозид, делфинидин О-глюкозид, пеларгонидин О-глюкозид и пеларгонидин 3,5-ди-О-глюкозид [5]. Также в гранатовом соке обнаружены аминокислоты и следующие индоламины: триптамин, серотонин и мелатонин [6]. В кожуре содержится флавоны и флавоновые гликозиды, флавонолы и флавонольные гликозиды, алкалоиды и элагатанины. К важнейшим элагатанинам относятся пуникалин, пуникалагин [7], корилагин, касуаринин, педункулагин, теллимаграндин [8], гранатин А и В [9]. В листьях граната содержатся элагатанины уникального строения, а также флавоны и флавоновые гликозиды и пиперидиновый алкалоид (N-(2',5'-дигидроксифенил)

пиперидий хлорид) [10]. Цветы содержат соединения, также содержащиеся в кожуре (например, галловую кислоту) и семенах (тритерпеноиды, например, урсоловая кислота). В корнях содержатся алкалоиды и элагатанины. Пеллетирин, N-метилпеллетирин, псевдопеллетирин и норпсевдопеллетирин относятся к пеллетериновым, седридин, 2-(2'-гидроксипропил)Δ¹-пиперидин и 2-(2'-пропиленил)Δ¹-пиперидин к пиперидиновым, гигрин и норгигрин к пиридинным алкалоидам [11]. В корнях встречаются следующие элагатанины: пуникакортеин А, В, С и D.

Химические компоненты различных видов граната (*Punica granatum* L.) широко изучаются во всём мире. Физиологические активные вещества различных видов *Punica granatum* произрастающих в Узбекистане недостаточно изучены. Изучение качественного и количественного содержания низкомолекулярных биорегуляторов *Punica granatum* в зависимости от эколого-географических условий и связанных с этим поиск новых источников ценных соединений является актуальной задачей.

Материалы и методы. Образец сорта «Қаюм» (*Punica granatum* L.) был собран в Кувинском районе Ферганской области Республики Узбекистан в октябре 2020 г. Объектами исследования служили высушенные части *Punica granatum*: семена, корни, листья, кожура плодов, кора стебля, стебли. *Качественная реакция на алкалоиды.* 1,0 г сырья, измельченного и просеянного сквозь сито с диаметром отверстий 2 мм, поместили в пробирку, заливали 5 мл 10 %-ного раствора серной кислоты и оставили на 24 часа. Затем содержимое пробирки фильтруют и использовали для проведения качественных реакций. Проводили реакции с реактивом Драгендорфа (раствор нитрата висмута основной, калия йодида и уксусной кислоты) и реактивом Бертрана (1%-ный водный раствор кремневольфрамовой кислоты). При действии реактива Драгендорфа образуется оранжево-красный или кирпично-красный осадок. При действии реактива Бертрана образуется белый или желтоватый аморфный осадок.

Качественная реакция на флавоноиды. Для проведения реакции в круглодонную колбу вместимостью 50 мл помещали 1 г измельченного сырья, прибавили 10 мл 45 % этанола, нагревали с обратным холодильником на водяной бане в течении 15 минут и настаивали 3–4 часа. Спиртовое извлечение фильтровали через бумажный фильтр. *Цианидиновая проба.* К 1 мл извлечения прибавили 10 капель концентрированной соляной кислоты, 0,02 г магниевой пыли и нагревали на водяной бане до кипения. Жидкость окрашивается в красный или ярко-розовый цвет.

Качественная реакция на танины. 1 г измельченного сырья помещали в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, прибавили 50 мл воды и нагревали на водяной бане в течение 30 мин, фильтровали через бумажный фильтр. К 2 мл фильтрата прибавили 1 мл 1%-ного раствора железоммонийных квасцов и перемешивают; наблюдается темно-зеленое окрашивание, при стоянии выпадает темный осадок.

Качественная реакция на кумарины. 2 г измельченного сырья заливали 20 мл этилового спирта и кипятили в течение 15 мин. с обратным холодильником на водяной бане. После охлаждения извлечение фильтровали. **Лактонная проба.** Реакция проводится с контрольным опытом. В две пробирки наливали по 5 мл извлечение. В одну из них добавляли 8-10 капель 10 %-ного раствора натрия гидроксида. Обе пробирки нагревали на водяной бане, затем в обе прибавляли по 5 мл дистиллированной воды и хорошо перемешивали. Если в пробирке, куда добавляли щелочь, раствор остался желтым и прозрачным, значит, реакция положительная, так как образуется желтая растворимая в воде соль кумаровой кислоты. В контрольной пробирке при добавлении воды раствор мутнеет, кумарины не растворяются в воде и выпадают в осадок. При подкислении щелочного раствора лактонное кольцо замыкается, и кумарины выпадают в осадок.

Качественная реакция на сапонины. 3 г измельченного сырья заливали 30 мл дистиллированной водой и кипятили в течение 15 мин. на водяной бане. После охлаждения настоей фильтровали. Для проведения реакции на пенообразование берут две пробирки, в обе пробирки добавляли по 5 мл настоя, затем в одну добавляли 5 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты, в другую добавляли 5 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия и сильно встряхивали. При образовании стойкой пены в обеих пробирках или в пробирке с кислотой – это говорит о кислых тритерпеновых сапонилах. При наличии стероидных

сапонинов образуется обильная, стойкая пена в щелочной среде.

Качественная реакция на гликозиды. 1 г измельченного сырья заливали 20 мл этанолом и оставляли на сутки. Экстракт фильтровали. К 1 мл экстракта добавили 3 мл хлороформа и 10%-ного раствору гидроксида аммония. Образование розового цвета свидетельствует о наличии гликозидов[12].

Обсуждение результатов. Соединения, относящиеся к терпеноидам, алкалоидам, флавоноидам, стеринам и танинам используются в качестве лекарств или пищевых добавок для лечения или предотвращения различных заболеваний. *Punica granatum* известна как лекарственная трава, полезна при лечении различных заболеваний благодаря своему антиоксидантной и антимикробной активности. Экстракты листьев, семян, корней, кожуры плодов, стеблей, коры стеблей *Punica granatum* сорта “Қаюм” подвергали фитохимическому скринингу для выявления фитоконпонентов. В таблице 1 перечислены фитохимические составляющие экстрактов различных частей растения. Было отмечено, что экстракт кожуры плодов *Punica granatum* показал наличие всех фитохимических конпонентов, кроме гликозидов. В экстракте кожуры плодов обнаружено алкалоиды, сапонины, танины, кумарины и сапонины. В экстрактах листьев обнаружено наличие 4 фитохимических конпонентов из 6. В семенах обнаружено танины и сапонины. В корнях и в корях стеблей показано наличие только алкалоидов и танинов. В стеблях обнаружено только флавоноиды.

Таблица 1.

Фитохимический анализ различных частей *Punica granatum*

Соединения	Растение					
	Листья	стебли	семена	корни	кожура плодов	кора стебля
Алкалоиды	+	-	-	+	+	+
Флавоноиды	+	+	-	-	+	-
Кумарины	-	-	-	-	+	-
Танины	+	-	+	+	+	+
Сапонины	+	-	+	-	+	-
Гликозиды	-	-	-	-	-	-

Выводы: Проведён качественный анализ важнейших низкомолекулярных биорегуляторов для семян, корней, листьев, кожуры плодов, коры стебля и стеблей. Кожура плодов и листья богаты фитоконпонентами. Фитохимический скрининг очень сильно коррелирует с уже опубликованными. Настоящее исследование показало интересные

предварительные фитохимические составляющие водного и спиртового экстрактов *Punica granatum*. Дальнейшая характеристика и количественный анализ экстрактов может быть проведена для выделения индивидуальных соединений, а также для определения различных терапевтических и фармакологических активностей.

Список литературы:

1. Morton J. F.. Pomegranate, *Punica granatum* L. Fruits of Warm Climates. Purdue New Crops Profile. 1987. pp. 352–355.
2. Stover E., Mercure E. W. "The Pomegranate: A New Look at the Fruit of Paradise. Hort Science. 2007. Vol.42. № 5. pp. 088–1092.
3. Holland D., Hatib, K., Bar-Ya'akov I. Pomegranate: Botany, Horticulture, Breeding. Horticultural Reviews. 2009. Vol.35. pp.127–191.
4. Hornung E., Pernstich C., Feussner I. Formation of conjugated $\Delta^{11}\Delta^{13}$ -double bonds by Δ^{12} -linoleic acid (1,4)-acyl-lipid-desaturase in pomegranate seeds. European Journal of Biochemistry. 2002. Vol. 269. pp. 4852–4859.

5. Hernandez F., Melgarejo P., Tomas-Barberan F.A., Artes F. Evolution of juice anthocyanins during ripening of new selected pomegranate (*Punica granatum*) clones. *European Food Research and Technology*. 1999. Vol. 210. pp. 39–42.
6. Lansky E.P., Newman R.A., *Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer, *J. Ethnopharmacol.* 2007. Vol.109. № 2. pp. 177-206.
7. Tanaka T., Nonaka G., Nishioka I. Tannins and related compounds. XL. Revision of the structures of punicalin and punicalagin, and isolation and characterization of 2-O-galloylpunicalin from the bark of *Punica granatum* L. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1986. Vol. 34. pp. 650–655.
8. Satomi H., Umemura K., Ueno A., Hatano T., Okuda T., Noro T. Carbonic anhydrase inhibitors from the pericarps of *Punica granatum* L. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. 1993. Vol. 16. pp. 787–790.
9. Tanaka T., Nonaka G.I., Nishioka I. Tannins and related compounds. C. Reaction of dehydrohexahydroxydiphenic acid esters with bases, and its application to the structure determination of pomegranate tannins, granatins a and b. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1990. Vol. 38. pp. 9424–9428.
10. Nawwar M.A.M., Hussein S.A.M., Merfort L. Leaf phenolics of *Punica granatum* L. *Phytochemistry*. 1994. Vol. 37. pp. 1175–1177.
11. Neuhofer H., Witte L., Gorunovic M., Czygan F.C. Alkaloids in the bark of *Punica granatum* L. (pomegranate) from Yugoslavia. *Pharmazie*. 1993. Vol. 48. pp. 389–391.
12. Savithramma N., Linga R.M. and Bhumi G. Phytochemical screening of *Thespesia populnea* [L.] Soland and *Tridax procumbens* L. *J. Chem. Pharm. Res.* 2011. Vol. 3. № 5. pp. 28-34.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА/ВЕРМИКУЛИТА****Рохимбоева Зумрад Махмуд кизи**

магистр

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: zumradrohimboeva@mail.com**Махкамов Бунёджон Ганижонович**

научный сотрудник,

Ферганский политехнический институт,

Республика Узбекистан, г. Фергана

E-mail: махкамов556089@mail.ru**Гафурова Дилфуза Анваровна**

д-р хим. наук, доцент,

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: d.gafurova@nuu.uz**SORPTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING
FUNCTIONALIZED POLYACRYLONITRILE / VERMICULITE****Zumrad Rohimboeva**

master

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Uzbekistan, Tashkent

Bunyodjon Makhkamov

research associate,

Fergana Polytechnic Institute,

Uzbekistan, Fergana

Dilfuza Gafurova

doctor of chemical sciences, associate professor,

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Раствор полиакрилонитрила (ПАН) в диметилфармамиде (ДМФ) готовили реакцией полиакрилонитрила с большим содержанием диэтиленetriамина (ДТА). Смолы и их комплексы с металлами были изучены с помощью FTIR (инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье), а сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была использована для изучения морфологии поверхности. Исследована адсорбция Zn (II) из водных растворов с использованием функционализированных полиакрилонитрил / вермикулитовых сорбентов.

ABSTRACT

Solution of polyacrylonitrile (PAN) in dimethylpharmamide (DMF) were prepared through the reaction of polyacrylonitrile with numerous content of diethylenetriamine (DTA). The resins and its metal complexes were studied by FTIR (Fourier Transform Infrared) spectroscopy and scanning electronic microscopy (SEM) was utilized in order to study the surface morphologies. The adsorption of Zn(II) from aqueous solutions utilizing functionalized polyacrylonitrile/ vermiculite sorbents have investigated.

Ключевые слова: композит; вермикулит; полиакрилонитрил, комплекс, анионообменная смола, сорбция, модификация.

Keywords: composite; vermiculite; polyacrylonitrile, complex, anion exchange resin, sorption, modification.

В последнее время химические и промышленные процессы вызывают загрязнение окружающей среды, и устранение этих загрязнений вызывает интерес ученых. Удаление тяжелых металлов из сточных вод является одним из основных направлений экологических исследований. Фактически сорбция металлов - это один из методов очистки промышленных стоков. Ионы металлов вызывают серьезные экологические проблемы из-за их широкого использования во многих отраслях и сферах применения. К таким промышленным стокам относятся промышленные удобрения, катализаторы, шестерни, магниты, клапаны подушек безопасности, электроника, средства защиты зубов, выхлопной дым, нержавеющая сталь и т. д. [1-2] Для решения вышеупомянутых проблем используются различные материалы, такие как ионообменные волокна и смолы. В последние годы более перспективным стало использование хелатных сорбентов для образования прочных комплексов с ионами тяжелых металлов [3]. Активные нитрильные группы, присутствующие в сополимерах полиакрилонитрила (ПАН), позволяют вводить новые функциональные группы с помощью специальных реакций. Авторы сообщили о различных способах модификации волокон ПАН для получения катионита, анионита и амфолита. Некоторые авторы провели модификации поверхности ПАН с помощью NaOH для получения значительного количества карбоксильных групп. Смолы на основе полиакрилонитрила легко приготовить и содержат реактивные боковые группы (цианогруппы), которые могут быть модифицированы различными типами реагентов, такими как гидроксиламин, гидразин, этилендиамин и тиосемикарбазид, посредством реакций нуклеофильного присоединения и циклоприсоединения [1-4]. В этом исследовании аминоксодержащие смолы на основе полиакрилонитрила были синтезированы путем химической модификации полиакрилонитрила диэтилентриамином (ДТА). Вермикулит (типичный химический состав: SO_2 , 40.54; MgO , 18.42; Al_2O_3 , 15.90; Fe_2O_3 , 1.19; FeO , 2.72; CaO , 0.24; TiO_2 , 0.26; Na_2O , 0.02; K_2O , 0.03; H_2O , 26.65 мас.%) обрабатывали насыщенными растворами NaCl (NaCl аналитической чистоты) и нагревали 30 мин при кипячении с обратным холодильником [5]. где вермикулит или его силикатные слои на конечной стадии композита изменяют свойства всей системы, представляют собой экономически и технологически неприхотливые материалы. Вермикулит здесь входит в составную систему в неизменном виде; это означает, что он сохраняет свои первоначальные характеристики. Обычно полимерные и / или слоистые силикатные нанокompозиты синтезируются непосредственно из полимерных макромолекул или из мономеров с последующей полимеризацией *in situ* для внедрения и последующего увеличения прослойки используемой глины [6].

Полиакрилонитрил волокно был предоставлен (Экспериментальный порошок полиакрилонитрила был предоставлен (NAVOIYAZOT, Узбекистан) с молекулярной массой 60000 г / моль. Диэтилентриамин (ДТА) использовали без очистки. Нитратные соли ионов металлов были предоставлены Fluka и использованы в том виде, в котором они были получены. Приготовление смол Полиакрилонитрил - диэтилентриамин / вермикулит (ПАН-ДТА/ВЕР). ПАН-ДТА/ВЕР получали добавлением 2,5 г Полиакрилонитрил / Вермикулит (ПАН/ВЕР) к 50 мл 50% (об. / Об. В воде) раствора диэтилентриамин в круглодонной колбе на 250 мл. Смесь перемешивали магнитной мешалкой и оставляли реакцию протекать при 110 ° C в течение 30 часов. Добавляли дистиллированную воду и смолы отделяли от раствора фильтрованием. Полученные смолы многократно промывали дистиллированной водой для нейтрализации, затем оставляли сушиться при 50°C в печи на ночь и хранили в эксикаторах перед использованием в исследовании сорбции.

Сорбция ионов металлов модифицированными смолами ПАН / ВЕР

Эксперименты по периодической сорбции проводили в стаканах на 50 мл, каждый из которых содержал 30 мл раствора одного металла (0,2 моль, 0,67 моль / л) при двух различных значениях pH. Затем в химический стакан добавляли 0,1 г (3,33 г / л) каждой смолы, содержимое стакана перемешивали магнитной мешалкой в течение 2 часов, смолы отделяли от раствора фильтрацией и промывали водным раствором при температуре тот же pH для удаления незавершенных ионов металлов. Комплексы металл – смола сушили при 50 ° C в печи.

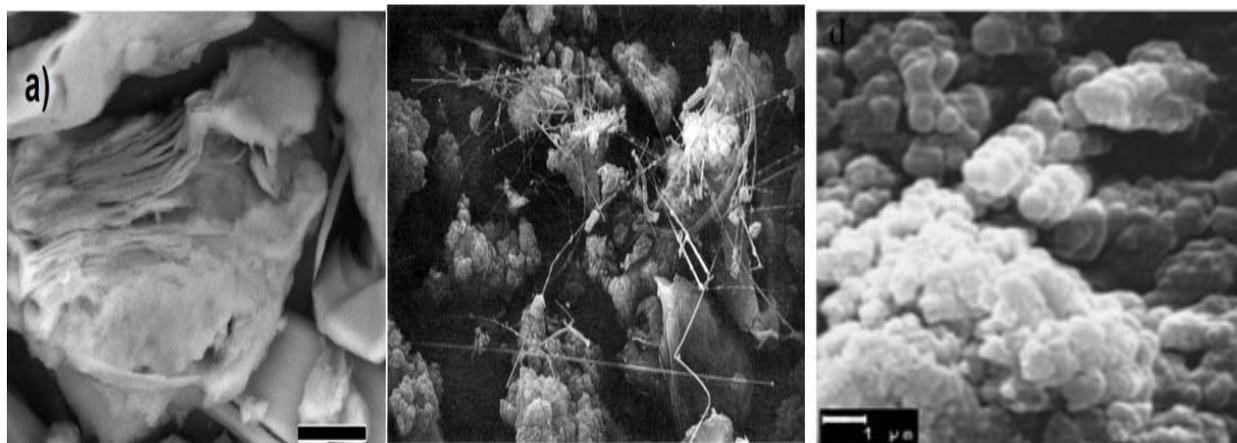
Аминовая емкость смол. 0,5 г смолы ПАН-ДТА/ВЭР полностью преобразовали в аммоний обработкой избыточным раствором 0,1 М HCl в химическом стакане в течение 24 ч. Смолу отделяли от кислого раствора фильтрованием и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, а затем сушили при 45 ° C до постоянного веса. Затем 0,2 г аммониевой формы смолы переносили в колбу Эрленмейера на 250 мл, затем в колбу с пробкой добавляли 25 мл стандартного 0,1 М раствора NaOH и давали встряхивать в течение примерно 4 часов. Для определения содержания амина в смолах 10 мл аликвоты надосадочного раствора титровали до конечной точки фенолфталеина стандартным 0,1 М раствором HCl.

В этом исследовании аминоксодержащие смолы (ПАН-ДТА) были синтезированы посредством реакций между порошком полиакрилонитрила и диэтилентриамином. В этих условиях нитрильные группы полиакрилонитрила были преобразованы в группы аминов и иминов и их способность к адсорбции ионов металлов. был изучен. Результаты под-

твердили, что введение новых групп усиливает адсорбцию ионов металлов. После синтеза этих смол мы использовали различные методы для характеристики комплексов ионов металлов. Мы использовали модифицированные смолы ПАН–ДТА/ВЭР в качестве адсорбентов в серии экспериментов по адсорбции в ванне для удаления Zn (II) из водных растворов впервые. Адсорбцию ионов металлов исследовали в условиях различных pH. Сорбционную емкость смол измеряли с помощью ионообменной смолы. Смолы ПАН–ДТА/ВЭР и их комплексы с

ионами металлов были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-спектров.

СЭМ-анализ. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была использована для изучения смол и морфологии их металлических комплексов. Рис. 1 показывает, что нет резкой разницы между морфологией смол по сравнению с их комплексами. Кроме того, фотографии ПАН–ДТА/ВЭР Zn (II), полученные с помощью СЭМ, показывают небольшие различия в морфологии по сравнению с исходной смолой и комплексами металлов.



а) вермикулита б) полиакрилонитрил -диэтилентриамин / вермикулит в) полиакрилонитрил -диэтилентриамин / вермикулит Zn (II).

Рисунок 1. СЭМ-изображения

ИК спектры. ИК-спектры ПАН – ДТА, образующие комплекс с металлом, по сравнению со спектрами тех, которые не входят в комплекс, показали сдвиг волновых чисел для полос адсорбции C = O, C – O и C – N, соответствующих образованию комплекса полимер – металл. С другой стороны, значительное уменьшение пика примерно при N – H (изгиб) и C – N (растяжение) ПАН наблюдалось с комплексным ДТА. Кроме того, новые полосы на пиках 1655,

1561 и 1392 см⁻¹ для ПАН – ДТА указывают на то, что амидная и аминная группы были введены в смолы. Также согласно фиг. 2 изменения в FTIR привели к объединению атомов азота в N – N и = N – N и атома кислорода в CO – NH с ионами металлов с образованием хетатный комплекс. Как показано на схеме 2, предлагаемая структура взаимодействия ПАН – ДТА и ионов металла находится в координации с ионами металлов и аминогруппами в структуре полимера.

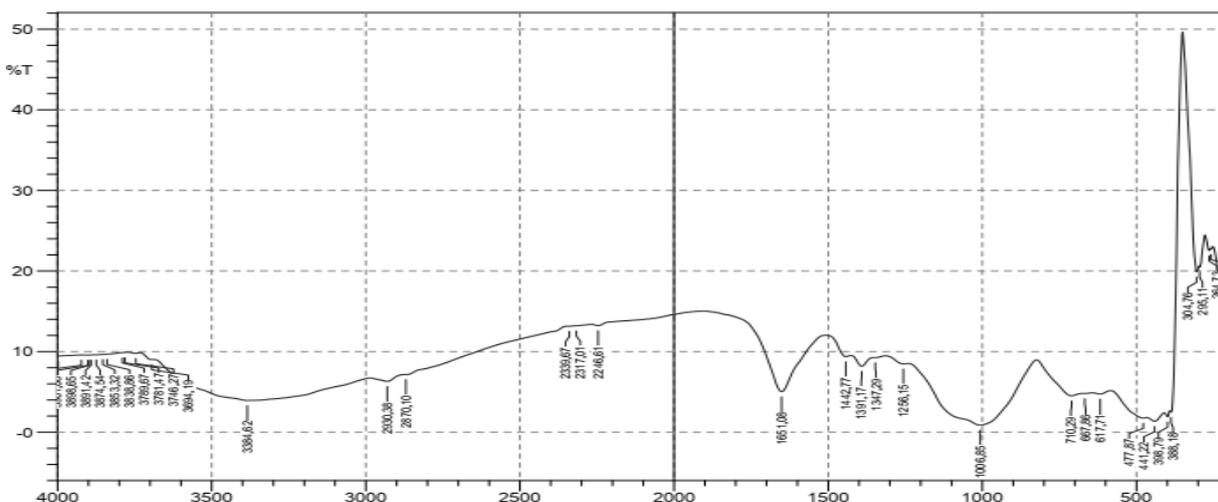


Рисунок 2. ИК-спектры полиакрилонитрил -диэтилентриамин/вермикулит

Аминированные полиакрилонитрильные смолы получали взаимодействием порошка полиакрилонитрила с 2 об. % диэтилентриамин. Сорбционное поведение смол, изученных для ионов металлов, подтвердило, что они обладают приемлемой сорбцией на ионы металлов по сравнению с аналогичными смолами. Кроме того, большее количество сорбции было получено при более высоких значениях pH раствора. И последнее, но не менее важное: большая степень сорбции зависит от содержания амина в смолах и увеличения содержания амина в

смолах и приводит к увеличению сорбции ионов металлов. Самая высокая сорбция ПАН – ДТА / ВЭР была обнаружена при Zn (II) спектроскопии, а определение аминов подтвердило образование аминосодержащих смол. Серийные исследования комплексов металл – смола показали присутствие ионов металлов в комплексах ПАН – ДТА / ВЭР. Максимальная адсорбция 98,9% Zn (II) с 2 г / л адсорбента наблюдали при pH 6,0 для начальной концентрации металла 25 мг / л.

Список литературы:

1. Pan S.C.; Lin C.C.; Tseng D.H. Reusing Sewage Sludge Ash as Adsorbent for Copper Removal from Wastewater. *Resource ConserV. Recycle.* 2003, 39, 79–90.
2. Kun R.C.; Soykan C.; Sacak M. Adsorption of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II) ions from Aqueous Solution by Methacrylic acid/ acrylamide Monomer mixture Grafted Poly(ethylene terephthalate) Fiber. *Sep. Purific. Technol.* 2006, 49, 107–114.
3. Lutfar M.R.; Silong S.; Zin W.M.; Rahman M. Z. A.; Ahmad M.; Haron J. Preparation and Characterization of Poly(amidoxime) Chelating Resin from Polyacrylonitrile Grafter SagoStarch. *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 2105–2113.
4. Pekel N.; Sahinar N.; Guven O. Use of Amidoximated Acrylonitrile/N-vinyl 2-Pyrrolidone Interpenetrating Polymer Networks for Uranyl ion Adsorption from Aqueous Systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 2324–2329.
5. Zhang K, Xu J, Wang KY, Cheng V, Wang V, Liu V (2009) Preparation and Characterization of Chitosan Nanocomposites with Vermiculite of Different Modification. *Polym. degrad. stabil.* 94: 2121–2127
6. Yanga C, Liua P, Guoa J, Wang Y (2010) Polypyrrole/Vermiculite Nanocomposites via Self-Assembling and in Situ Chemical Oxidative Polymerization. *Synth. met.* 160: 592– 598.

ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мирзакулов Умид Джурабаевич

аспирант,

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: mr.mirzaqulov@bk.ru

Очилов Шохзод Эргаш угли

студент,

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Махкамов Музаффар Абдугаппарович

преподаватель,

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: muz_m77@mail.ru

INVESTIGATION OF SWELLING OF POLYMER COMPOSITION GELS ON THE BASE OF POLYACRYLIC ACID AND BENTONITE CLAYS IN WATER SOLUTION

Umid Mirzakulov

Graduate student,

National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Uzbekistan, Tashkent

Ochilov Shaxzod

Student,

National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Uzbekistan, Tashkent

Muzaffar Mahkamov

Lecturer,

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Синтезированы полимерные композиционные гели сшитой структуры на основе полиакриловой кислоты и бентонитовых глин различных типов. Изучено кинетика набухания синтезированных композиционных гелей в водных растворах. Показано, что степень набухания композиций зависит от концентрации сшивающего агента, химического состава бентонитовой глины и значения pH-среды водного раствора.

ABSTRACT

Polymer composition gels with cross-linking structure on the base of polyacrylic acid and bentonite clay of different types have been synthesized. Kinetics of swelling of synthesized composition gels in water solution was investigated. It was shown that degree of swelling of compositions has depended on concentration of cross-linking agent, chemical composition of bentonite clay and values of pH-water solution.

Ключевые слова: акриловая кислота, бентонитовая глина, полимерный гель, композиционный гель, степень сшивки, степень набухания, кинетика набухания.

Keywords: acrylic acid, bentonite clay, polymer gel, composition gel, degree of cross-linking, swelling degree, swelling kinetics.

Введение

Исследования показывают, что введение в полимерную матрицу различных активных наполнителей не только позволяет целенаправленно изменять их химические, физико-химические, механические и эксплуатационные свойства, но и приводит к появлению совершенно новых свойств. Данное направление также является перспективным и в случае полимерных гидрогелей (ПГ)- полимеров, имеющие трехмерную структуру и обладающие высокой набухающей способностью в водных растворах [1-4]. Чаще всего для улучшения физико-химических характеристик гидрогелей в качестве активных наполнителей используются различные глинистые материалы [7-17], одним из самых перспективных среди них являются бентонитовые глины (БГ), гидрофильные глинистые материалы слоистого строения [5-8].

Целью данной работы является синтез композиционных гидрогелей (КГ) на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и БГ различных типов, а также изучение набухания синтезированных КГ в водных растворах.

Экспериментальная часть

Акриловую кислоту (Россия) перед использованием подвергали перегонке с помощью водоструйного насоса. Сшивающий агент (СА) - N,N'-метилен-бис-акриламид (N,N'-МБАА, BDH Chemical Ltd, Англия), использовали марки «ч». В работе для получения композиций использовали три типа БГ, добытых из месторождения «Навбахор» (Узбекистан), состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав БГ, добытых из месторождения «Навбахор»

Наименование	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	FeO	ппп*
Щелочная бентонитовая глина (ПБМБ)	57,9	0,4	13,7	5,1	1,8	0,5	1,5	1,8	0,4	-	16,9
Карбонатно-пальгорскитовая глина (ППД)	46,8	-	8,6	-	2,7	10,1	-	1,6	2,0	3,4	75,2
Щелочно-земельная глина (ПБГ)	56,2	0,6	13,6	6,5	3,8	0,7	1,0	2,2	0,9	-	14,5

Для получения КГ сначала готовили суспензию БГ в воде. Далее к полученной суспензии добавляли нужные количества АК и СА. Сополимеризацию проводили в течение 24 часов при 298 К. В качестве инициатора полимеризации использовали окислительно-восстановительную систему на основе пероксида водорода и сульфата железа (II). После завершения процесса полимеризации гель очищали от остатков мономера многократным промыванием дистиллированной водой и сушили при температуре 318 К до постоянной массы.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов КГ проведена на микроскопе EVO MA10 (Carl Zeiss, Германия), оборудованном микроанализатором INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания).

Кинетику набухания полимеров изучали гравиметрическим методом в специальных ячейках, снабженных сеткой из нейлонового полимерного материала.

Полученные результаты и их обсуждение

В работе были получены ГК с использованием трех типов БГ месторождения «Навбахор», отличающиеся составом и водо-набухающей способностью. Были получены КГ, имеющие от 10 до 70% БГ в своем составе от общей массы композиций. Количество СА в КГ также варировали от 0,5 до 5% от массы АК в составе композиции. Полученные гели визуально представляют собой однородную структуру. Для более детального изучения структуры образцов КГ были сняты их СЭМ микрофотографии. На рис.1. приведены микрофотографии БГ типа ПБМБ (а), полимерного геля на основе АК (б) полученного без добавления БГ и КГ содержащих различные количества БГ в своем составе.

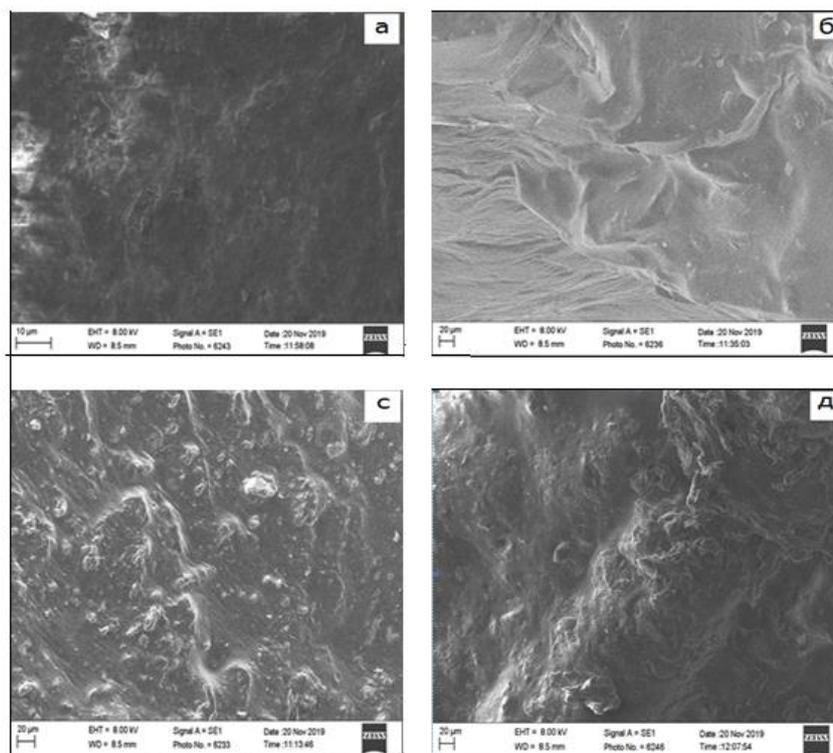


Рисунок 1. СЭМ фотографии образцов БГ (а); геля, полученного без добавления бентонита (б) и КГ (3, 4), содержащих в своем составе 15 и 50% БГ

Из рис.1, видно, что на СЭМ микрофотографиях КГ не наблюдаются отличительных разнородностей.

На рис.2 представлены энергодисперсионный спектры гелей на основе ПАК, полученных без добавления БГ и содержащих 15% БГ (тип ПМБМ) от

массы КГ (область исследования отмечен квадратом).

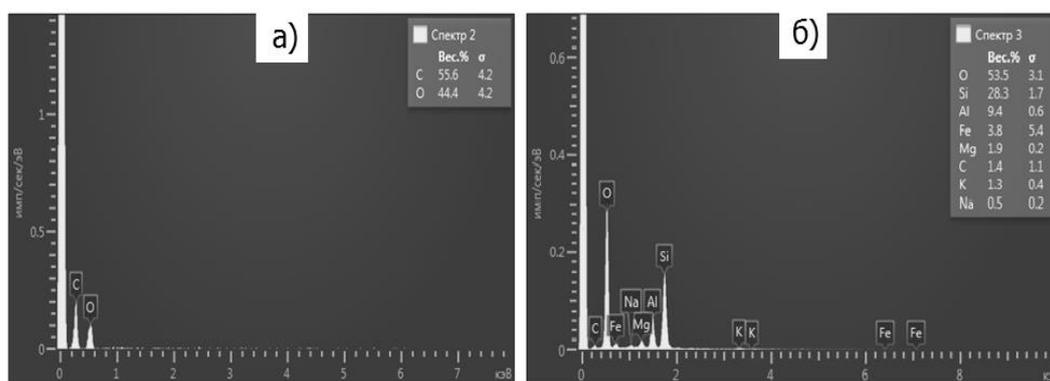


Рисунок 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр поверхности гелей на основе ПАК полученных без добавки (а) и с добавлением БГ (б)

Как видно из рис.2, результаты микроанализа показывают, что в спектре геля на основе ПАК имеются только пики, относящихся к атомам углерода и кислорода, а спектр КГ имеет более сложный характер. В спектре КГ помимо пиков, относящихся к углероду и кислороду, имеются также пики, относящиеся к металлам (Na, K, Fe, Al, Mg, и др.) и Si, которые составляют основу БГ. Это показывает, что частицы БГ при многократной промывке КГ не вымываются водой, а остаются внутри каркаса полимерной сетки.

Основной характеристикой полимерных гелей является их степень и скорость поглощения воды. При изучении набухания КГ было установлено, что их степень набухания зависит не только от степени сшивки, а также и состава БГ, использованного для получения данного КГ. На рис.3 приведены кинетические кривые набухания КГ в дистиллированной воде.

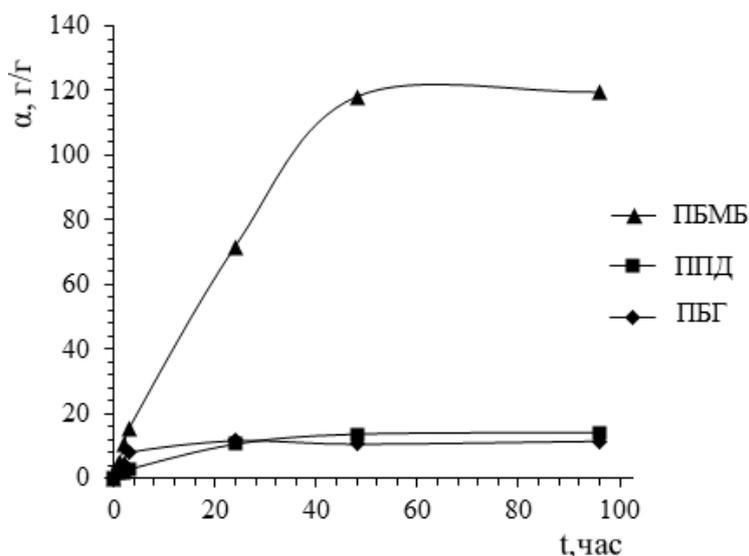


Рисунок 3. Кинетика набухания композиционных гелей на основе ПАК и БГ различных типов (ПБГ, ППД, ПБМБ)

Из рис. 3 видно, что скорость и степень набухания КГ сильно зависит от состава БГ, использованных при получении композиций. Самой высокой

степень набухания имеет КГ, полученные на основе ПАК и БГ типа ПБМБ.

Увеличение концентрации СА в составе КГ приводит к уменьшению их степени набухания (рис.4).

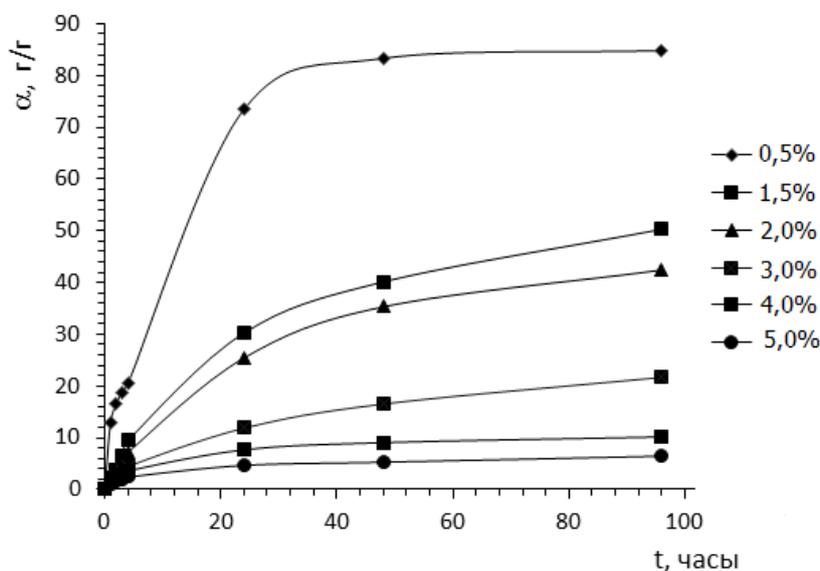


Рисунок 4. Кинетика набухания КГ в воде с различной концентрацией СА

Очевидно, что уменьшение степени набухания КГ повышением концентрации СА в их составе связано с увеличением поперечных связей в структуре геля.

Как известно, степень набухания гелей, особенно содержащих ионогенные группы, весьма чувствительна к значению рН-среды водного раствора [2, 3].

Поэтому для выявления влияния значения рН-среды водного раствора на степень набухания полученных КГ было исследовано кинетика их набухания в водных растворах, имеющих различные значения рН (рис.5).

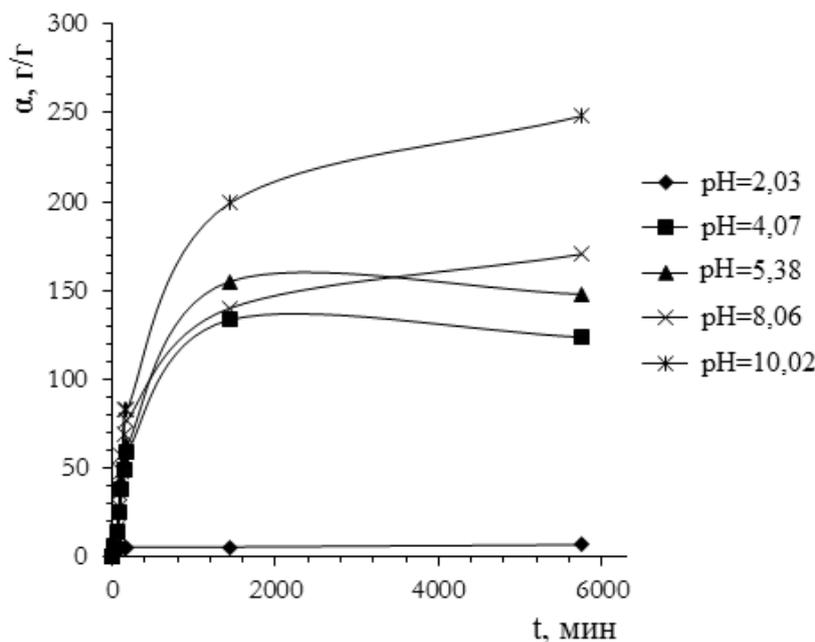


Рисунок 5. Кинетика набухания КГ на основе ПАК и БГ (тип ПБМБ) при различных значения рН-среды водного раствора

Как видно из рис.5, с повышением значения рН-среды водного раствора степень набухания полученных КГ также увеличиваются. Это показывает, что с введением БГ в структуру гелей на основе ПАК, сохраняются их рН-чувствительные свойства.

Таким образом, в работе синтезированы КГ на основе ПАК и БГ, имеющие различные составы.

При этом обнаружено, что частицы БГ не вымываются из структуры геля даже при высоких степенях набухания. Это показывает, что при синтезе КГ образующаяся полимерная сетка прочно удерживает частицы БГ.

Список литературы:

1. Vijay Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur. Polymer Gels: Science and Fundamentals (Gels Horizons: From Science to Smart Materials). -1st ed. -2018. –Springer. - 502 pp.
2. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В. Полимерные гидрогели в фармацевтике: физико-химические аспекты. Под ред. Панарина Е.Ф. –Алматы-Санкт-Петербург: 2004. - 210 стр.
3. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гидрогели//Высокомолек. соед. - 2000. - Т. 42(С). - № 12. – С. 2328-2352.
4. Zhao X., Zhu S., Hamielec A.E., Pelton R.H. Kinetics of polyelectrolyte network formation in free-radical copolymerization of acrylic acid and bisacrylamid // Macromol.Symp. -1995. – № 92. –P.253–300.
5. Wiczorek M., Jesionowski T., Krysztalkiewicz A. Influence of organic polymer modification on physicochemical properties of bentonites // Physicochemical Problems of Mineral Processing. - 2003. -V. 37. -P. 131-140.
6. Syahida Farhan Azha, Shazlina Abd Hamid, Suzylawati Ismail. Development of Composite Adsorbent Coating Based Acrylic Polymer/Bentonite for Methylene Blue Removal//J. Eng. Technol. Sci. - 2017. - Vol. 49. - №.2. -P. 225-235.
7. Kang H., Xie J., Liu Y. Технология синтеза и абсорбционные свойства солеустойчивых полимеров//Polym. Mater. Sci. Technol. -2003. -Vol.19. -№ 6. -P.84-87.
8. Успенская М.В. Акриловые гидрогели в качестве полимерных связующих: дис. д-ра техн. наук. СПб, -2012. -318 с.

СИНТЕЗ СУПЕРАБСОРБЕНТНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ КРАХМАЛА

Холназаров Баходир Азамович

доктор философии (PhD) по техническим наукам,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: Baходir.Xolnazarov@rambler.ru

Тураев Хайит Худайназарович

доктор химических наук, профессор,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

Тоштемуров Абдурасул Эркин угли

переподователь,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

Умиркулова Феруза Абдусамат кизи

магистр,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

Бўрийев Сайфитдин Амиркул угли

магистр,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

Содиқов Сардор Хусанович

магистр,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

SYNTHESIS OF SUPERABSORBENT POLYMER COMPOSITES BASED ON STARCH COPOLYMERS

Bakhodir Kholnazarov

Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turaev

Doctor of Chemical sciences, Professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Abdurasul Toshtemirov

Magistr, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sayfitdin Buriyev

Magistr, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sardor Sodiqov

Magistr, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В этой статье исследуется синтез высоконабухающего гидрогеля на основе крахмала, акриламида, акриловой кислоты и монтмориллонита. Изучены температура реакции и влияние времени реакции на свойства продукта. Продукт реакции сополимеризации охарактеризован методом ИК-спектроскопии. Поверхностные структуры гидрогеля изучены электронным сканирующим микроскопом.

ABSTRACT

In this state issleduetsya synthesis of high-density hydrogel on the basis of starch, acrylamide, acrylic acid and montmorillonite. The temperature of the reaction and the effect of the reaction time on the properties of the product. The product of copolymerization reactions is characterized by the method of IR spectroscopy. The superstructure of the hydrogel is studied by electron scanning microscope.

Ключевые слова: крахмал, акриламид, акриловой кислоты, монтморлонита, суперабсорбент гидрогель, связующий реагент, инициатор, кинетика набухания.

Keywords: starch, acrylamide, acrylic acid, montmorlonite, superabsorbent hydrogel, binding agent, initiator, swelling kinetics.

Введение: Гидрогели представляют собой трехмерные гидрофильные полимерные сети, способные впитывать большое количество воды или биологических жидкостей [1]. Они широко используются в различных областях народной и сельской хозяйстве. Которое применяются для удерживания воды в сельском хозяйстве [2], упаковочных материалах, извлечение масла, абсорбенты тяжелых металлов и носители высвобождения лекарственного средства [3]. Гидрогели на основе крахмала, сополимер акриловой кислоты и акриамида, широко используются из-за их высокого водопоглощения и низкой стоимости. Однако такие виды суперабсорбента (СПА) обычно имеет низкую солеустойчивость и медленную скорость поглощения воды. Кроме того, после водопоглощения они проявляет плохую прочность, диспергирующие и эластичные свойства геля. Эти недостатки сильно ограничивают качество продукта и области применения этого вида СПА. Чтобы улучшить свойства такого материала СПА, исследователи использовали такие методы, как образование взаимопроникающих сетей и смешивание с неорганическими глинами [4]. Такие методы помогают улучшить механические свойства гидрогелей. Добавление неорганической глины является относительно эффективным способом улучшения свойств этого типа гидрогеля [5]. Монтмориллонит, бентонит, каолин обычно используются для модификации гидрогеля с высоким водопоглощением. Результаты показали, что добавление подходящих количеств неорганических глин может улучшить механическую прочность и водопоглощающую способность гидрогеля. Гель, приготовленный исследователями, показал улучшение солеустойчивости и прочности, что по сравнению с гелем без каолина и добавление 5–10% каолина в композитный гидрогель увеличивает его коэффициент водопоглощения на 20% и способность сохранять воду на 25%, что добавление модифицированного монтмориллонита не только увеличивало коэффициент водопоглощения, но также улучшало способность геля сохранять воду.

Бентонит - это глинистый минерал, основным компонентом которого является монтмориллонит. Его кристаллическая структура состоит из двух слоев кислородно-кремниевого тетраэдра с одним

слоем октаэдрического листа из оксида алюминия. Эта глина обладает хорошими свойствами расширения, впитывания и слеживания. Каолин – это тип глины, основным компонентом которой является каолинит. Обладает относительно высокой пластичностью и спекаемостью. Он легко диспергируется в воде и обладает хорошей огнестойкостью. Многие исследования недавно сообщили о составных гидрогелях, приготовленных из бентонита и каолина. Исследования показали, что бентонит и каолин оказывают различное влияние на свойства гидрогеля. Каолин значительно увеличивает прочность на разрыв и механические свойства композитных гелей, а бентонит значительно увеличивает их водопоглощающую способность. На сегодняшний день большинство исследований было сосредоточено на влиянии одного конкретного типа глины на эффективность гелей. Однако неясно, как изменяется производительность гидрогеля при одновременном добавлении двух разных типов глины и можно ли синергетически наносить два разных типа гелей для достижения хорошего эффекта.

Поэтому в настоящем исследовании в качестве неорганических наполнителей использовались крахмал, акриловая кислота и акриламид, бентонит в качестве мономера, поглощающего воду, N,N'-метилден-бисакриламид (МБА) в качестве сшивающего агента и аммоний персульфат (АПС) в качестве инициатора для приготовления композитного гидрогеля на основе крахмала, акриловой кислоты, акриламида и бентонита. Изучено влияние концентраций инициатора, сшивающего агента, бентонита на водопоглощающую способность гидрогеля. Кроме того, было также изучено влияние степени нейтрализации акриловой кислоты и температуры реакции на способность гидрогеля поглощать воду. Были проанализированы термическая стабильность, водосберегающая способность, многократное водопоглощение и солеустойчивость композиционного гидрогеля. Также были исследованы микроморфология и химическая структура геля.

Объекты и методы исследования: В эксперименте использован кукурузный крахмал производства «Golden Corn» Ташкентского крахмалопаточного за-

вода, акриламид (АА), акриловая кислота (АК), сшивающий агент (СА) – N,N'-метиленабисакриламид, использовали марку «ч», аммоний персульфат (АПС) и использовали монтмориллонит (МТ) месторождения «Навбахор» (Узбекистан).

Объекты и методы исследования: В четырехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и линией азота, 8,1 г высушенного картофельного крахмала диспергировали в 90 мл дистиллированной воды. После продувки азотом в течение 10 мин удаляли растворенный кислород из раствора, раствор крахмала нагревали до 80°C на водяной бане в течение 30 минут при перемешивании с образованием суспензии крахмала. Инициатор аммоний персульфат добавляли от 0,5 до 1,5% к крахмальной суспензии и продолжали реакцию при 60°C в течение 10 минут. После этого в процессе смешанный раствор акриламида, акриловой кислоты, сшивающего агента и минерального ультрадисперсного порошка готовили путем перемешивания акриламидного мономера – 7,1 г, акриловой кислоты – 3,5 мл, сшивающего агента N, N-метиленабисакриламид от 0,25 до 1%, дистиллированной воды – 30 мл и минерального

ультрадисперсного порошка от 1 до 5% г при комнатной температуре и реакционная смесь перемешивалась ещё в течение 3- часов для обеспечения завершения привитой полимеризации. Атмосфера азота поддерживалась в течение всего периода реакции. Привитой сополимер перенесли в 3%-ный раствор гидроксида натрия и оставили для реакции омыления при 95 °С в течение 2 часов.

Омыленный продукт отфильтровали и несколько раз промыли дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего исходного вещества, мономера и промывание продолжали до тех пор, пока основность рН раствора не стала равной 7. Промытый продукт дегидратировали метанолом, а остаточный метанол удаляли безводным этанолом. Обезвоженный образец сушили в вакууме при 60 °С до тех пор, пока вес образца не стал постоянным. После измельчения и последующего фильтрования через сито получают порошкообразный сверхпоглощающий композит.

Результаты и их обсуждение: ИК-спектры использовали для идентификации групп, участвующих в реакции, спектры монтмориллонит (а) и СПА (b) приведены на рис 1.

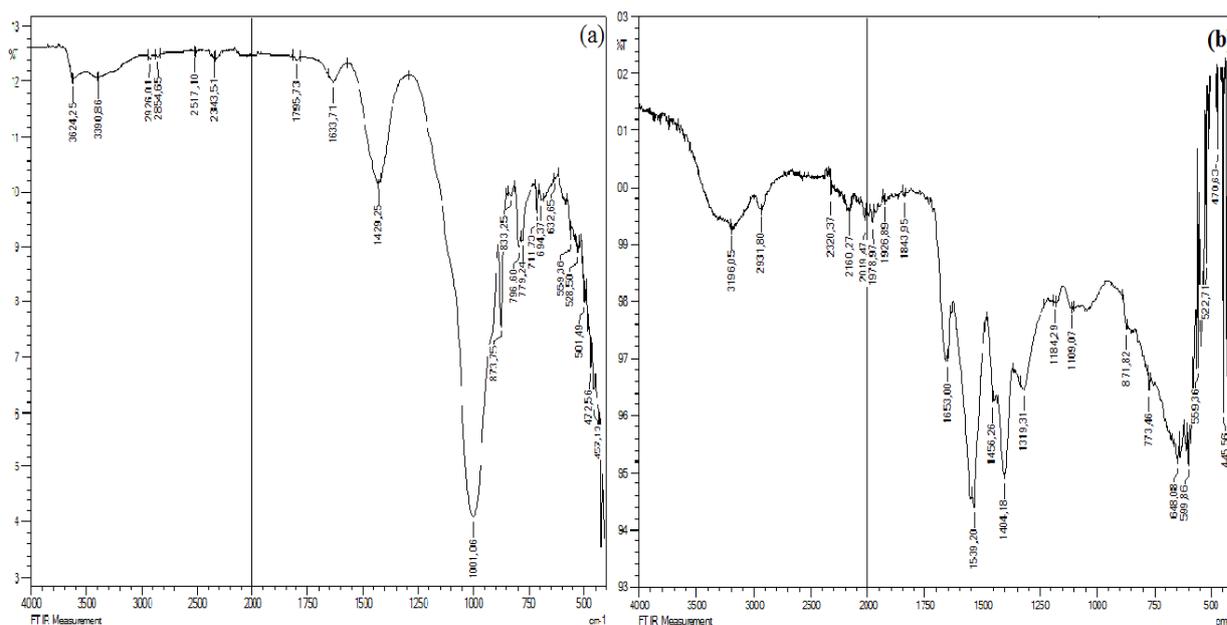


Рисунок 1. Инфракрасные спектры (а) монтмориллонита, СПА (b) на основе крахмала/сополимера(АА-АК)/монтмориллонита

ИК-спектры кукурузного крахмала, акриламида, акриловой кислоты монтмориллонита полученного гранулированного высоконабухающего гидрогеля регистрировали на Perkin Elmer Spectrum One ИК используя КВг. ИК-спектр высоконабухающего гидрогеля показывает полосы поглощения, соответствующим функциональным группам, присоединенным к мономерным единицам. В слоистой силикатной структуре полосы ОН-групп могут поглощаться при 3624–3390 cm^{-1} . Пик при 1001 cm^{-1} , обусловленный растяжением Si – O в МТ, не обнаружен в нанокompозитных гидрогелях МТ. Полосы поглощения

в областях 2931 cm^{-1} соответствуют асимметричному и симметричному растяжению групп – CH_2 . Растяжение группы –C= акриламида и акриловой кислоты с частотой 1653 cm^{-1} проявляется во всех спектрах гидрогелевых композитов. Полосы поглощения при 1404 cm^{-1} приводят к симметричному и асимметричному растяжению –COO- акрилата (акриловая кислота, нейтрализованная NaOH).

На рисунке 2 (б) можно видеть равномерного распределения непрореагировавших частей монтмориллонита в состав полимерного композита.

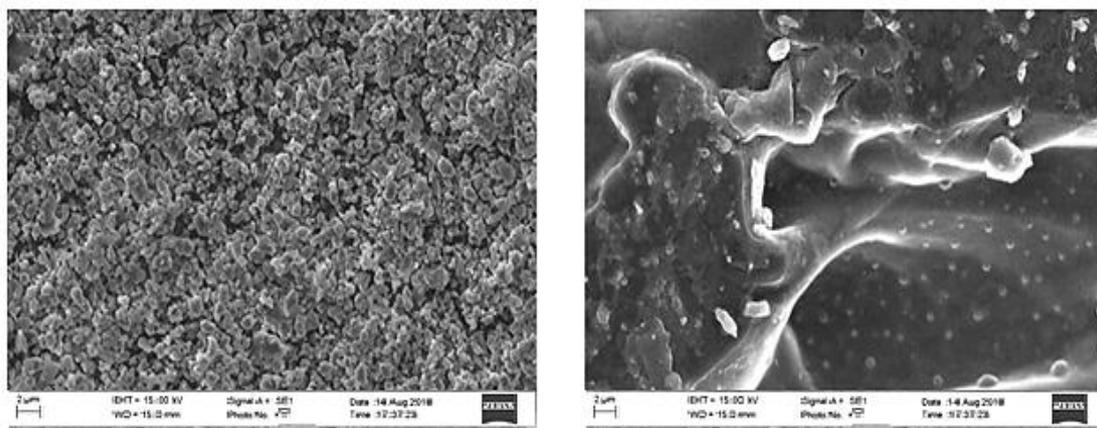


Рисунок 2. СЭМ-изображение, показывающее поверхностные структуры монтмориллонита (а) и СПА на основе крахмала/сополимера(АА-АК)/монтмориллонита 3% (b)

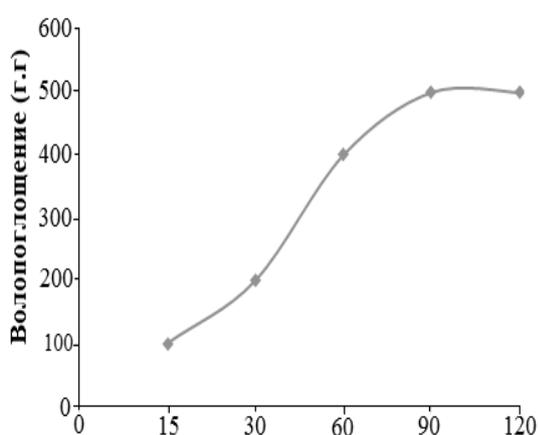


Рисунок 3. Зависимость водопоглощения гидрогеля от времени омыления

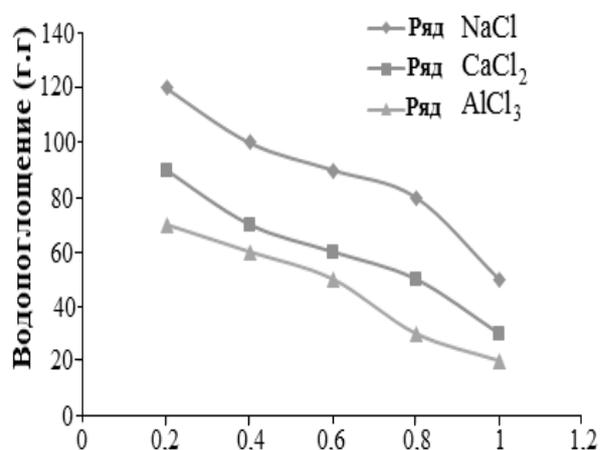


Рисунок 4. Зависимость водопоглощения гидрогеля от концентрации различных солей

На рисунке 3 показана зависимость водопоглощения гидрогеля от времени омыления, а на рисунке 4 приведены результаты проверки водопоглощения гидрогеля в растворах различных солей с разными концентрациями. Некоторые связывающие вещества стоят дорого и имеют токсичные свойства. В данной работе не требуются такие связывающие вещества.

Заключение

Таким образом, включение гидрофильных веществ, содержащих гидрофильные группы, таких

как акриловая кислота, полимеры, такие как крахмал, и глина, такая как монтмориллонит, в гидрогели АА могут быть последовательно получены способом полимеризации в растворе со свободными радикалами. Многофункциональные сшиватели, такие как МБА, были использованы в процессе полимеризации. Гидрогелиевые системы на основе крахмала, сополимера (АА-АК) и монтмориллонита показали высокую водопоглощающую способность.

Список литературы:

1. Холназаров Б.А., Тураев Х.Х., Ширинов Ш.Д., Джалилов А.Т. Исследование нового гидрогеля, синтезированного на основе крахмала, акриламида и бентонита//Universum: технические науки электронный научный журнал (Россия).- № 4(61).– 2019.
2. Холназаров Б.А., Тўраев Х.Х., Ахатов А.А “Синтез и характеристика биоразлагаемых гидрогелей на основе крахмала и лимонной кислоты”. // Научный журнал «Universum: химия и биология» Москва Выпуск: 10(76) Октябрь 2020, С. 37-40.
3. Alsabagh AM, Abdou MI, Khalil AA, Ahmed HE, Aboulrous AA. Investigation of some locally water-soluble natural polymers as circulation loss control agents during oil fields drilling. Egypt J Petrol. 2014;23(1):27
4. Chang C, Duan B, Cai J, Zhang L. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. Eur Polym J. 2010;46(1):92–100.
5. Tanaka Y, Kuwabara R, Gong JP, Kurokawa T, Gong JP, Osada Y. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. J Phys Chem B. 2005;109(23):11559–62.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

РЕГУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СУСПЕНЗИОННЫХ АНТИПИРЕНОВ И СОРБЦИЯ ИХ НА ТЕКСТИЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ*Хайдаров Ислон Норбаевич**базовый докторант,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент**Исмаилова Раъно Музаффаровна**канд. техн. наук, доцент,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: i.ravshan1972@mail.ru*REGULATION OF VERMICULITE DISPERSION FOR THE PRODUCTION OF SUSPENSION
FLAME RETARDANTS AND THEIR SORPTION IN THE TEXTILE MATERIAL*Islom Khaidarov**basic doctoral student,
Tashkent State Technical University,
Uzbekistan, Tashkent**Rano Ismailova**candidate of technical sciences, dotsent,
Tashkent Institute of Textile and Light Industry,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены регулирование дисперсионных свойств путем измельчения размеров до 50-100 мкм вибромельницах вермикулита для получения суспензии антипиренов. Исследованы сорбции суспензии антипиренов при пропитке для придания материалам огнезащитных свойств на основе вермикулита, растворенного ортофосфорной кислотой и нейтрализованного щелочью.

ABSTRACT

The article describes the regulation of dispersion properties by grinding sizes up to 50-100 mcm in vibrating mills of vermiculite to obtain a suspension of fire retardants. Sorption of a suspension of fire retardants during impregnation to impart fire-retardant properties to materials based on vermiculite dissolved with phosphoric acid and neutralized with alkali was investigated.

Ключевые слова: дисперсность, вермикулит, ортофосфорная кислота, щелочь натрия, целлюлозный текстильный материал, суспензия антипирена, сорбция.

Keywords: dispersion, vermiculite, phosphoric acid, sodium hydroxide, cellulose textile material, fire retardant suspension, sorption.

В мире одной из проблем коллоидной химии считается управление свойствами дисперсных систем и создание на этой основе материалов с заданными параметрами, которая востребована и имеет особую значимость. В Мире уделяется большое внимание коллоидной химии для регулирования свойствами и составом необходимым при получении химических веществ для использования, материалов, которые

придают специальные свойства. В этом плане антипирены занимают важную роль в химической промышленности, с точки зрения коллоидной химии открыты широкие возможности для совершенствования получения и по их управлению с заранее заданными свойствами и составом. Обработанная антипиренами спецодежда относится к числу необходимых средств индивидуальной защиты человека в быту и производстве. Эти спецодежды могут быть

предназначены в металлургических комбинатах, нефтяной промышленности, специальных одеждах пожарников и т. д. Для защиты тела человека от воздействия температур и пожаров. Для этих целей можно использовать вспучивающиеся антипирены отвечающей требованиям и экологически безвредностью.

Огнезащитные вспучивающиеся вещества используются прежде всего, потому что они образуют тонкий слой, который обладает эффективной огнезащитной способностью и может быть нанесен на различные поверхности методом пропитки. Под воздействием высоких температур эти вещества начинают вспучиваться, увеличиваться в объеме, далее на поверхности материала образуется твердый, защитный слой, который придаст материалу огнестойкие свойства.

Однако вспучивающиеся покрытия еще полностью не изучены и используются в узких отраслях промышленности, например, в строительных материалах, для повышения огнестойкости металлических конструкций, древесных и цементных изделий, кирпичных строительных зданий, кабелей и других изделий.

Также текстильные материалы на основе хлопка обработанные замедлителями горения этого класса обладают недостаточной эластичностью и повышенной жесткостью, что исключает их использование в производстве специальной одежды. В связи с этим актуальной задачей является создание замедлителей горения, придающего высокую огнезащитную способность текстильным материалам без снижения физико-механических и эксплуатационных свойств.

Вермикулит $(\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3 [(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является высокопористым экологически чистым материалом чешуйчатой структуры, который обладает тепло- и звукоизоляционными свойствами, высокой термостойкостью, огнестойкостью и отражательной способностью, благодаря этому вермикулитовые плиты используются при решении задач, связанных с противопожарной и огневой защитой. Помимо этого, он не поддается гниению и разложению, а также не создает условия для размножения патогенных микроорганизмов и насекомых, нейтрален к воздействию кислот и щелочей, не оказывает токсичного воздействия и не содержит тяжелые металлы [1-14].

Исходя из вышеизложенных данная работа направлена на решение актуальной проблемы создания антипиренов, регулирование дисперсных свойств, изучению физико-химических и

коллоидных-химических свойств и приданию огнестойкости текстильным хлопковым материалам, отвечающим требованиям производства специальной одежды. При этом повышение огнестойких характеристик тесно связано с сохранением эксплуатационных свойств исследуемых текстильных материалов [15-18].

Вермикулит один из перспективных видов минерального сырья в Узбекистане, которому суждено в недалеком будущем занять важное место в развитии народного хозяйства. Химический состав проб минералов Тебинбулакского вермикулита породы на основе местного сырья содержит в составе (масс. %): SiO_2 TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MgO MnO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 SO_3 H_2O .

В данной работе диспергирование вермикулита проводили в вибро мельницах в научно-исследовательской лаборатории Академии Министерства чрезвычайных ситуаций Республики Узбекистан, размеры полученных частиц вермикулита достигали до 50-100 мкм. Устройство для измельчения твердых материалов шарами, находящимися в камере, закрепленными на опорах. При этом камера совершает колебательные движения за счет дисбаланса вибратора. Главной целью измельчения является переход нерастворимого грубодисперсного вермикулита в растворимое ортофосфорной кислоте, таким образом в дальнейшем можно получить суспензию антипирена на их основе. Для получения 100 грамм антипирена берем 8 грамм вермикулит размеров от 50-100 мкм далее добавляем 30 мл ортофосфорной кислоты, после растворения добавляем 10 мл глицерин и для нейтрализации среды добавляем щелочь натрия, концентрированный раствор растворяется до 100 мл дистеллированной водой.

В работе также изучены сорбционные свойства текстильных материалов антипиренами полученных на основе местного сырья, опыты проводились сканирующем электронном микроскопе SEM - EVO MA 10 (Zeiss, Germany). Наиболее широкое практическое применение суспензии антипиренов связано, с образованием адсорбционных слоев этих веществ на поверхностях материала. Молекулярные слои часто называют граничными, в этом случае наряду с толщиной важную роль играет свойства адсорбционных слоев суспензии, которые зависят также от характера взаимодействия макромолекул друг с другом и с поверхностью (хемосорбции и физической адсорбции) волокон текстильного материала на основе целлюлозы.

Список литературы:

1. Исмаилов А.И., Мухамедгалиев Б.А., Усманов М.Х., Исмаилов Р.И. Антипирены: синтез, свойства и применение // Монография, Ташкент, "Star print servis", 2014, 341 с.
2. Enaleev R.Sh., Telyakov E.Sh., Krasina I.V., Gasilov V.S., Tuchkova O.A. A systematic approach to predicting the effects of hazardous fire factors // Bulletin of Kazan Technological University. T.16, №8, 2013. p. 322-332.
3. Kremenetskaya, I., Tereshchenko, S., Alekseeva, S., Mosendz, I., Slukovskaya, M., Ivanova, L., & Mikhailova, I. Vermiculite-lizardite ameliorants from mining waste // In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Institute of Physics Publishing. -2019. -№ 368. – P. 1264-1271.

4. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. -1996. -№ 9. -С. 57-69.
5. Страхов В.Л., Гаращенко А.Н. Огнезащита строительных конструкций, современные средства и методы оптимального проектирования // Строительные материалы. – Москва, 2002. - № 6. – С. 2-5.
6. Сабирзянова Р.Н. Исследование влияния вспучивающих антипиренов на повышение огнестойкости текстильных материалов // Вестник Казанского национального исследовательского технологического университета. Т. 17. № 3. 2014. С. 53-54.
7. Ma L., Su, X., Xi, Y., Wei, J., Liang, X., Zhu, J., & He, H. The structural change of vermiculite during dehydration processes: A real-time in-situ XRD method // Applied Clay Science. -2019. -№183. – P. 2141-2148.
8. Feng, J., Liu, M., Fu, L., Ma, S., Yang, J., Mo, W., & Su, X. Study on the influence mechanism of Mg²⁺ modification on vermiculite thermal expansion based on molecular dynamics simulation // Ceramics International. -2020. -№46 (5). – P.6413–6417.
9. Liu Y., Gao C., Wang Y., He L., Lu H., & Yang S. Vermiculite modification increases carbon retention and stability of rice straw biochar at different carbonization temperatures // Journal of Cleaner Production. -2020. - № 254. – P. 1183-1189.
10. Hanifi Binici., Orhan Aksogan. Fire resistance of composite made with waste cardboard, gypsum, pumice, perlite, vermiculite and zeolite // SN Applied Sciences. Springer Nature journal. -2019. -№1:1244. –P. 3218-3226.
11. S. Abidi, Y. Joliff, C. Favotto. Impact of perlite, vermiculite and cement on the Young modulus of a plaster composite material: experimental, analytical and numerical approaches, Compos. B 92. 2016. -P. 28–36.
12. Ненахов, С.А., Пименова В.П. Физикохимия вспениваемых огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. Литературный обзор/С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – № 8. – С. 11-58.
13. Вайнблат Я.Ш. Оптимизация процесса производства вермикулитового концентрата // Строительные материалы. – Москва, 1990. -№6. – С.24-29.
14. Курбанбаев Ш.Э. Создание огнестойких покрытий и теплоизоляционных наполнителей на основе местного минерального сырья // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – Тошкент. - 2016. - С. 127-132.
15. Khaydarov I.N., Ismailov R.I., Ismailova R.M., Yokubova N.F., Baysenbaev O.K. Chemical characterization flame retardant suspensions for impregnation of cellulose materials // Technical science and innovation. TSTU, -Tashkent. - 2020. -№ 3. -P. 24-31.
16. Хайдаров И.Н., Исмаилов Р.И., Хасанов О.Х. Исследование ИК-спектральных анализов тебунбулакского и модифицированного вермикулита, для получения суспензионного антипирена // Universum: Технические науки. – Москва. -2020. -№ 11(80) часть 4. -С. 52-57.
17. Хайдаров И.Н., Исмаилов Р.И. Изучение огнестойкости целлюлозных материалов, физически модифицированных антипиреновыми суспензиями // Universum: Технические науки. – Москва. -2020. -№6(75) часть 3. – С. 67-71.
18. Хайдаров И.Н., Исмаилов Р.И. Исследование коллоидно – химических свойств антипиреновых суспензий // Материалы Международного научного форума “Наука и Инновации Современные концепции”. –Москва. - 2020. - С. 131-133.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

 АППРОКСИМАЦИЯ ФУНКЦИИ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
 КУБИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Перфильев Михаил Сергеевич

научный сотрудник,
 Восточно-Сибирский филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»,
 РФ, г. Иркутск
 E-mail: perfmihserg18011985@mail.ru
 ORCID: 0000-0002-9776-3666

 APPROXIMATION OF A CUBIC CURVE FOR A FUNCTION OF THE DEGREE
 OF IONICITY OF A CHEMICAL BOND

Michael Perfileev

math research specialist East-Siberian branch of FSUE «VNIIFTRI»,
 Russia, Irkutsk
 ORCID: 0000-0002-9776-3666

DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.77-79

АННОТАЦИЯ

В данной работе, посвященной математической химии, рассматривается аппроксимация функции степени ионности химической связи кубической кривой. С помощью такой аппроксимации продемонстрированы вклады первой, второй и третьей степеней разностей электроотрицательностей двух химических элементов $\Delta\chi$ в степень ионности связи i . Показано превалирование линейного вклада $(\Delta\chi)$ в степень ионности связи при очень малом различии электроотрицательностей двух элементов, превалирование квадратического вклада $(\Delta\chi)^2$ в степень ионности связи при малых, средних и больших величинах $\Delta\chi$ и значительный отрицательный вклад куба разностей электроотрицательностей $(\Delta\chi)^3$ в степень ионности химической связи при больших величинах разности электроотрицательностей $\Delta\chi$.

ABSTRACT

In this paper, devoted to mathematical chemistry, we consider the approximation of a cubic curve for a function of the degree of ionicity of a chemical bond. Using this approximation, the contributions of the first, second, and third degrees of differences of electronegativities for two chemical elements $\Delta\chi$ to the degree of ionicity of a chemical bond i are demonstrated. Here the author shows the prevalence of the linear contribution $(\Delta\chi)$ to the degree of ionicity at small values of electronegativities difference. He also draws attention to the most significant quadratic contribution $(\Delta\chi)^2$ to the degree of ionicity of a chemical bond at medium, and large values $\Delta\chi$. The article also displays a significant negative cubic contribution $(\Delta\chi)^3$ of electronegativities difference to the degree of ionicity of a chemical bond at large values of the electronegativities difference $\Delta\chi$.

Ключевые слова: химическая связь, электроотрицательность, шкала Лайнуса Полинга, степень ионности связи, кубическая кривая, энергетическая единица Ридберга

Keywords: chemical bond, electronegativity, Linus Pauling scale, degree of bond ionicity, cubic function, Rydberg energy

Введение

Наряду с такими важнейшими характеристиками химической связи, как полярность, тип связи, энергия и длина связи, направленность и насыщенность, очень значимой характеристикой является степень ионности связи. Степень ионности связи является мерой смещения центра электронного облака от середины межатомного расстояния к одному из соседних атомов.

Рассмотрим формулу Лайнуса Полинга для определения степени ионности химической связи:

$$i = 1 - e^{-a(\Delta\chi)^2} = 1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2}, \quad (1)$$

где i – степень ионности связи, $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ – разность электроотрицательностей двух химических элементов по шкале Полинга [1], $a = 0,22$ (эВ)⁻¹ – поправочный коэффициент (в различных научных

трудах встречаются значения поправочного коэффициента от 0,18 [2] до 0,25; в данной работе примем его равным 0,22 [3]).

Чтобы применить аппарат математического анализа к функции $i(\Delta\chi)$, будем считать, что разность электроотрицательностей $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ меняется не дискретным, а непрерывным образом. Тогда производную [4] от функции (1) можно найти тривиальным образом:

$$\frac{di}{d(\Delta\chi)} = \frac{d(1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2})}{d(\Delta\chi)} = 0,44 \cdot \Delta\chi \cdot e^{-0,22(\Delta\chi)^2} \quad (2)$$

Для удобства примем $\Delta\chi > 0$, т.е. $\chi_2 > \chi_1$ (функция зависимости степени ионности связи от модуля разности электроотрицательностей является возрастающей, следовательно, ее производная положительна).

Однако, неопределенный интеграл [5] от функции (1) невозможно найти в элементарных функциях:

$$I = \int i(\Delta\chi)d(\Delta\chi) = \int (1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2}) d(\Delta\chi) \Rightarrow$$

$$I = \Delta\chi - \frac{5\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{11}\Delta\chi}{\sqrt{22}}\right)}{\sqrt{22}} + C \approx \Delta\chi - 1,89 \operatorname{erf}(0,47\Delta\chi) + C, (3)$$

где C – некоторая произвольная константа, $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок [6] (неэлементарная функция, широко используемая в дифференциальных уравнениях, теории вероятностей и математической статистике).

Разложение функции степени ионности (1) в ряд Маклорена [7]

$$i = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2})^{(n)}(0)}{n!} (\Delta\chi)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{50^{n \cdot n!}} (\Delta\chi)^{2n} \Rightarrow$$

$$i = \frac{11(\Delta\chi)^2}{50} - \frac{121(\Delta\chi)^4}{5000} + \frac{1331(\Delta\chi)^6}{750000} - \frac{14641(\Delta\chi)^8}{150000000} +$$

$$+ \frac{161051(\Delta\chi)^{10}}{37500000000} + \dots \quad (4)$$

не облегчает задачу, так как ряд (4) является бесконечным. Приблизительно вычислить его сумму и оценить вклад различных степеней разности электроотрицательностей элементов $\Delta\chi$ в степень ионности связи i можно лишь при небольших значениях $\Delta\chi$:

$$i \approx 0,22(\Delta\chi)^2 \text{ при } \Delta\chi \leq 0,5. \quad (5)$$

Поправочный коэффициент $a = 0,22$ (эВ)⁻¹ численно близок к величине $\frac{3}{R_y}$,

где $R_y = \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} \approx 13,6057$ эВ – энергетическая единица Ридберг [8].

Тогда формулу (5) можно записать в виде

$$i \approx \frac{3(\Delta\chi)^2}{R_y} \text{ при } \Delta\chi \leq 0,5. \quad (6)$$

Таким образом, при небольших значениях разности электроотрицательностей составляющих молекулу химических элементов степень ионности связи пропорциональна квадрату разности электроотрицательностей $(\Delta\chi)^2$.

Аппроксимация формулы степени ионности связи кубической кривой

Рассмотрим отрезок $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$, левой границей которого является разность электроотрицательностей одного и того же химического элемента, то есть ноль (для случая простого вещества, то есть случай ковалентной неполярной связи [9]), а правой границей – разность электроотрицательностей фтора и франция $\chi_F - \chi_{Fr} = 4,0 - 0,7 = 3,3$ (среди химических элементов, способных взаимодействовать друг с другом при обычных условиях, наибольшую электроотрицательность имеет фтор, наименьшую – франций).

Аппроксимируем функцию (1) на отрезке $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$ с помощью кубической кривой, то есть элементарной функции, которая задается многочленом третьей степени [10]:

$i = a(\Delta\chi)^3 + b(\Delta\chi)^2 + c\Delta\chi + d$, где a, b, c, d – некоторые коэффициенты:

$$i = -0,045(\Delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,019\Delta\chi, \quad (7)$$

т.е. $a = -0,045$ (эВ)^{-3/2}; $b = 0,225$ (эВ)⁻¹; $c = 0,019$ (эВ)^{-1/2}; $d = 0$.

Такая аппроксимация является очень точной, на графике зависимости степени ионности связи от разности электроотрицательностей, построенном на отрезке $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$, функции (1) и (7) практически совпадают.

Рассмотрим функцию отклонения выражения (7) от выражения (1):

$$\Delta i(\Delta\chi) = |1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2} - (-0,045(\Delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,019\Delta\chi)| \quad (8)$$

Значения функции (8) на краях исследуемого отрезка $\Delta i(0) = 0$; $\Delta i(3,3) = 0,013$; значение этой функции в точке минимума подмодульного выражения $\chi_{min} = 0,536$ равно $\Delta i(0,536) = 0,007$. Таким образом, максимальное значение Δi равно 0,013.

Первая производная от выражения (7)

$$\frac{di}{d(\Delta\chi)} = \frac{d(-0,045(\Delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,019\Delta\chi)}{d(\Delta\chi)} = -0,135(\Delta\chi)^2 + 0,45\Delta\chi + 0,019, \quad (9)$$

а неопределенный интеграл от выражения (7) находится тривиальным образом [11]:

$$I = \int (-0,045(\Delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,019\Delta\chi) d(\Delta\chi) \Rightarrow$$

$$I = -0,01125(\Delta\chi)^4 + 0,075(\Delta\chi)^3 + 0,0095(\Delta\chi)^2 + C, \quad (10)$$

где C – некоторая константа.

Рассмотрим неравенства:

$$0,225(\Delta\chi)^2 > 0,019\Delta\chi \Rightarrow \Delta\chi > 0,084 \text{ (эВ)}^{1/2},$$

то есть при разности электроотрицательностей, превышающей $0,084$ (эВ)^{1/2}, квадратичный вклад в степень ионности связи $0,225(\Delta\chi)^2$ превышает

линейный вклад $0,019\Delta\chi$, то есть при малых значениях $\Delta\chi$ превалирует линейный вклад;

$$0,225(\Delta\chi)^2 > |-0,045(\Delta\chi)^3| \Rightarrow \Delta\chi < 5 (\text{эВ})^{1/2},$$

то есть при любых значениях разности электроотрицательностей (исследуемый отрезок $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$) квадратический вклад превышает модуль кубического вклада $-0,045(\Delta\chi)^3$;

$|-0,045(\Delta\chi)^3| > 0,019\Delta\chi \Rightarrow \Delta\chi > 0,65$, то есть при $\Delta\chi$, большей $0,65 (\text{эВ})^{1/2}$, модуль кубического вклада $|-0,045(\Delta\chi)^3|$ превышает линейный вклад.

Таким образом, для случая ионной химической связи (большая разность электроотрицательностей) [12] отрицательный кубический вклад в степень ионности связи очень весом.

Также можно перейти к безразмерным электроотрицательностям $\chi^* = \frac{\chi}{\chi_H}$,

где $\chi_H = 2,1 (\text{эВ})^{1/2}$ – электроотрицательность водорода (в шкале электроотрицательностей Лайнуса Полинга условной границей между металлами и неметаллами принято считать водород). Тогда формула (7) запишется в форме

$$\begin{aligned} i &= -0,045 \cdot \left(\frac{\Delta\chi}{2,1}\right)^3 \cdot 2,1^3 + 0,225 \cdot \left(\frac{\Delta\chi}{2,1}\right)^2 \cdot 2,1^2 + 0,019 \cdot \\ &\quad \left(\frac{\Delta\chi}{2,1}\right) \cdot 2,1 = \\ &= -0,42(\Delta\chi^*)^3 + (\Delta\chi^*)^2 + 0,04\Delta\chi^*. \end{aligned} \quad (11)$$

Список литературы:

1. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry. Cornell University Press, 1960. – 644 pp.
2. С.С. Бацанов. Структурная химия. Факты и зависимости. Москва. – Диалог-МГУ, 2000. – стр. 272.
3. В.М. Яковлев, В.А. Терентьев. Определение степени ионности и энергии гетерополярной химической связи в терминах электроотрицательности. Вестник СамГУ: Естественнонаучная серия, № 4(22). Самара. – 2001. – стр. 158.
4. М.Я. Выгодский. Справочник по высшей математике. Москва. – Издательство АСТ, 2019. – стр. 240-242.
5. Д.Т. Письменный. Конспект лекций по высшей математике: полный курс. Москва. – Айрис-пресс, 2011. – стр. 226-227.
6. <https://mathworld.wolfram.com/Erf.html>
7. Никольский С.М. Курс математического анализа. Москва. – ФИЗМАТЛИТ, 2001. – стр. 151-155.
8. [https://www.wolframalpha.com/input/?i=Rydberg+energy&assumption=\"ClashPrefs\"+->+\"](https://www.wolframalpha.com/input/?i=Rydberg+energy&assumption=\)
9. Н.Л. Глинка. Общая химия. Москва. – Кнорус, 2019. – стр. 126.
10. <https://mathworld.wolfram.com/CubicFormula.html>
11. Н.Г. Тактаров. Справочник по высшей математике для студентов вузов. Москва. – Либроком, 2018. – стр. 216-217.
12. Н.В. Корвин. Общая химия. Москва. – Высшая школа, 1998. – стр. 37-38.

Также выражение (1) для степени ионности связи можно аппроксимировать полиномом четвертой степени

$$i = 0,009(\Delta\chi)^4 - 0,1(\Delta\chi)^3 + 0,329(\Delta\chi)^2 - 0,042\Delta\chi \quad (12)$$

(на графике, построенном на отрезке $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$, функции (1) и (12) также практически совпадают).

Функция отклонения выражения (12) от выражения (1)

$$\Delta i(\Delta\chi) = |1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2} - (0,009(\Delta\chi)^4 - 0,1(\Delta\chi)^3 + 0,329(\Delta\chi)^2 - 0,042\Delta\chi)| \quad (13)$$

имеет точку максимума подмодульного выражения $x_{max} = 0,301$; значение функции (13) в этой точке $\Delta i(0,301) = 0,005$; значение этой функции на краях исследуемого отрезка $\Delta i(0) = 0$; $\Delta i(3,3) = 0,009$. То есть максимальное значение Δi равно 0,009.

Однако, аппроксимация полиномом четвертой степени не дает преимуществ над аппроксимацией кубической кривой.

Заключение

Таким образом, в данной работе предложена аппроксимация формулы Лайнуса Полинга для степени ионности химической связи кубической функцией. Благодаря этой аппроксимации выявлена закономерность, касающаяся вкладов первой, второй и третьей степеней разностей электроотрицательностей химических элементов в степень ионности связи.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНИТОВ С 3D-МЕТАЛЛАМИ

Исмоилова Химолят Матназаровна

докторант 3-курса
Ургенчского Государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Хасанов Шодлик Бекпулатович

ст. науч. сотр. Хорезмской академии Маъмуна,
Республика Узбекистан, г. Хива

Бекчанов Давронбек Жумазарович

д-р хим. наук,
Чирчикский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Азизжанов Хушнуд Максудович

доц. кафедры "Химия",
Ургенчский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Ургенч
E-mail: himoyat2018@mail.ru

PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE STRUCTURE OF IONITE COMPLEXES WITH 3D-METALS

Ximoyat Ismailova

PhD student, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench

Shodlik Khasanov

Senior Researcher,
Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva

Davronbek Bekchanov

Doctor of sciences Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Xushhud Azizjanov

Urgench State University,
Associate Professor of the Department of Chemistry
Uzbekistan, Urgench

DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.80-84

АННОТАЦИЯ

Состав синтезированных комплексных соединений ионитов и полиамфолитов с 3d-металлами доказан методами элементного анализа. Строение и геометрия координационного узла комплексов ионов никеля (II), кобальта (II) и хрома (III) определены методами ИК- и ЭСДО-спектроскопии.

ABSTRACT

The composition of the synthesized complex compounds of ion exchangers and polyampholytes with 3d metals has been proved by elemental analysis. The structure and geometry of the coordination site of complexes of nickel (II), cobalt (II) and chromium (III) ions were determined by IR- spectroscopy and electronic spectra of the diffuse reflection.

Ключевые слова: анионит, полиамфолит, координационное соединение, синтез, ИК-спектроскопия, элементный анализ, термический анализ.

Keywords: anionite, polyampholyte, coordination compound, synthesis, , IR spectroscopy, elemental analysis, thermal analysis.

Введение

Разделение переходных металлов из растворов комплексообразующими ионитами сорбционными методами, изучение состава, структуры, физико-химических свойств координационных соединений, образующихся при сорбции, является одной из важнейших и основных задач химической промышленности. В то же время, ведутся научные исследования по введению функциональных групп к существующим ионообменникам для получения новых мономеров, по синтезу новых комплексообразующих ионитов и определению состава и структуры продуктов сорбции, по изучению закономерностей этих изменений, по правильной интерпретации комплексообразующие свойства ионитов, по прогнозированию их реакционной способности [1-7].

Целью исследования является синтез комплексов 3d-металлов с анионообменными смолами и полиамфолитами, полученными на основе местного сырья, и подтверждение состава синтезированных комплексных соединений методом элементного анализа,

а также определение структуры комплексов, геометрии координационных узлов методами ИК- и ЭСДО-спектроскопии.

Материалы и методы

Синтез комплексов полимер-металл

Для синтеза координационных соединений ионов металлов с ионообменными материалами было приготовлено 8 различных растворов с концентрацией 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 моль / л. Навеску активированных ионитов 2,000 г вносили в 200 мл раствора в конической колбе объемом 250 мл, отбирали пробы через 2, 4, 6, 8, 10 ч и определяли количество ионов металлов. Синтез проводился при температурах 303, 313, 323 К. Концентрацию реакционных растворов определяли на УФ-спектрометре Perkin Elmer En Spire [8].

Состав синтезированных соединений определяли с помощью элементного анализа (ICP-MS) (таблица 1, 2, 3).

Таблица 1.

Элементный анализ комплексов PPE-1 и PPE-1-P с Cr (III)

Соединение	Me, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	Найдено	вычислено	Найдено	вычислено	Найдено	вычислено	Найдено	вычислено	
Cr-C ₈ H ₁₅ N ₂ (303 K)	8,76	8,37	18,54	18,04	61,89	61,84	9,47	9,66	CrC ₃₂ H ₆₀ N ₈
Cr-C ₈ H ₁₅ N ₂ (313 K)	10,47	10,79	17,26	17,43	59,90	59,75	9,06	9,34	CrC ₂₄ H ₄₅ N ₆
Cr-C ₈ H ₁₅ N ₂ (323 K)	15,43	15,16	16,39	16,33	55,92	55,98	8,46	8,75	CrC ₁₆ H ₃₀ N ₄
Cr-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ (303 K)	Физическая сорбция								
Cr-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ (313 K)	Физическая сорбция								
Cr-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ (323 K)	Физическая сорбция								

Таблица 2.

Элементный анализ комплексов PPE-1 и PPE-1-P с Ni (II)

Соединение	Me, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	
Ni-C ₈ H ₁₅ N ₂ (303 K)	6,58	6,61	18,37	18,81	64,76	64,50	10,67	10,08	NiC ₄₈ H ₉₀ N ₁₂
Ni-C ₈ H ₁₅ N ₂ (313 K)	6,58	6,61	18,37	18,81	64,76	64,50	10,67	10,08	NiC ₄₈ H ₉₀ N ₁₂
Ni-C ₈ H ₁₅ N ₂ (323 K)	6,58	6,61	18,37	18,81	64,76	64,50	10,67	10,08	NiC ₄₈ H ₉₀ N ₁₂
Ni-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃ (303 K)	18,69	18,34	17,10	17,41	54,50	54,72	9,79	9,53	Ni ₃ C ₄₄ H ₉₂ N ₁₂ P ₄ O ₁₂
Ni-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃ (313 K)	18,69	18,34	17,10	17,41	54,50	54,72	9,79	9,53	Ni ₃ C ₄₄ H ₉₂ N ₁₂ P ₄ O ₁₂
Ni-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃ (323 K)	22,10	22,87	16,65	16,28	51,89	51,16	9,10	9,69	NiC ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃

Таблица 3.

Элементный анализ комплексов PPE-1 и PPE-1-P с Co (II)

Соединение	Me, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
Co-C ₈ H ₁₅ N ₂ (303 K)	6,85	6,61	18,37	18,81	64,65	64,50	10,76	10,08	CoC ₄₈ H ₉₀ N ₁₂
Co-C ₈ H ₁₅ N ₂ (313 K)	6,73	6,61	18,43	18,81	64,05	64,50	10,48	10,08	CoC ₄₈ H ₉₀ N ₁₂
Co-C ₈ H ₁₅ N ₂ (323 K)	6,95	6,61	18,27	18,81	64,18	64,50	10,67	10,08	CoC ₄₈ H ₉₀ N ₁₂
Co-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃ (303 K)	16,36	16,50	17,16	17,62	56,05	55,38	10,37	10,49	Co ₂ C ₃₃ H ₇₅ N ₉ P ₃ O ₉
Co-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃ (313 K)	12,42	12,91	18,54	18,38	57,97	57,77	10,87	10,94	CoC ₂₂ H ₅₀ N ₆ P ₂ O ₆
Co-C ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃ (323 K)	22,91	22,87	16,56	16,28	51,56	51,16	9,28	9,69	CoC ₁₁ H ₂₅ N ₃ PO ₃

Результаты и их обсуждение

ИК-спектроскопический анализ комплексов

ИК-спектроскопический анализ синтезированных соединений проводили в интервале 370-4000 см⁻¹. Полосы поглощения при 400-600 см⁻¹ показывают наличие связей N-Me и Me-O. Это также можно увидеть в уменьшении области поглощения вторичных

валентных колебаний аминогруппы, проявляющихся в области 3430 см⁻¹ (комплекс >3350 см⁻¹) [10]. Здесь полиненасыщенный комплекс образуется с полиамфолитом в присутствии металла, одна часть которого имеет связь металл-азот, а другая часть - связь металл-кислород (таблица 4).

Таблица 4.

Сдвиг характеристических частот в ИК спектрах комплексов ионитов с переходными металлами

Функциональная группа	PPE-1	PPE-1-P	Cu (II)	Cr (III)	Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
$\nu(\text{Me-N})$	-	-	427	416	419	441	420
$\nu(\text{Me-O})$	-	-	488	470	451	474	455
$\delta(\text{Me-N})$	-	-		554	492	507	473
$\nu(\text{C-Cl})$	600	604	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CH}_2)_x$	724	-		743		-	-
$\nu(\text{CH}_2)$	1001	974	975	1003	974	975	975
$\delta(\text{CH}_2)$	1376	1377	1378	-	1379		1377
$\delta(\text{CH}_2)$	1460	1456	1458	-	1456	1455	1455
$\nu(\text{NH})$	1564	1634	1635	1634	1634	1634	1634
$\nu(\text{R-P=O})$	-	2141		2162	2143	2127	2154
$\delta(\text{R-P=O})$	-	-		2361		-	2359
$\nu(\text{OH})$	2852	2859		2858	2874	-	2860
$\delta(\text{OH})$	2925	2959		2928(-31)	2932(-27)	-	2933(-26)
$\nu(\text{NH}_2)$	3436	3337	3305	3397	3354	3304	3338

ДСК-термический анализ комплексов

На кривой DSK комплекса Co (PPE-1) один эндо-эффект наблюдается при 104,1°C и один экзоэффект при 231,2°C (рис.1). Эндо-эффект можно объяснить отделением кристаллической воды в результате нагревания, что приводит к уменьшению массы образца. Экзоэффект при 231,2°C объясняется разложением полимерной части, горением продуктов термоллиза и образованием карбоната кобальта (II). Образовавшийся карбонат кобальта (II) постепенно разлагается сначала на карбонат кобальта (II) и оксид кобальта, а затем на оксид кобальта, что приводит к увеличению массы, а затем ее резкому снижению.

Два эндоэффекта при 96,5°C и 286°C и два экзоэффекта при 222°C и 270°C наблюдаются на кривой комплексного соединения Co (PPE-1-P) (рис. 2). Первый эндо-эффект с резким уменьшением массы можно объяснить испарением кристаллизационной воды в комплексе, второй эндо-эффект при 286°C соответствует разложению нитрата кобальта, образующегося при термоллизе. Экзоэффект при 222°C объясняется образованием карбоната кобальта продуктами термоллиза и его постепенным разложением с образованием оксида кобальта. Экзоэффект при 270°C соответствует разложению карбоната кобальта и горению продуктов термоллиза [9].

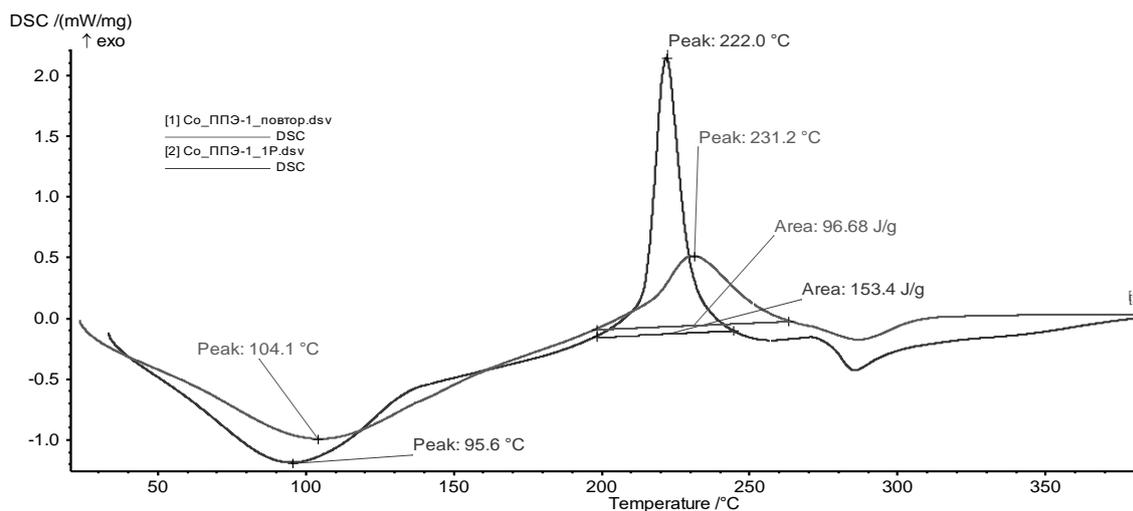


Рисунок 1. Дериwаtограмма 1) Co (PPE-1) и 2) Co(PPE-1-P)

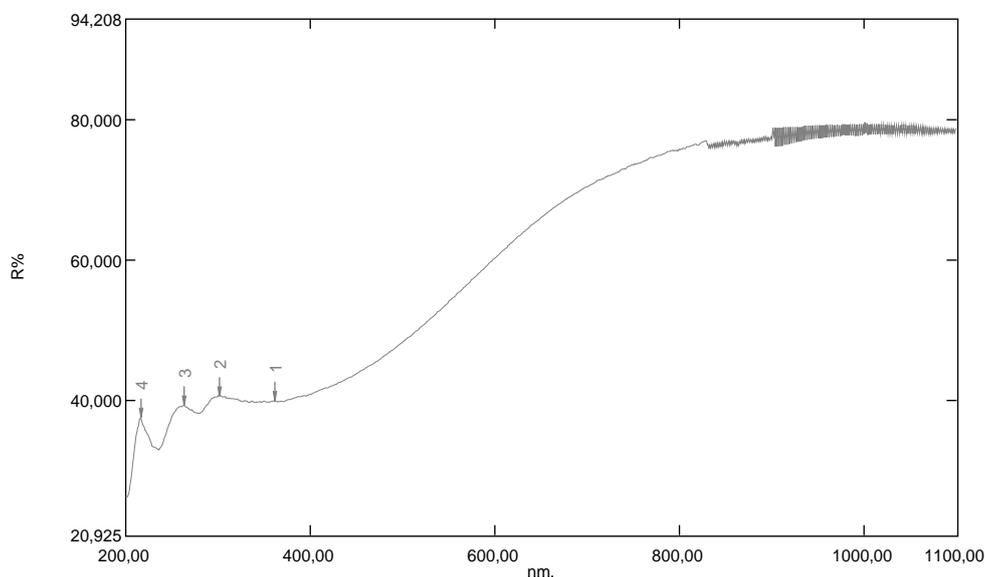
Электронные спектры диффузного отражения комплексов

Электронные спектры комплексов кобальта (II) во многих случаях могут дать важную структурную информацию. Большинство шести координационных комплексов кобальта (II) имеют высокий спин. Их базовое состояние - ${}^4T_{1g}$, и спин-орбитальный эффект значительный. Теоретически в этой группе комплексов существует три перехода: ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(R)$. Двухэлектронный переход в ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ не

наблюдается. Переход при $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$ соответствует переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(R)$ в октаэдрических комплексах. Причина отражения заключается в том, что спин-орбитальное взаимодействие при ${}^4T_{1g}(R)$ нарушает вырождение. Второй пик при 8350 см^{-1} характерен для перехода ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$.

Пики 27701, 33222, 38022, 46296 см^{-1} наблюдаются в электронном спектре соединения $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_6$.

$\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_2$ имеет 33222, 38022, 46296 см^{-1} пиков в координационном соединении (рис. 2).



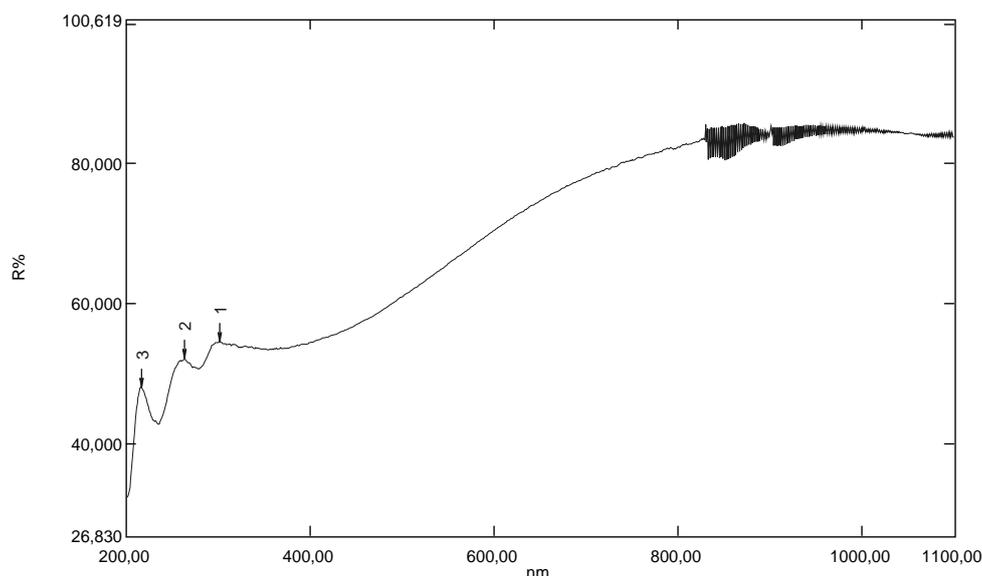


Рисунок 2. ЭСДО спектры $Co(C_8H_{15}N_2)_6$ и $Co(C_8H_{15}N_2)_2$

Выводы

Синтезированы координационные соединения ионитов, содержащих amino- и фосфитные группы, с ионами переходных металлов: Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cr (III), состав синтезированных соединений определен методом элементного анализа. Строение,

координационные центры и геометрия синтезированных координационных соединений подтверждены методами ИК-спектроскопии и электронных спектров диффузного отражения. В результате ДСК сначала было определено выделение молекул воды из комплексов, затем разложение органической части комплекса около 250-300°C и образование оксида металла в качестве конечного продукта.

Список литературы:

1. Синтез и исследование комплексных соединений сульфатов переходных металлов с 2-аминобензимидазолом // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* Гапурова Л.Н. [и др.]. 2020. № 3 (69).
2. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Зияев А.А. Синтез и исследование комплексов 3d-металлов с производным оксадиазолина методами спектроскопии // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 5 (59).
3. Oehlers L., Mazzitelli C.L., Brodbelt J.S., Rodriguez M., Kerwin S. Evaluation of complexes of DNA duplexes and novel benzoxazoles or benzimidazoles by electrospray ionization mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* - New York, 2004.-№ 11(15).-P.1593-1603.
4. Bhaskar G., Prabhakar S., Raju N. P., Ramanjaneyulu G.S. Matrix-assisted laser desorption ionization studies on transition metal complexes of benzimidazole thiosemicarbazones // *Eur. J. Mass Spectrom.* - Chichester, 2007.-№ 2(13).-P.135-145.
5. Dorian A.H. Hanaor, MalihehGhadiri, WojciechChrzanowski, and YixiangGan Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. // *American Chemical Society.* – 2014. – vol. 30. – P. 15143–15152.
6. Котова Д.Л., Фам Тхи Гам, Крысанова Т.А., Васильева С.Ю., Тимченко Ю.А., Бекетов Б.Н. Описание изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе // *Сорбционные и хроматографические процессы.*- 2014.- Т. 14. Вып. 4/ - С. 572-577.
7. Серпокрылов Н.С., Халил А.С. Математическое описание сорбции на модифицированной рисовой соломе // *Молодой исследователь Дона.*-2017.- №6(9). – С.89-95.
8. Тихомирова К.В., Лопанов А.Н.Адсорбция диметилполисилоксана на графите, антраците, активированном угле из растворов в гексане // *Сорбционные и хроматографические процессы.*- 2020. -Т. 20. № 4. - С. 485-492.
9. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. - Москва: 2011. -72 с.
10. Хасанов Ш.Б. Разнолигандные координационные соединения стеаратов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) // *Дис.... канд.хим наук(?)* – Ташкент: НУУз, 2011.-124 с.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНОКАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Умаров Бако Бафиевич

профессор, д.х.н.

Бухарского государственного университета,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: umarovbako@mail.ru

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна

ст. преподаватель

Бухарского государственного университета,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: sulaymonovaza75@mail.ru

Ачылова Махбуба Камаловна

преподаватель

Бухарского государственного университета,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: ximiya@mail.ru

SYNTHESIS OF COMPLEXES BASED ON DERIVATIVES OF FERROCENE WITH CARBOXYLIC HYDRAZIDES ACIDS

Bako B. Umarov

Professor, doctor of chemical sciences

of Bukhara state University

Uzbekistan, Bukhara

Zilola Ab. Sulaymanova

Senior Lecturer of Bukhara state University,

Uzbekistan, Bukhara

Maxbuba K. Achilova

Teacher of Bukhara state University,

Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Синтезирована серия новых комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами моно-, дикарбонных кислот. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии установлены состав и строение полученных комплексов.

ABSTRACT

Synthesized series of new complexes based on derivatives of ferrocene with hydrazide mono-, dicarboxylic acids. Methods elemental analysis, IR and PMR spectroscopic methods established the composition and structure of the obtained complexes.

Ключевые слова: лиганд, производные ферроцена, реакция конденсации, гидразиды карбоновых кислот, комплекс.

Keywords: ligand, derivatives of ferrocene, condensation reaction, hydrazides of carboxylic acids, complex.

Неослабевающий интерес к химии комплексных соединений переходных металлов с лигандами на основе ацил- и тиоацилгидразонов моно- и дикарбонильных соединений обусловлен их исключительно важным теоретическим и практическим значением.

Ацил- и тиоацилгидразоны, бис-5 оксипиразолины моно-, α - и β -дикарбонильных соединений могут существовать в различных таутомерных формах в зависимости от природы функциональных заместителей и обладают способностью образовывать металлохелаты различного строения.

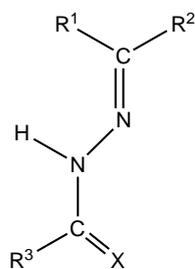
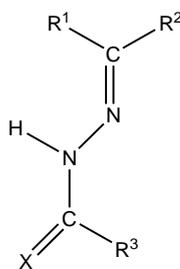
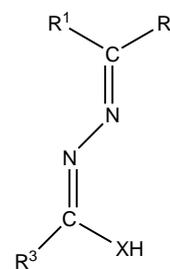
Физико-химическое исследование тонкого строения комплексов металлов с гидразонами представляют самостоятельный интерес для развития теоретических представлений координационной и неорганической химии, так как синтетические возможности этих соединений позволяют целенаправленно изменять лигандное окружение в комплексах, получая соединения с заранее заданными физико-химическими, стереохимическими, электронными и магнитными свойствами.

Практическое значение этих соединений подчеркивается особой ролью комплексов гидразонов в составе противоопухолевых, противовирусных, антибактериальных, антиканцерогенных и канцеропротекторных гентов. Необходимо отметить, что комплексы этого класса являются перспективными объектами для фиксации атмосферного азота, прямого растворения металлов в неводных растворителях, стабилизации полимеров, получения новых типов регуляторов горения и катализаторов. Возможность синтеза на основе новых лигандов наряду с

моноядерными, биядерными комплексов с парамагнитными ионами предопределяют появление новых областей использования этих соединений, проявляющих обменные взаимодействия между парамагнитными центрами металлохелатов через мостиковые звенья [1,2].

Производные ферроцена, в первую очередь, привлекают внимание из-за широкого спектра их биологической активности. Биологическая активность особенно характерна для гидразоновых производных ферроцена, что обусловлено их хелатирующей способностью [3,4].

Нами конденсацией Кляйзена моноацетилферроцена с гидразидами карбоновых кислот синтезированы новые лиганды. Установлено, что эти соединения преимущественно существуют в виде двух потенциальных конфигураций $ZE^I Z^{II}$ (А), $ZE^I E^{II}$ (Б) гидразонной формы и в процессе комплексообразования вступают в реакцию в виде α -оксиазинной формы (В).

А ($ZE^I Z^{II}$)Б ($ZE^I E^{II}$)

В

$R^1=CH_3$, $R^2=Fc$, $X=O$; $R^3=CH_3$ (HL_1), $3-NO_2-C_6H_4$ (HL_2), $C_6H_5-CH_2$ (HL_3); $R^3=NH_2$, $X=S$ (HL_4).

Таблица 1.

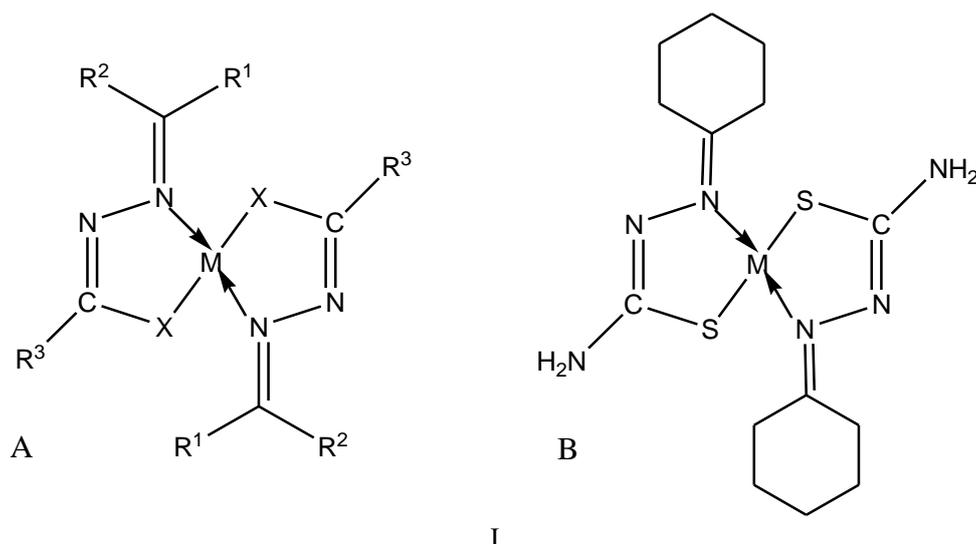
Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа лигандов

HL	Выход %	Т _{плав.} °С	Брутто-формула	Найдено/Вычислено, %			
				С	Н	Н	Fe
HL ¹	35	168-170	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OFe	59,01/59,18	5,37/5,68	10,23/9,86	19,22/19,65
HL ²	43	102-104	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ Fe	58,46/58,33	4,31/4,38	10,95/10,74	14,01/14,28
HL ³	57	155-157	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ OFe	66,31/66,68	5,25/5,60	8,07/7,78	15,37/15,50
HL ⁴	49	151-153	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ SFe	51,49/51,84	5,14/5,02	14,23/13,95	18,62/18,54

На основе этих лигандов синтезированы комплексные соединения переходных металлов, состав и строение которых установлены методами элементного анализа, ИК-, ПМР спектроскопии.

По данным элементного анализа и ИК спектроскопии показано наличие сходства в строении синтезированных комплексов с ранее установленными структурами аналогичных комплексов.

Взаимодействием спиртовых растворов ацетатов металлов и лигандов HL типа синтезированы комплексы состава ML₂ [5].



I

Соединения типа А: $R^1=CH_3$, $R^2=Fc$, $X=O$, $R^3=3-Ni$ (NiL^2_2), Co (CoL^2_2), $R^3=C_6H_5-CH_2$, $X=O$, $M=Zn$ (ZnL^3_2), $R^3=NH_2$, $X=S$: $M=Ni$ (NiL^4_2), Co (CoL^4_2).

Судя по результатам ИК спектров, в твердом состоянии комплексные соединения несимметричных монокарбонильных соединений имеют строение (I) типа А отсутствуют характеристичные полосы поглощения свободных лигандов около $1660-1700\text{ см}^{-1}$, 3225 см^{-1} ($\gamma\text{ C=O}$, $\gamma\text{ N-H}$), а в спектре комплексов с лигандом HL^4 – при $835-850\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ C=S}$). Это указывает на енолизацию и депротонирование лигандов в процессе комплексообразования. Для ИК спектров комплексов характерными являются полосы поглощения при $1590-1605\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ N=C-C=N}$) и $1610-1630\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ C=N}$): последняя смещена в низкочастотную область на $10-15\text{ см}^{-1}$ по сравнению с полосой поглощения свободных лигандов (табл. 1, рис.1). Одиночная полоса при $1535-1540\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям системы $N=C-O^-$. Полоса слабой

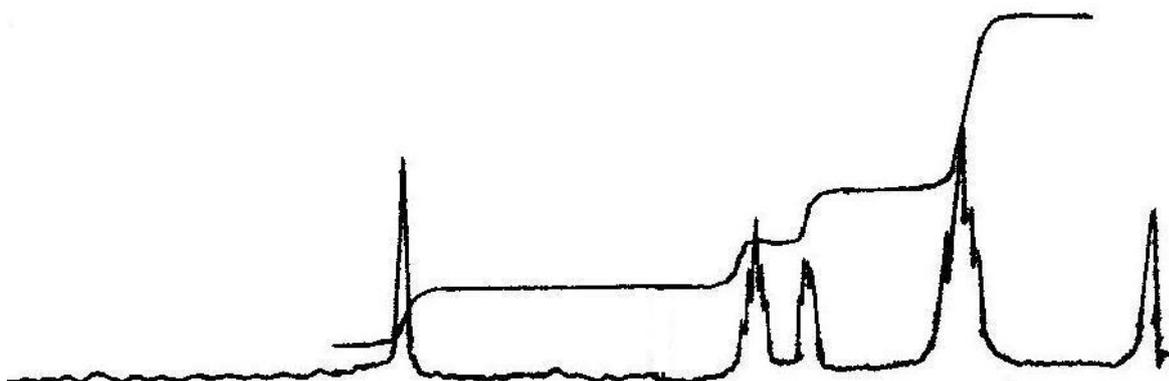
интенсивности при $1040-1050\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах комплексов относится к γ_{N-H} , которая смещена на $10-20\text{ см}^{-1}$ в область высоких частот по сравнению со спектрами лигандов. В отличие от комплексов с производными ацил- и ароилгидразонов в ИК спектре комплексов с тиосемикарбазонами зафиксированы полосы поглощения средней интенсивности в области $3420-3140\text{ см}^{-1}$, которых следует отнести к γ_S и γ_{AS} NH_2 -группы тиосемикарбозидного фрагмента. Выделенные комплексы никеля(II) и цинка(II) оказались диамагнитными в растворе различных растворителей. Диамагнетизм и результаты анализа ПМР спектров комплексов никеля(II) указывают на их плоско-квадратное строение.

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) строения (I)

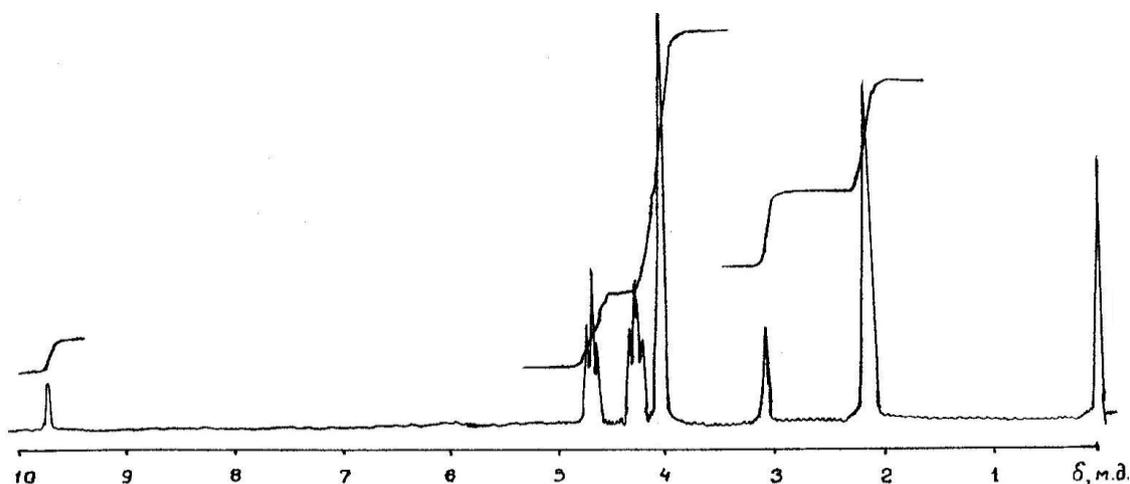
Соединение	NH_2	C-H	C=N	N=C-C=N	N=C-O ⁻	N-N	NO_2	Fe-Cp
NiL^2_2	-	3020	1600	1586	1550	1086	1535/1346	470-500
CoL^2_2	-	3035	1610	1595	1555	1092	1535/1340	465/503
ZnL^3_2	-	3050	1650	1600	1555	1045	-	465/504
NiL^4_2	3420	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500
CoL^4_2	3423	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500

В ПМР спектре комплекса NiL^4_2 , (HL^4 -тиосемикарбазон ацетилферроцена) в растворе $DMCO-d_6$ не наблюдаются какие-либо парамагнитные уширения сигналов (табл.3, рис.2).

Рисунок 2. ПМР спектр комплекса NiL^4_2

Известно, что ферроценовый фрагмент во всех соединениях гетерометаллических комплексов являются диамагнитным. Сигналы от протонов

циклопентадиенильных колец Fc в комплексе NiL^4_2 по характеру и интенсивности не меняются по сравнению со спектром лиганда HL^4 (рис.3).

Рисунок 3. Спектр ПМР лиганда HL^4 – тиосемикарбазона ацетилферроцена в растворе $DMCO-d_6$.

Следует отметить сдвиг в область сильного поля синглетного сигнала CH_3 -группы в спектре ПМР комплекса (δ 1,65 м.д.), что, на наш взгляд, связано с образованием дативной связи d-л-типа. При хелатообразовании вследствие структурных искажений, иногда появляется парамагнетизм ферроценового фрагмента. Такое anomальное магнитное свойство

ферроцена объясняется отклонением циклопентадиенильных колец от копланарности, что обусловлено трансформацией молекулярных орбиталей ферроцена и переходом иона $-Fe^{2+}$ в высокоспиновое состояние с суммарным спином $S=2$. Однако, в случае комплексов цинка(II) с ферроценовыми производными ацилгидразонов такие парамагнитные аномалии нами не отмечены.

Таблица 3.

Параметры спектров ПМР комплексов никеля(II) и цинка(II) ($LXYI$) в растворе $DMCO-d_6$ (δ , м.д.)

Соединение	R	R	R
$Zn L^2_2$ ^{а)}	2,21/2,35 ^{б)}	4,10/4,18; 4,83/5,03	7,4; 7,94; 8,14; 8,43
NiL^4_2	1,65	4,11; 4,30; 4,76	6,18

Примечания: а) – Спектр ПМР снят в растворе дейтерированной трифторуксусной кислоты.

б) – Сигналы син-анти изомеров от заместителей R^1 и R^2 кетонного фрагмента тетраэдрически искаженного комплекса цинка(II).

Применение синтезированных комплексных соединений на слабозасоленных и вильтовых почвах в Бухарской области снижает степень заболевания фузариозным вильтом, ускоряет рост и развитие

хлопчатника, сокращает процесс вегетации, а также предложен в качестве препарата по повышению урожайности и качество волокна хлопка-сырца.

Список литературы:

1. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. Физико-химические свойства и строение – М.: Наука. – 1990. – 112с.
2. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами – Ташкент. – Фан. – 1988. – 161 с.
3. Kopf-Maier P., Kopf H. Non-platinum group metal antitumor agents. History, current status, and perspectives // Chem.Rev. - 1987. – Vol. 87. – 1137 – 1152.
4. Ornelas C. Application of ferrocene and its derivatives in cancer researchNew // J. Chem. 2011. – Vol. 35. – р. 1973 -1985.
5. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 130-131.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АГРОХИМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НОВЫХ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ

Умиров Фарход Эргашевич

*д-р техн. наук, профессор кафедры “Химическая технология”,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: Umirov3@yandex.ru*

Номозова Гулмира Рахматуллаевна

*докторант кафедры “Химическая технология”,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: gulmiranr1986@mail.ru*

Шодикулов Журабек Мехрикулович

*докторант кафедры “Химическая технология”,
Навоийский государственный горный институт,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: shodiqulov_jurabek@mail.ru*

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND AGROCHEMICAL EFFECTIVENESS OF NEW DEFOLIANTS BASED ON SODIUM, MAGNESIUM AND CALCIUM CHLORATES CONTAINING SURFACTANTS

Umirov Farhod Er. Umirov

*Doctor of Technical Sciences,
Professor of the Department of Chemical Technology,
Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Gulmira R. Nomozova

*Doctoral student of the Department of Chemical Technology,
Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

Jurabek M. Shodiqulov

*Doctoral student of the Department of Chemical Technology,
Navoi State Mining Institute,
Uzbekistan, Navoi*

DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.90-94

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены вопросы получения новых дефолиантов из хлорноватистого натрия на основе хлорид-хлоратов натрия, магния и кальция, содержащих ПАВ. Дефолианты, как правило, принимаются в виде водных растворов. Поэтому, важным является изучение физико-химических свойств водных растворов (рН, плотность, потери хлорат-иона, вязкость, окислительно-восстановительный потенциал и поверхностное натяжение) дефолиантов и их агрохимической эффективности в условиях мелко деляночных и производственных испытаний.

ABSTRACT

The article discusses the issues of obtaining new defoliants from hypochlorous sodium based on sodium, magnesium and calcium chloride-chlorates containing surfactants. Defoliants are usually taken in the form of aqueous solutions. Therefore, it is important to study the physicochemical properties of aqueous solutions (pH, density, loss of chlorate ion, viscosity, redox potential and surface tension) of defoliants and their agrochemical efficiency under conditions of small-scale and production tests.

Ключевые слова: дефолиант, водный раствор, активность, компоненты, оптимальные сроки, приготовление, препараты, капле образование, опрыскивание, прилипание, листья, проникновение, растения, эффективность, плотность, коробочки, хлопок, хлораты, натрий, магний, ПАВ.

Keywords: defoliant, aqueous solution, activity, components, optimal timing, preparation, preparations, droplet formation, spraying, adhesion, leaves, penetration, plants, efficiency, density, bolls, cotton, chlorates, sodium, magnesium, surfactant.

В мире ежегодно получают более 20 млн. тонн хлопкового волокна. Ведущими производителями хлопкового волокна сегодня являются Китай (4 млн. тонн в год), США (около 4 млн. тонн), Индия (2,5 млн. тонн), Пакистан (1,5 млн. тонн) и Узбекистан (1,2 млн. тонн). На эти пять стран приходится 65% всего мирового производства хлопка. Остальные 35% производятся в 70 странах мира, из которых можно выделить Грецию, Испанию и Австралию [1, с.14-15].

Дефолиация хлопчатника является агротехническим приёмом для подготовки хлопчатника к своевременной уборке накопленного урожая хлопко-сырца. Дефолиация – искусственное удаление листьев, которое обычно производится с помощью химических веществ, которые вызывают в растениях процессы, аналогичные происходящим при естественном старении и опадении листьев [2, с. 12].

Известно, что дефолианты, как правило, применяются в виде водных растворов. Поэтому, изучив физико-химические свойства водных растворов дефолиантов, можно характеризовать поведение их

компонентов в водных растворах и установить оптимальные сроки по их приготовлению и хранению. Физико-химические свойства растворов дефолиантов значительно влияют на каплеобразование при опрыскивании, на распределение и прилипание капель на листьях и на проникновение в листья растений [3, с. 198].

В связи с этим в статье приведены результаты по рН среды, плотности, потери хлорат-иона, вязкости, окислительно-восстановительному потенциалу и поверхностному натяжению рабочих растворов предложенных дефолиантов [4, с. 428].

Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2. Из данных таблицы 1. видно, что потери хлорат-иона рабочих растворов изученных дефолиантов колеблются между 0,039 и 0,057% за сутки хранения после их приготовления. Через 15 суток после приготовления рабочих растворов эти данные составляли 0,131-0,410%, в то время как потери хлорат-иона рабочих растворов эталонных хлоратсодержащих дефолиантов за 15 суток после их приготовления составляли 0,181-0,952 % [5, с. 19].

Таблица 1.

Физико-химические свойства водных рабочих растворов полученных дефолиантов

Наименование дефолиантов	Содержание дефолиантов в растворе, кг, 200 дм ³	Потери хлорат-иона				Плотность растворов, кг/м ³	рН растворов	Вязкость растворов мПа ⁰ С
		Через 1 сут	Через 5 сут	Через 10 сут	Через 15 сут			
Хлорат натрия + ПАВ	2,5+0,1	0,049	0,052	0,112	0,171	1011,5	7,50	1,159
Хлорат натрия + ПАВ	2,0+0,2	0,039	0,056	0,89	0,131	1011,1	7,70	1,175
Хлорат магния	10	0,181	0,563	0,694	0,952	1021,0	6,93	1,429
Хлорат магния +ПАВ	8+0,2	0,051	0,083	0,112	0,410	1021,5	8,30	1,160
Хлорат магния +ПАВ	7+0,4	0,053	0,071	0,109	0,315	1011,2	8,20	1,169
Хлорат кальция + ПАВ	9+0,2	0,049	0,071	0,109	0,150	1011,5	7,72	1,173
Хлорат кальция +ПАВ	10+0,4	0,057	0,092	0,119	0,190	1029,2	8,12	1,189

Таким образом, введение в состав дефолиантов - хлоратов натрия, магния и кальция в качестве ПАВ содержащих соапсток натриевых солей высших жирных кислот приводили к повышению устойчивости хлорат-иона в рабочих растворах дефолиантов.

Устойчивость хлорат-иона в значительной степени зависит от значений рН среды. Отсюда можно заключить, что одним из возможных путей повышения устойчивости хлоратсодержащих препаратов и повышения их дефолирующей активности, а также снижения «жесткости» действия является повышение значения рН среды рабочих растворов дефолиантов. Исследования показали, что рН рабочих растворов индивидуальных хлоратов колеблется в пределах

6,93, а водных растворов полученных нами дефолиантов – соответствовали 7,30-8,30. Поэтому повышение значений рН обеспечивает уменьшение потерь хлорат-иона в рабочих растворах предложенных дефолиантов. Кроме того, рН среды практически приближался к нейтральным и слабощелочным значениям и в связи с этим при приготовлении и применении отпадала необходимость установления специальных емкостей или оборудования.

Плотность рабочих растворов полученных дефолиантов находилась в пределах 1011,1-1029,2 кг/м³, что не влечет снижение грузоподъемности авиационной и наземной техники, а следовательно, и их дневной производительности.

Вязкость рабочих растворов полученных дефолиантов находилась в пределах 1,159-1,189 мПа·с, а индивидуального хлората магния в пределе 1,429 мПа·с.

Необходимо отметить, что термин “жесткость” для действия хлоратов связана, прежде всего, с их

окислительными свойствами. В этой связи представляет интерес определение окислительно-восстановительных потенциалов хлоратов и предложенных на их основе дефолиантов (рис.1.)

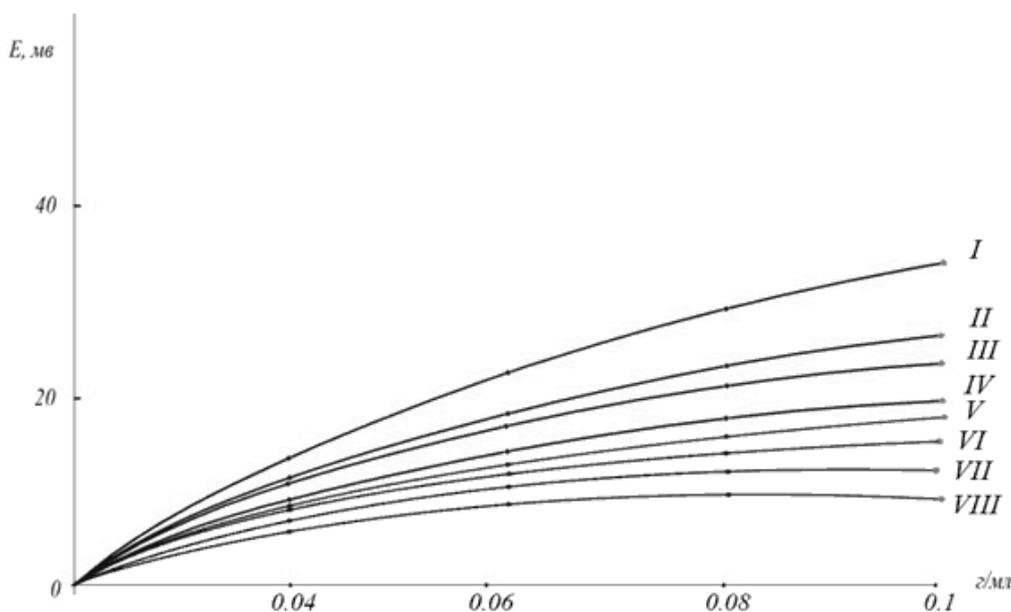


Рисунок 1. Изменение окислительно-восстановительных потенциалов индивидуальных хлоратов натрия, магния, кальция, трикарбамидохлората натрия (I-IV) и ПАВ-содержащих хлоратов натрия, магния, кальция (V-VII) и ПАВ (VIII)

На рис.1. представлены данные по изменению окислительно-восстановительных потенциалов водных рабочих растворов хлоратов натрия, магния, кальция, трикарбамидохлората натрия в зависимости от их концентрации. Согласно приведенным данным, окислительно-восстановительные потенциалы изученных дефолиантов повышаются с ростом их концентрации в растворе. Это согласуется с тем, что чем выше гектарная норма расхода препарата, тем больше жесткости действия его на растения. Значения окислительно-восстановительных потенциалов рассматриваемых дефолиантов при их оптимальной гектарной норме расхода располагаются в следующем ряду - хлорат натрия > хлорат магния > хлорат кальция > трикарбамидохлорат натрия > хлорат натрия+ПАВ > хлорат магния+ПАВ>хлорат кальция+ПАВ > ПАВ. Практически это хорошо согласуется с последовательностью увеличения “жесткости” действия этих препаратов на растения. Хлораты проявляют «жесткий» характер действия (хлораты натрия, магния, кальция), а при низком значении окислительно-восстановительных потенциалов, наоборот, «мягко» действуют на растения - трикарбамидохлорат натрия. Другими словами, для повышения эффективности хлоратов и положительного изменения характера их действия на растения целесообразно снижение окислительных свойств этих дефолиантов как в водном растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Наши исследования по определению окислительно-восстановительных потенциалов исследуемых хлорат содержащих дефолиантов с добавкой поверхностно-активного вещества показали, что при этом происходило снижение их окислительных свойств.

Концентрация водных растворов исходных дефолиантов составила: хлората натрия – 0,0100; 0,0125; 0,0150 г/мл; хлората магния – 0,035; 0,045; 0,06; г/мл; хлората кальция – 0,05; 0,06; 0,09 г/мл; дефолианта ТКХТ – 0,050; 0,060; 0,070 г/мл. Полученные растворы по концентрации соответствуют концентрациям рабочих растворов дефолиантов, используемых для дефолиации (200 л/га при норме расхода по препарату 2,0-3,0 кг/га хлората натрия, 7,0-12,0 кг/га хлората магния и 10,0-14,0 кг/га дефолианта ТКХТ). Резкое снижение значений окислительно-восстановительных потенциалов хлоратов, натрия, магния и кальция наблюдается при добавлении в их растворы поверхностно-активного вещества.

Одним из важных физико-химических показателей водных растворов дефолиантов является поверхностное натяжение, которое характеризует смачивание и прилипание капель к листьям растений. Результаты определения поверхностного натяжения водных растворов предложенных дефолиантов и составляющих компонентов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

**Поверхностное натяжение рабочих растворов предложенных дефолиантов
и их составляющих компонентов**

№	Наименование дефолиантов	Норма расхода, кг/га	Концентрация рабочего раствора, г/мл	Поверхностное натяжение $\times 10^{-3}$ н/м
1.	Хлорат натрия + ПАВ	2,5-0,1	0,050+0,0030	89,30
2.	Хлорат натрия+ ПАВ	2,0+0,2	0,0125+0,0050	90,78
3.	Хлорат натрия	3,0	0,015	92,36
4.	Хлорат-магниевый дефолиант	10,0	0,015	90,36
5.	Хлорат магния +ПАВ	7,0+0,1	0,058+0,00430	46,03
6.	Хлорат магния +ПАВ	6,0+0,2	0,038+0,00670	51,08
7.	Хлорат кальция +ПАВ	9,0+0,1	0,050	92,80
8.	Хлорат кальция+ПАВ	10,0+0,2	0,12	85,50
9.	ТКХН (трикарбамидохлората натрия)	12	0,050	92,80
10.	ПАВ	0,6	0,003	34,85

Из приведенных данных видно, что поверхностное натяжение водных растворов полученных дефолиантов было ниже, чем в эталонных хлорато-содержащих дефолиантах, то есть введение в состав последних ПАВ приводило к снижению поверхностного натяжения их водных растворов. Это обеспечивало увеличение смачиваемости и прилипаемости капель к листьям, а следовательно, увеличивало поглощение дефолиантов листьями растений, что приводило к повышению эффективности процесса дефолиации.

В хлопкоуборочных сезонах 2018-2020 годов на полях фермерских хозяйств Навоийской и Бухарской областей были проведены испытания новых дефолиантов. Мелкоделяночные опыты по определению дефолирующей активности дефолиантов на основе хлората натрия, магния, кальция и трикарбамидохлората натрия с ПАВ проводили на полях фермерских хозяйств на средневолокнистых сортах

хлопчатника «Бухара-102», «Бухара-106» и «Бухара-108».

Опыты проводили с трехкратной повторностью, размер делянок составлял 0,0018 га. Для обработки растений дефолиантами применяли ранцевый опрыскиватель с пневматическим двигателем ОРПД-12М. Расход рабочей жидкости дефолиантов составил 1000 $\text{дм}^3/\text{га}$. В качестве эталона использовали жидкий хлорат магниевый дефолиант и трикарбамидохлорат натрия. Обработку растений проводили в период с 25 августа по 15 сентября. Фенологические наблюдения и учет эффективности были проведены по методике УзНИИХ до обработки, на 6-ой и 12-й день после обработки. Было учтено количество зеленых, сухих листьев, раскрытых и зеленых коробочек хлопчатника. Количество учетных растений составило по 10 штук на каждой делянке. Полученные результаты на 12-день после обработки в усредненном виде приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Сравнительная эффективность дефолиантов на хлопчатнике сорта «Бухара-108»

№	Варианты	Норма расхода, л/га	Действие на 12 день, %			Количество новых листьев	
			Опавших листьев	Сухих листьев	Раскрытых коробочек	на 12-й день	на 18-й день
1.	Жидкий хлорат-магниевый дефолиант (эталон)	8,0	80,8	11,3	80,6	2,8	7,0
2.	Хлорат натрия + ПАВ	2,0 +0,2	88,9	2,8	91,6	-	-
3.	Хлорат магния + ПАВ	6,5 +0,2	86,4	2,8	81,3	-	-
4.	Хлорат кальция + ПАВ	8,5+0,2	87,7	3,2	89,4	-	-
5.	«Садаф» (эталон)	6,5	80,9	2,1	85,3		

Из данных, приведенных в таблице следует, что при применении в качестве дефолиантов композиций хлоратов натрия и кальция с ПАВ, отмечено усиление эффективности дефолиации. Степень опадения листьев и раскрытие коробочек в этих вариантах опыта достигала 87,7-88,9% и 89,4-91,6% соответственно. В этих вариантах практически исключалось вторичное отрастание листьев хлопчатника после дефолиации, что является важным фактором для

качественной механизированной уборки урожая хлопка-сырца.

Таким образом, на основе анализа результатов агрохимических испытаний полученные препараты можно рекомендовать для дальнейшего использования в качестве дефолиантов, ускоряющих созревание и раскрытие коробочек хлопчатника, что дает возможность своевременно собрать урожай до наступления холодов.

Список литературы:

1. Тешаев Ш. Дефолиация ва тола хусусиятлари //Ўзбекистон кишлоқ хўжалиги журнали. - 2006. -№ 1. 14 – 15-бет.
2. Назаров Р. Ғўза баргини сунъий тўктириш //Ўзбекистон кишлоқ хўжалиги журнали. - 2003. -№ 8. 12-бет.
3. Умиров Ф.Э. Разработка технологии получения эффективных комплексных дефолиантов, содержащих физиологически активных веществ. Дис... док. техн. наук. – Ташкент, 2019. -198 с.
4. Умиров Ф.Э., Худойбердиев Ф.И., Номозова Г.Р., Йўлдошева М., Сайфуллаева Н. Чикиндилардан натрий хлорат олиш йўллари. // “Зарафшон вохасини комплекс инновацион ривожлантириш ютуқлари, муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги халқаро илмий –амалий анжуман 2019 йил 27-28ноябр Навоий Ўзбекистон.- 428-430б.
5. Умиров Ф.Э., Шодикулов Ж.М., Умиров У.Ф. Исследование процессов получения хлорат-магниевого дефолианта на основесерпентенита Арветенского месторождения // Путь науки – 2020. - № 10 (80). - С. 19-22.
6. Umirov F.E., Nomozova G.R., Majidov H.B. Investigation of the production of surfactants containing sodium chlorate based on sodium hypochlorite // : Research, Journal of Critical Reviews <http://www.jcreview.com/index.php>
7. Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р., Худойбердиев Ф.И., Сайфуллаева Н.Ф. Новые дефолианты на основе хлората натрия, содержащего поверхностно-активные вещества // Нукусский государственный педагогический институт имени Ажинияза, Наука и общество – 2020. - № 2. -С. 12-14.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМБИНИРОВАННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

*Умуров Феруз Фахриддинович**Аспирант, Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, Бухарский область, г. Бухара
E-mail: ziyomax2020@mail.ru*

STUDY OF THE COMBINED PROCESS OF WASTE WATER TREATMENT

*Feruz F. Umurov**post graduate, Bukhara State University, Uzbekistan,
Bukhara region, Bukhara city*

АННОТАЦИЯ

Выявлено оптимальные дозы минеральных коагулянтов на степень очистки сточных вод шелкомотального производства. Выявлено использовать более эффективные реагенты на этапе сорбции и коагуляции. Установлено адсорбционную способность бентонитового и каолинового адсорбента и определено, что оптимальном соотношении бентонит:каолин составляет 1:1.

ABSTRACT

The optimal doses of mineral coagulants for the degree of wastewater treatment of silk-winding production were revealed. It is possible to use more effective reagents at the stage of sorption and coagulation. The adsorption capacity of bentonite and kaolin adsorbents was established and it was determined that the optimal ratio of bentonite:kaolin is 1:1.

Ключевые слова: коагулянт, сточные воды, очистка, процесс, частицы, сорбент, реагент, бентонит, каолин.
Keyword: coagulant, waste water, treatment, process, particles, sorbent, reagent, bentonite, kaolin.

Отделочные и пряжа-красильные фабрики считаются основными загрязнителями окружающей среды. Сточные воды этих предприятий отличаются тем, что они содержат разнообразные вредные, токсичные вещества, например различные типы красителей, взвешенные частицы, ПАВ, шлихта материалы, щелочи, и другие, которые попадая в водоемы, наносят большой ущерб окружающей среде.

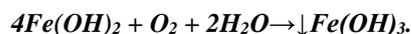
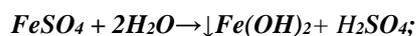
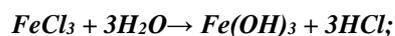
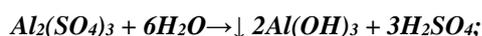
Для очистки загрязненных сточных вод от загрязняющих примесей на предприятиях текстильной промышленности применяют такие методы, как отстаивание, флотация, биологическая очистка. Нужно указать, что такие методы не позволяют достаточную очистку воды до необходимых значений ПДК. Эти процессы не всегда сопровождаются в оптимальных режимах, а также не используются новые реагенты, материалы и технологии, в результате чего на предприятиях не осуществляются принципы рационального водопользования. В связи с этим, разработка и применение новых эффективных технологий, увеличивающих степень очистки сточных вод шелкомотальных фабрик от растворимых красителей и различных дисперсных органических и неорганических загрязнений в этих условиях являются актуальной задачей.

Цель исследования заключается в повышении эффективности очистки сточных вод текстильных предприятий путем комплексной очистки за счет использования новых реагентов, материалов и технологий, включающих сорбционно-коагуляционные стадии.

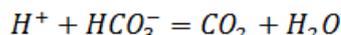
Как известно, при адсорбции наблюдается концентрирование молекул адсорбата на поверхности адсорбента, это явление сопровождается под действием силового поля поверхности. Последнее происходит в результате присутствия у поверхностных молекул твердой фазы, отличающихся от внутрифазовых молекул, большей свободной энергией. Вследствие этого свободные молекулы притягивают молекулы из контактирующих фаз. При этом между адсорбентом и адсорбатом происходит три вида межмолекулярных взаимодействий: первое – взаимодействие, которое сопровождается между молекулами адсорбента и сточных вод; второе – между молекулами адсорбента и очищаемых примесей; третье – между молекулами очищаемых компонентов и воды. Согласно термодинамическим факторам разность энергий этих трех процессов и есть та энергия, обуславливающая сорбцию загрязняющего вещества на поверхности адсорбента. Как нам известно, процесс адсорбции — это процесс обратимый, т.е. удержанное вещество может переходить с адсорбента обратно в раствор, т.е. десорбируется. Причем скорость сорбции и десорбции, в основном, зависит от концентрации вещества на поверхности адсорбента и в растворе. В случае, когда сорбент не содержит на своей поверхности извлекаемое вещество, скорость сорбции достигает максимального значения, однако со временем скорости адсорбции и десорбции сравниваются и при этом процесс сорбции прекращается. Необходимо отметить, что наиболее простой способ

сорбционной очистки сточных вод относится фильтрование воды через колонну, наполненной адсорбентом. Лимитирующей стадией процесса является скорость течения раствора. С целью повышения эффективности работы фильтра необходимо применять два последовательно работающих фильтра. Следует отметить, что довольно часто производственные сточные воды, особенно текстильной и легкой промышленности, бывают окрашены. Для удаления окрашенности сточных вод, кроме применения сорбционной очистки, возможно применение коагуляционного способа очистки. Функциональной особенностью процесса коагуляции при очистке производственных сточных вод является гетерокоагуляция, т.е. двухфазный процесс, сопровождающийся взаимодействием коллоидных и мелкодисперсных частиц, находящихся в сточных водах с агрегацией, обусловленной введением в сточную воду коагулянтов.

Анализируя источники литературных, следует отметить, что в процессе коагуляционной очистки, в основном, применяются соли алюминия и железа, которые в результате гидролиза образуют нерастворимые в воде оксигидраты вышеуказанных катионов, сорбирующие на своей хлопьевидной поверхности вредные вещества, образуя осадок, который оседает на дне резервуара.



Как видно из представленных химических реакций, в процессе гидролиза образуются серная и соляная кислоты, которые необходимо нейтрализовать щелочными реагентами.



Величина резервной щелочности, которая должна оставаться после обработки воды коагулянтом, рекомендуется не менее 1 мг-экв/л.

Для максимального извлечения загрязнений процесс коагуляции следует осуществлять в диапазоне оптимальных величин pH. Экспериментально определено, что наибольший эффект очистки сточных вод шелкомотальных предприятий при использовании в качестве коагулянта сульфата алюминия достигается в интервале значений pH среды от 7,5 до 10.

Анализ проблем, связанных с работой технологических процессов очистки сточных вод шелкомотальных фабрик показал, что одним из направлений оптимизации может быть использование на стадии флотации реагентов, позволяющих уменьшить количество шлама, и мало зависящих от изменяющихся значений pH воды. В работах [1-3] показано, что в условиях флотации загрязненных сточных вод, хорошие результаты дает использование сорбентов и коагулянтов. Необходимо провести исследования по оптимизации

параметров обработки, изучить влияние коагулянтов на дисперсные системы, для того, чтобы увеличить степень очистки воды.

Для процессов очистки воды до норм повторного использования в производстве наиболее часто применяют адсорбционные процессы. Исходя из вышесказанного, нами выделены как наиболее перспективные для минеральные и углеродсодержащие адсорбенты, включая природные.

Необходимо отметить, что правильный выбор химического реагента во многом предопределяет эффективность очистки сточных вод. В практике для очистки промышленных сточных вод выбор эффективных реагентов для оптимизации процесса агрегации выделяемых веществ, обычно осуществляется экспериментальным путем с учетом накопленного опыта очистки аналогичных типов сточных вод [4].

Анализируя литературные данные, следует отметить, что для очистки сточных вод шелкомотальных производств наиболее эффективны в качестве коагулянта соли $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и в качестве сорбента бентонит и каолин при соотношении 1:1.

В качестве сорбентов первоначально были исследованы бентонит и каолин с размером частиц 0,5-0,75 мкм.

Как показывают результаты экспериментов, приведенных на рис. 1, при применении бентонита и каолина в различных дозировках, значения химического потребления кислорода (ХПК) планомерно понижаются. Наиболее значимое снижение последнего наблюдается в первые 30 минут контакта.

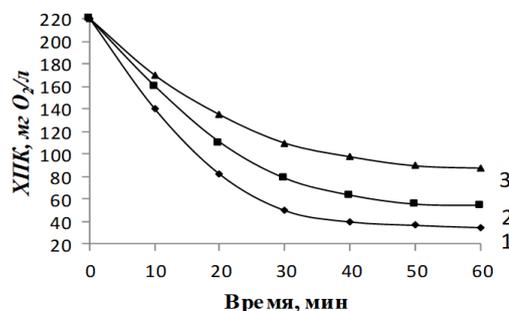


Рисунок 1. Изменение значений ХПК в зависимости от времени контакта и соотношении сорбентов при очистке сточных вод второго потока.
Соотношение сорбента бентонит-каолин:
 1-1,0:1,0; 2-1,0:0,5; 3-1,0:0,5.

По результатам проведённых экспериментов следует, что при применении бентонита и каолина при соотношении 1:1 достигаются наименьшие значения физико-химических показателей, чем при других соотношениях сорбентов.

Кроме того, бентонит и каолин являются дешевыми реагентами, и имеется достаточная сырьевая база, являющаяся местным сырьевым ресурсом. При этом их промышленное позволяет существенно снизить затраты на очистку сточных вод [5].

Следует отметить, что комбинирование адсорбционной очистки сточных вод и фильтрования наиболее эффективно для удаления из воды техногенных органических и минеральных соединений, красителей, взвешенных частиц и других примесей с целью повышения качества технической воды, для ее повторного технологического использования. Этот метод позволяет на стадии очистки снизить концентрации красителей до 95%-97%, ПАВ до 91%-93% и сульфат ионов до 94%-96%.

Целью исследований комбинированного адсорбционно-коагуляционного способа очистки являлось установление изотермической зависимости величины адсорбции красителя, ПАВ и различные ионы таких как сульфатов, хлоридов, фосфатов и других от равновесной концентрации адсорбата (изотерм адсорбции), и установления условий сорбционного равновесия. Полученные экспериментальные данные и соответствующие кривые кинетики сорбции $S=f(t)$ образцов адсорбентов представлены на рис.2.

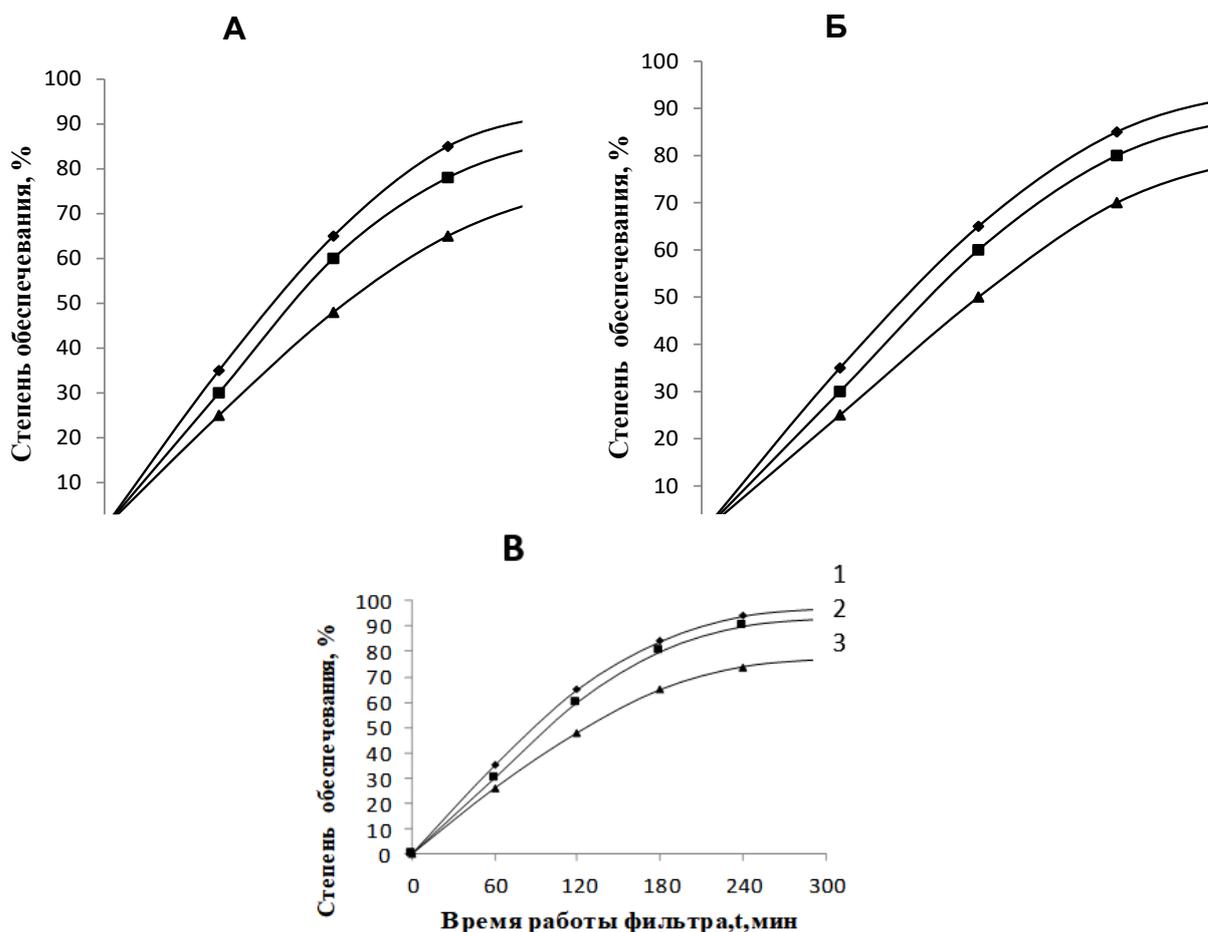


Рисунок 2. Кривые кинетики сорбции при начальной концентрации красителя в растворе:
 А - $C_n=11,5$ мг/л; Б - $C_n=5,27$ мг/л; В - $C_n=1,7$ мг/л
 1-бентонит; 2-бентонит-каолин; 3-каолин

Эксперимент подтвердил хорошую адсорбционную способность бентонитового адсорбента по сравнению с каолиновым, что, по-видимому, связано с большим размером пор и способностью поглощать как коллоидные, так и растворенные вещества. Кроме того, бентонит, благодаря его собственному крайне низкому поверхностному натяжению, обладает очень высокой адгезией, по сравнению с каолином. Это свойство обусловлено

высокой пропускной способностью гидрофобного фильтра из бентонитовых зерен для воды.

Таким образом, проведенные исследования дали возможность предложить технические и технологические изменения в системе очистки сточных вод шелкоткальных фабрик. Предложено использовать более эффективные реагенты на этапе сорбции и коагуляции. Установлена адсорбционная способность бентонитового и каолинового адсорбентов при их оптимальном соотношении каолин : бентонит - 1:1.

Список литературы:

1. Умуров Ф., Амонова М., Амонов М. Изучение процессов очистки сточных вод с использованием флокулянта и адсорбентов // Научный вестник ФерГУ.- Фергана. -2020. № 3, - С.13-18.
2. Амонова М.М., Равшанов К.А., Амонов М.Р. Изучение доз коагулянтов при очистки сточных вод текстильного производства //Universum: химия и биология (электронный научный журнал). Universum: химия и биология (электронный научный журнал). –Москва. -2019. - № 6 (60). - С. 47-49.
3. Ниёзов А.К., Амонова М.М. Перспективные полимерные композиционные материалы // Альтернативные технологии. переработка. применение. экология " Композит-2016" -2016. -С 50-53.
4. Амонова М.М., Равшанов К.А. Физико-химический метод очистки сточных вод красильно-отделочных производств // Тезисы докладов. XXII Всероссийской конф. мол. ученых-химиков. - Нижний Новгород. - 2019.-23 - 25 апрель. – С. 280.
5. Amonova M.M, Ravshanov K.A. Polymeric composition for purification of wastewater from various impurities in textile industry// Journal of chemistry and chemical technology. Moscow. - 2019. - № 10. Vol. 62. № 10. – P. 147 - 153.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 1(79)
Январь 2021

Часть 1

Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3

16+