

7universum.com
UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 9(87)

Сентябрь 2021

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. – № 9(87). М.,
Изд. «МЦНО», 2021. – 96 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/987>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2021.87.9

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Микробиология	5
ПОИСК ФОСФАТМОБИЛИЗУЮЩИХ БАКТЕРИЙ В ПОЧВАХ УЗБЕКИСТАНА	5
Закирьяева Саидахон Икрамовна	
Шакиров Заир Саатович	
Хамидова Хуршиде Муминовна	
Нормунинов Асилбек Абдирайимович	
Атаджанова Шахноза Шухрат кизи	
Азатов Фаррух Рашид угли	
Экология (по отраслям)	11
МОНИТОРИНГ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ЮЖНОГО ПРИАРАЛЯ	11
Туреева Куралай Жумабаевна	
Атажанова Анархан Дуйсенбаевна	
АНАЛИЗ ДЕГРАДИРОВАННЫХ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ КАРАКАЛПАКСТАНА	17
Наурызбаева Зульфия Шарибаевна	
СОХРАНЕНИЕ БИОРАЗНООБРАЗИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕСУРСОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ В УСЛОВИЯХ КАРАКАЛПАКСТАНА	21
Тилеумуратова Бийбиназ Азатовна	
Химические науки	26
Биоорганическая химия	26
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛЫНЬ ГОРЬКОЙ И СОСНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ	26
Абдуллаева Буфотима Турсунали кизи	
Солиев Махаммаджон Исматуллаевич	
ПОЛУЧЕНИЕ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ APIS MELLIFERA	30
Хабибуллаева Нозима Фазлиддин кизи	
Сидикова Нигора Алишеровна	
Хаитбаев Алишер Хамидович	
Высокомолекулярные соединения	36
УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ЗА СЧЕТ МОДИФИКАЦИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ОЛИГОМЕРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ	36
Умаров Шухрат Шарифович	
Тураев Хайит Худайназарович	
Джалилов Абдулахат Туропович	
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ГЕМОСОРБЕНТА ИЗ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА, И ЕГО СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВИТАМИНУ В ₁₂	39
Ярматов Сардорбек Собиржонович	
Саримсаков Абдушкур Абдухалилович	
Коллоидная химия	46
ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ	46
Бектурдиев Гулом Мавлонбердиевич	
Ёдгоров Нормухмат	
Юсупов Фарход Махкамович	
Медицинская химия	50
ГЕМОСТАТИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ	50
Холтураев Бахриддин Жумаевич	
Атаханов Абдумутолиб Абдупаттоевич	
Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович	

Неорганическая химия	56
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ СЕРНОКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАМИНА	56
Эшметова Дилафруз Зухриддиновна Джандуллаева Мунаввара Сапарбаевна Бобокулов Акбар Носирович Тоиров Зокир Каландарович Эркаев Актам Улашевич	
Физическая химия	62
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{LaF}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$	62
Комилов Акмалжон Ахмаджон угли Самадов Азамат Рахимжон угли Мамадалиев Асилбек Нурмухаммад угли Орипов Икболбек Абдилвоситхон угли Юнусзода Джамолиддин Юсуф	
Химия твердого тела	67
ГЕНЕЗИС МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ СЕРООЧИСТКИ ГАЗОВ	67
Ялгашев Элмурод Яхшибой угли Мансурова Малохат Артукова Гульнора Шариповна Исаева Нурхон Фархатовна Ибодуллаев Сухроб Абдимажит угли Искандаров Нурмухаммад Эргашевич	
Электрохимия	77
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ С ПРОИЗВОДНЫМИ 4,5-ДИГИДРОКСИ-4,5-ДИ-П-ТОЛИЛИМИДАЗОЛИДИН-2- ТИОНАМИ	77
Элибоев Илёс Бердимуродов Элёр Турсунов Бунёд	
Papers in english	82
Biological sciences	82
Physico-chemical biology	82
Biochemistry	82
THE EFFECT OF NGF ON INDICATORS OF THE ANTIOXIDANT SYSTEM IN RAT BRAIN TISSUE	82
Mukhammadjon Mustafakulov Sitora Tukhtaeva Akmal qizi Lenara Seit-Asan Serverovna Maftuna Murodova Nizom qizi Nigora Mustafakulova Talat Saatov	
Chemistry sciences	87
Bioorganic chemistry	87
DETERMINATION OF THE AMOUNT OF FLAVONOID IN INDUSTRIAL HEMP AND LICO- RICE GROWN IN UZBEKISTAN, USING A HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATO- GRAPH THE ROLE OF FLAVONOIDS IN THE PHARMACOPOEIA	87
Asilbek Nurmukhammad ugli Mamadaliev Khasan Bekpulatov Khabibjon Kh. Kushiev Zaynab Ruslanovna Abdullaeva	
Organic chemistry	91
SYNTHESIS OF FERROCENE-CONTAINING LIQUID NITROGEN FERTILIZERS AND STUDY OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY	91
Ibrokhim Askarov Dilnoza Khozhimatova	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****МИКРОБИОЛОГИЯ****ПОИСК ФОСФАТМОБИЛИЗУЮЩИХ БАКТЕРИЙ В ПОЧВАХ УЗБЕКИСТАНА**

Закирьяева Саидахон Икрамовна

*PhD, ст. науч. сотр., Институт микробиологии,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: szakiryaeva@mail.ru*

Шакиров Заир Саатович

*проф., гл. науч. сотр., Институт микробиологии,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: zsshakirov@gmail.com*

Хамидова Хуришиде Муминовна

*канд. биол. наук, ст. науч. сотр., Институт микробиологии,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Нормуминов Асилбек Абдирайимович

*млад. науч. сотр., Институт микробиологии,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Атаджанова Шахноза Шухрат кизи

*магистр,
Национальный университет им. Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Азатов Фаррух Рашид угли

*магистр, Казанский Национальный
Исследовательский Технический университет,
РФ, г. Казань*

SEARCH FOR PHOSPHATMOBILIZING BACTERIA IN THE SOILS OF UZBEKISTAN

Saidakhon Zakiryaeva

*PhD of Biological Sciences, senior researcher, Institute of Microbiology,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Zair Shakirov

*Prof., Ch. scientific Researcher, Institute of Microbiology,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Khurshide Khamidova*PhD., senior researcher, Institute of Microbiology,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Asilbek Normuminov***Junior scientific researcher, Institute of Microbiology,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Shakhnoza Atadzhanova***Master,
National University named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Farrux Azatov***Master,
Kazan National Research Technical University,
Russia, Kazan*

АННОТАЦИЯ

Из ризосферы пшеницы сортов «Марварид» и «Туркистан», культивируемых в условиях Кашкадарьинской области Узбекистана, выделено в чистую культуру более 100 штаммов ризобактерий. Исследована кислотообразующая способность выделенных культур. В результате скрининга по фосфатмобилизующей способности отобрано 32 штамма ризобактерий и по выделению органических кислот отобрано 7 наиболее активных местных штаммов ризобактерий.

ABSTRACT

More than 100 strains of rhizobacteria have been isolated from the rhizosphere of wheat varieties "Marvarid" and "Turkistan" cultivated in the Kashkadarya region of Uzbekistan. The acid-forming ability of the isolated cultures was investigated. As a result of screening for phosphate-mobilizing ability, 32 strains of rhizobacteria were selected and 7 most active local strains of rhizobacteria were selected for the release of organic acids.

Ключевые слова: фосфор, ризосфера, культура, штамм, ризобактерия, фосформобилизация, кислотообразование.

Keywords: phosphorus, rhizosphere, culture, strain, rhizobacteria, phosphomobility, acid formation.

Введение

Фосфор является важнейшим элементом, обеспечивающим высокую продуктивность растений в сельском хозяйстве. Он относится к основным питательным элементам, обеспечивающим благоприятное влияние на рост и развитие растений, ускорение образования репродуктивных органов и созревание растений, формирование высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур с благоприятным качеством товарной продукции. Наибольшую питательную ценность для культурных растений имеют легкоусвояемые соединения фосфора из почвы и удобрений [1, 2]. Многими исследователями отмечена способность ризосферных бактерий растворять труднодоступные почвенные фосфаты как важный механизм положительного действия на фосфорное питание растений. Динамика почвенного фосфора характеризуется физико-химическими (сорбция-десорбция) и биологическими (иммобилизация-минерализация) процессами. Большое количество фосфора, применяемого как удобрение превращается в неподвижную форму посредством осаждения при взаимодействии с высоко реактивными Al^{3+} и Fe^{3+} в кислых, и с Ca^{2+} в кальцированных или нормальных почвах [3, 4, 5]. Явление накопления и осаждения

фосфора в почвах зависит от pH и типа почв. Так, в кислых почвах, фосфор закрепляется посредством свободных оксидов и гидрооксидов алюминия и железа, тогда как, в щелочных почвах он закрепляется посредством кальция, вызывая низкую эффективность растворимых фосфорных удобрений [6]. Растворение фосфатов происходит посредством различных микробных механизмов, включающих синтез органических кислот и замещение протона. Микроорганизмы повышают доступность фосфора для растений путем минерализации органического и растворения осажденных фосфатов в почве [7-10].

Большая часть неорганических фосфорных соединений в почве подразделяется на кальций, железо и алюминий содержащие формы. Неорганические формы фосфора растворяются группой гетеротрофных микроорганизмов, выделяющих органические кислоты, которые растворяют фосфатные минералы и/или хелатные катионные комплексы ионов фосфора т.е. PO_4^{3-} непосредственно, освобождая фосфор в растворе [11]. Почвенные фосфаты, в основном апатиты и метаболиты фосфорных удобрений при щелочных условиях закрепляются в форме фосфатов кальция (трикальцийфосфат) [12]. Растворение неорганических фосфатов - трикальцийфосфата результат комбинированного действия понижения pH

и продуцирование органических кислот микроорганизмами. Эти микроорганизмы, выделяют разные типы органических кислот (карбоновые), которые понижают pH в ризосфере и в щелочных почвах, следовательно, разобшая связанные формы фосфатов, таких как $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [13].

Подвижность соединений фосфора в почве зависит не только от кислотности почвы, но и от содержания органического вещества, влажности почвы, аэрации, присутствия растительных и микробных метаболитов. В почвах с высоким содержанием гумуса происходит образование углекислоты, гуминовых и фульвокислот, переводящих труднорастворимые соединения фосфора в доступную для растений форму [14].

Фосфор, влияет на многие биохимические процессы в растениях. При его недостатке в растениях тормозится синтез белков и углеводов, происходит задержка роста, наблюдается заметное снижение урожая. При достаточном содержании фосфора ускоряется рост и развитие растений, образование репродуктивных органов и созревание растений, увеличивается урожайность и качество сельскохозяйственных культур [15, 16].

Повышение доступности труднорастворимых фосфатов почвы для растений может обеспечить биологическая фосфатмобилизация за счет почвенной микрофлоры, а также при использовании бактериальных удобрений на основе фосфатмобилизирующих бактерий [17].

Поиск путей мобилизации фосфора из труднорастворимых соединений и перевод в легкодоступные для растений формы – одна из актуальных проблем.

Исходя из вышесказанного, целью исследований является выделение, скрининг и изучение фосфатмобилизирующей активности местных штаммов ризосферных бактерий пшеницы.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись ризобактериальные изоляты, выделенные в чистую культуру из ризосферы пшеницы сортов «Марварид», «Туркистан», культивируемых в условиях Кашкадарьинской области Республики Узбекистан.

Из ризосферы пшеницы сортов «Марварид» и «Туркистан» в фазе всходов, стерильно отбирали образцы почв в количестве 10 г, помещали в стерильную воду (100 мл), встряхивали в течение 30 мин. Содержание микроорганизмов определяли общепринятым методом предельных разведений и высеваем на среду МПА и Пиковской (с трикальцийфосфатом). Отдельные колонии пересевали в пробирки со скошенным агаром. Расчистку культур проводили на МПА методом поверхностного посева истоющим штрихом. Чистые культуры микроскопировали и сохраняли на скошенном агаре в холодильнике [18].

Качественный тест на кислотообразование выделенных ризосферных бактерий проверяли на среде Пиковской с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с индикатором. Исходный цвет питательной среды был темно фиолетового цвета. В случае изменения реакции среды в кислую сторону под действием ризобактериальных метаболитов происходило обесцвечивание питательной среды.

Определение общего количества титруемых кислот проводили по методу Ермакова А.И. [19]. Пептонную воду с добавлением глюкозы и NaCl засеивали монокультурами ризобактерий и культивировали в термостате при температуре 28⁰С. Общее количество титруемых кислот в питательной среде проверяли в динамике (1, 3, 5, 7 и 10 сутки). Культуральную жидкость в количестве 5 мл помещали в конические колбы объемом 200 мл и добавляли в качестве индикатора 4-5 капель фенолфталеина и титровали 0,1 н раствором NaOH до появления устойчивой слабо розовой окраски. Общее содержание кислот в переводе на молочную выражали в процентах и вычисляли по следующей формуле:

$$x = \frac{a \times 100}{b}$$

где, а – количество см³ 0,1 н NaOH, израсходованное на титрование; b – объем культуральной жидкости взятой на титрование, x – общее количество титруемых кислот в данном эксперименте.

Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами расчета ошибок, средних, доверительных интервалов, стандартных отклонений. Все расчеты и математические анализы выполнены с помощью программы Microsoft Excel 2007 [20].

Результаты исследования и их обсуждение

Из ризосферы пшеницы выделено в чистую культуру более 100 штаммов ризобактерий. В результате проведенного качественного теста выделенных культур на кислотообразующую способность было отобрано 32 штамма ризобактерий. Как показывают результаты, из 100 выделенных ризобактерий пшеницы наиболее активными по кислотообразованию в ранние сроки инкубации оказались 13 культур, кислотообразование которых составило 90-100% уже на 1 сутки опыта. Наименьшую кислотообразующую способность, равную 70-80% показали 14 культур, на 1 сутки опыта, а на 3 и 5 сутки опыта кислотообразование этих культур составляло 100%. 100%-ное кислотообразование культур №№ 21R, 22R, 23R и 30R наблюдалось на 15 сутки опыта. На рисунке 1, представлена кислотообразующая способность выделенных ризобактерий по изменению цвета питательной среды (качественный тест).

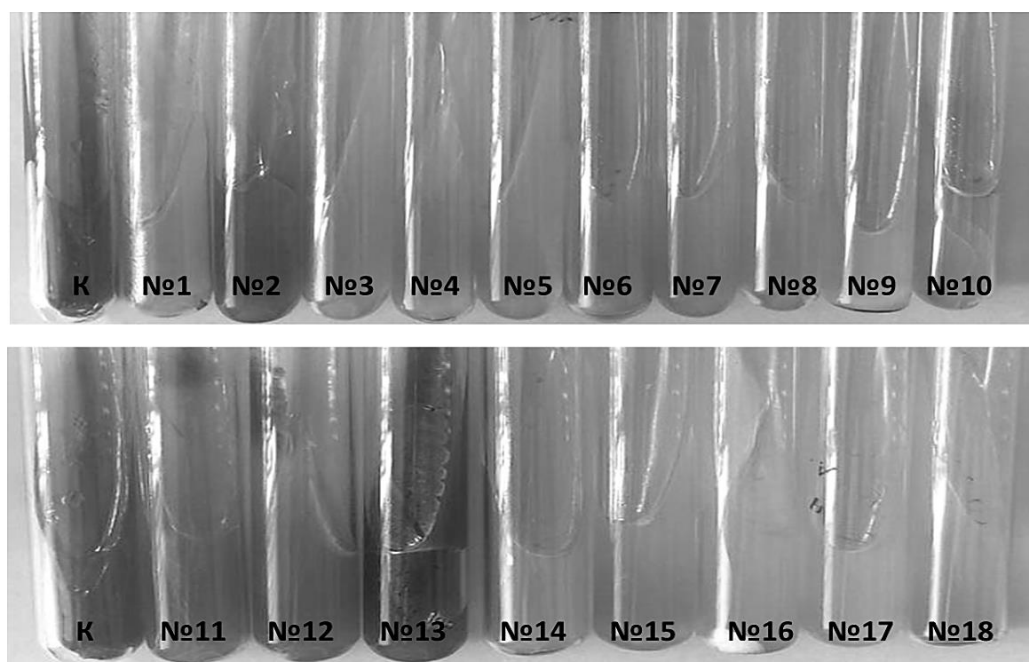


Рисунок 1. Кислотообразующая способность активных культур ризобактерий (качественный тест на 3 сутки)

Таким образом, в результате первичного скрининга по качественной характеристике кислотообразующей способности было отобрано 32 наиболее активных штаммов ризобактерий. выглядит

В следующей серии опытов, определено общее количество титруемых кислот отобранными активными кислотообразователями. Определяли общее

количество титруемых кислот, выделяемых отобранными активными кислотообразователями. Полученные результаты подтвердили данные качественного теста на кислотообразование. В таблице 1 представлены результаты общего количества титруемых кислот, выделяемых отобранными культурами ризобактерий.

Таблица 1.

Общее количество титруемых кислот, выделяемых активными культурами ризобактерий пшеницы, (%)

Культуры	Сутки				
	1	3	5	7	10
№ 1	20,6±0,23	28,0±0,17	30,0±0,17	31,2±0,28	33,2±0,28
№ 2	9,2±0,15	13,4±0,12	16,6±0,15	20,6±0,21	30,6±0,26
№ 3	13,4±0,12	27,4±0,25	29,4±0,21	28,0±0,25	36,0±0,31
№ 4	14,0±0,17	20,0±0,15	16,6±0,17	8,6±0,09	4,0±0,03
№ 5	11,4±0,12	14,0±0,17	18,6±0,15	18,6±0,17	21,2±0,20
№ 6	11,4±0,06	16,0±0,12	15,4±0,09	18,6±0,12	21,2±0,19
№ 7	10,6±0,09	16,6±0,09	9,4±0,12	8,6±0,09	2,0±0,01
№ 8	14,6±0,09	20,0±0,12	18,6±0,09	12,6±0,12	10,0±0,06
№ 9	14,0±0,12	27,2±0,23	30,0±0,15	29,2±0,28	32,0±0,28
№ 10	9,4±0,15	14,6±0,09	17,4±0,12	20,6±0,17	29,2±0,28
№ 11	11,4±0,12	10,0±0,06	13,4±0,15	17,2±0,21	19,2±0,23
№ 12	12,6±0,12	12,0±0,15	17,4±0,17	20,6±0,17	26,6±0,24
№ 14	23,4±0,26	20,6±0,15	28,0±0,03	27,2±0,24	23,2±0,21
№ 15	13,4±0,09	14,6±0,09	16,0±0,21	18,0±0,12	19,2±0,17
№ 16	13,4±0,06	16,0±0,12	12,6±0,15	8,6±0,09	2,0±0,01
№ 17	14,0±0,06	26,6±0,21	24,0±0,15	22,6±0,17	21,2±0,21
№ 18	14,6±0,06	15,2±0,12	21,4±0,17	29,2±0,26	30,7±0,28
№ 3B	13,4±0,06	13,2±0,12	13,4±0,15	16,0±0,12	9,2±0,06
№ 1R	19,2±0,21	20,2±0,17	21,4±0,21	22,0±0,25	22,6±0,23
№ 5R	8,6±0,15	11,4±0,12	14,4±0,15	18,6±0,23	19,4±0,15
№ 6R	11,4±0,12	12,6±0,17	12,6±0,15	13,0±0,13	15,6±0,21
№ 7R	10,6±0,11	11,4±0,15	11,6±0,17	12,0±0,15	13,4±0,15

Культуры	Сутки				
	1	3	5	7	10
№ 9R	7,4±0,09	12,0±0,17	14,2±0,15	16,6±0,17	19,4±0,23
№ 10R	4,6±0,03	9,4±0,12	10,6±0,09	14,6±0,12	15,2±0,17
№ 12R	7,4±0,09	8,6±0,09	12,2±0,12	16,6±0,21	17,4±0,22
№ 20R	6,0±0,06	7,4±0,06	8,6±0,09	6,6±0,07	5,8±0,03
№ 21R	9,4±0,12	10,0±0,12	12,6±0,15	8,6±0,09	14,0±0,12
№ 22R	8,6±0,15	8,6±0,09	8,6±0,12	10,6±0,15	18,7±0,21
№ 23R	8,6±0,12	7,2±0,06	9,6±0,15	19,2±0,24	15,2±0,17
№ 24R	8,6±0,12	11,4±0,15	11,6±0,17	12,6±0,17	12,6±0,12
№ 27R	6,6±0,06	4,6±0,06	4,6±0,03	4,0±0,06	6,0±0,09
№ 30R	7,4±0,09	7,4±0,09	17,2±0,21	18,6±0,21	20,0±0,25

Культуры №№ 14, 1 и 1R наиболее активно выделяют кислоты относительно других культур, общая кислотность которых уже в первые сутки опыта составляла от 19,2±0,21 до 23,4±0,26%, к концу опыта на 10-е сутки составила 22,6±0,23 - 33,2±0,28%. Несколько ниже по активности выделения кислот на вторые сутки опыта были культуры №№ 3, 9, 17 и 8, общая кислотность их составила 20,0±0,12-27,4±0,25%. Активное кислотообразование культуры № 18 отмечено на пятые сутки опыта, при этом общая кислотность составила 21,4±0,17%, к концу опыта на 10-е сутки 30,7±0,28%. Общая кислотность бактерий №№ 2, 10, 12 и 30R была наиболее активной

на седьмые сутки опыта от 18,6±0,12 до 20,6±0,17%, а к концу опыта на 10-е сутки - от 26,0±0,25 до 30,6±0,26%. Совсем иная картина наблюдалась у культур №№ 4, 7 и 16, на 7-е сутки опыта они выделяли до 8,6±0,09%, на 10-е сутки опыта составила от 2,0±0,01 до 4,0±0,03%.

Таким образом, в результате скрининга по кислотообразующей активности было отобрано 7 наиболее активных местных штаммов ризобактерий пшеницы – №№ 1, 3, 9, 14, 18, 1R и 30R, которые потенциально способны растворять Са₃(РО₄), выделяя кислоты.

Список литературы:

1. Белясова Н.А., Игнатовец О.С., Сергиевич Д.С., Минаковский А.Ф., Босак В.Н., Сачивко Т.В. Выделение и характеристика почвенных фосфатмобилизирующих микроорганизмов // Журнал Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. 2018. С. 93-97.
2. Azziz G., Bajsa N., Haghjou T., Taulé C., Valverde A., Igual J. Abundance, diversity and prospecting of culturable phosphate solubilizing bacteria on soils under crop-pasture rotations in a no-tillage regime in Uruguay. *Appl. Soil Ecol.* 2012. 61, 320-326.
3. Ezawa T., Smith S.E., Smith F.A. P metabolism and transport in AM fungi // *Plant Soil*, 2002. vol. 244. pp. 221-230.
4. Gyaneshwar P., Kumar G.N., Parekh L.J., Poole P.S. Role of soil microorganisms in improving P nutrition of plants. // *Plant Soil*, 2002. vol. 245. - pp. 83-93.
5. Hao X., Cho C.M., Racz G.J., Chang C. Chemical retardation of phosphate diffusion in an acid soil as affected by liming // *Nutr., Cycl., Agroecosys.*, 2002. vol. 64. pp. 213-224.
6. Landeweert R., Hoffland E., Finlay R.D., Kuper T.W., Van Breemen N. Linking plants to rocks, ectomycorrhizal fungi mobilize nutrients from minerals // *Trends Ecol., Evol.*, 2001. vol.16. pp. 248-253.
7. Khan K.S., Joergensen R.G. Changes in microbial biomass and P fractions in biogenic household waste compost amended with inorganic P fertilizers // *Bioresour.Technol.*, 2009. vol. 100. pp. 303-309.
8. Chen Y.P., Rekha P.D., Arunshen A.B., Lai W.A., Young C.C. Phosphate solubilizing bacteria from subtropical soil and their tricalcium phosphate solubilizing abilities // *Appl. Soil Ecol.*, 2006. vol. 34. pp. 33-41.
9. Pradhan N., Sukla L.B. Solubilization of inorganic phosphate by fungi isolated from agriculture soil // *African J. Biotechnol.*, 2005. vol. 5. pp. 850-854.
10. Kang S.C., Hat C.G., Lee T.G., Maheshwari D.K. Solubilization of insoluble inorganic phosphates by a soil-inhabiting fungus *Fomitopsis* sp. PS 102 // *Curr. Sci.*, 2002. vol. 82. pp. 439-442.
11. He Z.L., Bian W., Zhu J. Screening and identification of microorganisms capable of utilizing phosphate adsorbed by goethite. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 2002. vol. 33. pp. 647-663.
12. Goldstein A.H. Bioprocessing of rock phosphate ore: essential technical considerations for the development of a successful commercial technology // *In Proc. 4th Int. Fert. Assoc. Tech. Conf.. IFA, Paris.*, 2000. pp. 220.
13. Fankem H., Nwaga D., Deubel A., Dieng L., Merbach W., Etoa F.X. Occurrence and functioning of phosphate solubilizing microorganisms from oil palm tree (*Elaeis guineensis*) rhizosphere in Cameroon // *African J. Biotech.*, 2006. vol. 5. pp. 2450-2460.
14. Козловская И.П., Босак В.Н. Производственные технологии в агрономии. М.: Инфра-М, 2016. 336 с.
15. Босак В.Н. Оптимизация питания растений. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2012. 203 с.

16. Справочник агронома / И.Р. Вильдфлуш [и др.]. Горки: БГСХА, 2017. 315 с.
17. Whitelaw M.A. Growth promotion of plants inoculated with phosphate solubilizing fungi // *Adv. Agron.*, 2000. vol. 69. pp. 99-151.
18. Rashid M., Samina K., Najma A., Sadia A., Farooq L. Organic acids production and phosphate solubilization by phosphate solubilizing microorganisms under in vitro conditions // *Pak.J. Biol. Sci.*, 2004. vol. 7. pp. 187-196.
19. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии. Москва, 1991. 350 с.
20. Ермаков А.И. Методы биохимических исследований растений. Ленинград 1972, с.192-194.
21. Larkin M.A., Blackshields G., Brown N.P., Chenna R., McGettigan P.A., McWilliam H., Valentin F., Wallace I.M., Wilm, A., Lopez R., Thompson J.D., Gibson T.J., Higgins D.G. Clustal W and Clustal X version 2.0. *Bioinformatics*, 2007. vol. 23. pp. 2947-2948.

ЭКОЛОГИЯ (ПО ОТРАСЛЯМ)

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12215

МОНИТОРИНГ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ЮЖНОГО ПРИАРАЛЬЯ*Туреева Куралай Жумабаевна**ассистент кафедры почвоведения и экологии,
Каракалпакский государственный университет,
Узбекистан, Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: tazagul.bayniyazova@mail.ru**Атажанова Анархан Дуйсенбаевна**мл. науч. сотр. лаборатории Экологии животного мира,
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук,
Узбекистан, Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: researcher2020@mail.ru*MONITORING OF BIOGENIC ELEMENTS OF WATER BODIES
IN THE CONTEMPORARY CONDITIONS OF THE SOUTHERN ARAL REGION*Kuralay Tureeva**Assistant of the Department of Soil Science and Ecology,
Karakalpak State University,
Uzbekistan, Republic of Karakalpakstan, Nukus**Anarkhan Atazhanova**Senior Researcher of the Laboratory of Ecology of Animal World,
Karakalpak Research Institute of Natural Sciences,
Uzbekistan, Republic of Karakalpakstan, Nukus*

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты проведения гидроэкологического мониторинга водных объектов Приаралья, где наряду с определением минерализации и главных ионов включены показатели содержания биогенных элементов в поверхностных водах. Проанализированы продукционные – деструкционные процессы в рассматриваемых водных объектах. Для оз. Дауткуль, питающегося в основном коллекторно-дренажной водой, наибольшее аккумулятивное биогенных элементов наблюдается в осенний период. Максимальное разрушение органического вещества отмечено в оз. Дауткуль (3,2 г с/м²), питающимся сбросами ирригационной сети. Отношение первичной продукции к деструкции органического вещества тесно связано с характером питания водоемов.

ABSTRACT

The article presents the results of hydroecological monitoring of water bodies in the Aral Sea region, where along with the determination of mineralization and main ions, indicators of the content of biogenic elements in surface waters are included. Analyzed production - destruction processes in the considered water bodies. For Lake Dautkul, which feeds mainly on collector-drainage water, the greatest accumulation of nutrients is observed in the autumn period. The maximum destruction of organic matter was noted in the lake. Dautkul (3.2 g / m²), fed by waste from the irrigation network. The ratio of primary production to the destruction of organic matter is closely related to the nature of the feeding of water bodies.

Ключевые слова: Южное Приаралье, низовья Амударьи, водная экосистема, антропогенный фактор, биогенные элементы, водные объекты, загрязнение воды, сток, взвешенные вещества, водные массы.

Keywords: Southern Aral region, lower reaches of Amudarya, aquatic ecosystem, anthropogenic factor, biogenic elements, water bodies, water pollution, runoff, suspended solids, water masses.

Введение. В настоящее время основным фактором активного загрязнения природной среды Республики Каракалпакстан является интенсификация сельского хозяйства, основными направлениями

которой является химизация отраслей растениеводства и мелиорации земель. Многочисленные исследования, проведенные учеными, позволили установить, что основным источником поступления биогенных

элементов в водные объекты является коллекторно-дренажный сток с орошаемых сельскохозяйственных полей [6, 3, 8 и др.].

Перевод сельского хозяйства Республики Каракалпакстан на индустриальную основу связан с максимальным применением минеральных удобрений и химических средств защиты растений. Только в 1997 г. объемы применения минеральных удобрений достигли 124,5 тыс. т., из которых 66,3 тыс. т. – азотные; 38,2 тыс. т. – фосфорные; 20,0 тыс. т. – калийные основная часть минеральных удобрений вносится под хлопчатник (80,8 тыс. т.) и рис (43,0 тыс. т.).

Интенсивная химизация сельского хозяйства оказала негативное влияние на качество водных ресурсов Республики. Как уже было отмечено, основным источником поступления удобрений в поверхностные воды является коллекторно-дренажный сток с орошаемых территорий. Так, по проведенным исследованиям, концентрация NO_3^- в коллекторно-дренажных водах, за счет вымывания удобрений достигает 10 мг/л и более, что в десятки и даже сотни раз превышает фоновые значения [1].

Под экологическим мониторингом в данной статье мы понимаем информационную систему наблюдений за качеством поверхностных вод, которое оценивалось с точки зрения по влиянию на состояние гидробионтов и здоровье человека. При этом по полученным материалам производилась оценка изменения качества воды в связи с антропогенным влиянием и его прогноз по необходимости. Еще в 1974 г., были заложены основы Глобальной системы мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС), в создании этой системы принимало и принимает участие все мировое сообщество.

Источником образования органических веществ в водоеме является фотосинтетическая деятельность зеленых растительных организмов, в частности фитопланктона. При этом процессе, который создает органическое вещество из минерального и является основой жизни на Земле, как известно, поглощается углекислота и выделяется кислород. Органические вещества, находящиеся в водоеме, могут входить в состав живых организмов или являться продуктом их распада. Поступающие в водоемы в процессе стока органические вещества состоят главным образом из гуминовых соединений, вымываемых водами из почв. Как поступившие в водоемы, так и образовавшиеся в них органические вещества подвергаются в дальнейшем распаду главным образом под воздействием бактерий, которые превращают сложные органические вещества в простые, неорганические. Выделяющаяся при этом энергия служит источником их существования, а биогенные элементы, высвободившиеся в процессе распада органических веществ, вновь включаются в общий круговорот питательных веществ [2].

Количество органических веществ в озерах, естественно, испытывает значительные колебания по сезонам. Наибольшее количество их наблюдается в озерах при массовом отмирании планктона после цветения.

Как отмечают исследователи, природная вода является неомогенной средой из-за присутствия в ней взвешенных частиц: микроколлоидных (диаметр частиц 0,003–0,01 мк); коллоидных (диаметр 0,01–1 мк) и седиментарных (оседающих) частиц размерами 1–3 мк, а также микропузырьков газа. Седиментарные частицы, как правило, представляют собой органо-минеральный комплекс. В качестве зародышей образования взвешенных веществ в природных водах чаще всего выступают частицы SiO_2 и $CaCO_3$ [2].

В Государственных программах было выделено семь приоритетных аспектов загрязнения, имеющих глобальную, континентальную и субконтинентальную значимость, среди которых имеется такой аспект, как эвтрофикация поверхностных вод в результате локального и глобального привнесения биогенных веществ и органики.

Материал и методы. При осуществлении гидро-экологического мониторинга на данной территории наряду с определением минерализации и главных ионов предлагается включить определение в поверхностных водах содержания биогенных элементов. Это позволит проанализировать продукционные – деструкционные процессы в рассматриваемых объектах.

Нами были исследованы азот в виде иона аммония – NH_4^+ нитрат – ионов – NO_3^- и нитрит – ионов – NO_2^- ; фосфор в виде – PO_4^{3-} . Также были определены показатели, характеризующие содержание органического веществ в воде – по биохимическому потреблению кислорода за пять суток (БПК₅), перманганатной окисляемости – (ПО), содержание растворенного кислорода – O_2 и отношение продукции (А) к деструкции (Д) – А/Д.

Существующий мониторинг за качеством поверхностных вод низовьев Амударьи производится в специфических условиях, к которым можно отнести следующее:

- происходит общее опустынивание территории, которое проявляется в изменении гидрографической сети и существующих водоемов, а также в общем обмелении р. Амударьи и оросительных каналов;
- наблюдается значительное повышение минерализации воды р. Амударьи по сравнению с верхним течением, что приводит к значительному поступлению легкорастворимых солей на орошаемые поля и засолению поливных угодий;
- рост минерализации речной воды, а также ухудшение ее химического состава, заметно проявляется на качестве питьевой воды, при использовании которой ухудшается здоровье местного населения.

Нами также использованы данные мониторинга с 2018 по 2020 гг. во все сезоны года в водных экосистемах Южного Приаралья. Гидрохимический анализ воды проводился в лаборатории экологии микроорганизмов и лаборатории гидрохимии и гидробиологии Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук ККО АН РУз по общепринятой методике, описанной у Н.С. Строганова, Н.С. Бузиновой [7], Ю.Ю. Лурье [4],

Ю.В. Новикова [5], а также в Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши (1977). Нами использованы также нормативные и методические документы: Республиканский стандарт ГОСТУз 950: 2000 «Вода питьевая», СанПиН РУз № 0067-96 «Гигиенические критерии качества питьевой воды».

Результаты и обсуждение. В последние годы из – за резкого увеличения сброса азота и фосфора в водоемы, а также в результате зарегулирования стока рек возникли своеобразные нарушения гидрохимического режима водоемов. Увеличилось образование органического вещества при интенсивном развитии фитопланктона и, таким образом, повысилась трофность водоемов. Исходя из этого, нами были обобщены результаты по режиму биогенных элементов в рассматриваемых озерах, изменение их

содержания по глубине водоемов, дана характеристика содержания этих веществ в данных отложениях, показан режим растворенного кислорода, а также рассчитаны величины различных экологических индексов качества воды. Полученные данные о сезонной и многолетней динамике содержания биогенных элементов в изучаемых водоемах (оз. Междуречье, Дауткуль, Жылтырбас) за 2018–2020 гг. приведены в табл. 1.

Рассматривая биогенные элементы в лимнических экосистемах в сезонном аспекте и их влияние на характер внутриводоемных процессов, можно отметить, что для оз. Дауткуль, питающегося в основном коллекторно-дренажной водой, наибольшее аккумулярование биогенных элементов наблюдается в осенний период. Так, содержание фосфора (PO_4) составило 0,292 мг/л, NH_4 – 1,232 и NO_3 – 3,34 мг/л.

Таблица 1.

Сезонная динамика биологических показателей водоемов Приаралья

Название водоемов сезоны года	Общая минерализация г/л.	Сред температура С*	рН	O ₂ мг/л.	Биогенные элементы, мг/л			
					PO ₄	NH ₄	NO ₃	NO ₂
оз. Дауткуль								
Зима	1,2-3,1	14	7,4	11,7	0,246	0,091	0,79	0,040
Весна		32	7,9	8,4	0,110	0,071	2,12	0,010
Лето		18	8,2	13,4	0,292	1,232	3,34	0,060
Осень		2	7,8	6,3	0,270	1,148	2,85	0,090
оз. Жылтырбас								
Зима	1,8-4,5	13	6,5	10,7	0,240	0,195	0,81	0,024
Весна		28	6,7	7,8	0,207	0,078	0,91	0,019
Лето		16	7,7	9,3	0,242	0,616	2,41	0,038
Осень		3	7,5	7,4	0,170	0,241	1,79	0,040
оз. Междуречье								
Зима	1,2-2,1	12	7,4	9,7	0,052	0,034	0,64	0,014
Весна		29	7,3	7,8	0,017	0,024	0,31	0,008
Лето		17	7,8	9,9	0,031	0,410	1,24	0,050
Осень		3	7,6	7,0	0,072	0,012	1,21	0,037

Содержание отдельных форм азота в водоемах сильно меняется по сезонам года и зависит от развития планктона и соотношения интенсивности внутриводоемных биохимических процессов, регулирующих превращение азота. Было также выявлено, что содержание биогенных элементов зависит от источника питания водоемов: в озерах, питающихся речным стоком содержание биогенных элементов меньше, чем в озерах, питающихся коллекторно-дренажным стоком.

Изменения содержания биогенных элементов по глубине водоемов, в основном изучалось на озере Междуречье, Дауткуль, Жылтырбас. Пробы воды отбирались в разных глубинах, с интервалом (в см): 0–30; 50–70; 80–110; 140–160 и у дна водоема. Выявлено, что с увеличением глубины воды содержание фосфора и аммонийного азота возрастает, содержание нитратного азота в поверхностном горизонте (0–70 см) больше, чем в нижнем горизонте.

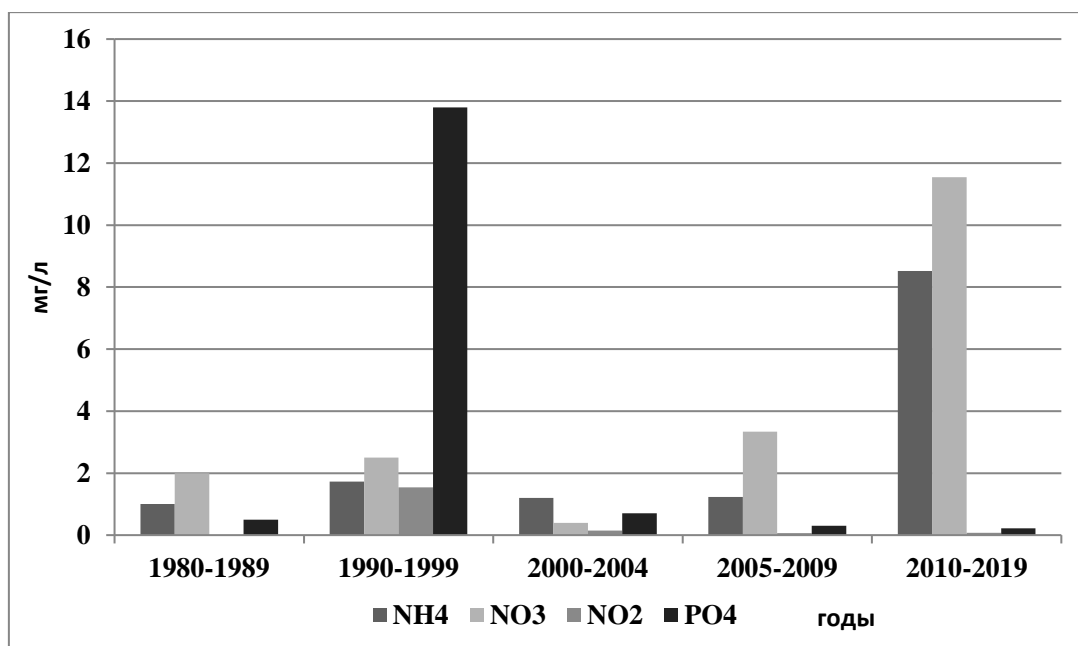


Рисунок 1. Динамика содержания биогенных элементов в водной толще оз. Дауткуль

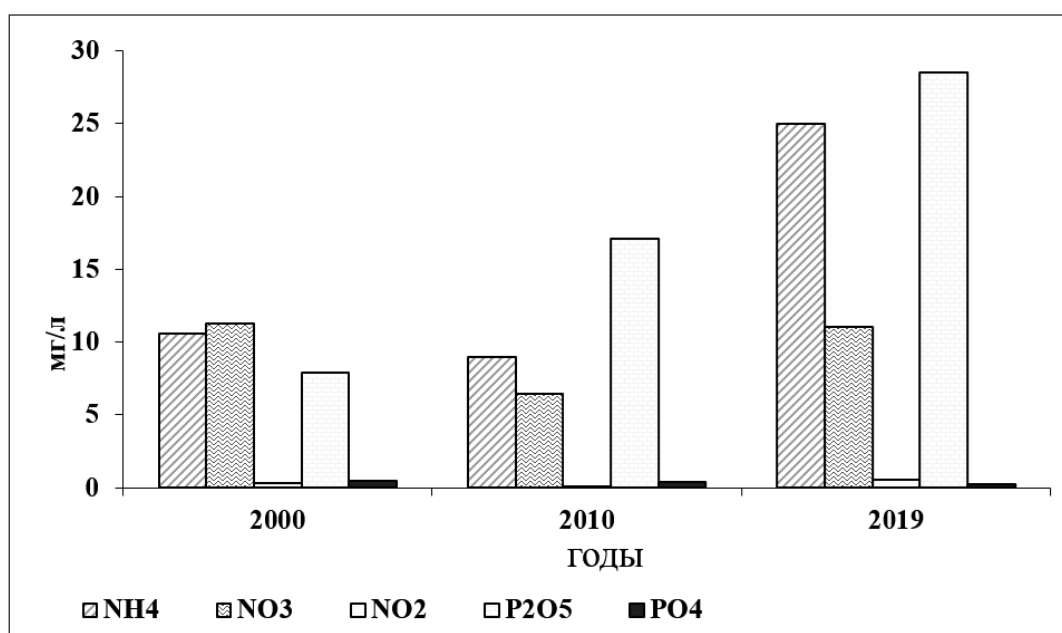


Рисунок 2. Динамика содержания биогенных элементов в донных отложениях оз. Дауткуль

Как мы видим, содержание нитритного азота больше в средних горизонтах. Выявлено, что в озерах, питающихся коллекторно-дренажным стоком, содержание биогенных элементов в донных отложениях выше, чем в озерах, питающихся речной водой. Так, например, содержание NO_3^- в оз. Дауткуль доходит до 24,2 мг/кг, в оз. Междуречье – 16,7 мг/кг. Во всех рассматриваемых водоемах был изучен режим растворенного кислорода – O_2 мг/л. Получено, что во всех водоемах наблюдается оптимальное содержание кислорода (5,5-13,2 мг O_2 /л). В весеннее и осеннее время из-за смещения водных

масс под влиянием ветра содержание растворенного кислорода достигает максимальных величин до 14 мг O_2 /л. Зимой, подо льдом наблюдается минимальное содержание кислорода. Это особенно четко наблюдается в оз. Междуречье. Величины первичной продукции и деструкции, обладают высокой динамичностью, зависят от внутриводоемных процессов многих других факторов. Справедливость этого положения хорошо иллюстрируется проводимыми нами исследованиями на водоемах различной трофности (табл. 2).

Таблица 2.

Сравнительная характеристика степени эвтрофирования водоемов Приаралья

Название водоемов	Годы	Площадь(га)	Прозрачность(м)	O ₂ мг/л	БПК ₅ мгO ₂ /л	A	D	A:D	Тип водоема по степени трофности
оз. Междуречье	1982	150	0,7	6,8	2,2	1,7	2,5	0,86	олиготрофный
	1995	230	0,7	8,7	4,2	1,2	1,2	1,0	мезотрофный
	2018	200	0,6	7,2	4,0	1,2	1,2	1,0	мезотрофный
оз. Дауткуль	1982	650	0,8	7,7	3,4	5,6	4,8	1,10	эвтрофный
	1995	3500	0,6	7,6	4,7	4,2	3,2	1,31	эвтрофный
	2018	760	0,5	6,8	3,0	5,2	4,5	1,0	эвтрофный
оз. Жылтырбас	1982	2300	1,2	7,3	4,0	5,2	3,9	1,40	эвтрофный
	1995	2400	0,8	7,4	3,1	1,3	1,4	0,92	мезотрофный
	2018	2100	0,9	6,8	3,4	1,3	1,5	0,9	мезотрофный

Примечание: * данные О.В. Бабаназаровой (1982), данные К.М. Атаназарова (1995), наши данные

Как показали исследования, интенсивность продуцирования органического вещества в разнотипных водоемах довольно велика и колеблется от 0,7 до 4,2 г с/м². максимальные величины отмечены для озера, питающихся исключительно коллекторно-дренажной водой (оз. Дауткуль – 4,2 г с/м²). В оз. Междуречье уровень продуцирования органического вещества различен, несмотря на одинаковый источник питания: имеет неодинаковую прозрачность. Деструкция органического вещества протекает с различной интенсивностью (от 3,2 до 1,1 г с/м). Но в общем величины ее довольно значительны, особенно если учесть, что деструкция идет по всей толще озера. Максимальное разрушение органического вещества отмечено в оз. Дауткуль (3,2 г с/м²), питающимся сбросами ирригационной сети. Отношение первичной продукции к деструкции органического вещества тесно увязывается с характером питания водоемов. В оз. Дауткуль поступает избыток биогенных элементов с коллекторно-дренажными водами, поэтому продуценты первичной продукции хорошо обеспечены ими и соотношение A/D > 1.

Исследования разнотипных водоемов, проведенные в ряде лет показали, что по таким показателям, как устойчивость кислородного режима и его дефицит, имеются значительные колебания: как суточные, так и сезонные. Весьма существенное различие в содержании кислорода в трофогенном слое и придонных слоях. По повышенному содержанию биогенных элементов в водной массе можно судить о сильно выраженном антропогенном воздействии на водоемы. Накопления биогенных элементов, поступающих в водные экосистемы с сельскохозяйственным стоком, способствуют аккумуляции биогенных элементов, что приводит к формированию определенного режима, присущего эвтрофным озерам.

Оценка качества озерных вод по индексу самоочищения позволяет утверждать, что в водоемах идут активно деструкционные процессы, несмотря на значительную биогенную нагрузку. Во многих озерах невысокие значения A/D > 1 свидетельствуют об интенсивности процессов самоочищения. Однако отмечены и полярные варианты A/D = 1 (оз. Междуречье), где идет накопление органического вещества и происходит ухудшение качества вод и A/D > 1 (заливы Муйнак и Сарыбас), где система справляется с самоочищением.

Результаты исследований показывают, что во всех изученных водных объектах содержание биогенных элементов по сравнению с фоновым периодом (1950-1955 гг.) заметно увеличилось. Во всех изученных водотоках доминирующей формой азотных соединений являются нитрат ионы. В заметных количествах присутствовали также аммонийный азот и минеральный фосфор. Высокое содержание азота нитратов свойственно поверхностному стоку водосбросов, освоенных в сельскохозяйственном отношении, и является, результатом антропогенного воздействия на водные экосистемы региона.

Основным водоемом по своей важности, перспективности и приоритетности среди является Междуреченское водохранилище, которое требует подачи воды в течение всего года и в нужные сроки. Режим остальных пресноводных озера, таких как Рыбачье, Муйнак в основном зависит от режима Междуреченского водохранилища. Что же касается остальных соленых озера, таких как Судочье, Жылтырбас, Каратерень и ряда других мелководных, то они в основном зависят от подачи коллекторного стока. В табл. 3 приведены основные характеристики дельтовых озера, их очередность и необходимость подачи воды.

Таблица 3.

Основные характеристики водохранилищ и очередность подачи воды

Наименование водоемов	Площадь, тыс.га	Источник питания	Минерализация, г/л	Очередность и необходимость подачи воды		
				Обязательно	Необходимо	Многие годы
Междуречье	32,0	речная	1,0-1,2	+	+	+
Жылтырбас	744,0	коллек	2,5-2,7	-	+	+
Дауткуль	350,0	коллек	3,5-4,0	-	+	+

Поддерживание такого порядка и последовательности наполнения водохранилищ дает возможность экономного и рационального использования имеющихся водных ресурсов.

Список литературы:

1. Атаназаров К.М. Экологическая роль биогенных элементов поверхностных вод низовьев Амударьи в условиях антропогенного пресса: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. – Ташкент, 1999. – 23 с.
2. Гришина Е.Н. Основы химии окружающей среды. Ч. 2. Химические процессы в гидросфере – Владимир: Изд-во Влад.гос. ун-та, 2009. – 60 с.
3. Константинова Л.Г. Антропогенная эвтрофикация поверхностных вод низовьев Амударьи // Биологические ресурсы Приаралья. – Ташкент: ФАН, 1986. – С.61-90.
4. Лурье Ю.Ю. Практикум по гидрохимическому анализу питьевых вод. – М. – 1984. – 120 с.
5. Новиков Ю.В. и др. Методы исследования качества воды. М. – Медиздат. – 1990. – 340 с.
6. Россолимо Л.Л. Антропогенное эвтрофирование водоемов // Общая экология. Гидробиология. – 1975. – Т. 2. – С.8-60.
7. Строганов Н.С., Бузинова Н.С. Практическое руководство по гидрохимии. - М.: Изд. Моск. ун-та, 1980. – 196 с.
8. Чембарисов Э.И. Бассейновая оценка экологического состояния территории Узбекистана // Водные ресурсы, проблема Арала и окружающая среда. – Ташкент: Университет, 2000. – С. 285–296.

АНАЛИЗ ДЕГРАДИРОВАННЫХ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ КАРАКАЛПАКСТАНА

Наурызбаева Зулфия Шарибаевна

*мл. научн. сотр., Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: z.nawrizbaeva86@gmail.com*

THE ANALYSIS OF DEGRADED SOILS IN THE CONDITIONS OF KARAKALPAKSTAN

Zulfiya Naurizbayeva

*Junior Research Scientist, Karakalpak Research Institute of Natural Sciences,
the Republic of Uzbekistan, Nukus*

АННОТАЦИЯ

Республика Каракалпакстан расположена в северо-западной части Средней Азии и имеет неблагоприятные почвенно-климатические условия, экстремальность которых усилилась в связи с ухудшением экологической обстановки в зоне влияния Аральского моря. Особую озабоченность вызывает текущее состояние пахотных земель, так как в связи с ухудшением мелиоративного состояния почв снижается качество почвенного плодородия. Этот факт подчеркивает важность изучения количества гумуса и питательных веществ в почвах этого региона. Для комплексного изучения свойств почв, с учетом уровня их засоления и продолжительности поливного периода, были выбраны Амударьинский и Чимбайский районы.

Полученные данные показали, что в незасоленных и слабозасоленных почвах ферментативная активность относительно высока, их активность снижается с увеличением засоления.

ABSTRACT

The Republic of Karakalpakstan is located in the northwestern part of Central Asia and has unfavorable soil and climatic conditions, the extremity of which has increased due to the deterioration of the ecological situation in the zone of influence of the Aral Sea. The current state of plough land is of particular concern because, due to the deterioration of the reclamation state of soils, the quality of soil fertility decreases. This fact underlines the importance of studying the amount of humus and nutrients in the soils of this region. For a comprehensive study of soil properties, taking into account the level of their salinity and the duration of the irrigation period, the Amudarya and Chimbai districts have been selected.

The obtained data has showed that in unsalted and slightly saline soils, the enzymatic activity is relatively high, their activity decreases with increasing salinity.

Ключевые слова: почвы, засоление, орошаемые земли, гумус, экологическая оценка, загрязнение, кризис.

Keywords: soils; salinization; irrigated land; humus; environmental assessment; pollution; crisis.

Экологический кризис, произошедший в Южном Приаралье, за сравнительно небольшой временной период внес свои коррективы в процессы трансформации окружающей природной среды региона. К основным факторам трансформирования относятся засоление земель, деградация растительного покрова, формирование и рост числа различных заболеваний среди населения, а также другие процессы, требующие современных методов мониторинга и анализа полученных результатов о состоянии отдельных компонентов природной среды. Общеизвестно, что земельные ресурсы и сама почва являются экологическим индикатором различных природных процессов. Различные выбросы в атмосферу от промышленных предприятий, объектов теплоэнергетики и транспорта приводят к загрязнению не только воздуха, но и почв, в результате происходит ухудшение их физического и химического состояния, а также снижение плодородия. Учитывая важную экологическую роль почвы в устойчивости основных компонентов биосферы, аналогичные разрушительные тенденции требуют особого внимания и

представляют большой научный и практический интерес.

Почва является индикатором природных процессов, и ее состояние – результат длительного воздействия разнообразных источников загрязнения.

Республика Каракалпакстан расположена в северо-западной части Средней Азии и имеет неблагоприятные почвенно-климатические условия, экстремальность которых усилилась в связи с ухудшением экологической обстановки в зоне влияния Аральского моря.

Особую озабоченность вызывает текущее состояние пахотных земель. Загрязнение и засоление сточных вод и ресурсов подземных вод в результате накопления пестицидов и других сельскохозяйственных токсичных веществ проводит и к засолению почв. Исследования почв показали, что 56,6 тыс. га всех орошаемых земель в Каракалпакстане являются засоленными, а 171,3 тыс. га (34%) – умеренно засоленными. Общая засоленность орошаемых земель по области составляет 68,8%. Следует отметить, что с 2000 по 2017 год

количество сильно засоленных земель уменьшилось более чем в 2 раза и в 2017 году составило 22,0 тыс. га [9]. Отмечается, что в связи с ухудшением мелиоративного состояния почв снижается качество почвенного плодородия. Этот факт подчеркивает важность изучения количества гумуса и питательных веществ в почвах этого региона. Низкое содержание гумуса и питательных веществ в почве, а также суровые экологические условия создают потребность в широкомасштабном использовании минеральных удобрений в сельском хозяйстве. Однако следует отметить, что минеральные удобрения и пестициды, используемые в сельском хозяйстве, часто приводят к изменению химического состава почв, и в результате нарушается биологический баланс элементов, что может привести к ухудшению жизнедеятельности растений [6].

В настоящее время экологический кризис в регионе Аральского моря приводит к изменению и деградации природных ресурсов, в том числе почв, ухудшению экологического состояния природных компонентов региона Приаралья. Ускоренное высыхание Аральского моря, изменение климата, особенно малое количество осадков, приводят к нарушению солевого и водного баланса в низовьях Амударьи, засолению почв и в конечном итоге снижению урожайности сельскохозяйственных культур.

В результате нехватка воды, деградация земель, растущее опустынивание, сокращение биоразнообразия и другие серьезные изменения климата вызывают серьезную озабоченность не только в нашем регионе, но и во всем мире для всех, кому безразличны экология и защита окружающей среды. Повышенные нормы орошения почвы приводят к повышению уровня грунтовых вод и их засолению, что, в свою очередь, является одной из основных причин засоления почв.

Засоление почвы значительно ограничивает урожайность сельскохозяйственных культур, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на продовольственной безопасности. Отмечается, что в связи с ухудшением мелиоративности почв снижается и качество почв – их плодородие. Этот факт подчеркивает важность изучения количества гумуса и питательных веществ в почвах этого региона.

Вторичное засоление происходит в результате чрезмерного орошения и выщелачивания солевым раствором в условиях, когда грунтовые воды недостаточно снабжены канавами, предотвращающими быстрый подъем. В настоящее время интенсивность вторичного засоления представляет собой серьезную проблему для безопасности аридных экосистем [1].

Среди факторов, влияющих на эволюцию почв, особо важную роль играет деятельность человека, т.е. увеличение орошаемых почв в положительном или отрицательном направлении, формирует свойства и характеристики почв, что приводит к увеличению или

уменьшению плодородия. Одним из различных воздействий человека на почву является то, что в засушливом климате процессы орошения останавливают естественное развитие и эволюцию почв и запускают процесс нового почвообразования.

Сохранение и повышение плодородия почв, улучшение мелиорации засоленных орошаемых почв, а также экономное использование оросительной воды, особенно в условиях водного дефицита, являются основными проблемами современной сельскохозяйственной науки [3; 4].

Для комплексного изучения свойств почв Южного Приаралья, с учетом уровня засоления почв и продолжительности поливного периода, на территориях Амударьинского и Чимбайского районов были отобраны 48 основных почвенных участков, генетически разделенных, и изучены их морфологические особенности. Были взяты пробы из генетических слоев для анализа агрохимических, химических, агрофизических свойств почвы в лабораторных условиях. На биологическую активность образцы почвы отбирали на глубинах 0–30, 30–50 и 50–70 см в отдельные стерилизованные ведра в зависимости от времени года (весна, лето, осень).

Полевые и лабораторные исследования проводились по общепринятым стандартным методикам. Анализ почв проводился согласно «Руководству по химическому анализу почв» Ариунушкиной [1; 2].

Агрохимические и химические свойства почвенного гумуса изучались по методике И.В. Тюрина; азот общий – по методу Кьельдаля; общий фосфор и калий – в пробе по методу Мещерякова; подвижный P_2O_5 и обменный калий K_2O – по методу Мачигина – Протасова; гипс SO_4 – за счет абсорбции 0,1N Cl; карбонаты CO_2 – ацидиметрическим методом; количество солей определялось водной абсорбцией.

Оптимальное значение объемной массы для нормального роста и развития сельскохозяйственных культур составляет 1,1–1,3 г/см³ в пахотном слое. Естественно, что резкое повышение этого показателя создает неблагоприятные условия для роста растений. Насыпная плотность грунта зависит не только от его минералогического и механического состава, количества органического вещества, но и от его структуры. Малогумусные и неструктурированные почвы имеют более высокую плотность, чем богатые гумусом и структурные почвы.

Также тот факт, что значение плотности почвы превышает 1,45 г/см³, создает экстремальные условия для ее биологической активности, а также для водно-воздушного режима, имеющего большое значение для плодородия почвы. Следовательно, водный, воздушный и тепловой режимы почвы, количество в ней гумуса, величина удельного веса, развитие и урожайность корней растений тесно связаны с насыпной плотностью почвы.

Таблица 1.

Состояние исследуемых почв весной

№ раз-реза	Глубина в см	Общая в НСО ₃ %/мг/экв	СГ % / мг/эк	SO ₄	Ca	Mg	Гумус %	Азот N в %
Точка 1.								
Точка 1	0–10	0,068/1,12	0,028/0,8	0,058/1,2	0,014/0,7	0,005/0,4	1,03	0,14
-I-	10–20	0,066/1,08	0,021/0,6	0,038/0,8	0,014/0,7	0,002/0,2	1,37	0,15
-I-	20–30	0,066/1,08	0,021/0,6	0,072/1,5	0,016/0,8	0,004/0,3	0,9	0,15
-I-	30–50	0,068/1,12	0,021/0,6	0,101/2,1	0,020/1,0	0,011/0,9	0,52	0,19

Таблица 2.

Состояние исследуемых почв осенью

№ раз-реза	Глубина в см	Общая в НСО ₃ %/мг/экв	СГ % / мг/эк	SO ₄	Ca	Mg	Гумус %	Азот N в %
Точка 1.								
Точка 1	0–10	0,027/0,44	0,014/0,4	0,106/2,2	0,016/0,8	0,012/1,0	0,67	0,13
-I-	10–20	0,027/0,44	0,028/0,8	0,230/4,8	0,014/0,7	0,039/3,2	0,75	0,15
-I-	20–30	0,032/0,52	0,028/0,8	0,134/2,8	0,018/0,9	0,009/0,7	0,76	0,14
-I-	30–50	0,032/0,52	0,021/0,6	0,178/3,7	0,016/0,8	0,001/0,1	0,68	0,19

Часто отмечается увеличение количества соли снизу вверх, и наблюдается максимальное количество соли в верхнем слое. Однако в некоторых случаях мы можем наблюдать необычное нарушение этого закона при накоплении солей из-за изменения механического состава генетических слоев почвы. Кроме того, глубина залегания подземных вод также играет важную роль в различном накоплении солей. Согласно распределению солей по профилю почвы, иногда наблюдается накопление солей, главным образом в нижних слоях, в почвенных разломах вблизи подземных вод.

По результатам анализа засоленность исследуемых почв определялась по количеству сухого остатка в почве, тип засоления – по соотношению количества хлор-иона и сульфат-иона [8].

Интенсивность биохимических процессов в почве в некоторой степени зависит от гидротермальных условий. Высокая влажность и низкие температуры способствуют накоплению большого количества биомассы в почве, что, в свою очередь, приводит к достаточному накоплению гумуса и питательных веществ, которые важны для повышения активности почвенных ферментов [1].

Азот является одним из основных питательных веществ растений и в основном состоит из органических веществ. Его количество зависит от количества перегноя в почве и составляет 0,1–0,12%. Помимо того, что азот находится в почве как органическое вещество, он также встречается как минерал. Азот в почве определяют разными методами. Наиболее широко используемым, удобным и простым из них является метод Кьельделя [5].

Восстановление продуктивности засоленных земель – первая задача программы биоземледелия аридных территорий, в основе которой лежит формирование высокоурожайных сельскохозяйственных биоценозов, вовлечение их в сельскохозяйственный оборот, улучшение мелиорации земель, повышение плодородия почв.

Полученные данные показали, что в незасоленных и слабозасоленных почвах ферментативная активность относительно высока, их активность снижается с увеличением засоления. Таким образом, активность ферментов варьирует в зависимости от биоценности генетического слоя, количества гумуса и питательных веществ, гидротермального режима, механического состава почвы и т. д.

Список литературы:

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М. : МГУ, 1970. – 487 с.
2. Горбов С.Н., Безуглова О.С. Биологическая активность почв городских территорий // Научный журнал КубГАУ. – 2013. – № 85. – С. 1–15.
3. Жоллыбеков Б.Б. Влияние различных способов орошения и биоинтенсивных технологий на плодородие орошаемых луговых аллювиальных засоленных почв: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Ташкент, 2006. – С. 3–23.
4. Ковда В.А. Основы учения о почвах. – М. : Наука, 1973. – Т. 1. – 447 с.
5. Мирхамидов Х., Мирюнусов М. Тупрокшиносликдан амалий машғулотлар. – Тошкент : МЕХНАТ, 1987. – 92 с.

6. Панкова Е.И., Конюшкова М.В. Влияние глобального потепления климата на засоленность почв аридных регионов // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. – 2013. – Вып. 71. – С. 3–15.
7. Постановление Президента Республики Узбекистан от 18 января 2017 года № ПП-2731 «О Государственной программе развития Приаралья на 2017–2021 годы».
8. Почвы Республики Каракалпакстан (Чимбайский район, Книга 5) // АН РУз, Институт Почвоведения и агрохимии. – Ташкент, 1997. – 121 с.
9. Ташкузиев М.М. Влияние структуры почвенного покрова на содержание и состав гумуса // Сборник докладов и тезисов III съезда почвоведов и агрохимиков. – Ташкент, 2000. – С. 187–188.

СОХРАНЕНИЕ БИОРАЗНООБРАЗИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕСУРСОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ В УСЛОВИЯХ КАРАКАЛПАКСТАНА

Тилеумуратова Бийбиназ Азатовна

*преподаватель кафедры ботаники, экологии и методики ее преподавания,
Нукусский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, Нукус*

THE BIODIVERSITY CONSERVATION AND RATIONAL USE OF MEDICINAL PLANT RESOURCES IN THE CONDITIONS OF KARAKALPAKSTAN

Biybinaz Teleumuratova

*Lecturer of Botany, Ecology and Methods of Teaching Chair,
Nukus State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Nukus*

АННОТАЦИЯ

Изучение биоразнообразия растительного мира, в частности лекарственных видов растений в экстремальных экологических условиях, представляет особую сложность и одну из главных проблем в регионе Центральной Азии и в частности в Республике Каракалпакстан. Установлено, что первоочередной задачей является необходимость иметь сведения о биологических запасах сырья, которое можно заготовить на определенной площади массивов произрастания лекарственного растения.

ABSTRACT

The study of the biodiversity of the plant world, in particular medicinal plant species in extreme environmental conditions, is particularly difficult and it is one of the main problems in the Central Asian region and in particular in the Republic of Karakalpakstan. It is established that the primary task is to have information about the biological reserves of raw materials that can be harvested on a certain area of the medicinal plant growth arrays.

Ключевые слова: Каракалпакстан, биоразнообразие, лекарственные растения, экологические условия, ресурсы, охрана и рациональное использование.

Keywords: Karakalpakstan; biodiversity; medicinal plants; environmental conditions; resources; preservation and rational use.

Сохранение и восстановление биологического разнообразия является самой важной задачей в деле охраны природы, и ей уделяется особое внимание во всех странах мира. Во-первых, это связано с ограниченностью биоресурсов, необходимых для жизнедеятельности населения, и угрозой их сокращения и исчезновения. Значимость сохранения биоразнообразия считается приоритетным направлением в области экологии на различных уровнях функционирования экосистем.

Стабильность является основным принципом развития государства. Развитие общества и сохранение окружающей среды должны находиться в тесной взаимосвязи. Экономика многих стран зависит от растений, поэтому необходимо обеспечить сохранение и рациональное использование биологического разнообразия и его компонентов. Рациональное использование биоразнообразия является одной из основных тем и целей Конвенции по биоразнообразию [10].

Основными направлениями международных программ в сфере сохранения биоразнообразия являются оценка их современного состояния и инвентаризация. Научные приоритеты формируются из вопросов инвентаризации и паспортизации растительных ресурсов различных регионов мира и охраняемых природных территорий, подготовки и издания региональных Красных книг.

Особыми уникальными объектами охраны растительного мира являются редкие и эндемичные виды. Для научного обоснования мероприятий по охране растительного мира необходимо проведение широкомасштабных экологических исследований. Отметим, что в настоящее время для реализации различных экологических программ в том направлении уделяется внимание оценке современного состояния биоразнообразия на популяционном уровне и прогнозирование развития ситуации по охране ресурсов растительного мира.

Республика Каракалпакстан занимает территорию 165,5 тыс. кв. км, расположена в северо-западной части Узбекистана и граничит на севере с бывшим Аральским морем (осушенное дно), на востоке и юге – с Казахстаном, на юго-востоке – с Бухарской и Хорезмской областями Узбекистана, на юге – с Туркменистаном. Климатические условия в Каракалпакстане являются резко континентальными.

По данным Комитета по экологии и охране окружающей среды Республики Каракалпакстан, общий фонд орошаемых земельных ресурсов составляют в основном засоленные почвы, в том числе: слабозасоленные – 26,2%, средnezасоленные – 37,4%, сильно засоленные – 35,2%, очень сильно засоленные – 1,2%. Главными особенностями почв Каракалпакстана являются наличие тонкого слоя плодородной поверхности (0,15–0,35 м) и низкое содержание гумуса (0,5–0,8%), наличие большого уровня водорастворимых солей, высокая гипсированность и карбонатность [6; 7].

В связи со сложившимися экологическими условиями в регионе Приаралья, в том числе и Каракалпакстане, вследствие усыхания Аральского моря возникла потребность выявления современного состояния растительных ресурсов, решение вопросов сохранения и восстановления биоразнообразия, охраны и их рационального использования [7]. Изучение различных видов лекарственных растений, произрастающих в экстремальных почвенно-климатических условиях, является актуальной задачей и главной экологической проблемой в регионе Центральной Азии.

В настоящее время сохранение биоразнообразия лекарственных растений на территории Республики Каракалпакстан, их устойчивое, рациональное использование в фармакологии и медицине, а также разработка правил заготовки и хранения лекарственного сырья являются актуальными априори. Однако ресурсный потенциал некоторых ценных видов лекарственных растений ограничен. Поэтому считаем, что на сегодняшний день особенно остро встает вопрос выявления сырьевых резервов этих видов, оптимизация использования и воспроизводства их естественного ресурсного потенциала, разработка научных основ их рационального использования.

На территории Республики Каракалпакстан лекарственные растения изучены достаточно [3; 4]. Отметим также, что в последний период времени лекарственные растения привлекают к себе еще больший интерес, чем 20–30 лет тому назад, так как разрабатываются и используются новейшие инновационные методы в фармакологии и медицине, современные методы изучения особенностей их воздействия на организм. Несомненный интерес представляет также динамика ареалов распределения видов лекарственных растений в современных экологических условиях республики.

При решении проблем сохранения биоразнообразия лекарственных растений в Республике Каракалпакстан основное внимание уделяется охране видового богатства. Внутривидовая вариабельность, обеспечивающая устойчивость адаптационного потенциала на популяционном уровне в условиях трансформации окружающей среды региона Приаралья, изучена еще

недостаточно, особенно с применением новейших современных методов исследования. Без таких методов разработка эффективных мер по охране лекарственных растений *ex situ* может быть очень трудоемкой (Peters, 1994). Поэтому при введении в культуру лекарственных растений, которая является достаточно необходимой в условиях быстрого сокращения и исчезновения дикорастущих растительных ресурсов (Мулдашев и др., 2008), проведение учета разнообразия природных ценопопуляций является также важным (Frankham, 1995). При разработке мер охраны и рационального использования биологических ресурсов *ex situ* такой принципиальный критерий практически не принимается во внимание, что приводит к дифференцированным негативным последствиям.

Популяционный уровень является слабо разработанным в области сохранения биоразнообразия растительного мира, особенно лекарственных видов растений. Кроме существующих глобальных климатических изменений, Всемирный союз охраны природы среди основных факторов, приводящих к утрате биоразнообразия, выделяет следующие:

- опустынивание;
- утрата и фрагментация естественной среды;
- загрязнение окружающей среды;
- конкуренция со стороны инвазивных видов;
- рост численности населения;
- нерациональное использование природных биоресурсов.

Такая комплексность поддержания устойчивости биоразнообразия зависит не только от интенсивного воздействия вышеуказанных факторов, но и от сложности характера их воздействия.

В Республике Каракалпакстан растительный мир отличается большим разнообразием. Неоднородность природных условий окружающей природной среды жизнедеятельности растений и многогранность истории развития земной поверхности сформировали разнообразие типов растительности [5; 9].

Как известно, лечебные особенности лекарственных видов растений обусловлены действующими активными веществами – алкалоидами, гликозидами, сапонинами, танинами, ферментами, витаминами, гормонами, фитонцидами. Именно они являются ценным компонентом, хотя и содержатся в растениях в минимальных количествах. Использование природных популяций не сможет обеспечивать возрастающие потребности фармацевтической промышленности неограниченно долго. Поэтому необходима многоуровневая стратегия сохранения ресурсов лекарственных растений [1; 8; 10].

По данным специалистов, флористический состав на территории Каракалпакстана представлен различными экологическими жизненными формами: деревья, кустарники и кустарнички, полукустарники и полукустарнички, многолетние и однолетние травы, колючие кустарнички, растения с сочными стеблями и листьями, бесстебельные, безлистные растения. Также произрастают лекарственные, кормовые, плодовые, дубильные, красильные, эфиромасличные, технические, декоративные и другие растения. Среди них значимое место отводится лекарственным растениям.

Они обычно произрастают в уже сформированных типах растительности: степях, среди кустарников, в тугайных пойменных лесах. Проведение мониторинга за растительным миром дало возможность выявить современное состояние, определить их состав, а также создать представление об экологической обстановке данной территории. Главную роль при этом имеют познания о состоянии почвенного покрова. Рельеф и современная структура ландшафтов Амударьинской дельты сформировалась под влиянием различных факторов, к основным из которых относятся ландшафтообразование, гидрологический режим, почвенно-климатические условия и степень воздействия антропогенных факторов [6].

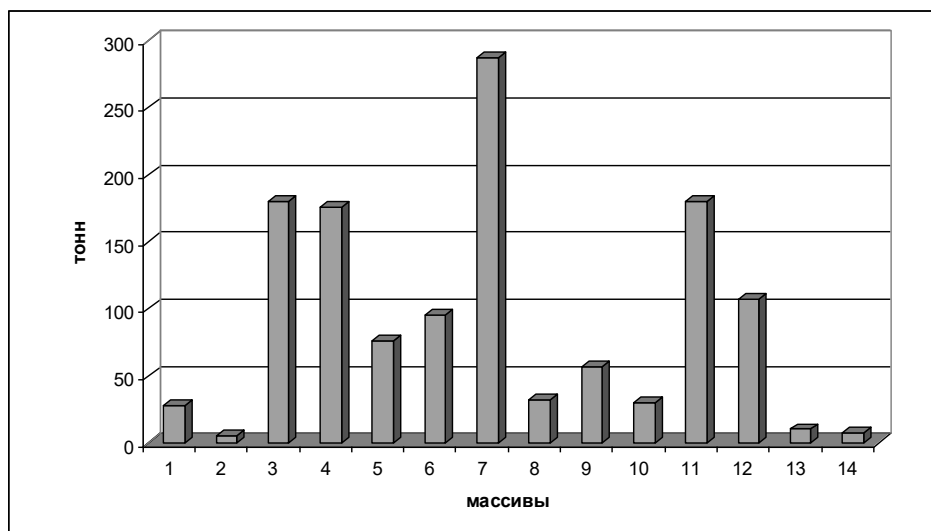
Усыхание Аральского моря и формирование новой соляной пустыни Аралкум, сокращение площадей тугайных и тростниковых зарослей в низовьях дельты Амударьи привело к развитию дефляции в местах, где раньше преобладали процессы заболачивания. Основным рельефообразующим процессом, превалирующим по всему региону Приаралья и обсохшего дна Аральского моря, являются эоловые процессы [5; 8; 10; 6].

В результате проведенных исследований было установлено, что в низовьях дельты Амударьи, на

увлажняющей территории, произрастает около 160 видов лекарственных растений. На каракалпакской части плато Устюрт распространено более 85 видов лекарственных растений [2; 3]. Можно также отметить, что в настоящее время многие лекарственные растения встречаются очень редко, но образуют большие массивы, а некоторые распространены повсеместно, но ресурсы их весьма лимитированы.

Рассмотрим некоторые характеристики распространения лекарственных видов растений, широко распространенных на территории Каракалпакстана и которые можно рекомендовать для заготовок сырьевых ресурсов.

Гармала обыкновенная (*Peqanum harmala L.*) на территории Каракалпакстана распространена почти повсеместно. Можно наблюдать формирование сплошных зарослей гармалы на песчаных, щебнисто-песчаных и каменисто-щебнистых почвах, но наиболее продуктивные расположены на песчаных массивах. В результате проведенных исследований нами выявлены 20 массивов зарослей гармалы, которые различны по площади и плотности запаса сырьевых ресурсов, из них 14 массивов представляют, по нашему мнению, интерес для проведения заготовок сырья в промышленных масштабах (рис. 1).

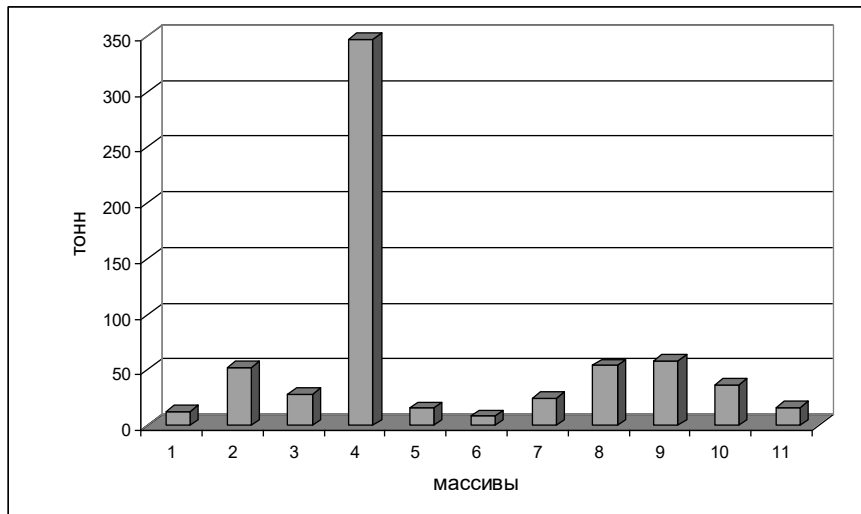


Примечание: 1 – Аджибайский; 2 – Акмангитский; 3 – Ашыкудыкский; 4 – Киртичзаводский; 5 – Кулатауский; 6 – Кызкеткенский; 7 – Кызылйорский; 8 – Нукусский; 9 – Кызылджарский; 10 – Тахиаташский; 11 – Токмакатинский; 12 – Учсайский; 13 – Зоджакульский; 14 – Шагалтугайский.

Рисунок 1. Биологический запас сырья гармалы обыкновенной на территории Каракалпакстана

Анабазис безлистный (*Anabasis aphylla L.*) на территории Каракалпакстана произрастает на такырных, глинистых, щебнисто-каменистых, супесчаных и слабозасоленных почвах. Несмотря на широкое распространение анабазиса на данной территории, основные массивы встречаются в Муйнакском, Кунградском, Чимбайском, Шуманайском районах Каракалпак-

стана, а также предгорьях Султануиздага. В ходе проведенных исследований нами установлено наличие 20 массивов (с общей площадью около 2700 га) естественных зарослей анабазиса безлистного. По-нашему мнению, только 11 из них имеют промышленное значение для заготовки лекарственного растительного сырья (рис. 2).

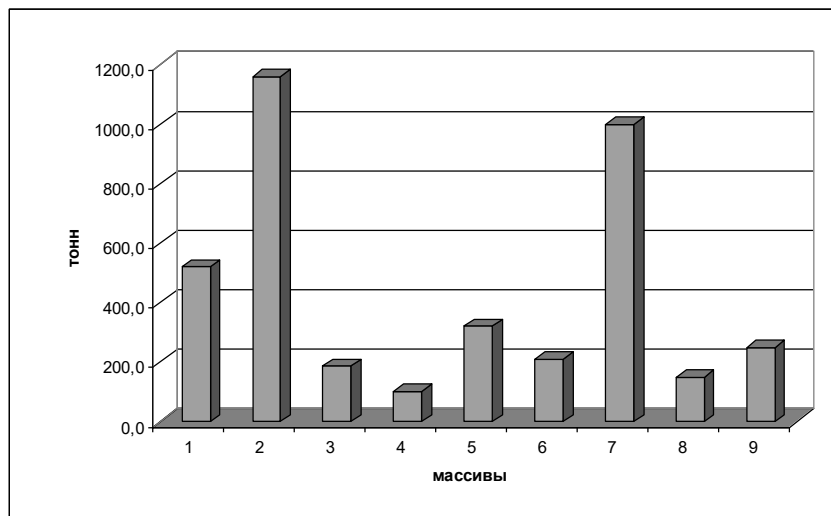


Примечание: 1 – Акчунгульский; 2 – Бердахский; 3 – Караумбетский; 4 – Каскажолский; 5 – Кызылджарский; 6 – Назлымхансулуский; 7 – Нукусский; 8 – Паиенттауский; 9 – Порлытауский; 10 – Раушанский; 11 – Саксаулсайский.

Рисунок 2. Биологический запас сырья анабазиса безлистного на территории Каракалпакстана

Солянка Рихтера (*Salsola rechtei*) встречается повсеместно почти на всех песчаных массивах Каракалпакстана с различной плотностью произрастания на единицу площади. Характерными и наиболее благоприятными местообитаниями солянки Рихтера в северо-западной части Кызылкумов являются

слабозаросшие барханные пески на такыровидных платформах, склоны крупных песчаных гряд и слабо-закрепленные пески наносного типа. На обследуемой территории выявлено около 17 основных массивов зарослей солянки Рихтера с различной площадью (рис. 3).



Примечание: 1 – Акмолинский; 2 – Балыкбайчинский; 3 – Жастыккырский; 4 – Кабаклинский; 5 – Коктюбинский; 6 – Койбакский; 7 – Койкырылганский; 8 – Кемирский; 9 – Нукусский.

Рисунок 3. Биологический запас сырья солянки Рихтера на территории Каракалпакстана

Результаты анализа показали, что для проведения заготовки сырья солянки Рихтера, по-нашему мнению, пригодны около 9 массивов.

Таким образом, при исследовании ареала распространения лекарственных растений необходимо основываться на следующих аспектах: в первую очередь необходимо провести прогнозные расчеты и научную обоснованность об использовании биологических запасов сырья, которое можно заготовить на определенной площади массивов произрастания лекарственного растения, далее провести исследования по выявлению

эксплуатационных запасов, т.е. количества сырьевых запасов, которое можно заготовить на данной площади массивов лекарственного растения, не подрывая возможность восстановления растений, и предоставить возможность регенерации данной ценопопуляции.

Биоразнообразие дикорастущих лекарственных видов растений, произрастающих на территории Республики Каракалпакстан, варьируется в достаточно широких границах и определяется биоэкологическими их свойствами, а также уровнем воздействия естественных и антропогенных факторов.

Список литературы:

1. Бахиев А., Бутов К.Н., Даулетмуратов С. Лекарственные растения Каракалпакии. – Ташкент : ФАН, 1983.
2. Бондаренко О.Н. Определитель высших растений Каракалпакии. – Ташкент : Наука, 1964.
3. Гаммерман А.Ф., Кадаев Г.Н., Яценко-Хмелевский А.А. Лекарственные растения (Растения-целители). – М.: Высшая школа, 1990. – 542 с.
4. Гроссгейм А.А. Растительные богатства Кавказа. – МОИП, 1952.
5. Даулетмуратов С.Д. Ресурсы лекарственных растений Каракалпакии и их охрана. – Нукус, Каракалпакстан, 1991. – 135 с.
6. Жоллыбеков Б. Изменение почвенного покрова приморской дельты Амударьи при аридизации. – Нукус : Билим, 1991.
7. Кабулов С.К. Изменение экосистем Южного Приаралья в связи с понижением Аральского моря // Проблемы освоения пустынь. – 1990. – № 2. – С. 77–84.
8. Логвиненко И.Е., Логвиненко Л.А. Лекарственные растения, перспективные для введения в культуру на юге Украины // Труды Никитского ботанического сада. – 2011. – Т. 133. – С. 104–114.
9. Турова А.Д., Сапожникова Э.Н. Лекарственные растения и их применение. – М. : Медицина, 1983. – 288 с.
10. The World Commission on Environment and Development. Our Common Future. – Oxford University Press, U.K., 1987.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛЫНЬ ГОРЬКОЙ
И СОСНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ*Абдуллаева Буфотима Турсунали кизи**докторант**Наманганского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Наманган**Солиев Махаммаджон Исматуллаевич**преподаватель**Наманганского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: muhammadbey@mail.ru*

DETERMINATION OF ANTI-RADICAL ACTIVITY OF WORMWOOD AND PINE EXTRACTS

*Bufotima T. Abdullaeva**Doctoral student**of the Namangan Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Namangan city**Mahammadzhon I. Soliev**Teacher**of the Namangan Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Namangan city*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются вопросы хранения мясных полуфабрикатов и использования в них натуральных экстрактов. Также определяли антирадикальную активность водных и спиртовых экстрактов полынь горькой и сосны спектрофотометрическим (ДФПГ) методом.

ABSTRACT

The article deals with the storage of semi-finished meat products and the use of natural extracts in them. The antiradical activity of water and alcohol extracts of wormwood and pine was also determined by the spectrophotometric (DPPH) method.

Ключевые слова: антирадикальная активность, экстракт, полынь горькая, сосна, мясное полуфабрикаты, антиоксидант.

Keywords: antiradical activity, extract, wormwood, pine, semi-finished meat products, antioxidant.

Введение. Мясное сырье не устойчиво к хранению, поэтому проблема повышения стойкости содержащихся в нем жиров к окислению при хранении представляет практический интерес. Непереносимость жиров приводит к гидролитическим (под действием ферментов липазы и накоплению свободных жирных кислот) и окислительным (образование терпкого и соленого вкуса) процессам, а также к ухудшению качества продукта и снижению

безопасности [1]. При производстве мясных полуфабрикатов в качестве рецептурных ингредиентов добавляют говядину, баранину, свинину, птицу и жиры из жирного сырья. Именно эти компоненты являются источниками неприятного вкуса, которые впоследствии подкисляют готовый продукт.

Химические реакции, влияющие на качество замороженных мясных полуфабрикатов, - это реакции окисления липидов. Образование продуктов

окисления не только ухудшает качество пищи и снижает ее пищевую ценность, но и приводит к накоплению в ней веществ, представляющих угрозу для здоровья человека [2].

Наличие воздуха в продукте ускоряет процессы окисления и образует свободные радикалы.

Особое практическое значение имеет использование антиоксидантов для предотвращения окислительной деградации жирных продуктов. Это связано с тем, что такие продукты подвергаются высокому уровню окислительной деструкции во время экстракции, обработки и хранения.

В промышленности используются натуральные и синтетические антиоксиданты в зависимости от типа продукта и условий производства. Природные антиоксиданты имеют много преимуществ перед синтетическими антиоксидантами, обладают высокой антиоксидантной активностью, безопасны для здоровья человека и обладают положительным биологическим действием.

Антиоксидантная активность соединений зависит от природы продукта и ряда факторов. Поэтому необходимо проводить научные исследования для обоснования воздействия антиоксидантов и их комплексов на конкретные продукты питания [3, 4].

В качестве природного антиоксиданта используются специи, различные масла, чаи, семена, зерна, шелуха какао-бобов, фрукты и овощи. Доказана антиоксидантная активность природных соединений, содержащих аскорбиновую кислоту, токоферолы, каротиноиды, а также флавоноиды (кверцетин, кемпферол, мирицитин), катехины (карнозол, розманол, розамиридифенол) или различные индивидуальные антиоксиданты, такие как фенолы и фенольные кислоты [5]. В частности, эфирные масла аниса, тмина, базилика, перца в подсолнечном масле оказались сильнее синтетического антиоксиданта – бутилгидроксианисола, а айован (тмин) почти вдвое эффективнее [6].

Исходя из этого в рамках данной работы была изучена антирадикальная активность (АРА) 4-х экстрактов растений (водные экстракты полыни, почек и хвои сосны; спиртовой экстракт хвои сосны) по отношению к стабильному свободному радикалу ДФПГ (2,2-дифенил-1-пикрилгидразила).

Материалы и методы

Материалы. 4 разновидности экстрактов:

1. Водный экстракт почек сосны;
2. Водный экстракт полыни;
3. Спиртовой экстракт хвои сосны;
4. Водный экстракт хвои сосны.

Метод ДФПГ. Для оценки АРА в данной работе использована методика спектрофотометрического

измерения кинетики восстановления молекул стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) антиоксидантами [7]. Метод основан на взаимодействии антиоксидантов со стабильным хромоген-радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH). Стандартный раствор ДФПГ (5×10^{-4} М) в этаноле, подкисленном уксусной кислотой, разводили этанолом в соотношении 1:10 для получения рабочего раствора. Полученный раствор должен иметь оптическую плотность не выше 0,9 при 517 нм. К 5 мл рабочего раствора DPPH добавляли 50 мкл исследуемых экстрактов, перемешивали и регистрировали кинетику убыли оптической плотности раствора в течение 30 минут при длине волны 517 нм. В качестве контрольного образца использовали рабочий раствор ДФПГ.

Антирадикальную активность определяли по формуле:

$$\% \text{ ингибирования} = \frac{A_{\text{контр}} - A_x}{A_{\text{контр}}} \times 100\%$$

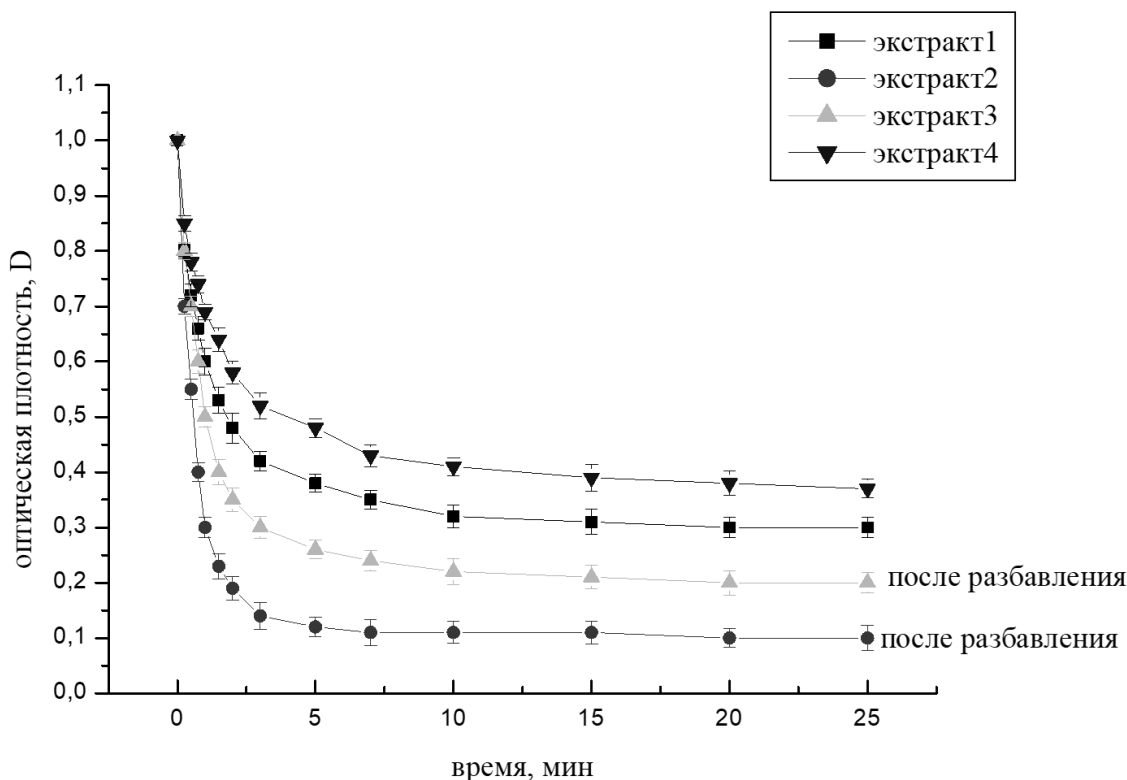
где A_x – оптическая плотность исследуемого раствора,
 $A_{\text{контр}}$ – оптическая плотность исследуемого образца.

Обсуждение результатов

Антиоксиданты могут обладать разными механизмами действия, изучение их активности целесообразно проводить с использованием различных методов. В данной работе АРА экстрактов оценивали по отношению к свободному радикалу ДФПГ.

При добавлении исследуемых соединений в спиртовой раствор ДФПГ происходит переход свободно-радикальных молекул в нерадикальную форму, при этом интенсивно фиолетовый раствор ДФПГ обесцвечивается. На рис. 1 представлена кинетика изменения оптической плотности раствора ДФПГ при добавлении исследуемых нами образцов.

Для сравнения АРА исследуемых образцов выбрали концентрацию для каждого экстракта 50 мкл из предоставленного раствора. Поскольку, образцы под номерами № 2 и 3 (*по списку*) проявляли очень высокую АРА, мы разбавили в соотношении 1:100 соответствующими растворителями (вода и спирт). Анализируя полученные результаты, можно заключить, что при добавлении в спиртовой раствор ДФПГ исследуемых экстрактов № 1 и 4 наблюдается резкое снижение оптической плотности раствора ДФПГ, что свидетельствует об их высокой АРА (рис. 1). В случае образцов № 2 и 3 АРА оценивалась после 100 кратного разбавления, что свидетельствует о выраженной антирадикальной способности данных экстрактов.



Сплошная линия построена на основании нелинейной регрессии. Концентрация ДФПГ 0.1 мМ. Измерения проводились при 20°C сразу после добавления исследуемых экстрактов. Концентрация исследуемых экстрактов 50 мкл из ранее предоставленного раствора. Образцы № 2 и 3 разбавлены в 100 раз соответствующими растворителями (вода, спирт).

Рисунок 1. Изменение оптической плотности спиртового раствора ДФПГ по отношению к контролю при добавлении исследуемых экстрактов в зависимости от времени

Из экспериментальных данных следует, что экстракты № 2 и 3 обладают наиболее высокой способностью к тушению свободных радикалов. АРА образцов № 1 и 4 проявляется менее значительно по сравнению с предыдущими образцами. Для количественной оценки антирадикальной активности использовали стабильный радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), а также параметр

t_{50} – время, необходимое изучаемым препаратам для снижения исходной концентрации радикала на 50%. В реакции ДФПГ с экстрактами t_{50} при 20 °C составляет для образца №1 – 72±4,0 с, для образца № 2 – 38±6,0 с (разбавленный в 100 раз), для образца № 3 – 60±4,3 с (разбавленный в 100 раз), для образца № 4 – 235±5,1 с (таблица 1).

Таблица 1.

Значения концентрации, ингибирующая на 50 % (IC_{50}) и время необходимое для снижения концентрации ДФПГ на 50 % (t_{50}) при реакции с исследуемыми экстрактами

№ экстрактов	IC_{50} , мкл	t_{50} , сек при 50 мкл вещества
№ 1	12,1±1,3	72±4,0
№ 2	35±0,8 (разбавленный)	38±6,0
№ 3	45,2±1,1 (разбавленный)	60±4,3
№ 4	7,5±1,0	235±5,1

Анализ экспериментальных результатов, полученных при исследовании экстрактов, показал, что образец № 2 обладает наиболее высокой АРА по отношению к свободному радикалу ДФПГ по сравнению с другими образцами.

Таким образом, изучена антирадикальная активность растительных экстрактов. Наибольшая антирадикальная активность обнаружена в водном экстракте полыни и спиртовом экстракте хвои.

В литературе имеются достаточно данных по антирадикальной активности экстрактов лекарственных растений, максимальный эффект которых был обнаружен у экстрактов, содержащих наибольшее количество полифенолов и флавоноидов. Таким образом, для дальнейшей работы и установления механизма АРА требуется детальное изучение качественного и количественного состава экстрактов на содержание составных компонент (полифенолы, флавоноиды, танины, алкалоиды и др.).

Список литературы:

1. Рогов И.А. Химия пищи [Текст] / И.А. Рогов, Л.В. Антипова, Н.И. Дунченко. -М.: КолосС, 2007. - 853 с.
2. Эммануэль Н.М. Торможение процессов окисления жиров [Текст] / Н.М. Эммануэль, Ю.Н. Лясковская. - М.: ПИЩЕПРОМИЗДАТ, 1961 -360 с.
3. Позняковский В.М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза пищевых продуктов [Текст] / В.М. Позняковский. -Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. - 556 с.
4. Гайбов У.Г. [и др.]. Антирадикальная активность полифенольных соединений, выделенных из растений семейства Euphorbia // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. № 11 (53). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/6543> (дата обращения: 17.08.2021).
5. Позняковский В.М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза пищевых продуктов [Текст] / В.М. Позняковский. -Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. - 556 с.
6. Iverson F. Phenolic antioxidants: Health Protection Branch studies on butylated hydroxyanisole. (англ.) // Cancer letters. -1995. Vol. 93, № 1. - P. 49-54. doi:10.1016/0304-3835(95)03787-W
7. Тринеева О.В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и синтетического происхождения в фармации (обзор). Разработка и регистрация лекарственных средств. -2017; (4). Стр. 180-197.

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12184

ПОЛУЧЕНИЕ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ APIS MELLIFERA**Хабибуллаева Нозима Фазлиддин қизи**

PhD студент,

Национальный университет Узбекистана имени М. Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: habibullaeva.nozima1996@mail.ru**Сидикова Нигора Алишеровна**

магистрант,

Национальный университет Узбекистана имени М. Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: sidikovanigora@gmail.com**Хаитбаев Алишер Хамидович**

д-р хим. наук, проф.,

Национальный университет Узбекистана имени М. Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: polyphenol-10@yandex.ru**PREPARATION OF CHITOSAN AND ITS DERIVATIVES BASED ON APIS MELLIFERA****Nozima Khabibullaeva**

PhD student

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Nigora Sidikova

Master student

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Alisher Khaitbaev

Doctor of chemical sciences, professor

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В последнее время практическое применение природных полисахаридов неуклонно растет, к которым относится простейшее производное хитина – хитозан. Лекарственные препараты полученные на основе хитозана нашли применение в таких областях как, средства доставки лекарств, средства обработки раневых покрытий и шовных материалов для медицины, ветеринарии, косметологии, лечебном питании, производстве БАДов и т.д. [1]. Целью настоящей работы является получение хитина из *Apis mellifera*, получение хитозана из хитина, синтез основания Шиффа хитозана с салициловым альдегидом, полученные его комплекса с ионами Ag, исследование состава и индивидуальность полученных продуктов с помощью методов ИК-спектроскопии и СЭМ анализа.

ABSTRACT

Recently, the practical use of natural polysaccharides has been steadily growing, including the simplest chitin derivative, chitosan. Medicines obtained on the basis of chitosan have found application in such areas as drug delivery devices, means for treating wound dressings and suture materials for medicine, veterinary medicine, cosmetology, medical nutrition, production of dietary supplements, etc.[1]. The aim of this work is to obtain chitin from *Apis mellifera*, obtain chitosan from chitin, synthesize the Schiff base of chitosan with salicylic aldehyde, obtained its complex with Ag ions, study the composition and individuality of the obtained products using IR spectroscopy and SEM analysis.

Ключевые слово: *Apis mellifera*, хитин, хитозан, Основание Шиффа, салициловый альдегид, ИК-спектр, СЭМ (сканирующий электронный микроскоп).

Keywords: *Apis mellifera*, chitin, chitosan, Schiff base, Salicylic aldehyde, IR spectrum, SEM (Scanner Electronic Microscope).

Хитозан (β -D-2-амино-дезоксид-глюкопираноза) является продуктом гидролиза природного аминополисахарида — хитина. Хитин широко встречается в клеточных стенках моллюсков, чешуе рыб, растениях или грибах. Хитозан широко используется в биомедицине, фармацевтике, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, охране окружающей среды и многих других областях благодаря своей биомеханической, биоразлагаемой, высокой биологической активности и физико-химическим свойствам против бактерий а также грибов. При деацетилировании хитозана сохраняются реактивные аминогруппы в углероде-2 (C-2) и гидроксильные группы в ацилированной (GLcNAc) и деацетилированной (GLcN) частях C-3 и C-6. В свою очередь эти реакционноспособные функциональные группы легко химически модифицируются для изменения механических, физических и химических свойств хитозана [2]. Первичные аминогруппы в полимерной цепи могут взаимодействовать с альдегидами и кетонами образуя основания Шиффа ($-RC = N-$) [3]. Полученные основания Шиффа хитозана проявляли более высокую антибактериальную, противовоспалительную и противовирусную активность [4]. Основания Шиффа координируются с ионами металлов

за счет увеличения адсорбционных комплексобразующих свойств биополимера. Реакции образования основания Шиффа между альдегидной группой и аминогруппами повышают стабильность биополимера. При этом также было обнаружено, что каталитическая активность металлокомплексов, полученных на основе оснований Шиффа, намного выше [5]. Было обнаружено, что комплексы Co (II) и Pd (II) оснований Шиффа хитозана обладали высокой каталитической эффективностью при аэробном окислении циклогексана без восстановителей или растворителей. Кроме того, селективность этих типов катализаторов намного выше, а их комплексы очень эффективны при окислении линейных алканов и циклических алканов большого объема [6]. Учитывая широкий спектр применения и высокую биологическую активность этих соединений.

Обсуждение полученных результатов

ИК-спектральные исследования

Ниже приведены ИК-спектры веществ, полученные в ходе этого исследования (хитин, хитозан, основание Шиффа хитозана с салициловым альдегидом, и его металлокомплекс ионами Ag) и их анализ:

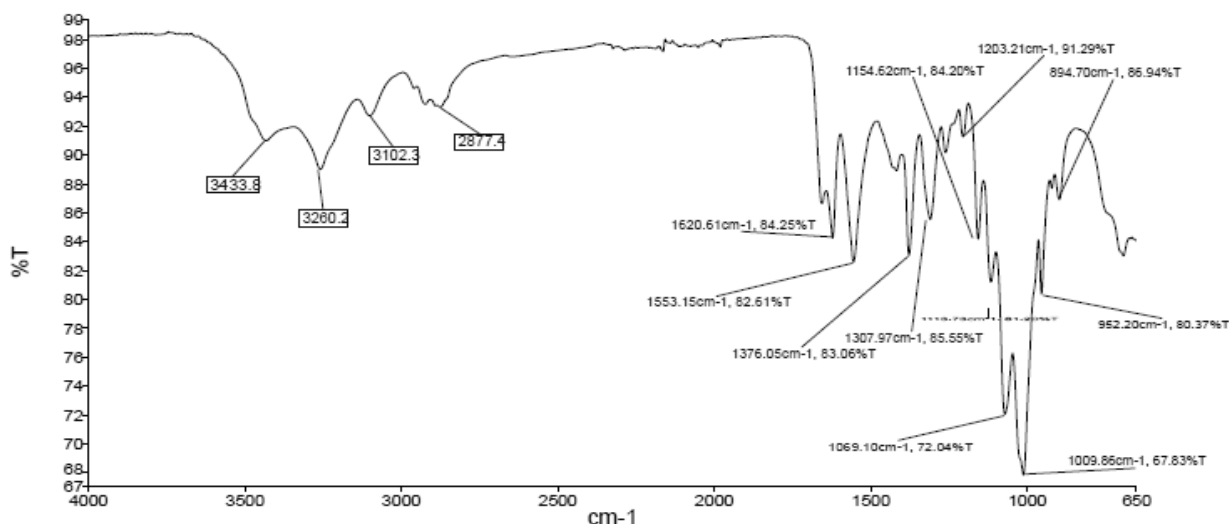


Рисунок 1. ИК-спектр хитина, полученного из *Apis mellifera*

В ИК-спектре хитина, полученного из *Apis mellifera*, наблюдаются следующие характерные сигналы поглощения, см⁻¹: в области 3433 за счет валентных колебаний межмолекулярных и внутримолекулярных связанных ОН-групп, 3260,2–3102,3 за счет валентных колебаний N-H связи. Сигнал тройного поглощения в области 3000–2800 принадлежит метиленовой группе пиранозного кольца. Область 1700-800 - «область отпечатка пальца» характерна

для мономера хитина. 1653–1620,61 - амидная связь I, 1553,15 - амидная связь II. Сигналы поглощения в области 900–1100 принадлежат гликозидной связи между эфирными связями и пиранозными кольцами, а изменения сигналов, происходящие в этих областях, указывают на уменьшение длины полимерной цепи и молекулярной массы [7, 8]. Схематическое уравнение реакции деацетилирования хитина можно представить следующим образом:

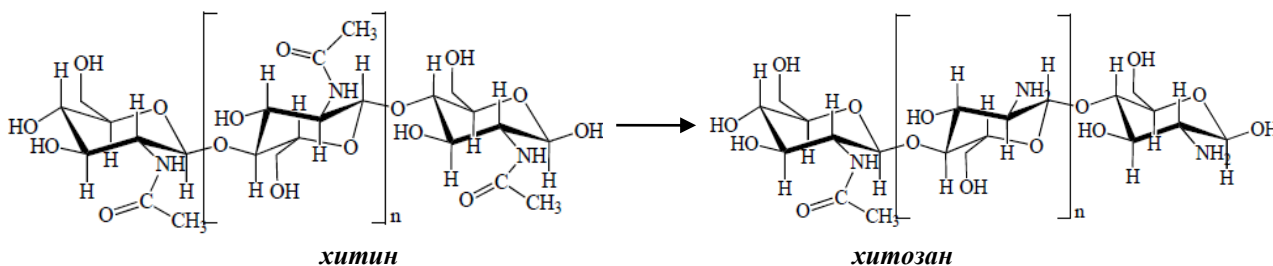


Рисунок 2. Схема реакции деацетилирования хитина

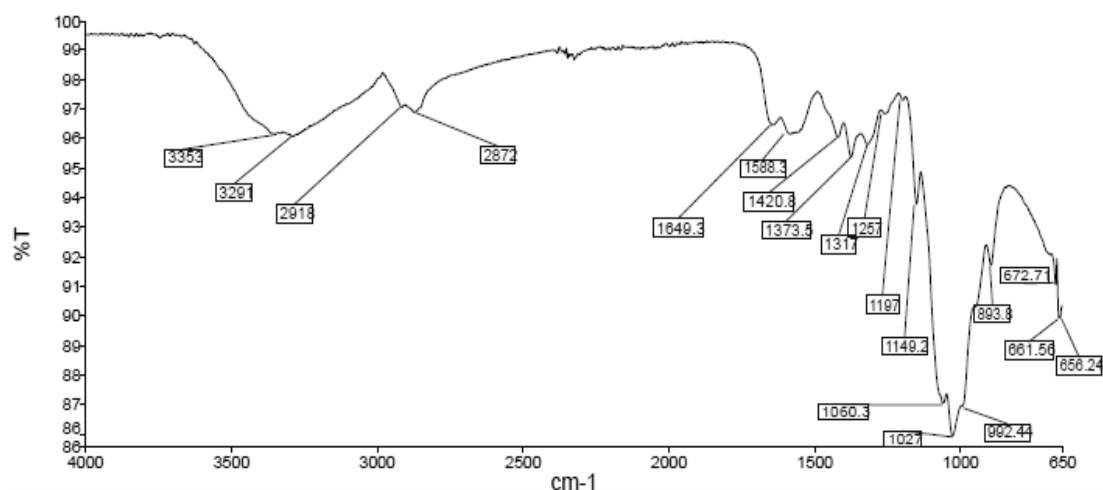


Рисунок 3. ИК-спектр хитозана полученного из хитина

При исследовании ИК-спектра хитозана полученного при деацетилировании хитина были обнаружены следующие характерные сигналы поглощения, см⁻¹: в области 3353–3291, обусловлены валентными колебаниями первичных аминогрупп и -ОН-групп, присоединенных к пиранозному кольцу, сигнал в области 2918–2872 за счет валентных колебаний пиранозного кольца и присоединенного к нему –CH₂ОН, вызванного валентными колебаниями

метиленовых групп. Сигналы поглощения в области 1649–1588.3 обусловлены валентными колебаниями амидных I и амидных связей II, уменьшение сигнала поглощения в этом области указывает на процесс деацетилирования. Изменения интенсивности сигналов поглощения в диапазоне 900–1100 указывали на уменьшение длины и молекулярной массы полимерной цепи при деацетилировании [7].

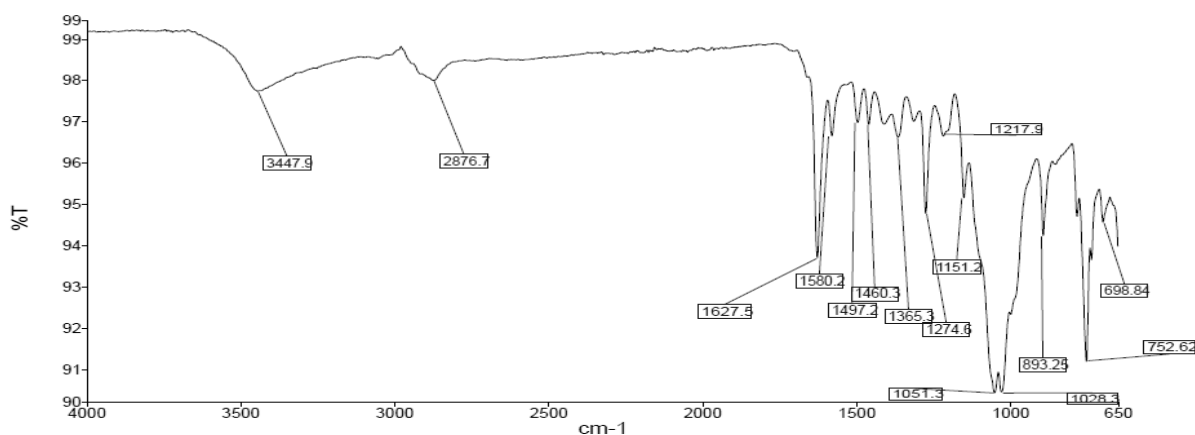


Рисунок 4. ИК-спектр основания Шиффа хитозана с салициловым альдегидом

При исследовании ИК-спектра синтезированного основания Шиффа хитозана с салициловым альдегидом, уменьшение и сдвиг интенсивности сигналов поглощения в областях 3000–3601 см⁻¹ свидетельствовал образовании основания Шиффа за счет свободных аминогрупп. Валентные колебания групп ОН,

образующих внутримолекулярную водородную связь проявлялись в области 3447,9 см⁻¹, сигнал поглощения в областях 2876,7 и 1627,5 см⁻¹, обусловлены симметричными колебаниями связи С = О в СН и амидах (амидная связь I) в метиленовой группе.

В ИК-спектре также присутствуют следующие характерные сигналы поглощения, см^{-1} : 1460,3 и 893,25 — деформационные колебания группы OH; 1151,2 деформационные колебания связи C-H у CH_3 ; 1051,3 связи C-O-C, 1274,6 колебания связей C = C

ароматического кольца. Интенсивный сигнал поглощения в области 1627,5 указывает на образование азометиновой связи C = N синтезированного основания Шиффа [9, 10, 11].

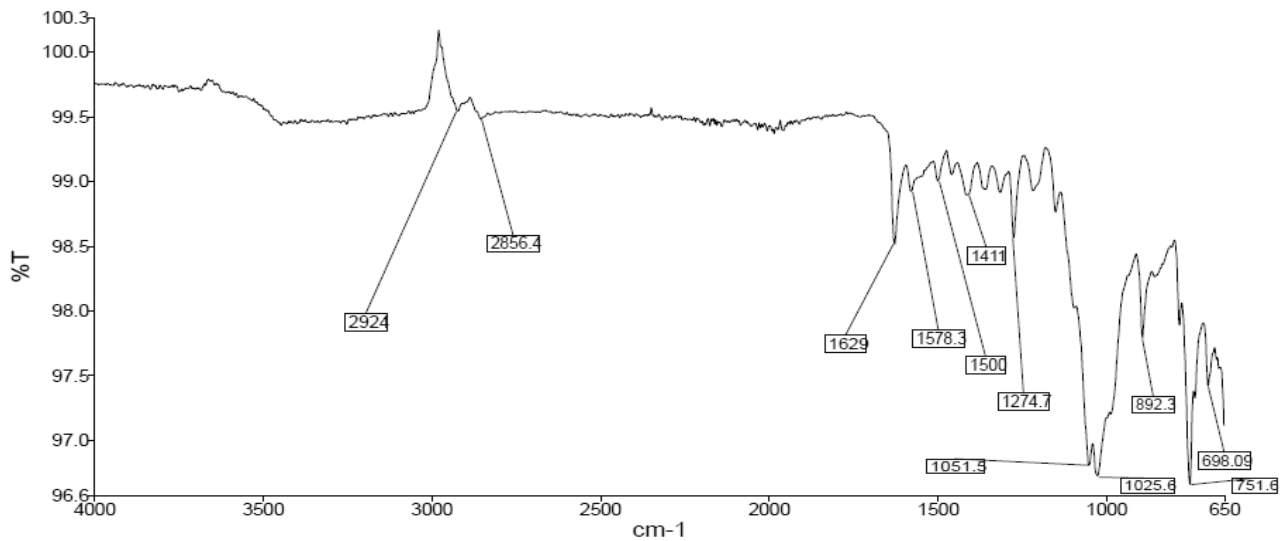


Рисунок 5. ИК-спектр комплекса Ag и основания Шиффа хитозана с салициловым альдегидом

Из приведенного выше спектра (рис.5.) видно, что образующаяся азометиновая связь сдвигается и при этом уменьшается интенсивность сигнала поглощения в области 1629 см^{-1} , также уменьшается интенсивность сигналов поглощения в области отпечатка пальца которые указывает на образование

комплекса Ag с основанием Шиффа. В связи с этим примерную структуру полученного комплекса Ag с основанием Шиффа можно изобразить следующим образом:

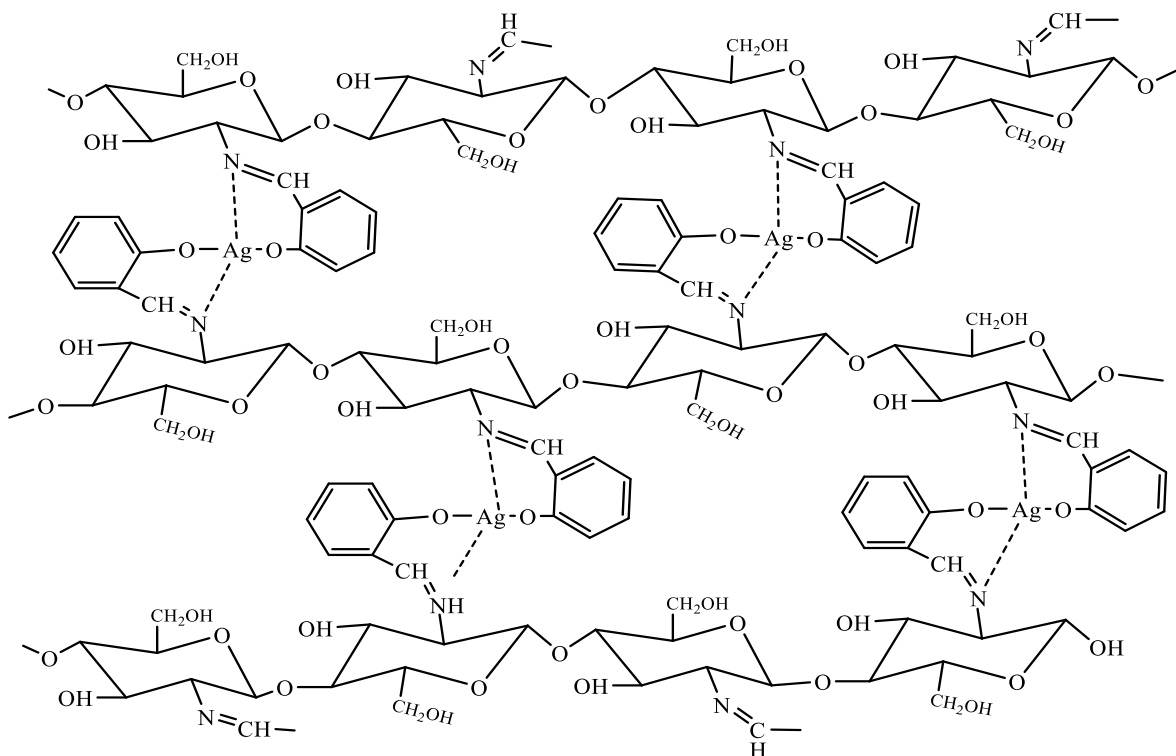


Рисунок 6. Структура комплекса ионов Ag и основания Шиффа хитозана с салициловым альдегидом

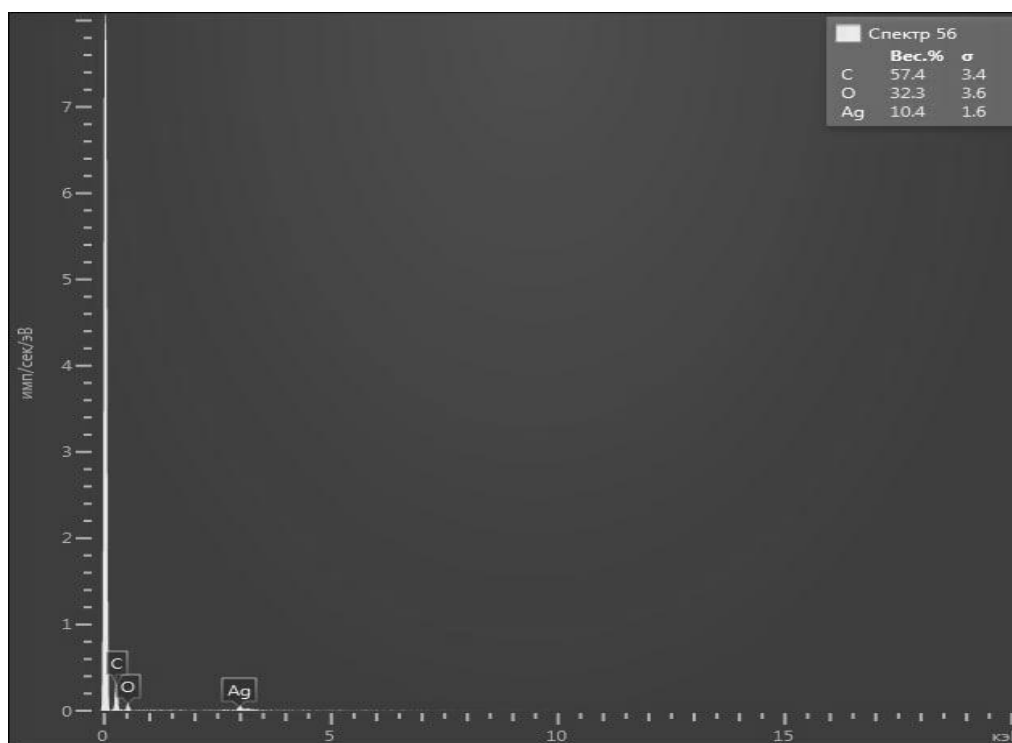


Рисунок 7. СЭМ-изображение комплекса ионов Ag основанием Шиффа хитозана с салициловым альдегидом

Как видно из полученных СЭМ-изображение (рис.7.), в составе полученного металлокомплекса ионов Ag и основания Шиффа хитозана с салициловым альдегидом присутствует ионы металла, при этом массовая доля ионов Ag равна 10,4%. Полученные данные полностью соответствует теоретическим расчетам.

Экспериментальная часть

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии (Perkin Elmer Spectrum IR, версия 4000-650 cm^{-1}) и сканирующим электронным микроскопом (EVO MA10 ZEISS).

Извлечение хитина и хитозана

10 г высушенного и измельченного *Apis mellifera* взвешивали, для удаления примесей нагревали, промывали и сушили в дистиллированной воде при 70-80°C в течении 1 ч. Полученное вещество (8 г) добавляли к 80 мл водного раствора 0,1 н. HCl, нагревали при 70-80°C в течении 1 ч, фильтровали, для удаления ионов металлов промывали до нейтральной среды и сушили (7 г). Деминерализованное вещество добавляли к 70 мл водного раствора 0,1 н. NaOH, нагревали при 70-80°C в течение 1 ч, фильтровали, для удаления белка промывали до нейтральной среды и сушили. На следующем этапе к неочищенному продукту (1,2 г) прибавляя 30% раствор H_2O_2 объемом 20 мл удерживали в течение суток, фильтровали и несколько раз промывали водой. В результате получили беловатые хитиновые пластинки с выходом 10%. Для получения хитозана определенной молекулярной массой, хитин (1,0 г) нагревали с 10 мл 40% водного раствора NaOH в течение 7 часов при 70-80°C. При этом получили хитозан (рисунок 2) с выходом 6%.

Синтез оснований Шиффа хитозана

0,1 г хитозана растворяли в 10 мл метанола и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем к смеси добавляли 2 мл салицилового альдегида. Смесь перемешивали и нагревали при 60°C в течение 24 часов. После охлаждения осадок промывали горячим этанолом и диэтиловым эфиром до образования бесцветного фильтрата и сушили при 60°C в вакууме в течение 24 часов. Получен желтый порошок (0,115 гр).

Синтез комплекса ионов Ag основанием Шиффа хитозана с салициловым альдегидом

0,1 г основания Шиффа хитозана с салициловым альдегидом растворяли в 10 мл метанола и смесь непрерывно перемешивали при комнатной температуре до полной диффузии, затем добавили 0,2 г $\text{Ag}(\text{OAc})_2$. После перемешивания при 35°C в течение 6 часов смесь конденсировали выпариванием в вакууме. Осадок фильтровали и трижды промывали диэтиловым эфиром. Нано-хитозановый комплекс серебра на основе основания Шиффа получали в виде черного порошка (0,11 г). На рисунке-6 показана примерная структура полученного комплекса.

Заключение

Таким образом, можно прийти к следующим заключениям: получен биополимер хитин из *Apis mellifera* выходом 10%; из хитина с помощью соответствующих химических процессов получен хитозан выходом 6%; синтезирован основание Шиффа хитозана с салициловым альдегидом; получен металлокомплекс ионов Ag основанием Шиффа хитозана с салициловым альдегидом; состав и индивидуальность полученных продуктов исследована методами ИК-спектроскопии и СЭМ-анализа.

Список литературы:

1. Хитозан (2013) / Под ред. Скрыбина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Изд. Центр «Биоинженерия» РАН, 593 с.
2. Ti Feng Jiao, Juan Zhou, JingXin Zhou, LiHua Gao, YuanYuan Xing, and XuHui Li // Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups // Iranian Polymer Journal 20 (2), 2011, 123-136.
3. T. Noushad, P. Alikutty, H. Basila, V.K. Rajan, K. Muraleedharan, V.M. Abdul Mujeeb, A comparative study on the druggability of Schiff bases and dithiocarbamate derivatives of chitosan, Polym. Bull. 73 (2016) 2165-2177.
4. M.S. Mohy Eldin^{1, 2}, A.I. Hashem³, A.M. Omer¹, T.M. Tamer // Preparation, characterization and antimicrobial evaluation of novel cinnamyl chitosan Schiff base // International Journal of Advanced Research (2015), Volume 3, Issue 3, 741-755.
5. S. Sashikala and S. Syed Shafi // Synthesis and characterization of chitosan Schiff base derivatives // Der Pharmacia Lettre, 2014, 6 (2):90-97.
6. Tong JH, Li Z, Xia CG, Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents, J Mol Catal A Chem, 231, 197-203, 2005.
7. Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, А.В. Метелев, А.В. Давиденко, Хуинь Тхи Тхуи Чанг // ИК спектроскопия в изучении состава композитов, полученных из растительного и животного сырья // научные ведомости | Серия Естественные науки. 2011. № 15 (110). Выпуск 16
8. Khabibullaeva N., Khaitbaev A. // Synthesis Of Schiff Bases From Glucosamine On The Basis Of Apis Mellifera // The American Journal of Applied Sciences (ISSN – 2689-0992).
9. S. Sashikala and S. Syed Shafi // Synthesis and characterization of chitosan Schiff base derivatives // Der Pharmacia Lettre, 2014, 6 (2):90-97.
10. J.E. Santos, E.R. Dockal, É.T.G. Cavalheiro, Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives, Carbohydr. Polym. 60 (2005) 277-282.
11. Khabibullaeva N.F., Makhkamova N.O., Khaitbaev A.Kh. // Extraction method of aminopolysaccharides from apis mellifera // Cutting-edge science – 2020. Volume 10.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12232

**УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ЗА СЧЕТ МОДИФИКАЦИИ
ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ОЛИГОМЕРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ****Умаров Шухрат Шарифович**

ассистент Термезского филиала
Ташкентского государственного технического университета
имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: shuxratjonumarov1982.02.10@gmail.com

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, профессор,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Джалилов Абдулахат Туропович

академик, д-р хим. наук, профессор,
Директор ООО Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**IMPROVING THE PROPERTIES OF POLYMERS BY MODIFYING
METAL OXIDES WITH OLIGOMERIC MODIFIERS****Shukhrat Umarov**

Assistant at the Termez branch
of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turaev

Dr. chem. sciences, professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Abdulakhat Jalilov

Academic, Dr. sciences, professor,
Director of Tashkent Scientific Research LLC Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

На сегодняшний день спрос на нанокompозиты в химической промышленности составляет большую часть их производства. Несмотря на небольшую долю наноразмерных частиц в химической промышленности, спрос на модификаторы растет с каждым днем. Это связано с их высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, их устойчивостью к агрессивным средам и способностью использоваться в широком диапазоне температур. Поэтому получение полимерных материалов на основе металлосодержащих соединений и их применение в практике является еще более важным.

ABSTRACT

Today, the demand for nanocomposites in the chemical industry accounts for most of their production. Despite the small share of nanoscale particles in the chemical industry, the demand for modifiers is growing every day. This is due to their high physical, mechanical and operational properties, their resistance to aggressive environments and their ability to be used in a wide temperature range. Therefore, the preparation of polymeric materials based on metal-containing compounds and their application in practice is even more important.

Ключевые слова: полипропилен, полиэтилен, никель, кобальт, алюминий, модификация, температуры деформации под воздействием груза.

Keywords: polypropylene, polyethylene, nickel, aluminum, cobalt, modification, deformation temperatures under load.

Введение. В мире наночастицы, полученные из производных многоосновных кислот, представляют особый интерес для разработки наполнителей, пластификаторов, добавок, модификаторов и антипиренов. Полиолефиновые термоэластопласты и композиции на основе полярных полимеров находят широкое применение в различных областях техники: транспортное строительство, изоляция электрооборудования, гидроизоляция [1]. Для улучшения технологических свойств и некоторых эксплуатационных показателей в данные композиции целесообразно вводить наполнители. При этом, как правило, ухудшается эластичность. Это объясняется многими факторами, в частности, недостаточной межфазной адгезией на границе раздела полимерная матрица-наполнитель [2]. Таким образом, актуальной задачей полимерной технологии является улучшение взаимодействия полимеров с наполнителями. В полимерной науке и технологии проблему введения наполнителей в композиции решают использованием аппретов, которые химически взаимодействуют с наполнителем и полимером, а также введением адгезионных добавок, улучшающих смачиваемость наполнителя [3]. В данной работе решалась проблема улучшения механических свойств наполненных смесей полиэтилена, полипропилена и полиамида с металлосодержащими соединениями. Целью работы является улучшение механических свойств наполненных полиолефиновых термоэластопластов на основе полиэтиленов, полипропиленов и полиамидов и ацетат металла. Разработку исследований полученных материалов на основе Полипропилен, содержащих наноразмерные модификаторы, оказывающие влияние на надмолекулярную упаковку макромолекул полимера и таким образом на его физико-механические характеристики.

Методика исследования. Научное обоснование следующих решений по производству автомобильных и бытовых пластмассовых деталей на основе новых композиционных материалов: выбор различных реакционно-активных модификаторов для минеральных модификаторов микро- и наноразмеров, добавляемых в полимеры; модификация полимеров с помощью дисперсных частиц; [4]. Модификация ПП путем введения различных добавок позволяет существенно изменить свойства базового полимера, регулировать его технологические и эксплуатационные свойства. В частности, для направленного улучшения физико-химических свойств ПП в настоящее время широко применяются методы модификации, заключающиеся в создании новых композитных материалов. Подбор модификатора, его содержание в зависимости от природы полимера является одним из наиболее доступных и дешевых способов получения полимерного материала с изменяющимися в широком диапазоне характеристиками и свойствами [5].

Экспериментальная часть. Химическая модификация полипропилена и полиэтилена, т.е. направленное изменение его физических, механических или химических свойств введением в макромолекулу новых функциональных групп, сшиванием или сополимеризацией, представляет большой интерес с научной и практической точки зрения.

В настоящей работе с помощью метода деструкции оксид никеля непосредственно при компаундировании были получены нанокompозиты ПП+Ni и полиэтилен ПЭ+Ni равномерной степени дисперсности неорганической фазы. Присутствия наночастиц Ni в олимерной матрице преобразует свойства базового полимера как показаны в таблицах № 1 и № 2.

Таблица 1.

Физико-механические свойства полученных композиционных материалов

Параметры	ПП-JM350	ПП+ 5% Ni
Плотность, г/см ³	0,9	0,99
ПТР, г/10мин	10	11
Модуль при изгибе, МПа	1100	1300
Удлинение, %	100	95
Прочность при растяжении, МПа	24	25
Ударная вязкость по Изоду с/н, при+23°C, кДж/м ²	6,5	6,2
НДТ 1,8МПа, °С	45	46

Таблица 2.

Физико-механические свойства полученных композиционных материалов

Параметры	Стандарты	HDPE-J2210	ПЭ+ 3% Ni
Плотность, г/см ³	ASTM D1505	0,96	0,99
ПТР, г/10мин	ASTM D1238	8	11
Модуль при изгибе, МПа	ASTM D790	1100	1500
Удлинение, %	ASTM D638	300	310
Прочность при растяжении, МПа	ASTM D638	22	23
Ударная вязкость по Изоду с/н, при +23°C, кДж/м ²	ASTM D256	4	4,5
HDT 0,45 МПа, °C	ASTM D648	72	88,3
Усадка после 24 часов	ASTM D955	1,5	1,40
Скорость горения UL-94, мм	Толщина образца 3,2 мм	45	≤40

В ходе анализа результатов, было выявлено что введение оксид никеля в полимер улучшает комплекс физико-механических свойств полиолефинов. Стоит отметить, что присутствие атомарных частиц никеля способствует к значительному повышению теплостойкости, модуль при изгибе базового полипропилена.

Таким образом, улучшение физико-механических свойств и теплостойкости полимерных композитов на основе полипропилена, наполненного частицами никеля/кобальта, максимальный эффект достигается при использовании 5 масс. % оксида Ni. По всей видимости, полученный результат можно объяснить препятствиями со стороны Ni, обладающих высокой

собственной прочностью и жесткостью. Полимерные композиты с Ni являются многообещающими функциональными материалами с обширной сферой возможных применений в качестве эффективных модификаторов для полимеров.

Термические свойства полиэтилена низкой плотности, наполненного металлсодержащими олигомерными антипиренами, характерные характеристики олигомерных антипиренов изучали методами ДСК и СЭМ. Лабораторные исследования показали, что синтезированные олигомерные антипирены могут быть использованы в качестве наполнителей для полимерных материалов.

Список литературы:

1. Айзинсон И. Химически активные добавки. / Айзинсон И., Екимов А. Пластике, № 7, 2008. с. 34-39.
2. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев. 1986. 260 с.
3. Дерягин Б.В., Жеребков С.К. Смачивание минеральных наполнителей каучуками общего назначения. Журнал прикладной химии. № 2, том 1, с. 122-129.
4. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Изучение физико-механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций // Universum: Химическая технология: электронный научный журнал 2018 № 2 (47). С. 62-65
5. Тураев Э.Р., Джалилов А.Т., Микро и нано композиционные материалы на основе полиолефинов // Монография. «Fan va texnologiyalar Markazining basmaxonasi». Ташкент –017. –С. 1-90.
6. Умаров Ш.Ш., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Модификация полиолефинов с металлоксидными олигомерными модификаторами // Universum: Химическая технология: электронный научный журнал февраль 2021 № 2 (83).

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ГЕМОСОРБЕНТА
ИЗ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА,
И ЕГО СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВИТАМИНУ В₁₂**

Ярматов Сардорбек Собиржонович

*мл. науч. сотр.,
Институт химии и физики полимеров АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ya.s.s_1987@inbox.ru*

Саримсаков Абдушкур Абдухалилович

*д-р техн. наук, проф., зам. директора по науке
Института химии и физики полимеров АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sarymsakov1948@mail.ru*

**OBTAINING A POLYFUNCTIONAL HEMOSORBENT FROM FIBROUS WASTE
OF NATURAL SILK, AND ITS SORPTION ACTIVITY IN RELATION TO VITAMIN B₁₂**

Sardorbek Yarmatov

*Junior Researcher,
Institute of Chemistry and Physics of Polymers
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Abdushkur Sarymsakov

*Doc. those. Sciences, deputy. Director for Science
of the Institute of Chemistry and Physics of Polymers
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Изучены гемосорбенты, полученные из волокнистых отходов производства натурального шелка. Жиро-восковые и неорганические примеси из волокнистых отходов удалены промывкой различными органическими растворителями. Разработан способ разделения чистого серицина и фиброина в водной среде при высокой температуре, не требующий дополнительной очистки. Разработан способ получения волокнистого, оригинального, полифункционального гемосорбента из фиброина путем его дополнительного гидролиза в водной среде при высоких температурах под давлением с использованием методов УЗ-диспергирования и СВЧ-облучения. Исследованы сорбционные свойства полученных гемосорбентов в модельных средах с использованием витамина В₁₂.

ABSTRACT

Hemosorbents obtained from fibrous waste of natural silk production have been studied. Fat-wax and inorganic impurities from the fibrous waste are removed by washing with various organic solvents. A method has been developed for the separation of pure sericin and fibroin in an aqueous medium at a high temperature, which does not require additional purification. A method has been developed for obtaining a fibrous, original, multifunctional hemosorbent from fibroin by additional hydrolysis in an aqueous medium at high temperatures under pressure using the methods of ultrasonic dispersion and microwave irradiation. The sorption properties of the obtained hemosorbents in model media with the use of vitamin B₁₂ have been investigated.

Ключевые слова: гемосорбент, фиброин, серицин, гидролиз, изотерма, сорбция, витамин В₁₂.

Keywords: hemosorbent, fibroin, sericin, hydrolysis, isotherm, sorption, vitamin B₁₂.

Введение. Гемосорбция является современным и эффективным методом удаления токсических для организма веществ, циркулирующих в кровотоке и способствующих развитию критических состояний и тяжелых заболеваний пациентов.

В практической медицине процедура гемосорбции осуществляется вне организма больного путем пропускания крови через систему, заполненную сорбентом. Критичными параметрами для достижения терапевтического эффекта являются тип сорбента, его степень функционализации, избирательность и токсичность, количество и сроки повторных процедур. Показатели эффективности лечения больных с использованием сорбентов индивидуальны, зависят от выявленных паталогических нарушений и состояния больного, оцениваемого в лечебном учреждении [1].

К первым гемосорбентам (Г), которые используются в настоящее время, относятся материалы на основе активированного угля и его, химически модифицированных, производных [2, 3], способные удалять из кровотока такие разнообразные токсичные молекулы, как экзотоксины, цитотоксины, тяжелые металлы, провоспалительные медиаторы, продукты бактериальной природы и распада клеток. Эффективность и специфичность угольных сорбентов невелика, хотя они в той или иной степени позволяют удалять из крови и плазмы достаточно широкой круг токсичных веществ.

В последние годы возрастает интерес к разработке более селективных гемосорбентов, призванных избирательно удалять молекулы определенного строения, включая токсичные метаболиты, существенно не затрагивая при этом жизненно необходимые компоненты крови [1]. В данном направлении синтезированы Г двух основных типов. К первому типу относятся неселективные Г на основе активированного угля и ряд полимерных сорбентов [4;5]. Ко второму типу относятся такие селективные сорбенты, как синтетические и модифицированные природные соединения [6;7].

В настоящее время создается третий тип «мульти-модальных» гемосорбентов, сочетающих свойства селективных и неселективных сорбентов [8; 9; 10].

Нами разработаны способ получения и технология производства. Проведен медико-биологический скрининг нового полифункционального гемосорбента на основе фиброина натурального шелка. Получены предварительные результаты исследований по получению и испытанию Г на основе волокнистых отходов натурального шелка [11,12].

Исследованиями Пак Т.С. с соавторами (2005, 2007), Ивановой Н.С., Пак Т.С. (2015) при гидролизе фиброина натурального шелка показана возможность получения пероральной формы энтеросорбентов с порошковой и гранулированной структурой для детоксикации организма [13-15]. По результатам исследований авторами получен патент на способ получения полимерного энтеро- и гемосорбента на основе отходов производства натурального шелка [16]. Порошковая и гранулированная структура полученных сорбентов ограничивает их использование в

качестве эффективных гемосорбентов. Это связано с тем, что исходная порошковая форма Г подвергается грануляции в органических средах, снижающей их сорбционную активность и не исключающей возможность попадания в кровоток пыли гранулированного гемосорбента (ГГ). Кроме того, разработанный способ получения Г достаточно сложен, что существенно повышает его себестоимость.

Целью исследований является разработка способа разделения в водной среде серицина и фиброина из натурального шелка при высоких температуре и давлении, способствующего получению чистого, без дополнительной очистки, водорастворимого серицина и волокнистой структуры гемосорбента путем дополнительного гидролиза фиброина в водной среде с использованием сверхвысокочастотного излучения (СВЧ) и ультразвукового диспергирования (УЗ) продукта реакции на установке, разработанной проф.Сарымсаковым А.А. с соавт. в 2019 г. [17]. При этом существенно упрощается способ получения Г, исключается пылеобразование и возможна коррекция сорбционной активности гемосорбента за счет УЗ - диспергирования и СВЧ-облучения.

Объекты и методы исследования. В качестве исходного сырья для получения чистого фиброина и гемосорбента использованы коконы тутового шелкопряда “Bombyx mori”, шелковые нити и волокнистые отходы производства натурального шелка в виде сдира, холста, струны.

С целью очистки коконов, шелковых нитей, волокнистых отходов от жира-восковых и минеральных примесей проводилась их обработка органическими растворителями при температуре 50°C и дистиллированной водой при температуре 75°C.

Удаление серицина из шелковых нитей и волокнистых отходов, очищенных от жира-восковых и минеральных примесей, проводили в замкнутой системе дистиллированной водой при температуре 110°C в течение 24 часов.

Процесс получения Г из фиброина заключается в повторном гидролизе сырья в автоклаве при температуре 210°C и давлении 2,6 МПа в течение 120 минут с последующим УЗ-диспергированием гидролизованных образцов фиброина на УЗ-диспергаторе (Guangdong GT Ultrasonic Co.,Ltd, Китай) при частоте 40 кГц и температуре 30°C в течение 5 минут. Продукт диспергирования промывали дистиллированной водой для удаления мелких фракций пыли. СВЧ-облучение гидролизованных влажных образцов фиброина осуществляли на приборе Artel 23UX97 (Узбекистан) в течение 10 минут. ИК-спектры чистого фиброина и гемосорбентов снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре (Perkin Elmer Inc., США) в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Сорбционные характеристики гемосорбента исследовали в модельных средах с использованием витамина В₁₂ по методике [17].

Результаты и их обсуждение. Проведены исследования по получению гемосорбента на основе фиброина натурального шелка, обладающего полифункциональными свойствами. Полифункциональность гемосорбента объясняется тем, что Г одновременно содержит в своей структуре макро-, микро- и

нанопоры, характерные для неспецифических гемосорбентов, а также функциональные карбоксильные и аминогруппы в порах и на поверхности Г, способных химически взаимодействовать с токсинами крови как специфические сорбенты. Возможность использования фиброина в производстве гемосорбента обоснована тем, что он является природным органотропным полимером и применяется в регенеративной медицине в качестве шовного материала [18-24], гидрогелей [25], пленок [26] и др.

Для получения полифункционального Г использованы некондиционные коконы “Bombyx mori”, натуральные шелковые нити и их волокнистые отходы. На первом этапе исследований после химической обработки исходного сырья получены чистый серицин и фиброин [8]. Жиро-восковые и неорганические примеси из структуры исходного сырья удалены промывкой органическими растворителями.

Освобожденные от жиро-восковых и неорганических примесей волокнистые материалы подвергались гидролизу в среде дистиллированной воды при температуре 110 °С и давлении 1,1 МПа в течение 24 часов.

Нерастворимая часть гидролизата промыта дистиллированной водой и высушена. Для получения гемосорбентов чистый фиброин подвергали дальнейшему гидролизу в чистой воде при высокой температуре под давлением.

Исследования гидролиза фиброина проведены при температуре 210 °С и давлении 2,6 МПа. Проведены исследования влияния температуры и давления среды на физико-химические и медико-биологические свойства полученных волокнистых гемосорбентов.

На основании результатов исследований установлено, что с увеличением температуры, давления среды и времени гидролиза наблюдается увеличение содержания реакционно-активных карбоксильных и аминогрупп на 40%. При этом сохраняется волокнистая структура гемосорбента.

Для увеличения сорбционной активности волокнистых полифункциональных гемосорбентов проведены исследования возможности увеличения содержания карбоксильных и аминогрупп в структуре сорбентов, с одновременным повышением объема и размера их пор методом ультразвукового диспергирования и СВЧ-облучения в процессе их гидролиза в водной среде.

Далее исследованы сорбционные свойства полученного гемосорбента на основе гидролизованного фиброина в модельных средах [29,31]. При сорбции токсичных веществ поверхностью и порами гемосорбента, гидрофильным по природе, основным механизмом взаимодействия является физическая и химическая сорбция, обусловленная действием

дисперсионных сил. При физической сорбции определяющим фактором является соразмерность молекул сорбируемых веществ и пор сорбента, поэтому известные сорбенты обладают различной активностью и инертностью по отношению к форменным элементам крови [27]. Химическая сорбция определяется активностью функциональных групп сорбента по отношению к функциональным группам токсинов (сорбатов).

Изучение сорбционных свойств образцов углеродного сорбента по отношению к веществам-маркерам проводили спектрофотометрическим методом на приборе SPECORD 210, “Analytik Jena, Германия” [28-30].

Исследование сорбционных свойств по отношению к витамину В₁₂ изучали в статических условиях при комнатной температуре. Исследование зависимости сорбции веществ на образцах сорбента от времени контакта проводили следующим образом: к навеске образца чистого фиброина и гемосорбента на его основе в 1.0000±0,0002 г добавляли 10 мл раствора витамина В₁₂ с концентрацией 500 мг·л⁻¹ и измеряли количество сорбата в растворе по истечении определенного времени контакта (2; 4; 6; 12; 24; 48 ч). Концентрацию веществ в растворе определяли до и после проведения сорбции при соответствующей длине волны (длина волны для витамина В₁₂ – 360 нм), толщина кюветы 10 мм.

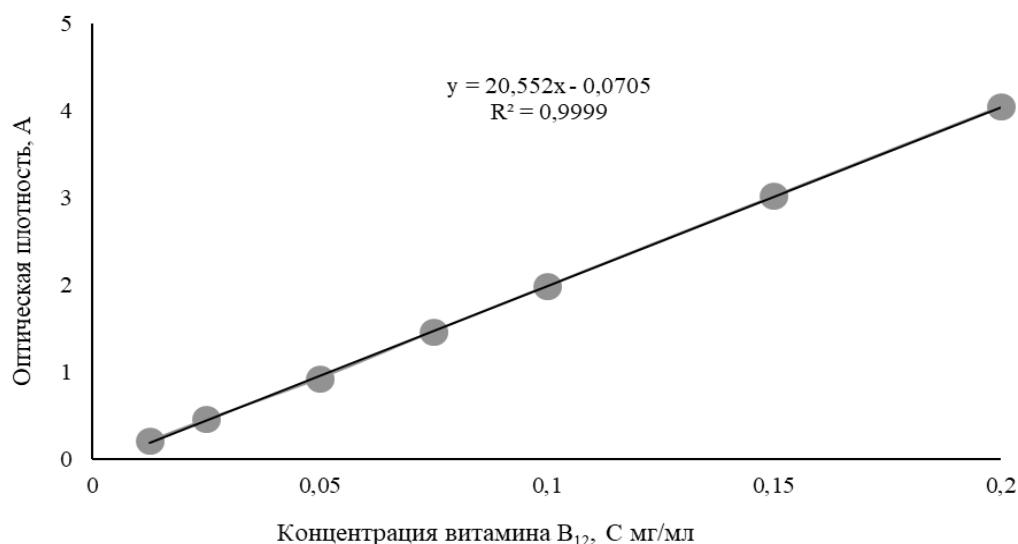
Значения коэффициента сорбции для исследуемых соединений были получены в соответствии со следующим уравнением:

$$a = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

где a - сорбционная емкость, [а] - мг·г⁻¹; C_0 - начальная концентрация раствора, [C₀] - мг·л⁻¹; C_e - равновесная концентрация раствора, [C_e] - мг·л⁻¹; V - объем раствора; [V] - л, m - количество сорбента; [m] - г.

Зависимость сорбции веществ – маркеров исследуемыми сорбентами от их концентрации в растворе изучали при установленном времени равновесия. К навеске образца сорбента в 1,0000±0,0002 г добавляли 0,025 л раствора витамина с концентрацией вещества от 4 мг·л⁻¹ до 500±0,02 мг·л⁻¹ и измеряли количество сорбата. Концентрацию веществ в растворе определяли до и после проведения сорбции. Рассчитывали значения статической обменной емкости и строили кривую зависимости сорбции на исследуемых сорбентах веществ-маркеров В₁₂ от их концентрации в растворе.

Для определения рабочего диапазона концентраций растворов сорбатов, в которых сохраняется линейная зависимость между концентрацией раствора и оптической плотностью, построены градуировочные графики (рис. 1).

Рисунок 1. Градуировочный график для витамина B₁₂

Результаты исследования зависимости сорбции витамина B₁₂ на образцах сорбента от времени контакта представлены на рисунках 2-3 и таб. 1. Исходная концентрация сорбата – витамина B₁₂ - 0,50 мг/мл.

Таблица 1.

Остаточная концентрация раствора витамина B₁₂ и значение его сорбции в зависимости от времени контакта

Время контакта, ч					
2	4	6	12	24	48
Образец - фиброин					
Значение сорбции раствора витамина B ₁₂ , мг/г					
2,375	2,95	3,95	5,825	7,55	7,625
Остаточная концентрация раствора витамина B ₁₂ , мг/мл					
0,405	0,382	0,342	0,267	0,198	0,195
Образец гемосорбент «Гемосорб»					
Значение сорбции раствора витамина B ₁₂ , мг/г					
1,35	1,6	2,2	2,875	3,55	3,625
Остаточная концентрация раствора витамина B ₁₂ , мг/мл					
0,446	0,436	0,412	0,385	0,358	0,355

Примечание: Исходная концентрация раствора витамина B₁₂ – 0,5 мг/мл

В системе «сорбент - витамин B₁₂» с течением времени его концентрация в растворе постепенно снижается (рис. 2). При этом равновесие наступает быстрее при сорбции витамина гемосорбентом "Гемосорб". Для исследуемого образца равновесие в системе быстро не наступает – величина сорбции постепенно с течением времени растет. По истечении 24 ч. количество сорбированного витамина B₁₂ на исследуемых образцах различается: меньше всего витамин сорбируется на фиброине и достигает величины 3,55 мг/г.

Количество сорбированного витамина B₁₂ для сорбента "Гемосорб" больше (7,55 мг/г), чем для исходного фиброина – 3,55 мг/г к данному моменту времени (рис. 3). Но, если для исходного образца равновесие еще не установилось и наблюдается увеличение сорбционной способности к данному сорбату, то для образца гемосорбента "Гемосорб" кривая сорбции вышла на «плато» и количество сорбированного витамина B₁₂ по своему значению с течением времени не изменится.

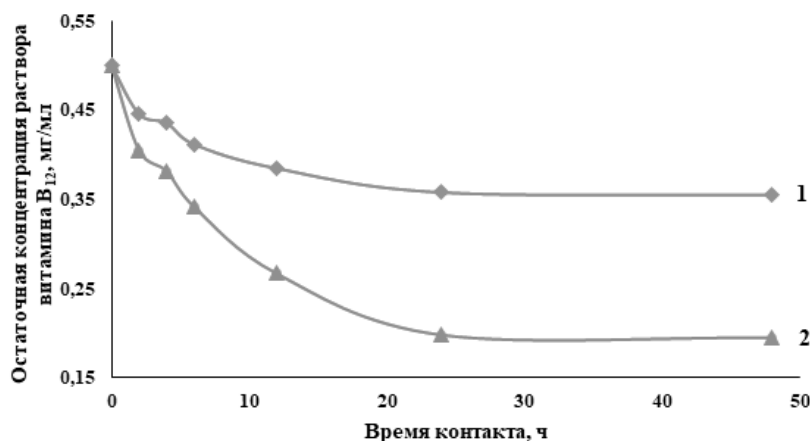


Рисунок 2. Зависимость остаточной концентрации в растворе витамина В₁₂ от времени контакта для исследуемых образцов: 1 – фиброин; 2 – гемосорбент «Гемосорб»

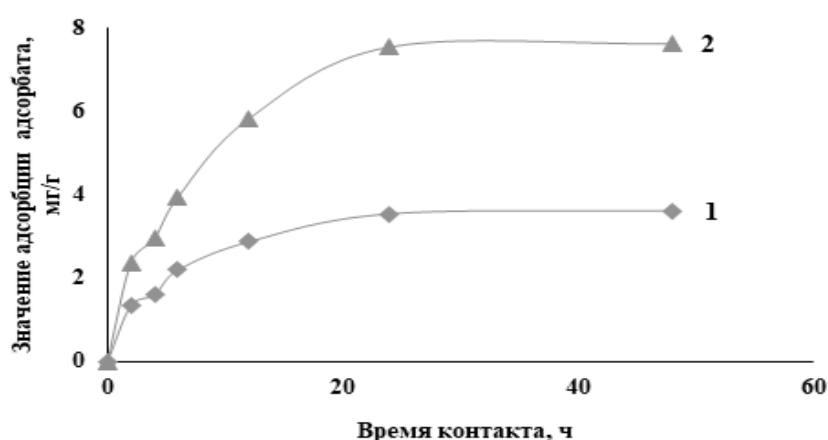


Рисунок 3. Зависимость величины сорбции витамина В₁₂ от времени контакта для исследуемых образцов: 1 – фиброин; 2 – гемосорбент «Гемосорб»

Таким образом, установлено, что быстрее всего равновесие в исследуемых системах наступает при использовании модифицированного образца «Гемосорб». Величина сорбции сорбатов выше для образца с большей удельной площадью поверхности – гемосорбента «Гемосорб». Это может означать, что происходит физическая и химическая сорбция вита-

мина В₁₂ на исследуемых образца гемосорбента «Гемосорб» за счет заполнения пор поверхности молекулами сорбата и связи с функциональными группами.

Результаты исследований зависимости сорбции витамина В₁₂ на образцах фиброина и «Гемосорб» от их концентрации в растворах представлены на рис. 4 (таб. 2). Время сорбции – 24 ч.

Таблица 2.

Остаточная концентрация раствора витамина В₁₂ и значение его сорбции

Исходная концентрация раствора витамина В ₁₂ , мг/мл					
0,0156	0,0312	0,0625	0,125	0,250	0,5
Образец - фиброин					
Значение сорбции раствора витамина В ₁₂ , мг/г					
0,312	0,546	1,12	1,325	2,45	3,6
Остаточная концентрация раствора витамина В ₁₂ , мг/мл					
0,000312	0,00936	0,0177	0,072	0,152	0,356
Образец - гемосорбент «Гемосорб»					
Значение сорбции раствора витамина В ₁₂ , мг/г					
0,33	0,62	1,25	2,7	4,375	7,6
Остаточная концентрация раствора витамина В ₁₂ , мг/мл					
0,0024	0,0064	0,0125	0,017	0,075	0,196

Примечание: время контакта 24 ч.

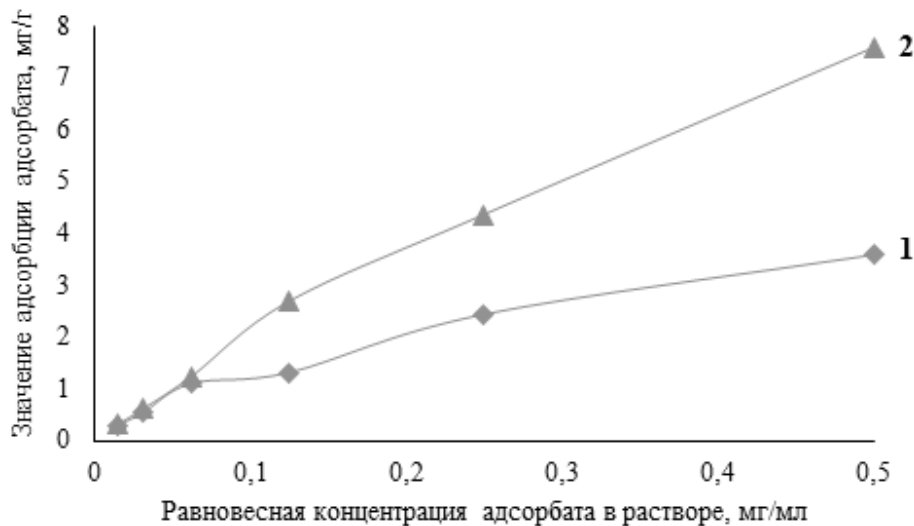


Рисунок 4. Изотермы сорбции витамина В₁₂ из раствора на исследуемых образцах сорбента при времени контакта 24 ч: 1 – фиброин; 2 – гемосорбент «Гемосорб»

Установлено, что величины сорбции исследуемыми образцами раствора витамина В₁₂ отличаются друг от друга и составляют для фиброина и "Гемосорб" – 3,6 и 7,6 мг/г соответственно. Для образца фиброина наблюдается тип сорбции, характерный для микропористых сорбентов. Вероятнее всего, это связано с особенностью распределения пор в структуре фиброина. У гемосорбента "Гемосорб" наблюдается тип изотерм, характерный для мезопористых сорбентов. При этом величина сорбции выше и это связано с модификацией гидролизованного фиброина под действием физических факторов: СВЧ - облучение и УЗ - диспергирование.

Известно, что в реальных системах концентрация токсичных веществ не достигает критических значений, поэтому эксперименты проводили при предельно-допустимых концентрациях, моделирующих токсины. Для проведения исследования были

выбраны концентрации сорбатов с учетом возможных концентраций токсинов в крови, моделью которых являлся витамин В₁₂.

Выводы

Разработана методика и технология получения чистого серицина и фиброина посредством гидролиза натурального шелка и его волокнистых отходов в водной среде при высоких температурах и давлении.

Посредством повторного гидролиза чистого фиброина в водной среде с последующим СВЧ-облучением и УЗ-диспергированием продукта получен полифункциональный гемосорбент «Гемосорб».

На основании результатов исследований сорбционных свойств полифункционального гемосорбента «Гемосорб» в модельных средах с использованием витамина В₁₂ показана возможность получения нового гемосорбента с высокими значениями сорбционной активности.

Список литературы:

1. Toshiaki I. Nemoadsorption in critical care //Ther. Apher.- 2002.-6 (3):189–192.
2. Картель Н.Т. Возможности терапевтического действия медицинских сорбентов на основе активированных углей // Эфферентная терапия. – 1995, Т.1.- №4. - С. 11-18.
3. Наумкин Е.В., Обгольц А.А., Рейс Б.А., Чернышев А.К. Влияние сорбирующих материалов на гидрофобность и адгезивность грамотрицательных микроорганизмов //Эфферентная терапия. –1997.- Т.3. №1.- С. 26-28.
4. Winchester J.F., Ronco C., Brady J.A., Clemmer J., Muller T.E., Davankov V., Tsyurupa M., Pavlova L., Pavlov M., Levin N.W. History of sorbents in uremia //Contrib. Nephrol.- 2001; 133.-P. 131–139.
5. Ash S.R. Extracorporeal blood detoxification by sorbents in treatment of hepatic encephalopathy //Adv. Ren. Replace Ther.- 2002; 9 (1).-P.3–18.
6. Shoji H., Tani T., Hanasawa K., Kodama M. Extracorporeal endotoxin removal by polymyxin B immobilized fiber cartridge: designing and antiendotoxin efficacy in the clinical application //Ther. Apher.- 1998; 2 (1).- P. 3–12.
7. Ronco C. Endotoxin removal: history of a mission //Blood Purif.- 2014; 37 (Suppl 1).-P. 5–8.
8. Payen D.M., Guilhot J., Launey Y., Lukaszewicz A.C., Kaaki M., Veber B., Pottecher J., Joannes_Boyau O., Martin_Lefevre L., Jabaudon M., Mimoz O., Coudroy R., Ferrandiere M., Kipnis E., Vela C., Chevallier S., Mallat J., Robert R.; ABDOMIX Group. Early use of polymyxin B hemoperfusion in patients with septic shock due to peritonitis: a multicenter randomized control trial //Intensive Care Med.- 2015; 41 (6): P. 975–984.
9. Davankov V., Pavlova L., Tsyurupa M., Brady J., Balsamo M., Yousha E. Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure //J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. Appl. -2000; 739 (1).-P. 73–80.

10. А.С. Морозов, И.В. Бессонов, А.В. Нуждина, В.М. Писарев Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью // *General reanimatology*. -2016, 12; 6.- С. 82-107.
11. Иванова Н.С., Пак Т.С. Доклиническое токсикологическое изучение сорбента // *Международный научный журнал «Символ науки»*. - 2016, № 4. - С. 100-102.
12. Иванова Н.С., Пак Т.С. Оценка эффективности гемосорбции при механической желтухе и печёночной недостаточности // *Современные тенденции развития науки и технологий. XIX Международная научно-практическая конференция*. - 2016, №10, Ч.5.- С. 37-40.
13. Пак Т.С., Тахтаганова Д.Б., Хаитметова Д.Б., Рашидова С.Ш. Энтеросорбенты из фиброина натурального шелка. Получение, свойства // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы II Всероссийской конференции, Книга II*.- 2005.- С. 627-631.
14. Иванова Н.С., Пак Т.С. Медико-биологические испытания сорбента // *Национальная ассоциация ученых*.- 2015, IX (14).- С. 127-131.
15. Пак Т.С., Тахтаганова Д.Б., Кристаллович Э.Л. Энтеросорбент на основе фиброина натурального шелка и его механохимическая модификация дезоксипеганин гидрохлоридом // *Химико-фармацевтический журнал*.- 2007, Т. 41, № 1.- С. 21-25.
16. Иванова Н.С., Пак Т.С., Кужанова Н.И. Способ получения полимерного гемосорбента // *RU 2619864C2*, 2017, Бюллетень №14.
17. Сарымсаков А.А., Ярматов С.С., Эшчанов Х.О. Полифункциональные гемосорбенты на основе волокнистых отходов натурального шелка // *Узбекский химический журнал*.- 2019 г., № 3.-С. 67-75.
18. Sun K., Li H., Li R., Nian Z., Li D., Xu C. Silk fibroin/collagen and silk fibroin/chitosan blended three-dimensional scaffolds for tissue engineering. *Eur J Orthop Surg Traumatol*.- 2015; 25(2): P.243–249.
19. Nakazawa Y., Sato M., Takahashi R., Aytemiz D., Takabayashi C., Tamura T., Enomoto S., Sata M., Asakura T. Development of small-diameter vascular grafts based on silk fibroin fibers from *Bombyx mori* for vascular regeneration. *J Biomater Sci Polym Ed*.- 2011; 22(1–3):P. 195–206.
20. Zhu M., Wang K., Mei J., Li C., Zhang J., Zheng W., An D., Xiao N., Zhao Q., Kong D., Wang L. Fabrication of highly interconnected porous silk fibroin scaffolds for potential use as vascular grafts. *Acta Biomater*.- 2014; 10(5): P. 2014–2023.
21. Catto V., Farè S., Cattaneo I., Figliuzzi M., Alessandrino A., Freddi G., Remuzzi A., Tanzi M.C. Small diameter electrospun silk fibroin vascular grafts: Mechanical properties, in vitro biodegradability, and in vivo biocompatibility. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*.- 2015; 54: P.101–111.
22. Zhang W., Wray L.S., Rnjak-Kovacina J., Xu L., Zou D., Wang S., Zhang M., Dong J., Li G., Kaplan D.L., Jiang X. Vascularization of hollow channel-modified porous silk scaffolds with endothelial cells for tissue regeneration. *Biomaterials*.- 2015; 56:P. 68–77.
23. Seib F.P., Herklotz M., Burke K.A., Maitz M.F., Werner C., Kaplan D.L. Multifunctional silk-heparin biomaterials for vascular tissue engineering applications. *Biomaterials*.- 2014; 35(1): P.83–91.
24. Aytemiz D., Suzuki Y., Shindo T., Saotome T., Tanaka R., Asakura T. In vitro and in vivo evaluation of hemocompatibility of silk fibroin based artificial vascular grafts. *Int J Chem*.- 2014; 6(2).
25. Murab S. и др. Glucosamine loaded injectable silk-in-silk integrated system modulate mechanical properties in bovine ex-vivo degenerated intervertebral disc model // *Biomaterials*. - 2015. Т. 55. P. 64–83.
26. Lian X.-J., Wang S., Zhu H.-S. Surface properties and cytocompatibility of silk fibroin films cast from aqueous solutions in different concentrations. *Front Mater Sci China*.- 2010; 4(1): P. 57–63.
27. Лопухин Ю.М. Гемосорбция / Ю.М. Лопухин, М.Н. Молоденков. - 2-е изд. - М. : Медицина, 1985. - 288 с.
28. Маркелов Д.А. Сравнительное изучение сорбционной активности медицинских сорбентов / Д.А. Маркелов, О.В. Ницак, И.И. Герашенко // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2008. – Т. 42, № 7. – С. 30 - 33.
29. Lupaşcu T, Petuhov O, Țîmbaliuc N, Cibotaru S, Rotaru A. Adsorption Capacity of Vitamin B₁₂ and Creatinine on Highly-Mesoporous Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Raw Materials. *Molecules*. 2020; 25(13):3095. <https://doi.org/10.3390/molecules25133095>.
30. Halperin A. Collapse of thermoresponsive brushes and the tuning of protein adsorption / A. Halperin, M. Kröger // *Macromolecules*. - 2011. - Vol. 44. - P. 6986–7005.
31. Пьянова Лидия Георгиевна «Разработка и фармакотоксикологическая оценка модифицированных биологически активными веществами сорбентов ветеринарного назначения на основе нанодисперсного углерода» док. диссер. Омск – 2016 С. 310.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12239

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

Бектурдиев Гулом Мавлонбердиевич

канд. техн. наук,
ст. науч. сотр. лаб. «Химическая технология, переработки газа и ПАВ»
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bekturdiyev2015@gmail.com

Ёдгоров Нормамат

д-р хим. наук, проф.,
вед. науч. сотр. лаб. «Химическая технология, переработки газа и ПАВ»
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yodgorov@bk.ru

Юсупов Фарход Махкамович

д-р техн. наук, зав. лаб. «Химическая технология, переработки газа и ПАВ»
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: f.yusupov@yandex.ru

PRODUCTION, STUDY OF PROPERTIES AND USE OF NEW EMULSIFIERS

Gulom Bekturdiyev

Candidate of technical sciences, senior researcher of laboratory of Chemical technology,
gas processing and surfactants of Institute of general and inorganic chemistry
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (ASRUz),
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Normahmat Yodgorov

Doctor of chemical science, professor, leading researcher of the laboratory of Chemical technology,
gas processing and surfactants of Institute of general and inorganic chemistry ASRUz,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Farhod Yusupov

Doctor of technical science, professor, head of the laboratory of Chemical technology,
gas processing and surfactants of Institute of general and inorganic chemistry ASRUz,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований по разработке эффективных составов композиционных химических эмульгаторов на основе органоминеральных ингредиентов из местного сырья и отходов производств. Изучено влияние технологических факторов и состава разрабатываемых композиционных химических эмульгаторов на физико-химические свойства нефтеэмульсионных буровых растворов и высокостабильных инвертных эмульсий.

ABSTRACT

The article presents the results of research and development of effective compositions of composite chemical emulsifiers based on organomineral ingredients from local raw materials and industrial waste, studies of the influence of technological factors and the composition of the developed composite chemical emulsifiers on the physicochemical properties of oil emulsion drilling fluids, as well as studying the influence of various factors on the production of highly stable invert emulsions.

Ключевые слова: эмульсия, эмульгатор, соапсток, эмульсионные буровые растворы, смачивание, поверхностно-активные вещества.

Keywords: emulsion, emulsifier, soapstock, ingredient, emulsiondrilling solutions, wetting, surfactants.

Введение

В настоящее время интенсификация и развитие нефтегазовой отрасли во всем мире имеет особое экономическое значение, что обуславливает спрос на химические реагенты, обладающие эффективными эмульгирующими свойствами для получения нефтеэмульсионных буровых растворов, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин. С этой целью важно создавать эффективные нефтеэмульсионные буровые растворы способные защищать стенки скважин, предупреждать от проникновения промывочных жидкостей в пласт, от разрушения и растрескивания, увеличивать механическую, реверсивную скорость бурового оборудования и предотвращать коррозию бурового инструмента и оборудования [1].

В научно-исследовательских институтах Республики Узбекистан целенаправленно проводятся исследования по получению эффективных эмульгаторов и нефтеэмульсионных буровых растворов на их основе с соблюдением основных требований, предъявляемых к составу и технологическим характеристикам термостойких нефтеэмульсионных буровых растворов, включая поддержание проницаемости и устойчивости стенок скважин в продуктивных пластах, извлекаемых из нефтяных и газовых скважин. Актуальным остается создание новых эмульсионных и нефтеэмульсионных составов, изучение их свойств и оценка применимости при бурении нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях с применением в качестве компонентов, отходов масложировых предприятий Республики.

Целью настоящей работы является, разработка методов получения новых эмульгаторов на основе отхода масложировых предприятий – соапстока и этаноламинов и эмульсионных буровых растворов для бурения нефтяных и газовых скважин в осложненных условиях.

Экспериментальная часть

В исследовании для получения эмульгаторов были использованы вторичные отходы, таких как соапсток и госсиполовая смола масложировых предприятий Республики.

Эмульгирующие свойства полученных продуктов оценивались двумя путями: по изменению поверхностного натяжения воды на границе раствора эмульгаторов различных концентраций в керосине сталогмометрическим методом и по интенсивности отстаивания дисперсионной среды [2].

Скорость отстаивания определялась по величине максимального отстоя эмульсии, состоящей из равного соотношения водной и углеводородной фаз после интенсивного встряхивания мерного цилиндра в течение 60 мин.

Так как стабильность эмульсии зависит от содержания высокомолекулярных набухающих фракций в системе, то их количество определялось в 1% растворе эмульгатора в дизтопливе весовым методом после центрифугирования в течение 0,5 час при 2000 g. Гидрофобизирующие свойства оценивались по интенсивности набухания в воде порошка бентонита, обработанного раствором эмульгатора в бензине [2].

Результаты и их обсуждение

Многотоннажный отход — соапсток и госсиполовая смола в настоящее время производится Янгиюльским, Наманганским, Андижанским, Ферганским, Каттакурганским масложировыми комбинатами. Соапсток образуется на масложировых комбинатах в большом количестве как вторичное сырье, соапсток до настоящего времени не находит своего эффективного способа применения в многотоннажных масштабах. Наличие карбоксильных групп определяет растворимость соапстока в водно-щелочных растворах. Соапсток, особенно характеризуется весьма высокой реакционной способностью [3].

Хлопковый соапсток - является сильным поверхностно-активным веществом и применяют его в виде 10%-ного водного раствора, приготовляемого путем смешивания соапстока с технической водой без подогрева. При добавлении в дизельное топливо он создает суспензию, быстро расслаивающуюся на две фазы. Расход при обработке глинистых растворов составляет 0,3-0,5% от объема ССБ или КССБ. Добавки его эффективно гасят пену в пресных и минерализованных буровых растворах, содержащих ССБ и ее производные, танины и другие поверхностно-активные вещества (ПАВ). Лучший эффект пеногашения соапстоком достигается при одновременном вводе его и реагента вспенивателя в циркулирующую промывочную жидкость. Обычно у местав вода реагентов на желоб устанавливают небольшую ёмкость (бочку) для раствора соапстока. Хлопковый соапсток по активности значительно превосходит такой известный пеногаситель, как нейтрализованный чёрный контакт (НЧК). Кроме того, расход хлопкового соапстока в сотни раз меньше, чем расход НЧК. Как пеногаситель буровых растворов, стабилизированных ССБ, он впервые был успешно применен при бурении скважин на площади Северный Камаша. Однако при бурении рапосодержащих пластов эффективность ее резко ухудшается.

В связи с этим, для повышения эффективности применения соапстока необходимо провести дополнительные исследования по получению нового реагента эмульгатора путем взаимодействия насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот с аминоспиртами.

Нами синтезированы эмульгаторы на основе хлопкового соапстока и аминоспиртов (моно-ди- и триэтаноламин), которые не являются дефицитом. Наилучшими технологическими характеристиками среди полученных эмульгаторов обладают эмульгаторы на основе моноэтаноламина. Это, по всей вероятности, связано с соотношением амидных и гидроксильных групп, входящих в структуру эмульгаторов.

Исходя из кислотного числа и числа омыления соапстока, при получении эмульгаторов использованы различные соотношения аминоспиртов и соапстока. Для получения эмульгаторов: соапсток Каттакурганского МЖК смешивался с моноэтаноламином (МЭА) в весовых соотношениях МЭА: соапсток - 1:2, 1:4, 1:10 и нагревался в течение 1 часа. При всех соотношениях получены эмульгаторы, представляющие собой вязкие, густые вещества темно-коричневого

цвета, растворимые в нефтепродуктах. Эмульгаторы на основе ди- и триэтаноламинов были получены в аналогичных условиях.

Установлено, что наилучшими технологическими характеристиками среди полученных эмульгаторов обладали эмульгаторы на основе моноэтаноламина. Это, по всей вероятности, связано с соотношением

амидных и гидроксильных групп, входящих в структуру эмульгаторов.

На основе результатов исследований физико-химических свойств органоминеральных композиций нами были предложены следующие составы эмульгаторов (ЭМ), которые приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Состав композиционных эмульгаторов (ЭМ) на основе местного сырья и отходов производств

Вид эмульгатора	Соапсток, мас.ч	Отбеленная глина, мас.ч	Каустическая сода, мас.ч	Кальцинированная сода, мас.ч	Алюмак, мас.ч	Полимер, мас.ч	Вода, мас.ч	Примечание
ЭМ-1	100	1	13	5	8	1	15-20	Порошок
ЭМ-2	100	10	13	5	8	1	15-20	Порошок
ЭМ-3	100	20	13	5	8	1	15-20	Порошок
ЭМ-4	100	30	13	5	8	1	15-20	Гранула
ЭМ-5	100	40	13	5	8	1	15-20	Гранула

Физико-химические и технологические параметры буровых растворов полученных на основе

пяти различных составов полученных эмульгаторов ЭМ, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Технологические параметры нефтэмульсионных буровых растворов

№	Состав бурового раствора	Технологические параметры раствора							Т, °С
		ρ г/см ³	Т ₅₀₀ , с	В, см ³ / 30 мин	К, мм	рН	СНС		
							1 мин	10 Мин	
1	Исход.р-р из Шорсу кр. глин	1,28	22	30	8	7	3,2	5,8	20
2	Исход.р-р №1 +10% ЭМ-1+5% нефть	1,26	24	9	1,5	10	1,9	2,3	20
		1,27	25	10	1,5	10	2,0	2,4	180
3	Исход.р-р №2 +10%ЭМ-2+5% нефть	1,27	28	5,5	0,5	11	3,8	5,4	20
		1,28	30	6	0,5	11	4,3	6,4	180
4	Исход.р-р №3 +10% ЭМ-3+5% нефть	1,28	32	6	0,5	11	5,1	7,8	20
		1,28	44	6,5	0,5	11	5,3	5,4	180
5	Исходн. р-р +10% ЭМ-4+5% нефть	1,26	32	8	1,0	10,5	1,6	2,4	20
		1,27	36	8,5	1,0	10,5	1,6	2,8	180

Из данных таблицы 2 видно, что лучшими характеристиками обладают эмульгаторы № 2 и № 3 из пяти партий.

Таким образом, получены новые эмульгаторы на основе соапстока и этаноламинов, обладающие эффективными эмульгирующими свойствами. Учетываемая устойчивость эмульсионного бурового раствора,

нами разработан оптимальный состав композиционного эмульгатора, который предназначен для обработки термостойких нефтэмульсионных буровых растворов. Их можно успешно применять, при бурении скважин в усложненных площадях различных регионов в интервалах от 0 до 2000 м.

Список литературы:

1. Ёдгаров Н. «Химические реагенты и материалы в нефтегазовой промышленности» Т.: Изд. «VORIS» 2009 г. 520 с.
2. Петров Н.А. и др. «Эмульсионные растворы в нефтегазовых процессах». М.: «Химия», 2008 г. 439 с.
3. Соапсток «Химическая энциклопедия» Изд. «Наука», Т. 3. 2002 г.
4. Рахимов Х.Ю. Разработка эффективных композиционных эмульгаторов и нефтеэмульсионных буровых растворов на их основе // Автореф. PhD дисс.... Ташкент, 2021.
5. Негматов С.С., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Абед Н.С. и др. Композиционные высоконаполненные полимерные реагенты для буровых растворов, способствующие повышению работоспособности породоразрушающего инструмента в процессе бурения нефтегазовых скважин // Пластические массы, № 5-6, 2020 - С. 55-59.
6. Кобиллов Н.С. Разработка композиционных химических реагентов для утяжеленных буровых растворов, применяемых при бурении нефтегазовых скважин // Автореф. PhD дисс.... Ташкент, 2017.
7. Эгамбердиев Б.Ш., Негматова К.С., Негматов С.С. Новые композиционные полимерные реагенты для буровых растворов, используемых при бурении нефтегазовых скважин // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. 10(79). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10801>

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12248

ГЕМОСТАТИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Холтураев Бахриддин Жумаевич*PhD докторант,
Институт химии и физики полимеров АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bakhriddin.kholturayev.87@bk.ru***Атаханов Абдумутолиб Абдупаттоевич***д-р техн. наук,
зав. лаб. Института химии и физики полимеров АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: polymer@academy.uz***Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович***д-р тех. наук,
зам. директора по науке Института химии и физики полимеров АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Sarymsakov1948@mail.ru*

HEMOSTATIC FILMS BASED ON CARBOXYMETHYL CELLULOSE

Bakhriddin Kholturaev*PhD doctoral student at the Institute of Chemistry and Physics of Polymers
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Abdumutolib Atakhanov***Doctor of Technical Sciences, Head. lab. Institute of Chemistry and Physics of Polymers
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Abdushkur Sarymsakov***doc. those. sciences,
deputy. Director for Science of the Institute of Chemistry and Physics of Polymers
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Авторы выражают благодарность за проведение медико-биологических испытаний гемостатических средств профессору Садикову Р.А и младшему научному сотруднику Исмоилову Б.А из Республиканского специализированного центра хирургии им. академика В. Вахидова.

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследованы возможности получения гемостатических пленок на основе очищенных образцов Na-КМЦ с различными степенями полимеризации и замещения. Изучено влияния качественных показателей Na-КМЦ и содержания пластификаторов на физико - механические свойства пленок, предназначенных для использования в качестве гемостатического материала.

ABSTRACT

In this work, we investigated the possibility of obtaining hemostatic films based on highly purified Na-CMC samples with various degrees of polymerization and degrees of substitution. The influence of quality indicators of Na-CMC and the content of plasticizers on the physical and mechanical properties of films intended for use as a hemostatic material has been studied.

Ключевые слова: Na-КМЦ, плёнка, гемостатический материал, растворимость, карбоксиметильные группы, NaHKMЦ, HKMЦ.

Keywords: Na-CMC, film, hemostatic material, solubility, carboxymethyl groups, NaHKMC, HKMC.

Введение

Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) - анионный полиэлектролит - простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты, хорошо растворяется в воде, и образует гидрогели в зависимости от степени замещения (СЗ) и степени полимеризации (СП) [1]. Он хорошо связывает воду, его растворы устойчивы по отношению к одновалентным солям металлов. Он нетоксичен, не является канцерогеном, хорошо оказывает эмбриотоксического эффекта. Пленкообразующая КМЦ в зависимости от степени замещения и полимеризации может образовывать пленки и изменять свои свойства от нерастворимой пленки, до легко растворимого геля. Очищенная КМЦ широко применяется в качестве наполнителя в лекарственных препаратах, а в хирургии - в качестве основы ранозаживляющих и противоспаечных средств. При значениях pH растворов от слабокислого до нейтрального, КМЦ обладает стабилизирующим действием, замедляет процессы свертывания крови [2].

Na-КМЦ и его производные допущены к клиническому применению во многих странах: России, США и Европы. В фармакологии КМЦ применяется как вспомогательное соединение и входит в состав препаратов применяемых наружно, per os, так и в состав препаратов, вводимых парентерально.

Водный раствор Na-КМЦ представляет собой раствор или гель, имитирующий по вязкости синовиальную жидкость. Высокий молекулярный вес (350000) и длительное пребывание в составе перитонеальной жидкости увеличивает его способность покрывать серозные поверхности в течение периода регенерации мезотелия. Кроме того, Na-КМЦ снижает активность фибробластов и предотвращает депонирование фибрина на поврежденной серозной поверхности, уменьшая миграцию фибробластов к очагу воспаления. В чистом виде применение КМЦ в хирургической практике малоэффективно. Чаще всего КМЦ на практике используется как вспомогательное соединение с другими антиспаечными препаратами. Примером служит соединение гиалуроновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы в виде рассасываемой пленки Seprafilm, которая является нетоксичной, неиммуногенной, биологически совместимой. Она используется в виде пленки для покрытия поврежденных поверхностей. Мембрана из Na-КМЦ трансформируется в гель в течение 24-48 часов и сохраняется в течение семи суток. Полное рассасывание достигается к 28 дню. Эффективность Seprafilm доказана в эксперименте и клиническими исследованиями в хирургии, гинекологии [3]. По данным Besker J. (1996) у 51% пациентов, перенесших лапаротомию с использованием Seprafilm, спаечного процесса в брюшной полости не отмечалось, а в контрольной группе только 6% пациентов не имели спайкообразования [4].

Российский препарат Мезогель, имеющий в своем составе КМЦ определенной СЗ и СП, применяется в виде геля для предупреждения спаек [5]. Он не оказывает отрицательного влияния на заживление анастомозов и не воздействует на местный гемостаз [5, 6].

В медицинской хирургической практике соединения очищенной и стерилизованной Na-КМЦ применяется как агент, способствующий быстрому заживлению ран и ожогов, а H-КМЦ - как слабый кровоостанавливающий агент [7].

Таким образом, карбоксиметилцеллюлоза и её соединения в медицине зарекомендовали себя как биоинертный, нетоксичный и биodeградируемый материал, используемый в различных сферах лечебной деятельности. Опыт использования КМЦ в качестве гемостатического средства практически отсутствует, в связи с чем поиск путей переработки целлюлозы для создания гемостатических имплантатов из КМЦ и её соединений представляет научный и практический интерес.

Материалы и методы

Определение растворимости

Методика растворимости Na-КМЦ основана на растворении образца в воде с последующей фильтрацией с целью разделения её растворимых и гелевых фракций [8].

Растворимость Na-КМЦ в воде (X_i) в процентах вычисляется по формуле:

$$X_i = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100$$

где m_1 - масса навески Na-КМЦ в пересчете на абсолютно сухое вещество, г ;

m_2 - масса осадка на фильтре, высушенного до постоянной массы, г.

ИК-спектроскопический анализ

ИК-спектры образцов Na-КМЦ и H-КМЦ регистрировали на ИК-Фурье Inventio-S с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (Bruker, Германия) в инфракрасном диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} со спектральным разрешением 2 см^{-1} .

Кондуктометрическое титрование

Количество сформированных карбоксиметильных групп в NaКМЦ определяли путем кондуктометрического титрования её растворов 0,5 н раствором соляной кислоты с помощью настольного измерителя проводимости Mettler Toledo (ФША).

Результаты и обсуждение

По разработанной нами технологии [9] были проведены исследования очистки и получения высокоочищенных образцов Na-КМЦ из его технических марок.

Результаты исследований состава высокоочищенных образцов Na-КМЦ представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Сравнение характеристик исходных и очищенных образцов Na-КМЦ

До очистки				После очистки				
СЗ	СП	Содержание основного вещества, %	Содержание примесей, %	СЗ	СП	рН 1% раствора	Растворимость, %	Содержание Na-КМЦ, %
0,83	640	53	47	0,82	620	7,5	99,9	99,9
0,52	550	55	45	0,51	530	7,4	98,2	99,9
0,44	380	54	46	0,43	360	7,3	96,0	99,9

Как видно из таблицы, показатели качества очищенных образцов Na-КМЦ (степень замещения, степень полимеризации, содержание основного вещества, растворимость и рН 1% водного раствора)

позволяют их использовать в качестве пленкообразующего полимера в производстве композиционных гемостатических средств.

На рис. 1 представлены ИК-спектры полученных образцов H-КМЦ в сравнении с Na-КМЦ.

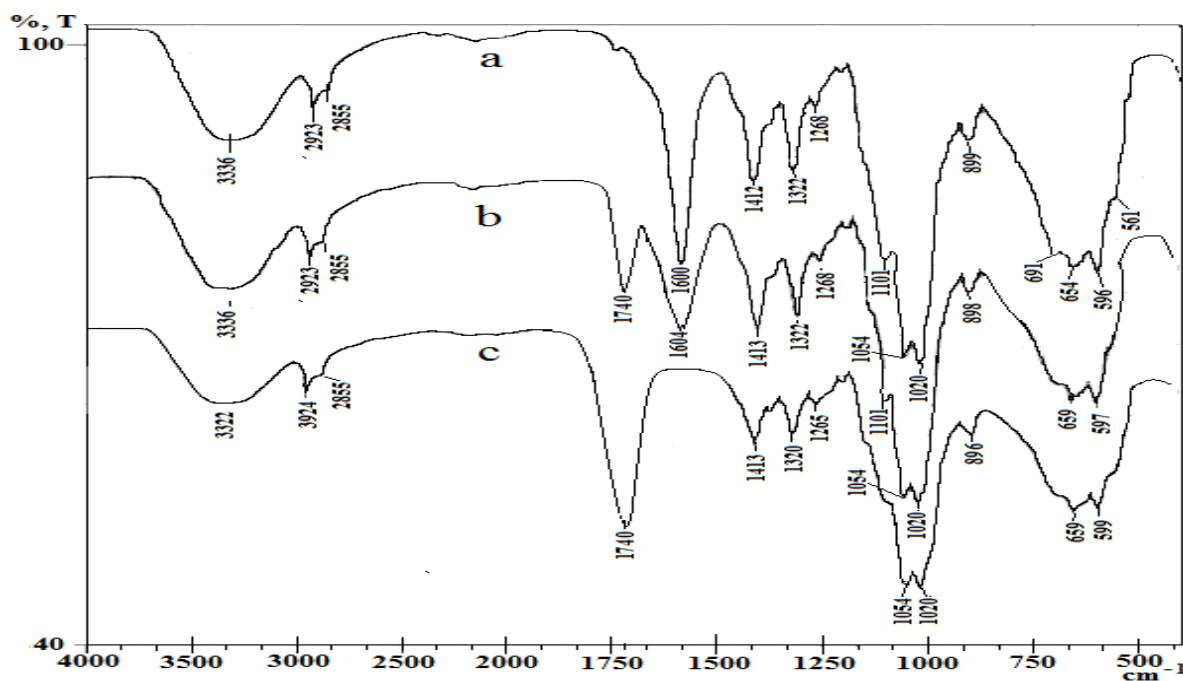


Рисунок 1. ИК-спектры продуктов кислотной обработки технической Na-КМЦ от времени (1- исходная техническая Na-КМЦ; образцы, обработанные серной кислотой; 2- 60 мин, 3- 120 мин)

Спектры образцов, характеризуются широкими полосами в области частот валентных колебаний -ОН групп - $3700-3000\text{ см}^{-1}$: 3519 см^{-1} , которые характеризуют энергетически неравноценные водородные связи. В области валентных колебаний С-Н связей на спектрах также имеется максимум при 2920 см^{-1} , характеризующий ассиметричные колебания метиленовой группы.

Полосы поглощения в области $950-1430\text{ см}^{-1}$ характеризуют плоскостные деформационные колебания гидроксильных групп КМЦ [10].

Как видно из рисунка 1, при увеличении продолжительности кислотной обработки 20 % серной кислотой характеристические полосы поглощения для карбоксилат аниона изменяются.

Интенсивная полоса поглощения при 1610 см^{-1} характеризует валентные колебания карбоксилат аниона [11], который в процессе обработки 20 % серной кислотой КМЦ проявляет дополнительную неинтенсивную полосу при 1740 см^{-1} , которая относится к $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ карбоксиметильной группы. Подтверждением этого является то, что при обработке Na-КМЦ 20 % водным раствором серной кислоты

на спектрах полоса характерная карбоксиметилат анионным группам при 1610 см^{-1} снижается интенсивность и появляется менее интенсивная полоса при 1740 см^{-1} , характеризующая карбоксильную группу Н-КМЦ [12]. При увеличении продолжительности кислотной обработки Na-КМЦ до 120 минут интенсивность полосы 1740 см^{-1} увеличивается, одновременно полностью исчезает характеристическая полоса поглощения карбоксилат аниона при 1610 см^{-1} . Установлено, что при обработке исходного сырья

серной кислотой в течение 120 минут, Na-КМЦ полностью переходит в водонерастворимую, кислотную форму Н-КМЦ.

Кондуктометрическое титрование NaКМЦ

Количества карбоксиметильных карбоксиметилат анионных групп в NaКМЦ определяли путем кондуктометрического титрования. На приборе Mettler Toledo сюда марка потенциометрия [13]. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Кондуктометрическое титрование NaКМЦ

Образец	Содержание карбоксильных групп %	Содержание карбоксиметильных, групп %
NaКМЦ	-	27,7
NaHKMЦ	9	13,5
HKMЦ	18,00	-

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что количество карбоксиметильных и карбоксиметилатных анионных групп в образцах NaКМЦ, HKMЦ и NaHKMЦ могут быть регулированы путем изменения условий кислотной обработки. В результате была продемонстрирована и подтверждена различными физико-химическими методами возможность получения образцов NaКМЦ, HKMЦ и NaHKMЦ, с заранее заданными карбоксиметильными и карбоксиметилат-анионными группами.

Для получения пленок Na-КМЦ были приготовлены 1-3 % растворы очищенной Na-КМЦ в воде. С целью формирования пленок, полученные водные

растворы Na-КМЦ различной концентрации, подвергал и центрифугированию со скоростью 6000 – 8000 об/мин для удаления гелевой фракции, которая может оказать отрицательные влияние на свойства пленок Na-КМЦ.

Формование пленок различной толщины на поверхности обезжиренных стеклянных пластинок проводили нанесением на них растворов, содержащих различные концентрации Na-КМЦ. Сушку осуществляли сначала при комнатной температуре в течение 10-15 часов, а затем при температуре 70°C . Характеристики полученных пленок Na-КМЦ представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Физико-механические и физико-химические характеристики пленок полученных из растворов очищенной Na-КМЦ различной концентрации

Очищенная Na-КМЦ		Концентрация, водного раствора Na-КМЦ %.	Толщина пленки (мкм)	Разрывная прочность (кгс/мм ²)	Разрывное удлинение (%)	Время полного растворения, час
СЗ	СП					
0,82	620	1	16	1,8	4,4	0,3
		2	28	2,9	4,6	0,5
		3	40	3,4	4,8	1,0
0,51	530	1	14	2,4	4,2	0,5
		2	24	2,8	4,3	0,8
		3	38	3,6	4,4	1,6

Как видно из таблицы 3, с увеличением концентрации раствора Na-КМЦ увеличивается толщина пленок и время полного его растворения в воде. При этом разрывное удлинение изменяется незначительно и имеет достаточно низкие показатели. Пленки Na-КМЦ достаточно хрупкие. В связи с вышеизложенным, были исследованы возможности пластификации пленок Na-КМЦ посредством применения

пластификатора глицерина. Для этого перед формированием пленок в растворы Na-КМЦ различной концентрации был добавлен глицерин в количестве 0,1-0,3% от веса Na-КМЦ. Далее формирование пленок осуществляли, как описано ранее.

В таблице 4 представлены физико-механические показатели пленок Na-КМЦ сформированных из 2%-ных растворов Na-КМЦ различной СЗ и СП содержащих 0,1 - 0,3% пластификатора.

Таблица 4.

Физико-механические показатели пленок Na-КМЦ формованных из 2%-ных растворов содержащих различное количество глицерина

Очищенная Na-КМЦ		Концентрация глицерина, %	Толщина пленки (мкм)	Разрывная прочность (кгс/мм ²)	Разрывное удлинение (%)	Время полного растворения (час)
СЗ	СП					
0,82	620	0,1	26	1,6	8,8	0,2
		0,2	26	2,5	9,0	0,4
		0,3	27	3,3	9,6	0,9
0,51	530	0,1	24	2,3	8,0	0,4
		0,2	24	2,8	8,2	0,7
		0,3	25	3,5	8,6	1,4

Как видно из таблицы 4 с увеличением содержания пластификатора - глицерина в растворах Na-КМЦ разрывное удлинение пленок заметно увеличивается, что объясняется увеличением степени ориентации макромолекул в процессе формования пленок и пластифицирующим эффектом глицерина.

Нами разработаны лабораторные способы и технологии производства высокоочищенной Na-КМЦ в качестве пленкообразующей подложки, окисленной порошковой целлюлозы и наноцеллюлозы, обладающих заранее заданными характеристиками.

Гемостатические свойства производных целлюлозы

Хорошо известно применение монокарбоксил-целлюлозы в качестве кровоостанавливающей марли. Высокая биоинертность карбоксиметилцеллюлозы позволяет использовать ее в качестве барьерного средства, например, в форме гидрогеля («Мезогель») для предотвращения спячного процесса в брюшной полости в послеоперационный период. Na-карбокси-метилцеллюлоза обладает выраженным стимулирующим действием на репаративные процессы, ускоряет образование и созревание грануляционной ткани, активно влияет на процессы фибрилlogenеза и подвержен полному биоразложению в организме. Порошок Na-карбоксиметилцеллюлозы набухает, образуя прозрачные гели и вязкие растворы-гели, после высыхания геля образуются пленки. Эти преобразования карбоксиметилцеллюлозы эффективно применяются при гемостаз [5,6].

Проведены исследования возможности получения гемостатических пленок на основе NaКМЦ, ОЦ и наноцеллюлозы которые проявляли высокие адгезивные и гемостатические свойства по сравнению с чистой NaКМЦ.

Список литературы:

1. Блинова И.А., Вураско А.В., Шаповалова И.О., Стоянов О.В. Перспективы применения макулатуры в качестве сырья для получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // Вестник технологического университета. - 2017.- Т.20, №13. -С. 26-36.
2. Алимов М.М., Садыков Р.А., Мирзахмедов Б.М., Исмаилов Б.А., Сарымсаков А.А. Морфологическая оценка гемостатического эффекта модифицированной КМЦ пленки. // Журнал Проблемы биологии и медицины. - Самарканд, 2015 - №3(84). - С. 78-81.

Гемостатическая композиция, содержащая 33,40% ОЦ, 62,17% NaКМЦ, 4,43% наноцеллюлозу, в лучшей степени способствовала предотвращению кровотечения из паренхиматозных органов в течении 151 ± 10 сек, по сравнению с импортным "Surgicel" - 352 ± 70 сек.

Созданные образцы имплант- пленки на основе очищенной КМЦ, оксидцеллюлозы и наноцеллюлозы длиной 10 - 15 см, шириной 5 - 10 см, толщиной 40-350 мкм, обладали прочностью при разрыве 190 – 570 кгс/см², относительным удлинением при разрыве ~ 6-12 %. При этом полученный материал характеризуется высоким местным гемостатическим эффектом, не обладает токсичностью, биологически инертен и подвержен биоразложению в короткие сроки, допускает стерилизацию, сохраняет устойчивость при хранении и значительно дешевле по отношению других гемостатических материалов.

Выводы

1. Разработан способ и технология получения биоразлагаемых композиционных гемостатических пленок на основе очищенной NaКМЦ, оксидцеллюлозы и наноцеллюлозы.
2. Подобраны оптимальные соотношения и составы производных целлюлозы, обеспечивающие необходимые физико-механические характеристики композиционных гемостатических пленок.
3. Получены биоразлагаемые композиционные гемостатические пленки на основе производных целлюлозы, обеспечивающие предотвращение кровотечения из паренхиматозных органов при хирургических операциях в течении 151 ± 10 сек.

3. Diamond MP and the Sefrafilm Adhesions Study Group. Sefrafilm (HAL-F) reduces postoperative adhesions: initial results of a multicenter gynecologic clinical study. Presented at the 3rd International Congress on Pelvic Surgery and Adhesion Prevention, February 29-March 2, 1996.
4. Becker J.M., Dayton Mr, Fazio V.W., et al. Sodium hyaluronate-based bioresorbable membrane (HAL-F) in the prevention of postoperative abdominal adhesions: a prospective, randomized, double-blinded multicenter study. Presented at the American College of Surgeons Meeting, October 24, 1995.
5. Вербицкий Д.А. Применение геля карбоксиметилцеллюлозы для профилактики спаикообразования в брюшной полости. // Автореф. дис. канд. мед. наук. — СПб. 2004.-32 с.
6. Суковатых Б.С., Бежин А.И. и соавт. Экспериментальное и клиническое обоснование применения противоспаечного средства «Мезогель» для профилактики рецидива острой спаечной кишечной непроходимости // Вестник хирургии им. Грекова. – 2008. - № 5. - С. 32 – 35.
7. Липатов В.А., Кудрявцева Т.Н., Северинов Д.А. Применение карбоксиметилцеллюлозы в экспериментальной хирургии паренхиматозных органов // Наука молодых (Eruditio Juvenium). -2020. -Т. 8, № 2.- С. 269-283.
8. Йулдошов Ш.А., Шукуров А.И., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение растворов карбоксиметилцеллюлозы методом замораживания-оттаивания // Universum:Химия и биология. - 2016.- №5 (23).
9. Патент РУз № IAP 04429 / Сарымсаков А.А., Йулдошов Ш.А., Сайпиев Т.С., Набиев Д.С., Узаков П.Т., Рашидова С.Ш. “Способ получения натрий карбоксиметилцеллюлозы” . – Оpubл. Бюлл. – 2011. - №10.
10. Bono A., Ying P.H., Yan F.Y., et al. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Palm Kernel Cake // Adv. Natl. Appl. Sci – 2009. vol. 1, No. 3. - P. 5 – 11.
11. Wang J., Somasundaran P. Adsorption and conformation of carboxymethylcellulose at solid - liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques // Journal of Colloid and Interface Science, no. 291, pp. 75 - 83, 2005.
12. Viera R.G.P., Filho G.R., Assuncao R.M.N., Meireles C.S., Vieira J.G., Oliveira G.S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose //Carbohydr. Polym. - 2007. – Т. 2, № 67. – P. 182 – 189.
13. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. - Ленинград «Наука», 1988. - С. 108-110.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12234

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ СЕРНОКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИЕЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАМИНА****Эшметова Дилафруз Зухриддиновна**

докторант

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: kafedranmkt@mail.ru**Джандуллаева Мунаввара Сапарбаевна**

доцент

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Бобокулов Акбар Носирович

ст. преподаватель

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: kafedranmkt@mail.ru**Тоиров Зокир Каландарович**

доцент Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Эркаев Ақтам Улашевич

профессор

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

**RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING POTASSIUM SULFATE BY SULFURIC ACID
CONVERSE OF POTASSIUM CHLORIDE IN THE PRESENCE OF DIETHYLAMINE****Dilafruz Eshmetova**

Doctoral student

of Tashkent Chemical Technology Institute,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Munavvara Djandullayeva

Assistant professor

of Tashkent Chemical Technology Institute

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Akbar Bobokulov

Lecturer

of Tashkent Chemical Technology Institute

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Zokir Toirov

Assistant professor

of Tashkent Chemical Technology Institute

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Aktam Erkayev

Professor

of Tashkent Chemical Technology Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Целью исследования является изучение технологического процесса получения сульфата калия серноокислотной конверсией хлорида калия в присутствии диэтиламина при температуре 70°C и продолжительности процесса 20 минут. Изучали влияние концентрации и количества серной кислоты и соотношение массовых долей ингредиентов реакции на выход целевого продукта – сульфата калия. При этом диапазон концентрации серной кислоты составлял 50-93%, а соотношение исходных компонентов $\text{Et}_2\text{NH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}$ варьировалось как 1:(0,5-2,0):(0,8-1,2):(1,2-1,4), соответственно.

В изученном интервале оптимальными соотношениями указанных исходных компонентов являются 1:(0,46:0,61):(0,80:1,20):(7,23-7,78), а концентрация серной кислоты - 81-93%. При этом выход сульфата калия составляет 79,31- 91,8%, а содержание ионов K^+ и SO_4^{2-} в маточном растворе равно 1,6: 0,58 и 0,25:2,94%, соответственно.

ABSTRACT

The goal of research is to study the technological process of obtaining potassium sulfate by the sulfuric acid conversion of potassium chloride in the presence of diethylamine at the temperature of 70°C and the process duration of 20 minutes. The effect of the concentration and amount of sulfuric acid and the ratio of the mass fractions of the reaction ingredients on the yield of a target product – potassium sulfate has been studied. At the same time, the range of sulfuric acid concentration is 50-93%, and the ratio of the initial components $\text{Et}_2\text{NH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}$ has varied as 1:(0,5-2,0):(0,8-1,2):(1,2-1,4), accordingly.

In the studied interval, the optimal ratios of these initial components are 1:(0,46:0,61):(0,80:1,20):(7,23-7,78), and the concentration of sulfuric acid is 81-93%. At the same time, the yield of potassium sulfate is 79,31- 91,8%, and the content of K^+ and SO_4^{2-} ions in the mother liquor is 1,6: 0,58 and 0,25:2,94%, respectively.

Ключевые слова: технологические параметры, химический состав, хлорид калия, диэтиламин, конверсия, фильтрация, степень, норма, энергодисперсионный спектр, рентгенограммы.

Keywords: technological parameters; chemical composition; potassium chloride; diethylamine; conversion; filtration; degree; norm; energy-dispersive spectrum; radiographs.

Введение

Вторичные амины, к которым относится диэтиламин, находят широкое применение в органическом синтезе и в технологиях получения неорганических веществ [1-6]. Так, диэтиламин используется для высаливания получаемых неорганических продуктов из маточного раствора, что обуславливает ускорение процесса фильтрации, отражающееся на энергосбережении процесса в целом [7]. Это явление было отмечено и при получении сульфата калия по технологии серноокислотной конверсии хлорида калия в присутствии диэтиламина.

Однако, вопрос о влиянии технологических параметров на отдельные стадии процесса получения товарного сульфата калия серноокислотной конверсией хлорида калия остается открытым.

Целью исследования является детальное изучение технологического процесса получения сульфата калия серноокислотной конверсией хлорида калия в присутствии диэтиламина.

Объекты и методы исследований. В экспериментах в качестве исходных компонентов использовали белый кристаллический хлорид калия, полученный из флотационного хлорида калия АО «Дехканабадский калийный завод», серную кислоту с концентрацией 93,5% и диэтиламин технический по ГОСТ 9875-88 Российского производства.

Опыты проводили в 3-х горловой стеклянной колбе, снабженной перемешивающим устройством. После внесения в нее воды, хлорида калия и диэтиламина, осторожно вводили расчетное количество серной кислоты в течение 20 мин. При этом температура реакционной массы достигала 70-73°C, и в течение 20 мин понизилась всего на 2-4°C. После завершения процесса взаимодействия реакционную массу охлаждали до 20°C в течении 60 мин. Далее образовавшую суспензию, фильтровали под вакуумом при остаточном давлении 0,6 атм. с контролированием времени продолжительности фильтрации и промывкой осадка с насыщенным раствором сульфата калия (НРСК) соотношении НРСК : осадок равным 1:1. Исходные параметры варьировали в интервалах 50-93% (концентрация серной кислоты), соотношение исходных компонентов $\text{Et}_2\text{NH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}$ находилось в диапазоне 1:(0,5-2,0):(0,8-1,2):(1,2-1,4), соответственно.

Определяли влияние технологических параметров на Ж:Т, скорость фильтрации и влажности продуктов после промывки. Химический состав полученных продуктов и маточных фильтратов анализировали на содержание Cl^- , SO_4^{2-} и K^+ ионы с применением химических методов анализа [3-7].

Целевой продукт сульфат калия подвергали рентгенофазовому анализу с использованием идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которого снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли CuK_α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и

напряжения трубки 30 мА, 30 кV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами определено последовательность подачи исходных компонентов в процесс получения сульфата калия; вода, хлорид калия, диэтиламин и серная кислота [1-2]. Поэтому в настоящей работе нами изучено массовое соотношение концентрация серной кислоты, исходных компонентов $\text{Et}_2\text{NH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}$ 1:(0,5-2,0):(0,8-1,2):(1,2-1,4).

Процесс получения сульфата калия сернокислотной конверсией хлорида калия описывается следующим уравнением:



В таблице 1 приведены результаты эксперимента по изучению влияния технологических параметров на сернокислотную конверсию хлорида калия в присутствии диэтиламина.

Таблица 1.

Влияние технологических параметров на серно-кислотную конверсию хлорида калия в присутствии диэтиламина*

№	Норма				Ж:Т	Влажность	Скорость фильтрации, кг/м ² *ч		Плотность г/см ³ при температуре 20°С	Относительные выходы, %
	соотношение $\text{Et}_2\text{NH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}$						Твёрдая фаза	Жидкая фаза		
1	1,00	0,23	1,00	7,23	3,64:1	18,01	714,0	2598,8	1010	60,00
2	1,00	0,46	1,00	7,23	2,98:1	16,16	4365,5	13013,8	1090	72,87
3	1,00	0,53	1,00	7,23	2,91:1	16,87	2296,7	6685,6	1048	83,90
4	1,00	0,610	1,00	7,23	2,68:1	21,86	2332,5	6255,8	1050	90,00
5	1,00	0,685	1,00	7,23	3,19:1	22,56	4196,2	13392,3	1070	84,02
6	1,00	0,91	1,00	7,23	3,78:1	17,74	3897,3	14730,8	1090	78,27
7	1,00	0,46	0,80	7,23	3,03:1	24,49	939,5	2848,3	1030	95,83
8	1,00	0,46	1,00	7,23	2,98:1	16,16	4365,5	13013,8	1090	72,87
9	1,00	0,46	1,20	7,23	2,39:1	21,76	5552,7	13271,5	1035	79,31
10	1,00	0,61	1,00	6,67	2,94:1	27,23	2865,3	8438,9	1075	83,90
11	1,00	0,61	1,00	7,23	2,68:1	21,86	2332,5	6255,8	1050	90,00
12	1,00	0,61	1,00	7,78	3,13:1	33,18	2339,9	7325,3	1053	76,55
13	1,00	0,685	0,80	7,23	3,79:1	20,80	1276,5	4844,8	1085	83,47
14	1,00	0,685	1,00	7,23	3,19:1	22,56	4196,2	13392,3	1070	84,02
15	1,00	0,685	1,20	7,23	2,61:1	17,61	5237,2	13680,3	1070	85,44
16	1,00	0,61	1,00	7,23	3,16:1	12,99	1326,2	4197,3	1060	81,6
17	1,00	0,61	1,00	7,23	3,33:1	16,24	711,2	2367,6	1082	76,55
18	1,00	0,61	1,00	7,23	4,52:1	23,72	902,4	4075,2	1085	65,05
19	1,00	0,61	1,00	7,23	3,51:1	13,37	1344,0	4723,8	1075	81,60

* Концентрация серной кислоты 1-15-93%; 16-85% ; 17-73% ; 18-57.6% ; 19-50%

Продолжительность процесса - 20 мин.

Как показывают результаты исследования (табл.1), в изученных интервалах варьирования исходных компонентов Ж:Т в суспензии после охлаждения и промывки влажность продукта колеблется и интервалах (2,68-4,52):1 и 12,99-33,18% соответственно. Плотность жидкой фазы при 20°С колеблется в интервалах 1010-1090 кг/м³ (табл.1).

С повышением долевой части содержания серной кислоты от 0,23 до 0,91 при сохранении содержания других компонентов, при долевой части равной 0,61, выход сульфата калия достигает максимума, процентное содержание его находится в интервале 60,00-90,00%. Однако содержание SO_4^{2-} в жидкой фазе достигает более 5% (табл.2).

Таблица 2.

Химический состав маточного раствора

Номера образцов соответствует номерам табл.1	%	Жидкая фаза, %		
		K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	45,68	2,08	8,86	0,37
2	91,4	2,96	14,84	4,44
3	106	1,66	12,66	3,17
4	111,6	1,00	12,41	5,08
5	137,0	1,08	13,30	8,81
6	182,7	1,00	12,41	10,45
7	114,2	0,58	11,97	2,94
8	91,35	2,96	14,84	4,44
9	76,13	1,60	14,40	0,25
10	121,80	3,20	4,43	5,80
11	121,80	1,00	12,41	5,08
12	121,80	1,17	12,19	6,19
13	171,29	1,04	10,64	11,60
14	137,03	1,08	13,30	8,81
15	114,19	1,36	13,30	5,881.
16	121,80	0,83	11,52	7,06
17	121,80	1,58	11,97	8,19
18	121,80	1,12	9,31	10,78
19	121,80	1,75	11,52	6,32

Из таблицы 1 также следует, что в условиях опыта №7 выход сульфата калия достигает до 95,83%, со снижением содержания SO₄²⁻ в фильтрате до 2,94% (табл.2). Таким образом, за оптимальное соотношение исходных компонентов Et₂NH:H₂SO₄:KCl:H₂O следует принять 1,00:0,46:0,80:7,23, соответственно.

Из приведенных таблиц 1 и 2 видно, что со снижением концентрации серной кислоты выход сульфата калия снижается, а содержание H₂SO₄ в маточном растворе, повышается. В опыте №9 выход сульфата калия не повышает более 79,31%, однако содержание SO₄²⁻ в фильтрате мене 0,3%, которые обеспечивает высокий коэффициент использования серной кислоты. Так как содержание калия составляет более 1,5%, его можно отделить от маточного раствора.

Исходя из выше изложенного, относительно по выходу сульфата калия оптимальными являются 7,4,11 опыты, а по содержания SO₄²⁻ в маточном растворе оптимальными являются №9 и №7.

При этом скорость фильтрации по твердой фазе этих образцов составляет 2332,5, 939,5; 5552,7 и 2332,5 кг/м²*ч, соответственно для опытов под номерами 4,7,9 и 11. Следует заметить, что наиболее высокая скорость фильтрации наблюдается все-таки в опыте №9, при этом выход сульфата калия достигает 79,31 %, а содержание калия в маточном растворе равно 1,6 и 0,25%, соответственно.

На рисунках 1 и 2 приведены микрофотография одного из образцов сульфата калия, полученная на сканирующем микроскопе (Leica DM500, Германия) и его элементный состав.



Рисунок 1. СЭМ образца полученного сульфата калия

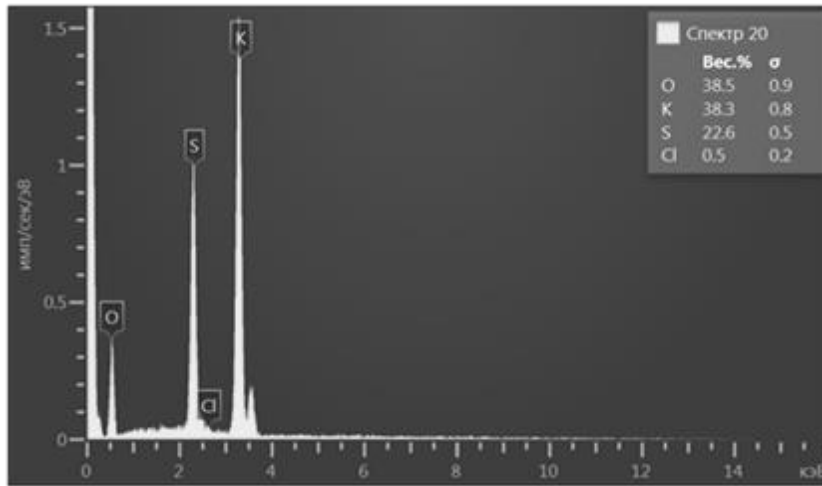
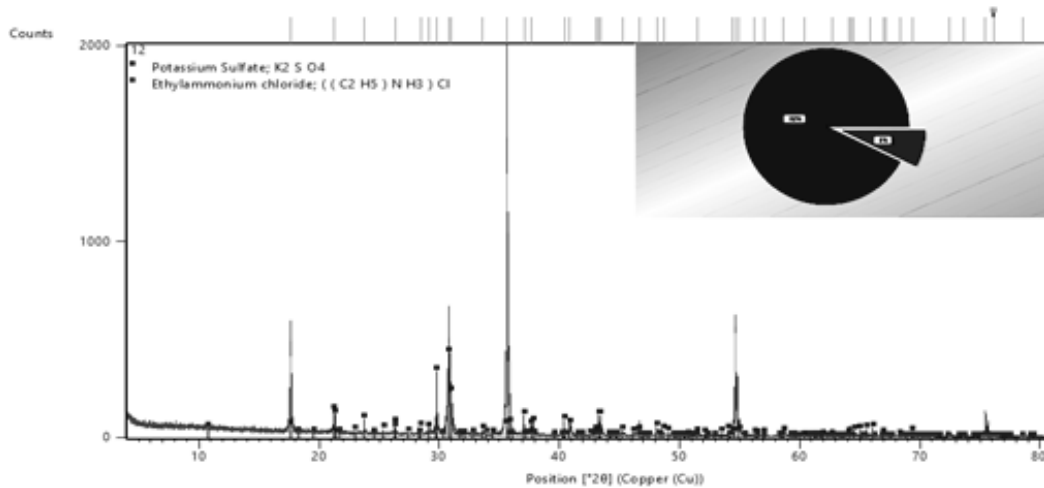


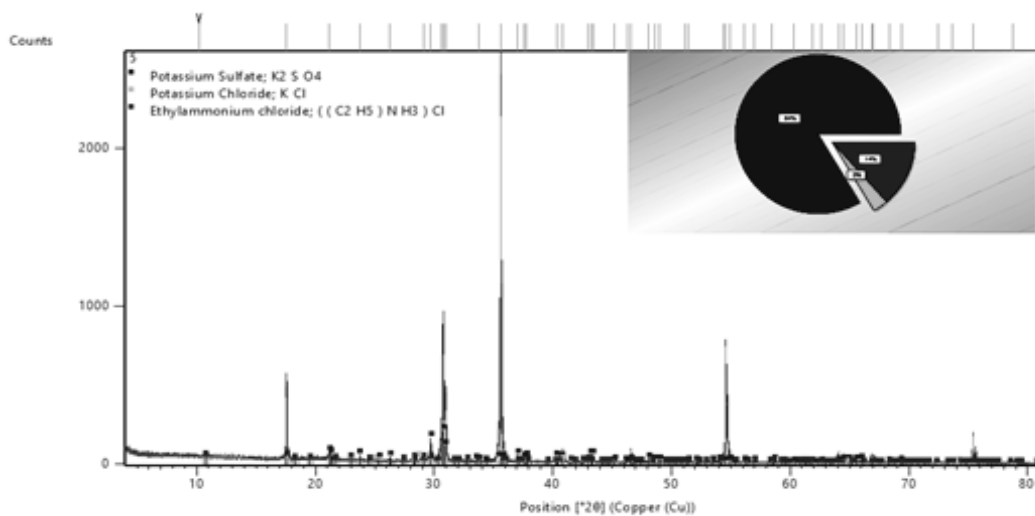
Рисунок 2. Энергодисперсионный спектр образцов

Энергодисперсионный анализ (рис.2) продуктов показал, что в опытах под №4 и №66 получают продукты с наименьшим содержанием хлора, а образование кристаллов сульфата калия наблюдается во всех вариантах.

Из рентгенограмм, приведенных на рисунке 3 видно, что минералогический состав продуктов состоит из K_2SO_4 , KCl и Et_2NH_4Cl , их содержание колеблется в интервалах 75-95; 1-5 и 0-25% соответственно.



Образец № 4



Образец № 7

Номера образцов соответствуют номерам табл.1.

Рисунок 3. Рентгенограммы образцов

Заключение: Таким образом, в изученных интервалах оптимальным соотношением исходных компонентов $\text{Et}_2\text{NH}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KCl}:\text{H}_2\text{O}$, являются 1:(0,46:0,61):(0,80:1,20):(7,23-7,78), а концентрация

серной кислоты - 81-93%, при этом выход сульфата калия составляет 79,31- 91,8%. Содержание ионов K^+ и SO_4^{2-} в маточном растворе равно 1,6: 0,58 и 0,25: 2,94%, соответственно.

Список литературы:

1. Эшметова Д.З., Джандуллаева М.С., Бобокулов А.Н., Тоиров З.К., Эркаев А.У., Хазратова Ш. Изучение процесса конверсии хлорида калия в присутствии диэтиламина. UNIVERSUM:ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ, № 2(83), 77-82 ст. Москва-2021 г.
2. Бобокулов А.Н., Эркаев А.У., Тоиров З.К. Исследование процесса получения гидрокарбоната калия с применением диэтиламина.// UNIVERSUM: Химия и биология, № 10(40), 22-28 ст. Москва-2017 г. <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5168>
3. Bobokulov A.N., Erkaev A.U., Toirov Z.K., Kucharov B.X. Research on the Carbonization Process of Potassium Chloride Solutions in the Presence of Diethylamine // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE), V-8 Issue-9S2, July 2019.
4. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Мазунин С.А. Фазовые равновесия в тройной системе $\text{KCl}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 30 °С. Вестник НТУ «ХПИ», Харьков, 2010. № 11. С. 103–107.
5. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. Изучение растворимости солей в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 30 °С // XVIII Украинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых: тезисы докладов, (27 июня – 1 июля 2011 г.). Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. С. 278.
6. Панасенко В.В., Гринь Г.И., Панасенко В.А. и др. Зависимость между составом и свойствами системы K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 30 °С // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков. 2011. № 4/6 (52). С. 38–41.
7. Мазунин С. А., Чечулин В. Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония: монография / С.А. Мазунин, В.Л. Чечулин; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. — Пермь, 2012.— 114 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12201

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ LaF_3 - La_2S_3 **Комилов Акмалжон Ахмаджон угли**

магистр химического факультета
Тюменского государственного университета,
РФ, г. Тюмень
E-mail: komilov081494@gmail.com

Самадов Азамат Рахимжон угли

аспирант,
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Кафедра Химической термодинамики и кинетики,
РФ, г. Санкт-Петербург
E-mail: st088712@student.spbu.ru

Мамадалиев Асилбек Нурмухаммад угли

докторант 1 курса химического факультета
Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: tamadaliyev_asilbek@mail.ru

Орипов Икболбек Абдилвоситхон угли

магистр 2 курса химического факультета
Тюменского государственного университета,
РФ, г. Тюмень

Юнусода Джамолиддин Юсуф

магистр 2 курса химического факультета
Тюменского государственного университета,
РФ, г. Тюмень

PHASE DIAGRAM OF THE LaF_3 - La_2S_3 SYSTEM**Akmaljon Akhmadjon ugli Komilov**

Second year master of the Faculty of Chemistry,
Tyumen State University,
Russia, Tyumen

Azamat Samadov

Graduate student 1 course,
Saint Petersburg State University,
Institute of Chemistry, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics,
Russia, Saint Petersburg

Asilbek Nurmukhammad ugli Mamadaliev

Doctoral student of 1st grade of Chemistry faculty
Gulistan State University,
Uzbekistan, Gulistan

Ikbolbek Abdilvositkxon ugli Oripov

Second year master of the Faculty of Chemistry,
Tyumen State University,
Russia, Tyumen

Yunuszoda Djhamoliddin Yusuf

 Second year master of the Faculty of Chemistry, Tyumen State University,
 Russia, Tyumen

АННОТАЦИЯ

Фторсульфиды редкоземельных элементов LnSF перспективны в оптических приборах, лазерных технологиях и электронике. В частности, в процессе пирогидролиза трифторидов редкоземельных элементов LaF₃ первоначально образуются оксофториды различного состава (La₂O₃F₆, La₄O₃F₆, LaOF и др.). Конечными продуктами разложения LaF₃ являются оксиды. Дифракционные картины определены на основании литературных данных, а также данных, представленных в базе данных картотеки PDF-2 и комплекса рентгеновского фазового анализа PDWin 4.0. В системе LaF₃ - LaSF соответствует составу эвтектики: 83 мол. % LaF₃-17 мол. % La₂S₃. Состав эвтектики был также подтвержден с помощью микроструктурного анализа (MCA). Образец по составу 17 мол. % La₂S₃ полностью состоял из мелкодисперсных кристаллических фаз LaF₃ и La₂S₃.

ABSTRACT

Rare earth fluorosulfides LnSF are promising in optical devices, laser technologies, and electronics. In particular, in the process of pyrohydrolysis of trifluorides of rare-earth elements LaF₃, oxofluorides of various compositions (La₂O₃F₆, La₄O₃F₆, LaOF, etc.) are initially formed. The final products of LaF₃ decomposition are oxides. Diffraction patterns were determined on the basis of literature data, as well as data presented in the database of the PDF-2 card index and the PDW in 4.0 X-ray phase analysis complex. In the LaF₃ - LaSF system, it corresponds to the eutectic composition: 83 mol.% LaF₃-17 mol.% La₂S₃. The composition of the eutectic was also confirmed using the MSA. Sample composition 17 mol. % La₂S₃ consisted entirely of fine crystals of the LaF₃ and La₂S₃ phases.

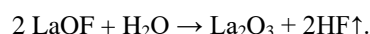
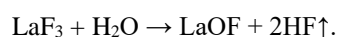
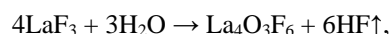
Ключевые слова: фториды и оксофториды лантана, редкоземельные элементы (РЗЭ), – рентгенофазовый анализ (РФА), Уравнение Ван Лаара, дифрактометр, кинетические свойства, оксисульфид, двойная эвтектика, фазы, фазовые равновесия, поликристалл.

Keywords: lanthanum fluorides and oxofluorides, REE, XRF - X-ray phase analysis, Van Laar equation, diffractometer, kinetic properties, oxysulfide, double eutectic, phases, phase equilibria, polycrystal.

Введение

Многие неорганические пигменты содержат токсичные тяжелые металлы, наносящими вред здоровью и окружающей среде. В связи с этим уделяется большое внимание поиску нетоксичных альтернатив на основе редкоземельных элементов. Но подсчет цветов по первому принципу является сложной задачей для методов электронной структуры, особенно для материалов с локализованными f-орбиталями. Здесь, расчеты по цвету атомов в самом начале идут к красному пигменту фтор сульфиду церия, а также сульфид ртути (классический алый цвет). Применение фторсульфидов редкоземельных элементов LnSF в оптике, лазерных технологиях и электронике весьма перспективно [4]. Известно, что соединения LaSF получают в плотно спеченном или формованном состоянии. Важной проблемой является получение порошкового сульфотриоксида лантана из смеси исходных La₂S₃ и LaF₃, взятых в соотношении 1:1 с последующей термической обработкой. Соединение LnSF (Ln = La, Ce) используется в электронных продуктах и запатентовано [11] как безопасный цветной неорганический пигмент с высокой химической инертностью, термостабильностью, широкой цветовой гаммой и устойчивостью к ультрафиолетовому излучению. Этот пигмент может быть использован в красках, бумажных покрытиях, пластмассах, косметике, а также в пищевой и фармацевтической промышленности [12,13]. Замена фторид-иона гидроксил-анионом из-за близости их размеров, в основном, происходит по механизму изоморфного замещения, не нарушая однофазного характера системы [17]. Накопление ионов кислорода в решетке

объемных образцов фторида приводит после достижения критической концентрации к осаждению второй фазы (оксида или оксофторида). В частности, в процессе пирогидролиза трифторидов редкоземельных элементов LaF₃ первоначально образуются оксофториды различного состава (La₂O₃F₆, La₄O₃F₆, LaOF и др.). Конечными продуктами разложения LaF₃ являются оксиды.

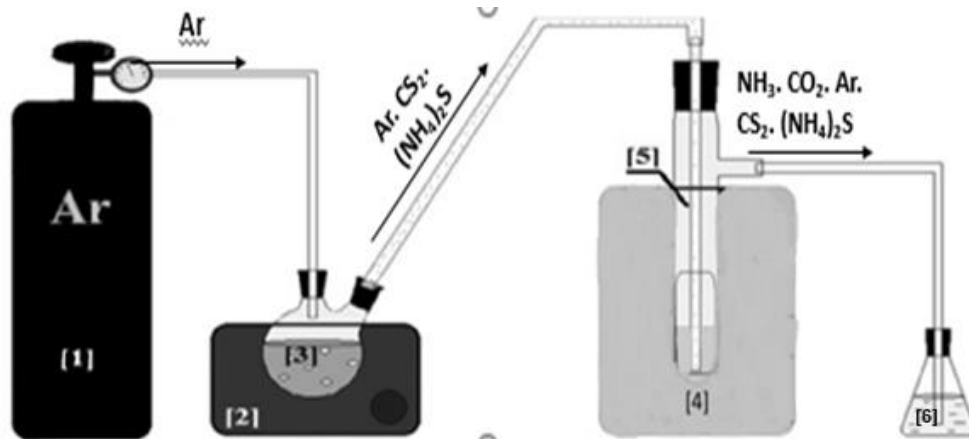


Сульфиды лантаноидов обычно синтезируют путем сульфирования соответствующих оксидов лантаноидов с использованием высокотоксичного сульфурющего агента сероводорода (H₂S) и дисульфида углерода (CS₂). Температура синтеза находится в диапазоне 1000 - 1200 °С. При этом фактическая температура протекания реакции зависит от выбранной стратегии неорганического синтеза и достигаемой цели получения желаемой кристаллической структуры, обусловленной необходимостью полного вытеснения кислорода из исходных оксидных реагентов. Так, для этого требуется не менее пяти часов при температуре 1050°С.

В последнее время в качестве сульфурющего агента вместо H₂S был применен дисульфид углерода (CS₂). CS₂ оказался более эффективным сульфурющим агентом, в результате чего, время сульфирования сократилось до нескольких часов, а требуемая температура сульфирования снизилась до 800-1200 °С. Однако, применение более дорогого, чем сероводород,

сероуглерода в качестве сульфидирующего агента отражается на себестоимости конечного продукта – сульфида лантана [16].

Целью настоящего исследования является изучение фазовой диаграммы в системе $\text{LaF}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ с использованием современных инструментальных методов анализа.



1 - баллон с газом Ar; 2 - электрический колбонагреватель; 3 - круглодонная двугорлая колба с роданидом аммония; 4 - трубчатая электропечь сопротивления; 5 - кварцевый реактор синтеза сульфидных фаз лантана. 6 - раствор FeCl_3 для остаточного газа.

Рисунок 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для получения La_2S_3 из La_2O_3 в потоке продуктов термического разложения NH_4SCN

В качестве метода исследования был применен рентгенофазовый анализ (РФА) с целью определения фазового состава образца, идентификации фазы и определения параметров элементарной ячейки. Эксперимент проводили при комнатной температуре. Применяли метод «порошков» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Прибор был откалиброван с помощью α -кварца. В наиболее важных исследованиях в качестве эталона использовали измельченные монокристаллы кремния. Дифракционные картины определены на основании литературных источников и данных картотеки PDF-2 и комплекса рентгеновского фазового анализа PDWin 4.0.

Микроструктурный анализ образцов изучали с помощью металлографического микроскопа AxioVert.A1MAT. Разрешение микроскопа 0,5 мкм. Изображение структуры образца с микроскопа передавалось на дисплей компьютера. Параметры изображения определяли с помощью программного пакета AxioVision SE64.

В эксперименте также использованы термогравиметрические методы анализа: термогравиметрический анализ (ТГ-анализ), дифференциально-термогравиметрический (ДТГ-анализ), ДТА (дифференциально-термический анализ), ДСК (дифференциально-сканирующая калориметрия). Различные датчики TG-DSC обеспечивают истинные характеристики DSC в температурном диапазоне (от -150°C до 1750°C). Датчики TG и TG-DTA могут использоваться для самых высоких температур до 2400°C .

Материалы и методы исследований

Для синтеза фторсульфидов лантана был использована лабораторная установка, принципиальная схема которого приведена на рисунке 1.

Результаты и обсуждение

Анализ литературных данных, показывает, что фазовые равновесия LaSF в системе $\text{LaF}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$, температурные режимы и сам характер плавления фаз ранее были изучены в недостаточной степени, или вообще не изучались. В изучаемой фазе LaSF , для которой определён структурный тип PbFCl , пространственная группа P4/nmm , значения параметров элементарной ячейки (э.я.) неоднозначны. В ходе эксперимента при температуре от 1500K до 2100K было синтезировано двадцать образцов различных по химическому составу. Диаграмма состояния системы строилась на основе результатов, полученных комплексом физико-химических методов анализа литых образцов. Установлено, что система $\text{LaF}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ эвтектического типа с образованием конгруэнтно плавящегося соединения LaSF . Образующееся Соединение устойчиво во всем изученном интервале температур. Содержащие 50 мол. % La_2S_3 охлажденные из расплава, при температуре 1720 K по данным МСА однофазны. Полученный образец представлял собой кристаллы светло-желтого цвета. Последовательное фазовое превращение при сульфидировании исходного оксида лантана может быть представлено следующим образом [2]:



Условия синтеза приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Условия синтеза получения сульфидов РЗЭ

Исходное вещество	Температура и продолжительность обработки H_2S , CS_2	Содержание фаз мол. % Ln_2S_3	Фазовый состав по данным РФА
La_2O_3	1050 ° 10 час	100	$\alpha-La_2S_3$ ($\gamma-Ln_2S_3$)

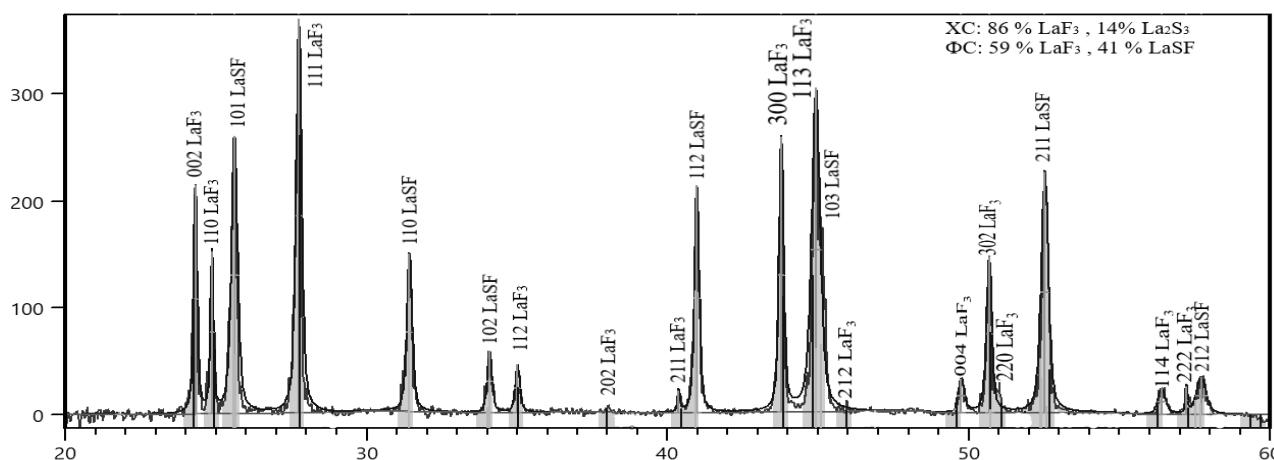
Соединение LaSF кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4/nmm$. Для фазы определены параметры элементарной ячейки: $a = 4.024 \text{ \AA}$, $c = 6.979 \text{ \AA}$ значения которых близки к параметрам э.я., приведенных в [3]. Соединение LaSF в системе $LaF_3-La_2S_3$ не образует заметных областей гомогенности. Образцы, содержащие 30 мол. % La_2S_3 и 65 мол. % La_2S_3 , полученные при 1675 К, двухфазны. Фазы LaF_3 или La_2S_3 присутствуют в образцах в виде небольших продолговатых кристаллов, распределенных между зёрнами фазы LaSF.

Соединение LaSF плавится конгруэнтно. Температура конгруэнтного плавления соответствует стехиометрическому составу 50 мол. % LaF_3 – 50 мол. % La_2S_3 , и равна 1720 К. На конгруэнтный характер плавления фазы указывают несколько признаков. Соединение LaSF образует эвтектики с сопряженными фазами LaF_3 и La_2S_3 . На линии ликвидуса имеется пологий максимум плавления,

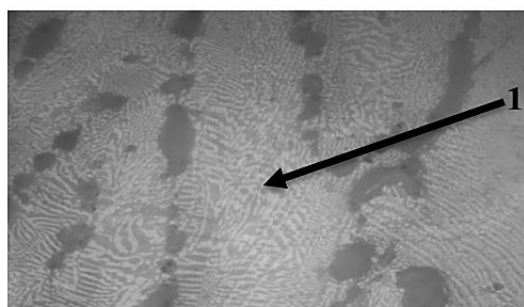
приходящийся на 50 мол. % La_2S_3 . Образцы с содержанием 50 мол. % La_2S_3 , охлажденные из расплава, однофазны. Пологий максимум плавления LaSF свидетельствует о заметной диссоциации фазы в жидком состоянии. Соединение LaSF разбивает систему $LaF_3 - La_2S_3$ на две подсистемы эвтектического типа: $LaF_3 - LaSF$ и $LaSF - La_2S_3$.

Системе $LaF_3 - LaSF$ соответствует составу эвтектики: 83 мол. % LaF_3 -17 мол. % La_2S_3 . Состав эвтектики был также подтвержден с помощью МСА. Образец по составу 17 мол. % La_2S_3 полностью состоял из мелкодисперсных кристаллов фаз LaF_3 и La_2S_3 . По результатам МСА в области от 0 до 50 мол. % La_2S_3 выявлены следующие закономерности: в доэвтектической области образуются кристаллы эвтектической смеси и LaF_3 ; за эвтектической областью происходит изменение характера фазовых равновесий.

Некоторые результаты этих исследований представлены на рисунках 2 и 3.

Рисунок 2. Дифрактограмма фазы 86% LaF_3 – 14% La_2S_3 .

Условия съёмки: дифрактометр ДРОН-6, $SiK\alpha$ -излучение, шаг 0.02, экспозиция 3с. $2\theta = 20-60$.



83% LaF_3 -17% La_2S_3 .
присутствуют фазы:
1-эвтектика между фазами
 LaF_3 и $LaSF$.

Рисунок 3. Рисунок эвтектики (1) 83% LaF_3 -17% La_2S_3

Выводы

Проведенные исследования показывают, что подсистема LaSF - La₂S₃ относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью La₂S₃. По результатам МСА эвтектика между фазами LaSF и La₂S₃ имеет состав 73 мол. % La₂S₃. Температура плавления эвтектики определена при усреднении значений температур появления в пробах образцов,

содержащих эвтектику, жидкой фазы. Температура плавления имеет эвтектики между фазами LaSF и La₂S₃ и равна 1665 К. Состав эвтектики по данным МСА хорошо согласуется с их составом, найденным из положения линий ликвидуса. Характер микро-структуры фаз в этой области существенно отличается от 0 до 50 мол % La₂S₃. Полученные при 1665К образцы состава 86 мол. % LaF₃-14 мол. % La₂S₃ двухфазны.

Список литературы:

1. Tomczak J.L. Pourovskii, L.Vaugierand et al. Rare-earthvs. Heavy metal pigment sand their colors from first principles J. PNAS January 15, 2013 110 (3) 904-907p
2. Eastaugh N.V., Walsh, T. Chaplin and et al. Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments. Oxford: Butterworth-Heinemann -2007 -90p.
3. Абдрахманов Э.С. Синтез, фазовые равновесия, структуры и свойства фаз в системах LnF₃ - Ln₂S₃ (Ln = La - Lu), CaF₂ - LnF₃ - Ln₂S₃ - CaS (Ln = Gd, Yb): автореф. дис. ... канд. хим. Наук. Абдрахманов Э.С. - Тюмень, 2004. - 5 с.
4. Tressaud J. Wiley A. Fuctionalized inorganic fluorides: Sinthesis, characterization and properties of nanostructured solids // & Sons. Inc-2010-614 p.
5. Henderson D.C. the preparation and some high temperature properties of the rare earth trifluorides. Iowa State University, Ph.D. 1970 pp.120.
6. Pauwels D. Demourgues A, Tressaud A. Design and optical properties of rare earth-based mixed-anions (O, S, F) compounds. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. - 2003. - V. 755. - DD. 7.8.1 - 7.8.6.
7. Pauwels D. Cristalochimie des composes de terres rares a anion mixtes. Proprietes d'absorption UV-visible. Pauwels D. - ecole doctorale des sciences chimiques, L'universite bordeaux.I., 2003. - 145 p.
8. Yaoyu R., Rainer K., Raymond J., Changsheng D. The effect of A-site cation (Ln = La, Pr, Sm) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites. Solid State Ionics Vol. 212, 29 March 2012, P. 47-54.
9. Pauwels D., Demourgues A., Laronze H, Gravereau P., Guillen F., Isnard O., TressaudA. Structural features of new rare earth-based mixed anions (O, S, F)compounds: relationships between optical absorption and rare earth environment // Solid State Sciences 4 (2002) 1471–1479
10. Christopher M., Synthesis and Applications of Lanthanide Sulfides and Oxides. Student Research Projects, Dissertations, and Theses - Chemistry Department. 71 -" (2016).
11. Goubin F., Rocquefelte X., Pauwels D. et al. The dielectric function of LnSF rare-earth fluorosulfides (Ln=La, Ce): experiment and theory Journal of Solid State Chemistry. - 2004. - № 177. - P. 2833 - 2840.
12. Reynders P., Bertaux St., Wichman J. Patent EP 1443084 A1. Pearlescent pigments based on fluorides, oxyfluorides, fluorosulfides and/or oxyfluorosulfides applicant: MERCK PATENT GmbH 64293 Darmstadt. - №04000817.9; fil. 16.01.2004; publ. 04.08.2004, Bui. № 32.
13. DemorguesA., TressaudA., Laronze H. Rare earth fluorosulfides LnSF and Ln₂AF₄S₂ as new colour pigments. Journal of allous and compounds. - 2001. - V. 323 - 324. - P. 223 - 230.
14. Saini S., Nautiyal T., Auluck S. Electronic and optical properties of rare earth trifluorides RF₃ (R = La, Ce, Pr, Nd, Gd and Dy) // Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 349–355
15. Sapan Mohan Saini. The role of f-states in the electronic and optical properties of rare-earth trifluorides (RF₃, R = Ce and Gd): a full potential study. J. Mater Sci (2012) 47:7665–7670p.
16. Самадов А., Андреев О.В. Physicochemical analysis of the SmS – Sm₂O₂S system . Universum: химия и биология. / DOI –10.32743/UniChem.2021.84.6-2.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12210

**ГЕНЕЗИС МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ
В ПРОЦЕССЕ СЕРООЧИСТКИ ГАЗОВ****Ялгашев Элмурод Яхшибой ўгли**

*мл. науч. сотр.,
Узбекский химико-фармацевтический научно-исследовательский институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: chemyalgashev@mail.ru*

Мансурова Малохат

*канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Узбекский химико-фармацевтический научно-исследовательский институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Артукова Гульнора Шариповна

*мл. науч. сотр.,
Узбекский химико-фармацевтический научно-исследовательский институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Исаева Нурхон Фархатовна

*канд. тех. наук, ст. науч. сотр.,
Центр передовых технологии при Министерстве Инноваций,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nurhonisaeva@gmail.com*

Ибодуллаев Сухроб Абдимажит ўгли

*мл. науч. сотр.,
Центр передовых технологии при Министерстве Инноваций,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sukhrob9228@mail.ru*

Искандаров Нурмухаммад Эргашевич

*мл. науч. сотр.,
Центр передовых технологии при Министерстве Инноваций,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nur197928@mail.ru*

**THE GENESIS OF MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF ADSORBENTS
AND CATALYSTS IN THE PROCESS OF THE SULFURIZATION OF GASES****Elmurod Yalgashev**

*Junior Researcher,
Uzbek Chemical and Pharmaceutical Research Institute,
The Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Malokhat Mansurova

*PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Uzbek Chemical and Pharmaceutical Research Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Gulnora Artukova*Junior Researcher,
Uzbek Chemical and Pharmaceutical Research Institute,
The Republic of Uzbekistan, Tashkent***Nurkhon Isaeva***PhD in Technical,
Center for Advanced Technologies under the Ministry of Innovation
The Republic of Uzbekistan, Tashkent***Sukhrob Ibodullayev***Junior Researcher,
Center for Advanced Technologies under the Ministry of Innovation
The Republic of Uzbekistan, Tashkent***Nurmukhammad Iskandarov***Junior Researcher,
Center for Advanced Technologies under the Ministry of Innovation
The Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены вопросы комплексной переработки отработанных цеолитов, включая оптимизацию режима регенерации и утилизацию гранул, утративших механическую прочность, путем синтеза новых адсорбентов на их основе, обезвреживание газов, выделяющихся при термической регенерации закоксованных цеолитов. Описана лабораторная установка для исследования стадий адсорбции, десорбции и окислительной конверсии H_2S при варьировании концентрации сероводорода и типичных сопутствующих веществ. Выявлен характер изменения распределения элементов и их морфологии после испытания железосодержащих катализаторов окисления H_2S .

ABSTRACT

Zeolite waste processing is considered, including optimization of the regeneration regime, utilization of granules that have lost their mechanical strength by synthesizing new adsorbents based on them, and neutralization of gases released during thermal regeneration of coked zeolites. A laboratory setup deployed for studying of adsorption-desorption stages and oxidative conversion of H_2S depending on the concentration of hydrogen sulfide and typical accompanying substances is described. The nature of the redistribution of elements and their morphology after testing the iron-containing catalysts for the oxidation of H_2S was revealed.

Ключевые слова: регенерация, цеолиты, катализаторы, окисление сероводорода, двухступенчатая установка, морфология.

Keywords: regeneration, zeolites, catalysts, hydrogen sulfide oxidation, two-stage unit, morphology.

Введение

В настоящее время природный газ является важнейшей составляющей топливно-энергетического баланса большинства развитых стран мира. Однако, его переработка с целью получения экологически чистого топлива, неразрывно связана с необходимостью удаления вредных примесей. Заключительной стадией очистки природного газа, удовлетворяющего современным требованиям, является адсорбционный процесс на цеолитах типа CaA и других, который предусматривает периодическую регенерацию адсорбента. Во время цикла десорбции, адсорбированные вещества переходят в газовую фазу, где концентрация сероводорода может достигать 50 объемных процентов, помимо 0.5-2 объемных процентов CO_2 , CS_2 и меркаптанов. Поэтому газы регенерации цеолитов, в свою очередь, подвергаются термокаталитической очистке от серосодержащих соединений [1, с. 33, 2, с. 3].

Сероводород является одним из наиболее токсичных и, одновременно, широко распространенным промышленным загрязнителем воздушной среды,

наряду с диоксидом серы. Чтобы снизить экологический ущерб, на крупных нефте- и газоперерабатывающих предприятиях, в том числе Мубарекском ГПЗ, где возможно концентрирование больших количеств H_2S , сероводород используют в качестве исходного реагента двух-четырёх ступенчатого Клаус-процесса при производстве элементной серы [3, с. 183-186, 4, с.144]. Из-за огромной потребности в очистке природных газов, количество производимой элементной серы (комовой, гранулированной и жидкой) значительно опережает спрос, поэтому усовершенствованию процессов сероочистки посвящено много публикаций и патентов. Поскольку, из-за термодинамических ограничений, глубина превращения сернистых соединений не достигает 100% и, как правило, 0,5-1,0% сероводорода выделяется с отходящими газами, то возникает необходимость в дополнительной очистке «хвостовых» газов установок Клауса [5, с. 3]. Важным аспектом проблемы является также потребность в процессах глубокой очистки технологических газов, например, содержание H_2S в природном газе для каталитической конверсии метана не должно быть 1-2 ppm.

Помимо принципиально новых разработок по сероочистке, таких как получение элементной серы одноэлектронным окислением сероводорода в органическом растворителе [6, с. 74-75] и низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода [7, с. 955-956], существует потребность в усовершенствовании технологии на действующих традиционных установках. Поэтому в литературных источниках активно обсуждаются вопросы синтеза новых катализаторов и адсорбентов, факторы вызывающие ускоренную дезактивацию катализаторов, включая влияние сульфатации на срок службы катализаторов [8, с. 38], не только в основной реакции Клауса (взаимодействии сероводорода и диоксида серы), но и превращении карбонилсульфида и дисульфида углерода. Путем исследования процесса на алюмооксидном катализаторе в условиях, когда мольное соотношение H_2S / SO_2 было близко к стехиометрическому, а кислород отсутствовал в газовой смеси, авторы [8, с.41, 9, с. 21-22] выявили факт установления равновесной концентрации сульфатов алюминия. При этом концентрация сульфатов (в пределах всего 2-3 % масс.) на поверхности практически не изменялась в течение 60 месяцев эксплуатации в промышленном реакторе [10, с. 47], что позволило в ряде случаев отказаться от применения катализаторов защитного слоя.

Известно, что в реальных условиях, когда газовая смесь, помимо H_2S и SO_2 , содержит до 30 % об. паров воды, катализаторы окисления сероводорода кислородом и/или диоксидом серы на основе оксидов металлов переменной валентности, образуют сульфиды и значительно теряют свою начальную активность, как в реакции Клауса [11, с. 97-98, 12, с. 8-9, 13, с. 2], так и в реакции прямого окисления сероводорода [14, с. 4002, 15, с. 38-39]. В то же время описан положительный результат внедрения железоксидного катализатора на установке получения серы на Жанажольском нефте-газоперерабатывающем комплексе, который позволил проводить реакцию окисления сероводорода в присутствии больших количеств углеводородов природного газа, не подвергая их окислительному превращению [16, с.55]. Непостоянство количественного и качественного состава перерабатываемого газообразного сырья, и специфика действующих промышленных установок получения

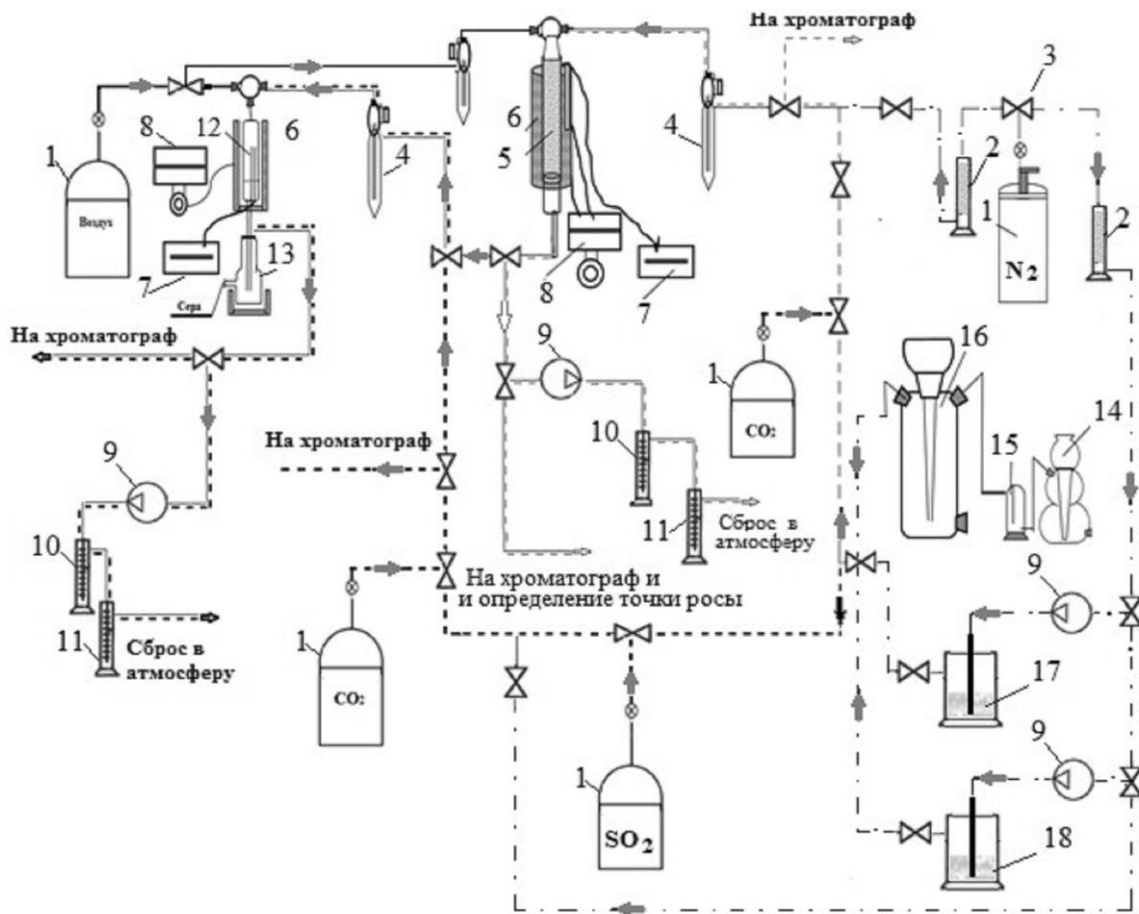
товарного природного газа обуславливает необходимость проверки эффективности адсорбентов и катализаторов сероочистки, как закупаемых по импорту, так и вновь разрабатываемых.

В настоящей работе обсуждены результаты экспериментов на лабораторной установке, которая, в отличие от описанной ранее [17, с. 61], позволяет моделировать в широких пределах соотношение серо-содержащих соединений и сопутствующих веществ во время изучения всей технологической цепочки «адсорбция вредных примесей – термодесорбция в адсорбере и вне его [18, с. 74] – каталитическое обезвреживание газов термодесорбции».

Методика эксперимента

В работе исследованы образцы цеолитов, отобранные из отвалов Мубарекского газоперерабатывающего завода и Шуртанского газохимического комплекса, до и после их регенерации в лабораторных условиях, наряду с полученными на их основе новыми адсорбентами. В качестве катализаторов обезвреживания газов, выделяющихся при регенерации цеолитов, отработанных в процессе сероочистки природного газа, использовали промышленный алюмооксидный катализатор А-918 для процесса Клауса. Катализаторы прямого окисления сероводорода, содержащие 5-7 % железа в пересчете на Fe_2O_3 , синтезированы путем смешения раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с компонентами соответствующих носителей, последующей формовкой экструзией в форме цилиндров, сушкой и прокаливанием. Для приготовления ГК-5 использован гидроксид алюминия псевдобемитной модификации, а для ГК-10 его смесь с каолином в соотношении 1:0,7. Содержание железа, алюминия, кремния и серы в составе исследуемых адсорбентов и катализаторов определяли путем количественного растворения навески в смеси азотной и соляной кислот с последующим анализом полученного раствора на атомно-абсорбционном спектрометре.

Отработку технологии регенерации и глубокой переработки цеолитных адсорбентов, отработанных в процессе заключительной стадии получения товарного природного газа из сернистого углеводородного сырья, осуществляли на I ступени лабораторной установки (рис. 1).



1 – Газовые баллоны; 2 – Поглотители влаги цеолитами; 3 – Краны; 4 – Реометры; 5 – Адсорбер с исследуемым цеолитом; 6 – Электронпечь; 7 – Милливольтметр; 8 – Потенциометр; 9 – Ротаметр; 10 – Поглотитель для анализа H_2S ; 11 – Поглотитель для анализа меркаптанов; 12 – Каталитический реактор с исследуемым катализатором; 13 – Емкость для серы; 14. – Аппарат Киппа для получения H_2S ; 15 – Поглотитель для очистки H_2S ; 16 – Газометр для H_2S ; 17 – Сатуратор паров воды; 18 – Сатуратор паров CO_2 и /или CS_2 .

Рисунок 1. Принципиальная схема двухступенчатой лабораторной установки для исследования: процесса терморегенерации отработанных цеолитов и каталитического обезвреживания продуктов десорбции (----), адсорбционной сероочистки газа цеолитами (- - -) и испытания катализаторов окислительной конверсии сероводорода на различных модельных смесях (- - -)

Оптимизацию условий восстановления адсорбционной активности целых гранул отработанных цеолитов NaA и CaA осуществляли в опытном адсорбере емкостью 1 литр в токе сухого азота (штрихпунктирная линия на рисунке 1), имитируя условия регенерации дезактивированных цеолитов сероочистки в опытно-промышленной вращающейся печи (производительность 1 тонна регенерированного цеолита в сутки) при медленном повышении температуры до 200-250°C [18, с.71]. Отходящие из адсорбера газы анализировали на хроматографе, а следы сероводорода (0,0001- 0,05 г H_2S/m^3) и меркаптанов (0,0002-0,25 г меркаптановой серы/ m^3) улавливали в поглотителях (поз.10 и 11 на рисунке 1) и определяли концентрацию высокочувствительным фотоколориметрическим методом [19, с. 3]. При калибровке хроматографа использовали соответствующие поверочные газовые смеси, выпускаемые АО «ВНИИУС»: ГСО 10639-2015 – стандартная газовая смесь серосодержащих газов СС-VУ-1 и ГСО 10634-2015 – стандартный образец состава искусственной газовой смеси углеводородных

газов в азоте $N_2(УГ)-ВУ-1$. С целью обеспечения условий для эффективного выгорания кокса в порах отработанного цеолита, параллельно с дальнейшим увеличением температуры в адсорбер начинали подачу воздуха. Основной поток газов термодесорбции поступал на II ступень установки в нагретый до 190°C реактор (поз. 12) с исследуемым катализатором для конверсии сернистых соединений. Сюда же, в соответствии с результатами анализа состава газов термодесорбции и цели эксперимента, подавали необходимое количество воздуха и/или SO_2 .

Крошку цеолита использовали для получения нового адсорбента путем его измельчения и последующего смешения с тонкодисперсной фракцией пестроцветного каолина Ангренского месторождения, выгорающими добавками и раствором пластификатора. Массу формовали экструзией, экструдаты сушили на воздухе и прокаливали при 600°C. Образец, полученный на основе крошки отработанного цеолита NaA, подвергали дополнительной кристаллизации в щелочном растворе, тщательной промывке гранул, сушке и

термообработке. Адсорбционную активность адсорбентов определяли на автономно работающей I ступени установки, по степени изменения точки росы при пропускании через адсорбер с регенерированным или синтезированным цеолитом азота, увлажненного в сатураторе (поз. 17) и привесу адсорбента, зафиксированному в момент снижения точки росы до минус 45°C. Сероемкость оценивали по привесу испытуемого образца после пропускания сухого азота, содержащего 0,3 об. % H₂S (поз. 14-16), до «проскока» сероводорода, зафиксированного фотоколориметрическим анализом в поглотителе (поз. 11). Чтобы оценить влияние многокомпонентной смеси веществ на динамику адсорбционного процесса, сероемкость перспективных адсорбентов также определяли по степени удаления сероводорода из газа, содержащего типичные для природного газа, очищаемого на Мубарекском ГПЗ, примеси серооксида углерода и этилмеркаптана. После полного насыщения адсорбента, то есть когда концентрация сероводорода на входе и выходе из адсорбера (поз.5) становилась одинаковой, I ступень установки переключали на режим исследования термодесорбции. Степень обезвреживания отходящих газов термодесорбции определяли на II ступени установки. Для испытания активности катализаторов в процессе обезвреживания сернистых соединений с целью получения элементной серы использовали автономно работающую II ступень установки. Для чего в нагретый до 190°C реактор (поз. 12) подавали сухой азот, содержащий 2 об. % H₂S, или другие модельные смеси, имитирующие варьирование количественного и качественного (H₂S, C_nH_{2n+1}SH, COS, CS₂, CO₂, H₂O) состава газов регенерации цеолитов в условиях конкретного производства. Морфологию и распределение элементов на поверхности исследуемых образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе EVOMA 10 (Zeiss). Дифрактограммы адсорбентов и катализаторов получены на дифрактометре Empyrean.

Результаты и их обсуждение

В процессе осуществления низкотемпературной стадии термической регенерации отработанного цеолита CaA в составе отходящих газов на выходе из адсорбера (поз. 5) газохроматографическим методом было зафиксировано только появление паров воды, вероятно, вследствие длительного хранения в отвале на открытой площадке. Так как концентрация сероводорода на выходе из адсорбера не превышала 0,0003 г H₂S/м³, а термодесорбция хемосорбированных углеводородов ещё не наблюдалась, то при поступлении газов регенерации на слой нагретого каждого из исследованных катализаторов экзотермический эффект не был зафиксирован. Заметное повышение температуры в реакторе со 190 до 230°C происходило после перехода к следующей высокотемпературной стадии регенерации цеолита, когда концентрация сероводорода в отходящем газе достигала 0,5-0,8 об. % H₂S, в совокупности с продуктами неполного окисления углеводородов C₅₋₈ и около 0,0004 г меркаптановой серы/м³. Установлено, что для эффективного восстановления адсорбционной активности цеолитов длительно хранившихся в отвалах, целесообразно увеличить время вы-

держки при 90-110°C до 1 часа, во время осуществления низкотемпературной стадии. Температура регенерации не должна превышать 555°C при времени выдержки 2 часа. В случае термокаталитической регенерации отработанного цеолита NaA, концентрация сероводорода в отходящем газе была около 0,2-0,5 об. % H₂S. Степень конверсии сернистых соединений, в составе газов регенерации (поступающих из адсорбера поз. 5 в реактор поз. 12 на рис. 1) в элементную серу, при реализации процесса прямого окисления, на катализаторе А-918 была 84,2, ГК- 5 – 85,3 % и ГК- 10 – 86,1 %. При осуществлении аналогичного процесса на модельной смеси, содержащей 2,0 об. % H₂S (то есть автономно на II ступени лабораторной установки), выделение тепла при экзотермической реакции сероводорода с кислородом сопровождалось явным скачком температуры до 250-260°C, то есть происходило, так называемое «зажигание» катализатора. Степень конверсии H₂S достигала 85,0-91,0 %, в зависимости от варьирования условий эксперимента, а концентрация сероводорода на выходе из реактора не превышала 0,03 об. % H₂S. Сравнение адсорбционных свойств образцов в идентичных условиях режима адсорбции (автономно на I ступени) выявило способность свежего промышленного цеолита CaA и отобранного из отвала после его термоокислительной регенерации на лабораторной установке уменьшать содержание воды в очищаемом газе до точки росы –60°C, а синтезированного адсорбента на основе цеолитной крошки NaA до точки росы –57°C. Влагоемкость, зарегистрированная после «проскока паров воды» при точке росы - 45°C, составила, соответственно, 11,84; 11,22 и 6,53 г H₂O/100 г адсорбента. Сероемкость свежего CaA до «проскока H₂S» в первом цикле (3,2 часа), при исходной концентрации сероводорода в модельной смеси с сухим азотом – 0,3 об. % H₂S, была 0,81 г H₂S/100 г адсорбента. Сероемкость отработанного CaA, отобранного непосредственно после выгрузки из адсорбера и регенерированного в лабораторном адсорбере (рис. 1. Поз.5) достигала 0,80 г H₂S/100 г за 3,2 часа, а в случае регенерации CaA, отобранного из отвала и регенерированного в тех же условиях, составляла всего 0,52 г H₂S/100 г за 2,7 часа. Увеличение выдержки адсорбента из отвала при температурах 90-110 °C с 1,5-2 до 2,5 часов привела к повышению сероемкости до 0,73 г H₂S/100 г за 3 часа.

Методом рентгенофазового анализа образцов была установлена сохранность кристаллической структуры цеолита CaA в процессе его термической регенерации в выбранном оптимальном режиме. В дифрактограмме проявляются все линии, наблюдаемые для свежего цеолита: Ca₆(AlSiO₆)₁₂·30 H₂O с d= 12.2 (13); 8.65(16); 7.08(18); 6.12(14); 5.48(28); 5.02(12); 4.08(62); 3.93(33); 3.696(77); 3.276(98); 2.977(100); 2.876 (46); 2.74(27); 2.614(55); 2.502(44); 2.452(24); 2.359(20); 2.237(10); 2.166(36); 2.14(16); 2.103(19); 2.074(13); 2.04(36); 1.914(14); 1.89(35) Å, частично перекрывающиеся с ними, линии от (NaAlSiO₆)₁₂·27H₂O с d= 12.3; 7.11; 5.51; 4.11; 3.714; 3.417; 3.293; 2.987; 2.754; 2.626; 2.515; 2.177; 1.924 Å, а также линии, соответствующие различным модификациям кристаллического SiO₂ – природного кварца (d= 4.36-4.34;4.26;

3.417; 3.34; 2.50; 2.45; 2.323; 2.177; 2.107; 2.01; 1.8396; 1.837; 1.81-1.82Å). * Здесь и далее после значения межплоскостного расстояния – d в скобках указана относительная интенсивность наблюдаемых линий в процентах от наиболее интенсивной линии наблюдаемой в данной дифрактограмме. В дифрактограмме образца, синтезированного на основе цеолитной крошки, помимо аналогичных линий, наблюдается гало в области $2\theta=7.5-9.2, 17.5-18.2, 22.8-23.5$ градусов, указывающее на наличие примесей гидрослюд и отдельные линии, отнесенные к цеолиту NaX ($d=6.2, 3.62, 2.876$ и 2.66 Å), содалиту ($d=6.6-6.4, 4.53, 3.18$ и 2.58 Å) и, возможно каолинита ($d=4.15$ и 3.57 Å). Сканирование поверхности образцов, терморегенированных на лабораторной установке, подтвердило наличие кристаллов

довольно правильной кубической формы, характерных для свежих цеолитов типа «А» [20, с. 328], и отсутствие серы на исследуемых объектах. Присутствие большого количества хемосорбированных органических веществ в составе отработанных цеолитов препятствовало электронно-микроскопическому исследованию. Исследование морфологии поверхности гранул адсорбентов, синтезированных на основе цеолитной крошки, выявило, помимо объектов кубической формы, наличие участков чешуйчатого типа, обусловленных каолином.

При рассмотрении гранул свежего промышленного катализатора А-918 наблюдается мелкозернистая структура поверхности, представленная преимущественно зернами округлой формы, которые местами образуют сплошные массивы (рис.2., слева).

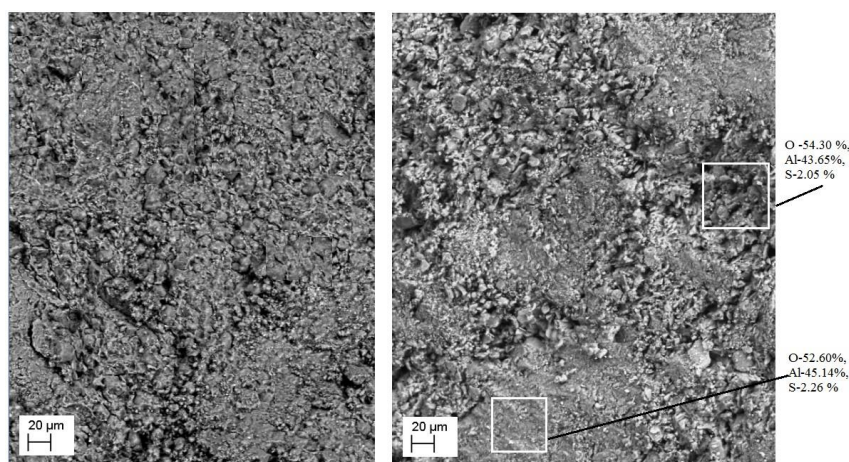
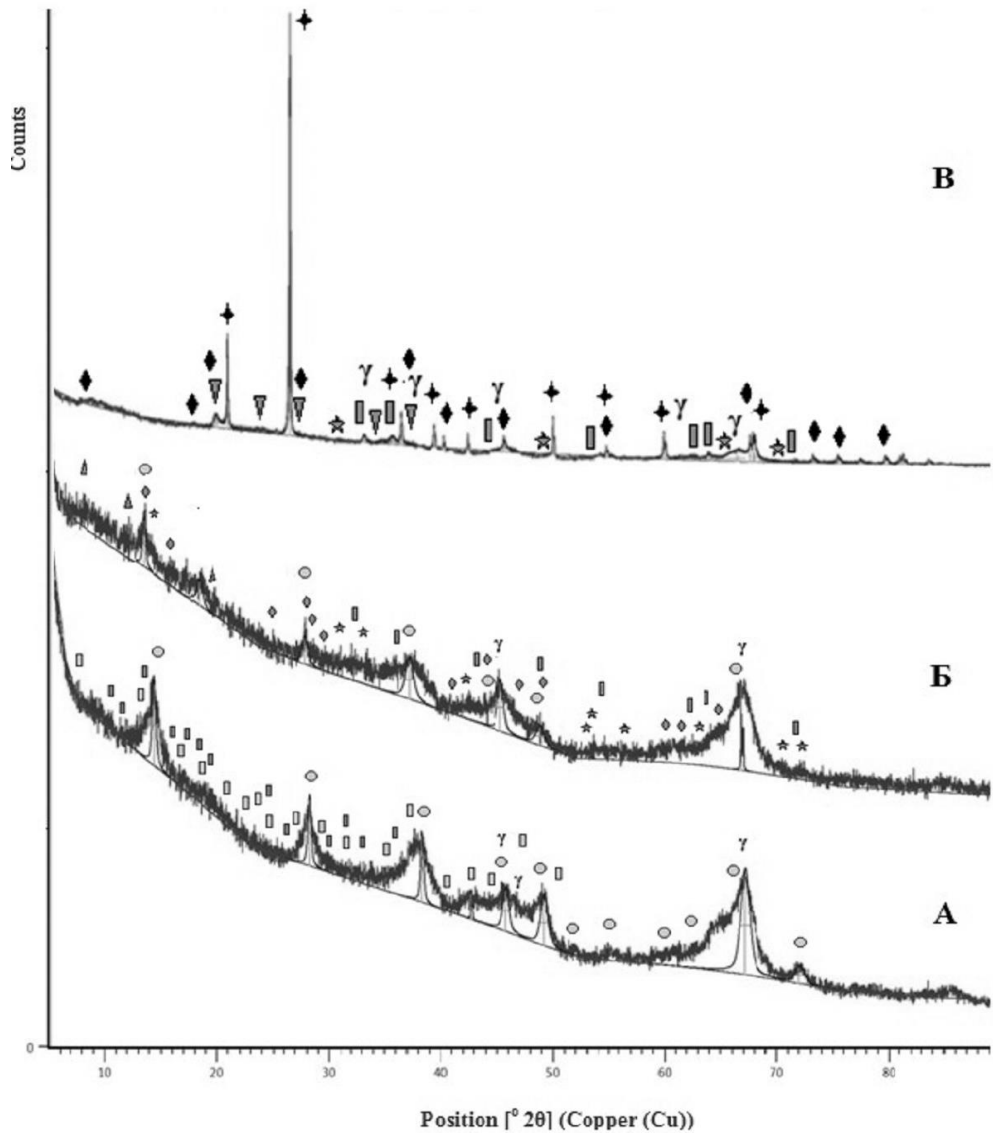


Рисунок 2. Изменение морфологии катализатора А-918 в процессе окислительной конверсии газов, выделяющихся при регенерации отработанного цеолита СаА

Элементный состав представлен кислородом (46,9-48,3 %) и алюминием (50,7-52,4%), концентрация примесей натрия и железа, зафиксированных в отдельных точках, не превышала 0,5 %. После завершения цикла испытания этого образца в конверсии газов термодесорбции рельеф поверхности приобрел более четкие контуры, появились зерна удлиненной прямоугольной формы (рис. 2 справа). По результатам элементного анализа участки более плотных массивов характеризуются более высокой концентрацией серы, чем с ярко выраженной зернистостью. Химическим анализом водной вытяжки из отработанного А-918 установлено, что значительная часть обнаруженной серы входит в состав водорастворимых сульфатов алюминия. Действительно, в дифрактограмме (рис. 3А) виден ряд слабых рефлексов, образующих гало, где идентифицированы фазы гидросульфата алюминия с различным содержанием кристаллизационной воды: $Al_2SO_4(OH)_{10} \cdot 36H_2O$ с $d=12.6, 8.1, 6.18, 5.30, 4.70, 4.23, 4.00, 3.735, 3.43, 3.07, 2.80, 2.57, 2.41, 2.25, 2.10, 2.06, 1.96, 1.834$ Å. $Al_2SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O$ с $d=10.3, 9.38, 7.32, 6.88, 5.93, 5.35, 5.21, 4.69, 4.54, 4.41, 4.25, 3.86, 3.69, 3.62, 3.44, 3.23, 3.13, 2.95, 2.84, 2.72$ и 2.47 Å. Форма и одновременное присутствие широких линий

от $AlOOH$ и $\gamma-Al_2O_3$ может указывать на гидратацию катализатора под действием реакционной среды и температуры.

На фотографии поверхности гранул исходного алюможелезного катализатора ГК-5 отчетливо видны крупные (сотни микрометров) и мелкие (менее 10 микрометров) пластинчатые структуры темно-серого цвета, пересеченные в некоторых местах черными трещинами (рис. 4, слева). Концентрация железа в указанных поверхностных структурах близка, или несколько превышает, суммарное содержание железа в объеме катализатора – 7 % в пересчете на Fe_2O_3 . Светлые крупные фрагменты разнообразной формы и мелкие вкрапления (не понятно), наоборот отличаются чрезмерно высоким содержанием железа (от 10 до 48 % Fe). Неравномерность поверхности характерна и для отработанного катализатора ГК-5, причем светлые фрагменты приобретают мелкозернистую структуру, где сосредоточено в 3-4 раза больше серы, обнаруженной в составе основного массива листоватых агрегатов с вкраплениями мелких зерен светлого оттенка и в 5 раз больше, чем на участках более темного оттенка (рис. 4 справа).



○→-AlO(OH); γ-γ-Al₂O₃; □-Al₂SO₄(OH)₁₀·36H₂O; ▤-Al₂SO₄(OH)₁₀·5H₂O; ◆-Fe₆S₄O₂₁·nH₂O; ▲-Fe₄(OH)₁₀SO₄;
 ☆-Fe_{1-x}S; ▨-α-Fe₂O₃; ◆-гидрослюда; ▽-FeAl₂SiO₃(OH)₂; ✦-SiO₂¶

Рисунок 3. Дифрактограммы катализаторов после завершения цикла испытаний в процессе окислительной конверсии сероводородсодержащих газов. А – А-918, Б – ГК-5, В – ГК-10

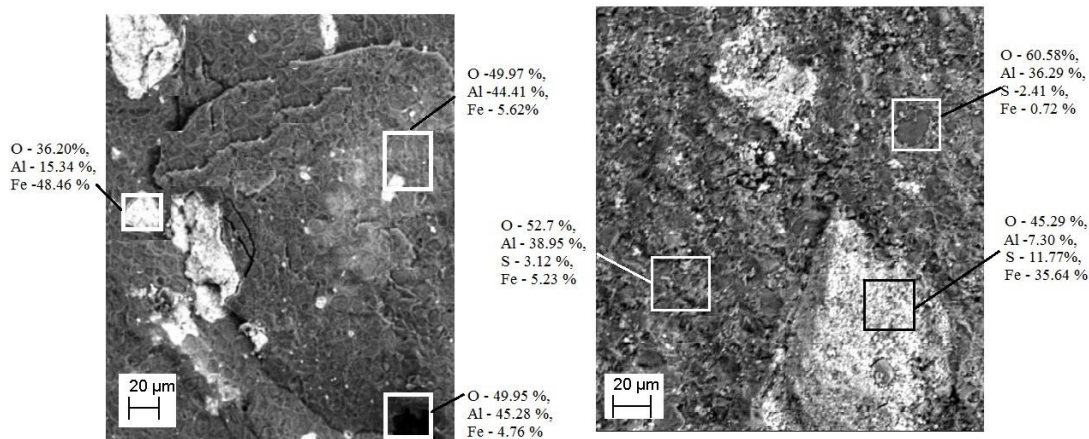


Рисунок 4. Изменение морфологии катализатора ГК-5 в процессе окислительной конверсии газов, выделяющихся при регенерации отработанного цеолита СаА

Судя по дифрактограмме «Б» на рисунке 3, часть $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во время конверсии сероводородсодержащего газа превращается, преимущественно, в гидратированный сульфат железа – $\text{Fe}_6\text{S}_4\text{O}_{21}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($d=5.97, 5.08, 3.702, 3.472, 3.14, 3.07, 3.02, 2.21, 1.99, 1.90, 1.85, 1.75 \text{ \AA}$). Гало с максимумами при $d=10.9, 8.03, 4.38 \text{ \AA}$ обусловлено образованием гидросульфата железа – $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$, а появление уширенных линий малой интенсивности около $d=5.83, 2.98, 2.64, 2.067, 1.72, 1.61, 1.44, 1.32$ и 1.29 \AA обусловлено присутствием сульфида железа с различным содержанием серы в молекуле Fe_{1-x}S . Дифрактограммы как свежего ГК-5, так и полученные после их испытания в окислительной конверсии серосодержащих соединений, не противоречат предполагаемому взаимодействию нитрата железа с гидроксидом алюминия в процессе приготовления ГК-5 с образованием алюмината железа, но и не доказывают однозначно присутствие соединения типа $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$.

В дифрактограмме, как исходного (не приводится), так и отработанного (рис. 3 В) железосодержащего катализатора ГК-10 на алюмокаолиновом носителе, наблюдаются очень интенсивные узкие линии кристаллического кварца ($d=4.258, 3.34, 2.45, 2.116, 1.812, 1.67, 1.542$ и 1.369 \AA), наряду с мало интенсивными широкими линиями от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d=2.86, 1.98, 1.50$ и 1.39 \AA), и гематита – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d=2.69, 2.513, 2.202, 1.69, 1.48, 1.456$, и 1.31 \AA). Линии с $d=4.50\text{-}4.45, 3.81, 3.61, 3.25, 2.92$ и 2.75 \AA , указывают на частичное взаимодействие активного компонента – нитрата железа с глинистым минералом с образованием гидросиликата железа – $\text{FeAl}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$. Слабо выраженные гало в области $d=9.8\text{-}9.45, 4.57\text{-}4.47, 4.11, 3.31, 2.38, 2.24, 1.98, 1.378, 1.286$ и 1.245 \AA , свидетельствуют о сохранении структуры гидрослюдами – примесных минералов в составе каолина.

Об образовании соединений серы, типа Fe_{1-x}S , в отработанном ГК-10 можно судить лишь по едва заметным гало в области отражений с $d=2.98, 2.64, 2.07, 1.45$ и 1.32 \AA . Электронно-микроскопическим методом исследован элементный состав отдельно наружной и внутренней части гранул (рис. 5 справа). Химический анализ раствора, полученного кипячением 1г образца в смеси соляной и азотной кислот, показал, что общее содержание серы в отработанном ГК-10 составляет не менее 3 %, а железа – 5,2 %. Количество элементной серы, извлекаемое из навески образца бензолом, не превышает 1 %, а в водной вытяжке идентифицированы ионы SO_4^{2-} . По совокупности полученных выше данных сделан вывод, что сера и её соединения находятся в составе отработанного катализатора в слабо окристаллизованном состоянии, поэтому не проявляются в виде четких линий при рентгенофазовом анализе.

Морфологической особенностью исходного катализатора ГК-10 (Рис. 5, слева) является наличие на поверхности гранул раковистых впадин темной окраски (на этих участках Fe не идентифицировано) на фоне серого массива чешуйчатой структуры, где количество железа, зафиксированного электронно-микроскопическим анализом колеблется от 1,77 до 4,75 % Fe. Светлые агрегаты, размером от 2 до 80 μm , с вкраплением мелких темных зерен менее микронметра, отличаются несколько большей концентрацией железа, по сравнению с серым чешуйчатым фоном. Сканирование внутренней части гранул (рисунок не приводится) также выявило колебания количества железа в различных точках серого чешуйчатого участка в пределах 2,2-5,4 % Fe, а Si от 9,4 до 18 %, при наличии светлых пятен с более высокой концентрацией железа от 6,2 до 7,85 % Fe.

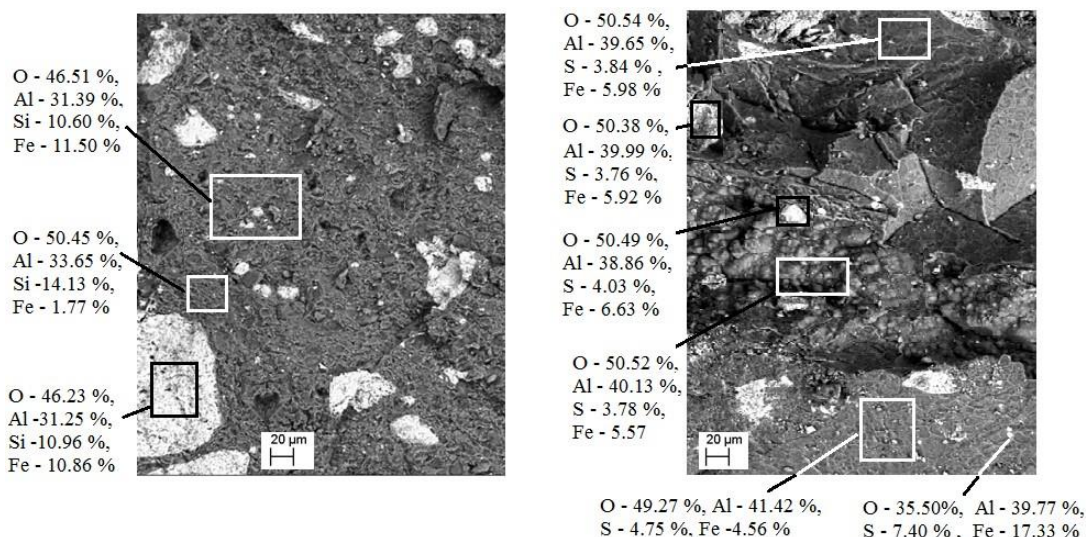


Рисунок 5. Изменение морфологии катализатора ГК-10 в процессе окислительной конверсии газов, выделяющихся при регенерации отработанного цеолита СаА

Поскольку в условиях лабораторной установки процесс окислительной конверсии сероводорода проводился после измельчения соответствующих катализаторов и отбора фракции (0,25-0,5 мм), то с реакционной средой контактировали, как поверхность гранул, так и, преимущественно, их излом. При сканировании поверхностного участка гранул, отработанного ГК-10 наблюдалась картина, аналогичная ГК-5 (рис. 4 справа). На поверхности серого массива чешуйчатой структуры содержание серы было от 2,8 до 9,56 % S, а железа от 2,8-5,2 % Fe. Присутствие кремния не было зафиксировано ни на темном массиве, ни на светлых включениях с повышенной концентрацией, как железа, так и серы. При сканировании излома, отработанного ГК-10 (рис. 5 справа) в поле зрения исследуемого образца частицы кварца (SiO_2) также не проявлялись. Это свидетельствует об экранировании кремний содержащих минералов на изломе гранул продуктами взаимодействия железа с реакционной средой, хотя концентрация и серы и железа на изломе гранулы была несколько ниже, чем на поверхностной части. В центральной части фотографии отчетливо видны округлые почковидные агрегаты, а в верхней – крупные фрагменты с угловатыми контурами. Мелкие светлые включения (4-8 μm), рассеянные по всей области наблюдения, в том числе

и на чешуйчатом массиве нижней части фотографии, отличаются повышенной концентрацией железа (15-20 %) и серы (6-8%). Черные продольные участки – глубокие трещины не подлежат сканированию.

Выводы:

1. Эксперименты на двухступенчатой лабораторной установке по исследованию термической регенерации цеолита СаА из отвалов газоперерабатывающих предприятий позволили оптимизировать время пребывания отработанного адсорбента в низкотемпературной зоне и увеличить сероёмкость регенерированных образцов на 40 %.

2. Морфологическое исследование адсорбентов, синтезированных на основе крошки отработанных цеолитов, не подлежащих термической регенерации, выявило необходимость корректировки состава формовочной массы, чтобы уменьшить количество каолина.

3. Получены экспериментальные данные по изменению активности, фазового состава и морфологии промышленного катализатора А-918 и разработанных железосодержащих катализаторов в процессе сероочистки искусственных газовых смесей с различной концентрацией серосодержащих соединений и сопутствующих веществ.

Список литературы:

1. Муталов Ш.А., Ниязова М.М., Ниязов Д.Б. Регенерация отработанных цеолитов газоперерабатывающей промышленности. // UNIVERSUM. - 2019. - №11 (65). – С. 32-34.
2. Вильданов А.Ф. Термокаталитическая очистка газов регенерации цеолитов от меркаптанов / А.Ф. Вильданов, Л.А. Рафиков, Ф.А. Коробков, Л.Я. Рувинский, А.М. Мазгаров // Технологии нефти и газа. - 2016.- №6(107).- С. 3-7.
3. Лapidус А.Л. Газохимия. /А.Л. Лapidус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров //2008. 450с.
4. Тараканов Г.В. Основы технологии переработки природного газа и конденсата:// Тараканов Г.В., Мановян А.К.// учеб. пособие Астрахань. гос. техн. ун-т ; Изд. 2-е, перераб. и доп. - Астрахань: Изд-во АГТУ, -2010. – 192 с.
5. Патент 80356 U1 Российская Федерация МПК В01D 53/34. Установка доочистки отходящих газов процесса Клауса / Иванов С.И., Селезнев К.Г., Столыпин В.И., Пантелеев Д.В., Чехонин М.Ф., Белослудцев А.П.,

- Немцев Н.М., Барыльченко С.В., Ширин А.П. Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Газпром добыча Оренбург" (ООО "Газпром добыча Оренбург") (RU) Заявка: 2008127019/22, 02.07.2008, Опубликовано: 10.02.2009.
6. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Фоменко А.И., Осипова В.П., Маняшин А.О., Зиньков Ф.Е. Роль одноэлектронных медиаторов в превращении сероводорода и сульфанов в элементарную серу // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, Иваново: ИГХТУ. - 2003. - Т. 46. - Вып.6. - С. 74-78.
 7. Старцев А.Н., Круглякова О.В., Рузанкин С.Ф., Булгаков Н.Н., Чесалов Ю.А., Кравцов Е.А., Жейвот В.И., Ларина Т.В., Паукштис Е.А. Особенности низкотемпературного каталитического разложения сероводорода. // Журнал физической химии, 2014. т. 88, №6, с. 943-956. DOI: 10.7868/S004445371406034X
 8. Крашениников С.В., Шурупов С.В., Чупин В.В., Филатова О.Е., Моргун Л.В. Промышленные установки получения серы. Сульфатация Al_2O_3 в отсутствие кислорода. Технология нефти и газа, №1, 2009, С. 38-42.
 9. Filatova O.E., Kislenko N.N., Morgun L.V. Long-term experience in operation of sulphur production units at gas-processing plants in Russia // Int. Sulphur 2002 Conf. 2002.Vienna. - P. 18-22
 10. Krashennikov S.V., Morgun L.V., Shurupov S.V., Motin N.V., Filatova O.E., Chupin V.V. Optimum performance of sulphur plants // Sulphur. - 2006.- V.307.-P.46-47.
 11. Davydov A.A., Marshneva V.I., Shepotko M.L. Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H_2S and SO_2 on some oxides // Applied Catalysis A: General. - 2003.- V.244.- P.93-100.
 12. Голубева И.А., Хайруллина Г.Р., Старынин А.Ю., Каратун О.Н. Анализ производства серы методом Клауса на нефтегазовых предприятиях России, нерешенные проблемы. // Нефтегазохимия. Газовая сера: Проблемы и пути решения. 2017. 3.С. 5-11.
 13. Daniela Barba, Vincenzo Vaiano, Vincenzo Palma. Selective catalytic oxidation of lean- H_2S gas stream to elemental sulfur at lower temperature. // Catalysts, 2021, 11, p.1-13. 746. <https://doi.org/10.3390/catal11060746>
 14. Yasyerli S., Dogu G.A.I., Dogu T. Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over Cu-V and Cu-V-Mo mixed oxides in a fixed bed reactor // Chemical Engineering Science. - 2004.- V.59.- P. 4001-4009.
 15. Хайруллин С.Р., Филиппов А.Г., Исмагилов З.Р. Исследование процесса прямого окисления сероводорода в составе природного газа Астраханского газоконденсатного месторождения. // Газовая промышленность. 2016. № 10.(744) С. 38-46.
 16. Жубандыкова Ж.У., Кайменова Т.С., Космбаева Г.Т., Султанова Д.Д., Жанабаев М.А. Внедрение железно-оксидного катализатора в установку получения серы на ЖППЗ с целью понижения выбросов в атмосферу // Молодой ученый. - 2016. - №8.2. - С. 53-55. - URL <https://moluch.ru/archive/112/28255/> (дата обращения: 28.02.2020).
 17. Шерматов Б.Э., Мансурова М.С., Ялгашев Э.Я., Курбанов Э.Н., Исмагов Д.Н. Катализаторы сероочистки на основе местного сырья и отходов производства. // Universum. 2020. 8(74). С. 58-64.
 18. Шерматов Б.Э., Мансурова М.С., Ялгашев Э.Я. Курбанов Э.Н., Исмагов Д.Н. Регенерация отработанного цеолита на опытно-промышленной установке. // Наука среди нас. 2018. 3 (7). С. 69-75.
 19. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. ГОСТ 22387.2-2014.
 20. Somderam S. Characterisation of NaA Zeolite Made from Malaysian Kaolin. S/ Somderam, A.S. Add Aziz, A.H. Abdullah, R. Mat. //Chemical engineering transactions. 2019. V. 72. P. 325-330.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12252

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ С ПРОИЗВОДНЫМИ
4,5-ДИГИДРОКСИ-4,5-ДИ-П-ТОЛИЛИМИДАЗОЛИДИН-2-ТИОНАМИ****Элибоев Илёс***преподаватель,
Самаркандский институт ветеринарной медицины,
Республика Узбекистан, г. Самарканд***Бердимуродов Элёр***канд. хим. наук,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: elyor170690@gmail.com***Турсунов Бунёд***магистрант,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши***PHYSIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF INHIBITION MECHANISM
FOR STEEL CORROSION BY 4,5-DIHYDROXY-4,5-DI-P-TOLYLIMIDAZOLIDINE-2-THIONE****Ilyos Eliboev***Teacher,
Samarkand Institute of Veterinary Medicine,
Republic of Uzbekistan, Samarkand***Elyor Berdimurodov***Ph.D. Karshi State University,
Republic of Uzbekistan, Karshi city***Bunyod Tursunov***Master, Karshi State University,
Republic of Uzbekistan, Karshi city***АННОТАЦИЯ**

Изучены коррозионные характеристики углеродистой стали в среде, содержащей 1 М NaOH + 1 М NaCl в присутствии ингибитора коррозии 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона. Исследования проведены с использованием термодинамического, электрохимического, поверхностного и теоретического анализов. Результаты спектро-электрохимических исследований доказывают эффективность ингибирования 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толил имидазолидин-2-тиона для углеродистой стали, которая составляет более 95-96% при оптимальной концентрации используемого ингибитора 50 мг/дм³. В этой среде 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толил имидазолидин-2-тиона демонстрирует поведение ингибитора смешанного типа.

ABSTRACT

The carbon steel corrosion and its inhibition was investigated in 1 M NaOH + 1 M NaCl solution with the presence of 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolylimidazolidine-2-thione. The thermodynamic, electrochemical, surface and theoretical analyses were used in this research work. The obtained results are as follows. The inhibition efficiency of 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolylimidazolidine-2-thione for carbon steel is over 95-96% at the optimum concentration in this medium. 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolylimidazolidine-2-thione demonstrates mixed-type behaviour.

Ключевые слова: коррозия, углеродистая сталь, кислотная коррозия, ингибирование, спектроскопия электрохимического импеданса.

Keywords: corrosion, carbon steel, acid corrosion, acid inhibition, electrochemical calculation.

Введение

Фундаментальная и прикладная химическая наука способствует постановке и разрешению множества актуальных задач народного хозяйства любой экономически развитой страны.

Ингибиторы коррозии используются для создания стойких покрытий и химических соединений, связывающих кислород или другие ионы, служат в качестве добавок в композициях, для создания покрытий в циркулирующих водных системах, в сетях водоснабжения, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в любых энергетических установках, для защиты микроэлектроники и современной военной техники, их вводят в топлива, масла, смазки, строительные материалы. В настоящее время в республику импортируются ингибиторы германского и российского производств и потребность в них огромна, особенно в химической, электрохимической, нефтехимической, газовой промышленности, в сетях водоснабжения и циркулирующих водах [1-3].

Современная классификация ингибиторов включает окислители, ингибиторы адсорбционного, комплексообразующего типа. Такое разделение свидетельствует о разнообразии механизмов действия ингибиторов и возможности использования достижений различных областей химии для защиты металлов от коррозии. Особое значение имеют ингибиторы коррозии, используемые в водных средах [4].

Углеродистая сталь является одним из наиболее часто используемых конструкционных материалов в химической, автомобильной, металлургической, газовой, строительной и других отраслях промышленности [5]. Таким образом, коррозия этого металлического материала опасна с точки зрения жизни человека, биологического разнообразия и экономического состояния промышленности. Материалы из углеродистой стали могут разрушаться в агрессивных условиях, которые часто встречаются в щелочных и солевых (в основном хлоридных) средах. Например, трубы из углеродистой стали, металлические уплотнительные материалы и железобетонные подземные сооружения подвергаются коррозии в агрессивных щелочных и солевых растворах. В системах водяного охлаждения внутренняя часть труб из углеродистой стали разрушается под агрессивным воздействием среды путем образования продуктов коррозии (солей, оксидов и гидроксидов) на поверхности металла [6-10].

Для защиты стальных материалов от коррозионных воздействий использование ингибиторов коррозии является как экологически, так и экономически эффективным. Ингибиторы коррозии – это, обычно, растворимые в воде вещества органической природы, содержащие в своем составе молекулы с электроно-донорными атомами (S, O, N и P), и способные в агрессивной щелочно-солевой среде за счет адсорбции образовывать тонкий защитный гидрофобный слой на поверхности металла. [11-18].

Несмотря на большое количество известных антикоррозионных средств на основе олигомеров, содержащих в своем строении подобные электроно-донорные атомы, поиск новых ингибиторов коррозии остается актуальной задачей и в настоящее время.

Целью настоящего исследования является изучение антикоррозионных свойств производных 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тионов, рассматриваемых как эффективные ингибиторы коррозии углеродистых сталей.

Материалы и методы

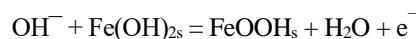
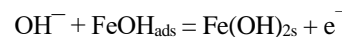
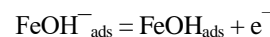
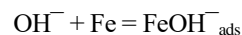
В качестве объекта исследования рассматривались образцы углеродистых сталей и их коррозия в щелочно-солевой среде, в качестве которой был использован раствор 1M NaOH + 1M NaCl.

Для изучения протекания коррозии и установления ее механизма был применен метод импедансной спектроскопии с использованием соответствующего оборудования.

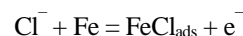
Выбор спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) Gamry Потенциостат/Гальваностат (Модель Г-300, США) обусловлен необходимостью более глубокого понимания механизмов и кинетики протекания коррозионных процессов на границе раздела металл/электролит. В этом экспериментальном подходе графики Найквиста, фазовые углы и диаграммы Боде были исследованы и использованы для расчета данных спектроскопии электрохимического импеданса (EIS).

Результаты и обсуждение

Механизм защитного действия ингибитора коррозии можно представить следующим образом: на начальной стадии повторной пассивации на поверхности металла адсорбируются ионы $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$; на следующей стадии образовавшийся слой окисления создает более толстую оксидную пленку (пассивную пленку), в соответствие со следующими реакциями:



Растворение анодной части на поверхности углеродистой стали увеличивалось в присутствии Cl^- в соответствии со следующей последовательностью:



Годограммы для исследуемого металла в среде 1 M OH⁻ / 1 M Cl⁻ без ингибирования и ингибирования при различных концентрациях ингибитора 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона показаны на рис. 1а.

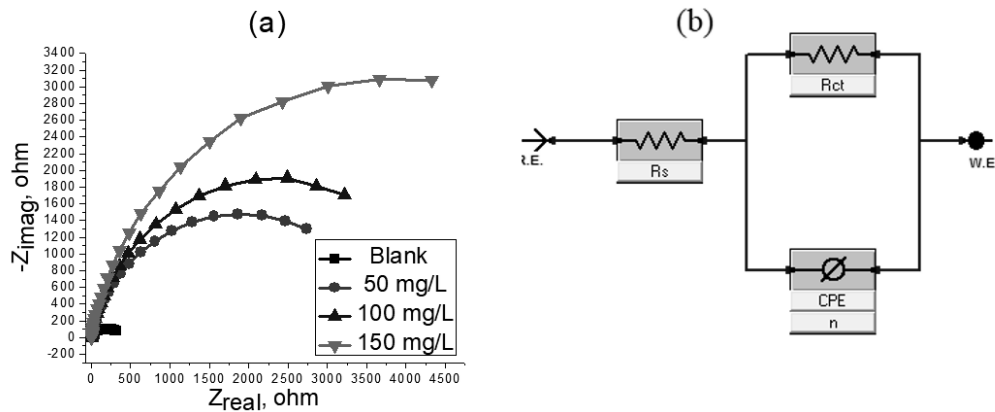


Рисунок 1. (а) Графики Найквиста для углеродистой стали в средах 1 М $\text{OH}^-/1 \text{ М Cl}^-$, без ингибитора и содержащих различные концентрации ингибитора 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона; (б) модель эквивалентной электрохимической ячейки, используемая для расчета параметров (EIS)

Как показано, участки Найквиста в растворах без ингибиторов и содержащих ингибиторы 1 М щелочи с ионами Cl^- представляли собой небольшие полукруги. Это явление было существенным фактором, определяющим механизм переноса заряда, который мог контролировать коррозионные процессы на поверхности исследуемого металлического образца. Интересно отметить, что участки Найквиста были очень малы, то же наблюдались полукругами в щелочной среде без ингибитора в среде с хлорид-ионами. Этот результат объяснялся увеличением растворения железа и выделением водорода. Однако добавление ингибитора 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона резко увеличило размер полукруга Найквиста в исследуемых средах, подтвердив, что выбранный ингибитор значительно уменьшил анодный и катодный коррозионно-разрушительный процесс за счет управления механизмом переноса заряда на данной поверхности металла.

Метод Левенберга-Марквардта [3] использовался для расчета данных спектроскопии электрохимического импеданса для углеродистой стали в растворах 1 М $\text{OH}^-/1 \text{ М Cl}^-$ без, и в присутствии ингибитора при различных его концентрациях и температуре 303 К.

Рис. 1б показывает модель эквивалентной схемы, используемой для расчета параметров электрохимического импеданса. Она содержит R_{ct} (сопротивление переносу заряда), R_s (сопротивление раствору) и CPE (элемент постоянной фазы). Чтобы рассчитать более точную подгонку схемы, CPE был использован в качестве конденсатора, который можно описать уравнением 1.

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (1)$$

где i , Y_0 , ω и n указывают мнимое число CPE, величину CPE, угловую частоту и эмпирическую постоянную, соответственно.

Были рассчитаны данные EIS для исследуемой поверхности металла в агрессивных и ингибированных средах 1 М $\text{OH}^-/1 \text{ М Cl}^-$ при различных концентрациях ингибитора 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона, и результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики EIS исследуемого образца углеродистой стали в коррозионных и ингибированных растворах 1 М $\text{OH}^-/1 \text{ М Cl}^-$ при различных концентрациях ингибитора 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона

C_{inh} , мг/л	без ингибитора	50	100	150
R_{ct} , ом/см ²	0.7759	3.8642	5.1258	7.6874
R_s , ом/см ²	2.874	3.614	4.533	7.397
n	0.8659	0.8658	0.8805	0.8814
$Y_0 \times 10^{-3}$, S·с ⁿ /см ²	50.01	0.7082	0.6527	0.5568
C_{dl} , μF/см ²	43.812	2.1608	2.8	3.8563
η_{EIS} , %	-	80	84.86	90
Goodness of Fit $\times 10^{-6}$	2.321	1.306	1.626	2.101

Наблюдаемые данные EIS четко показали, что R_{ct} и R_s составляли 0,7759 и 2,874 ом/см², соответственно в среде, свободной от ингибиторов. Этот результат показал, что коррозионный раствор был более проводящим с увеличением количества свободных и агрессивных ионов OH^- и Cl^- . Однако эти значения сопротивления были значительно снижены с добавлением исследуемого ингибитора в эту коррозионную среду. Так, R_{ct} и R_s составляли 3,8642 и 3,614 ом/см², соответственно, при концентрации 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона 50 мг/л. Эта тенденция была связана с увеличением концентрации. R_{ct} и R_s показали почти двукратное увеличение, поскольку концентрация 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона была увеличена в три раза.

Наблюдаемые результаты EIS подтвердили, что исследуемый ингибитор эффективно уменьшал проводимость коррозионного раствора и контролировал коррозионные процессы на исследуемой поверхности за счет уменьшения поляризационного сопротивления. Это сопротивление представляло собой сложную комбинацию следующих сопротивлений: сопротивление раствору, сопротивление накоплению (R_a), сопротивление защитному слою (R_{pl}), сопротивление переносу заряда и сопротивление диффузионному слою (R_{dl}).

В наших предшествующих исследованиях сообщалось, что уравнение 2 может быть использовано для расчета степени двухслойной емкости (C_{dl}). Как показано в наблюдаемых данных EIS, C_{dl} составлял 43,812 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ в свободном агрессивном с хлорид-ионами; этот результат контрастировал с C_{dl} 2,1608 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ в ингибированной системе.

$$C_{dl} = (Y_0 R_{ct}^{1-n})^{1/n} \quad (2)$$

Эти тенденции свидетельствовали о снижении локальной диэлектрической проницаемости и увеличении толщины двойного слоя на поверхности исследуемого металлического образца за счет подержки исследуемого ингибитора в 1 М растворе щелочи хлорид-ионами.

Этот механизм может быть описан в соответствии с моделью Гельмгольца в уравнении 3.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon^0}{d} A \quad (3),$$

где d представляет собой толщину двойного слоя на исследуемой поверхности металлического образца, а ϵ^0 и ϵ указывают диэлектрические константы в соответствующей среде и вакууме соответственно.

Молекулы 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона заменили ориентированные адсорбированные молекулы воды на поверхности исследуемого металла, что и привело к снижению электропроводности и C_{dl} в коррозионном растворе.

Таким образом эффективность ингибирования (η_{EIS}) 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона в среде 1 М OH^- / 1 М Cl^- при различных концентрациях 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона была рассчитана в соответствии с уравнением 4 с использованием полученных значений R_{ct} ; расчетные данные приведены в таблице 1.

$$\eta_{EIS}, \% = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^o}{R_{ct}^i} \times 100\% \quad (4)$$

где R_{ct}^o и R_{ct}^i — сопротивления переносу заряда для исследуемого металла в средах без ингибиторов и содержащих ингибитор 1 М OH^- / 1 М Cl^- при различных концентрациях ингибитора 4,5-дигидрокси-4,5-ди-п-толилимидазолидин-2-тиона соответственно.

Из полученных результатов видно, что η_{EIS} составляет 80% при 50 мг/л, 84,86% при 100 мг/л и 90% при 150 мг/л, что позволяет предположить, что этот ингибитор был очень эффективным для углеродистой стали в данном растворе. Точность этих тестов EIS была определена по степени соответствия, которая была измерена с использованием метода преобразования Кронига-Крамерса [4].

Как показано на рисунке 1а, хорошее соответствие составляло менее 1×10^{-5} для всех тестов EIS, что свидетельствует о том, что полученные результаты EIS были точно рассчитаны с использованием модели эквивалентной схемы и исследованных спектров импеданса.

Заключение

Проведенные исследования с привлечением метода спектроскопии электрохимического импеданса приводят к следующим выводам:

- установлено уменьшение значений энтропии вследствие образования комплекса с ионами железа и адсорбции на поверхности металла при введении ингибиторов в коррозионную среду;
- определен процесс квази-замещения ингибитора молекулами воды на поверхности металла и уменьшение диэлектрической константы среды;
- доказано, что в следствии повышения устойчивости образованного на поверхности металла тонкого слоя ингибитора увеличивается сопротивление среды на перенос заряда, что отражается на форме и площади полукруга Найквиста.

Список литературы:

1. Elyor Berdimurodov, Abduvali Kholikov, Khamdam Akbarov, et.al. New anti-corrosion inhibitor (3ar,6ar)-3a,6a-dipolytetrahydroimidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1 h,3h)-dithione for carbon steel in 1 M HCl medium: gravimetric, electrochemical, surface and quantum chemical analyses, Arabian Journal of Chemistry (2020) 13, 7504–7523. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.08.025>

2. A.R. Shahmoradi, M. Ranjbarghanei, A.A. Javidparvar, L. Guo, et.al. Theoretical (atomic-DFT&molecular-MD), surface/electrochemical investigations of walnut fruit green husk extract as effective-biodegradable corrosion mitigating materials of a steel electrode in 1M HCl electrolyte, *Journal of Molecular Liquids* 338 (2021) 116550. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116550>
3. Elyor Berdimurodov, Abduvali Kholikov, Khamdam Akbarov, Lei Guo, Inhibition properties of 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolylimidazolidine-2-thione for use on carbon steel in an aggressive alkaline medium with chloride ions: Thermodynamic, electrochemical, surface and theoretical analyses, *Journal of Molecular Liquids* 327 (2021) 114813. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114813>
4. Dakeshwar Kumar Verma, Mohsin Kazi, Mohammed S. Alqahtani, et.al. N-hydroxybenzothioamide derivatives as green and efficient corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MC simulation approach, *Journal of Molecular Structure* 1241 (2021) 130648. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130648>
5. Elyor Berdimurodov, Abduvali Kholikov, Khamdam Akbarov, Lei Guo, et.al. A gossypol derivative as an efficient corrosion inhibitor for St2 steel in 1 M HCl + 1 M KCl: An experimental and theoretical investigation, *Journal of Molecular Liquids* 328 (2021) 115475. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115475>
6. Mohamed Rbaa, Asmaa Oubihi, Halima Hajji, et.al. Synthesis, bioinformatics and biological evaluation of novel pyridine based on 8-hydroxyquinoline derivatives as antibacterial agents: DFT, molecular docking and ADME/T studies, *Journal of Molecular Structure* 1244 (2021) 130934. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130934>
7. Elyor Berdimurodov, Abduvali Kholikov, Khamdam Akbarov, I.B. Obot, Lei Guo, Thioglycoluril derivative as a new and effective corrosion inhibitor for low carbon steel in a 1 M HCl medium: Experimental and theoretical investigation, *Journal of Molecular Structure* 1234 (2021) 130165. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130165>
8. Dilfuza Nuriddinova, Farkhod Yusupov, Elyor Berdimurodov, Normahmat Yodgorov and Murod Mamanazarov, Adsorption Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Dynamic Separation of Magnesium and Calcium Ions from Industrial Wastewater by New Strong Acid Cation Resin of SPVC, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* Vol. 22, No. 1 (2021) 127 – 138. <http://doi.org/10.21743/pjaec/2021.06.13>
9. E. Berdimurodov, A. Kholikov, K. Akbarov, L. Guo, Experimental and theoretical assessment of new and eco-friendly thioglycoluril derivative as an effective corrosion inhibitor of St2 steel in the aggressive hydrochloric acid with sulfate ions, *Journal of Molecular Liquids* 335 (2021) 116168. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116168>
10. Akhror Yarkulov, Bakhrom Umarov, Feruza Rakhmatkarieva, et.al. Diacetate Cellulose-Silicon Bionanocomposite Adsorbent for Recovery of Heavy Metal Ions and Benzene Vapours: An Experimental and Theoretical Investigation, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, Volume 12, Issue 3, 2022, 2862 – 2880. <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.28622880>
11. Bahgat Radwan, A., Mannah, C.A., Sliem, M.H. et al. Electrospun highly corrosion-resistant polystyrene-nickel oxide superhydrophobic nanocomposite coating. *J Appl Electrochem* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01603-8>
12. Berdimurodov, E., Akbarov, K., Kholikov, A., 2019. Electrochemical frequency modulation and reactivation investigation of thioglycolurils in strong acid medium. *Adv. Mater. Res.* 1154, 122–128.
13. Berdimurodov, Elyor, Wang, J., Kholikov, Abduvali, Akbarov, Khamdam, Burikhonov, Bakhtiyor, Umirov, Nurbik, 2016. Investigation of a new corrosion inhibitor cucurbiturils for mild steel in 10% acidic medium. *Adv. Eng. Forum, Trans Tech Publ.* 18, 21.
14. Berdimurodov, Elyor, Kholikov, Abduvali, Akbarov, Khamdam, et.al. 2017. Adsorption isotherm and SEM investigating of cucurbit [n]urils based corrosion inhibitors with gossypol for mild steel in alkaline media containing chloride ions. *Adv. Eng. Forum, Trans Tech Publ.* 23, 13.
15. Berdimurodov, Elyor, Kholikov, Abduvali, Akbarov, Khamdam, Nuriddinova, D., 2018. Polarization resistance parameters of anti-corrosion inhibitor of cucurbit [N] urils and thioglycolurils in aggressive mediums. *Adv. Eng. Forum, Trans Tech Publ.* 26, 74.
16. E.N. Khurramov, A.K. Abdushukurov, D.M. Buriyeva, E. T., et.al. Synthesis of new amides based on the n-hydroxyacetylation of ptoluidine, *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, Vol. 10, Issue 3, Jun 2020, 6001–6016.
17. Bakhtiyor Burikhonov, Tursinali Kholikov, et.al. Synthesis of new quaternary ammonium salts based on monochloroacetic acid esters, *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, Vol. 10, Issue 3, Jun 2020, 6017–6034.
18. Lukhmon Kamolov, SevaraTojiyeva, ShuxratXasanov, et.al. Stachyibotrus Toxic Microscopic Fungus Low Molecular Metabolites, *Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology* 22(35&36):50-61; 2021.

PAPERS IN ENGLISH

BIOLOGICAL SCIENCES

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

BIOCHEMISTRY

THE EFFECT OF NGF ON INDICATORS OF THE ANTIOXIDANT SYSTEM
IN RAT BRAIN TISSUE

Mukhammadjon Mustafakulov

*PhD; in Laboratory of Metabolomics,
Acad. O.A. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, Uzbekistan Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent
E-mail: mmustafakulov@bk.ru*

Sitora Tukhtaeva Akmal qizi

*Master's degree in National University of Uzbekistan
E-mail: sitora.biochemistry@mail.ru*

Lenara Seit-Asan Serverovna

*Master's degree in National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent
E-mail: Lenus2394@gmail.com*

Maftuna Murodova Nizom qizi

*Master's degree in National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Nigora Mustafakulova

*Endocrinologist,
Jizzakh regional endocrinology dispensary,
Uzbekistan, Jizzakh
E-mail: mmustafakulov@bk.ru*

Talat Saatov

*Academic, Acad. O.A. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry,
Head of laboratory, Laboratory of Metabolomics,
Uzbekistan Academy of Sciences
E-mail: t.saatov@yandex.ru*

ВЛИЯНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА РОСТА НЕРВОВ (NGF) НА ПОКАЗАТЕЛИ
АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ В ТКАНИ ГОЛОВНОГО МОЗГА КРЫС

Мухаммаджон Мустафакулов Абдувалиевич

*канд. биол. наук, лаборатория метаболомики
Института биоорганической химии им. акад. О.А. Садыкова Академии наук Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mmustafakulov@bk.ru*

Ситора Тухтаева Акмаловна

магистр,
 Национальный университет Узбекистана,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: sitora.biochemistry@mail.ru

Ленара Сеит-Асан Серверовна

магистр,
 Национальный университет Узбекистана,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мафтуна Муродова Низомовна

магистр,
 Национальный университет Узбекистана,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент

Низора Мустафакулова

врач эндокринолог,
 Джизакский областной эндокринологический диспансер,
 Республика Узбекистан, г. Джизак
 E-mail: mmustafakulov@bk.ru

Талат Саатов

академик, Институт биоорганической химии им. акад. О.А. Садыкова,
 зав. лабораторией, Лаборатория метаболомики, Академия наук Узбекистана,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: t.saatov@vandex.ru

ABSTRACT

The work was to study the effect of nerve growth factor (NGF) on the parameters of the antioxidant system in the rat brain. From the submandibular salivary glands of male mice, we isolated and purified fractions with nerve growth activity. We study the effect of NGF on the parameters of the antioxidant system – catalase, superoxide dismutase (SOD), and malon dialdehyde (MDA). It was found that the activity of catalase increases at a concentration of NGF of 5 µg, with a further growth of concentration of NGF a decrease in the activity of the enzyme was observed. SOD activity tends to increase at NGF concentrations of 5 and 25 µg. The decrease in the content of MDA is pronounced with the introduction of various concentrations of NGF. Thus, the activity of antioxidant enzymes tends to be restored in the presence of NGF. Neuroprotectors can exhibit therapeutic efficacy of antioxidants in neurodegenerative diseases and ischemic brain damage.

АННОТАЦИЯ

Работа заключалась в изучении влияния фактора роста нервов (NGF) на параметры антиоксидантной системы в головном мозге крыс. Из подчелюстных слюнных желез самцов мышей мы выделили и очистили фракции с активностью роста нервов. Мы изучаем влияние NGF на параметры антиоксидантной системы – каталазы, супероксиддисмутазы (СОД) и малонового диальдегида (МДА). Было обнаружено, что активность каталазы возрастает при концентрации NGF 5 мкг, при дальнейшем росте концентрации NGF наблюдалось снижение активности фермента. Активность СОД имеет тенденцию к увеличению при концентрациях NGF 5 и 25 мкг. Снижение содержания МДА выражено при введении различных концентраций NGF. Таким образом, активность антиоксидантных ферментов имеет тенденцию восстанавливаться в присутствии NGF. Нейропротекторы могут проявлять терапевтическую эффективность антиоксидантов при нейродегенеративных заболеваниях и ишемическом повреждении головного мозга.

Keywords: nerve growth factor, cerebral cortex, antioxidant defence enzymes

Ключевые слова: фактор роста нервов, кора головного мозга, ферменты антиоксидантной защиты.

Introduction

Neurodegenerative diseases are figuring larger among underlying causes of work decrement and mortality increase worldwide. The findings from numerous studies aiming at studying causes underlying the onset of the degenerative nerve diseases helped to identify the stages in intricate processes of their onset and progression. Hyperaggregation of the amyloid-beta protein, hyperphosphorylation of the tau protein, free radical activation, changes in the sphingomyelin cycle, activation

of microglia and inflammatory processes are thought to underlie the onset of neurodegenerative diseases [1,2,3,4]. Oxidative stress is thought to be a regulatory element in aging and various neurological disorders. An excess of oxidants causes a decrease in the amount of antioxidants, which in turn cause a redox imbalance in the body. Lack of antioxidant system causes oxidative stress, characterized by increased levels of active substances. The normal and proper functioning of the central nervous system (CNS) depends entirely on the

chemical integrity of the brain. It is well known that the brain consumes large amounts of oxygen and is very rich in lipids, becoming susceptible to oxidative stress [5].

Neurotrophins are important neurotrophic factors involved in the survival, differentiation and functioning of a wide range of neuronal populations. A common feature of most neurotrophins is that they are synthesized in the form of precursor proteins (pro-neurotrophins), which, after proteolysis, make the mature active form responsible for most of their trophic functions. However, some pro-neurotrophin forms of these proteins, such as the precursor of nerve growth factor (NGF), have been shown to induce opposite effects and trigger apoptosis in neurons via the p75NTR receptor. This suggests that the balance between proneurotrophin and neurotrophin levels must be tightly controlled. It has been shown that under conditions of oxidative stress, caused, for example, by aging or the development of certain neurodegenerative diseases, neurotrophins are oxidatively modified, at least by glycation / lipoxidation end products, which render the precursors immune to maturation. Lack of maturation and an imbalance in favor of the precursor form can change the nature of active signaling pathways towards cell death, exacerbating harmful changes, for example, during the development of neurodegenerative diseases [6]. Neurotrophins change the metabolism of nerve cells through signaling cascades.

The aim of this work was to study the effect of NGF on the indicators of the antioxidant system in the rat brain.

Materials and methods

Animals

The outbred rats weighing 300-350g kept on a standard diet with addition of cholesterol making up 2% of the food volume were used in the experiments. The experiments with animals were conducted in compliance with the requirements of the Commission on Bioethics and Humane Treatment of Laboratory Animals at the Institute of Biophysics and Biochemistry under Mizro Ulugbek National University of Uzbekistan, in accordance with the Animal Testing Regulations.

The animals were kept in the properly ventilated, illuminated and heated space with well-timed clean-up by 5 in one cage, and with free access to the food and water.

Design

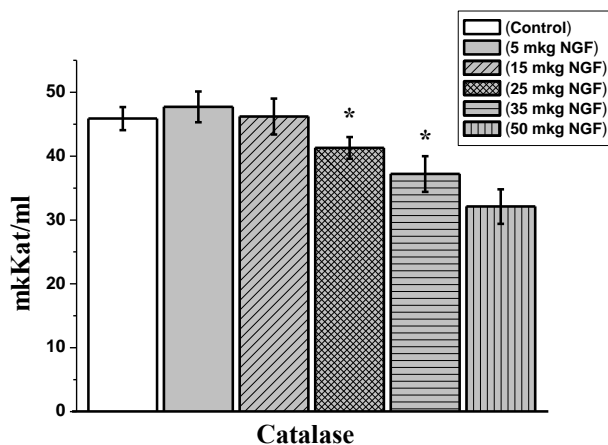
Prior to induction of the neurodegenerative disease, all rats were subjected to the behavioral tests to be chosen for the experiment [7].

Biochemical parameters and statistical data processing

From the submandibular salivary glands of male mice, we isolated and purified fractions with neurogrowth activity. We used the acetic acid fraction isolated from the submandibular glands to study the effect of NGF on the indicators of the antioxidant system in rat brain tissue *in vitro*. The determination of the content of malondialdehyde (MDA) is based on the reaction with 2-thiobarbituric acid with the formation of a colored trimethine complex (TMK) with an absorption maximum at 532 nm. Determination of catalase activity (EC 1.11.1.6) is based on the fact that undecomposed hydrogen peroxide forms a complex compound with ammonium molybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, colored yellow, the color intensity of which was measured on a photoelectric calorimeter at a wavelength $\lambda = 410$ nm against the control. Superoxide dismutase (SOD) activity was determined as described in [3]. Cary 60 spectrophotometer (Agilent Technologies, USA) was used to make optical measurements. The data were processed by means of the Student's t-test and the Origin 6.1 program. Significance level was at $p \leq 0.05$.

Results

The concentration dependence of the activity of antiradical and antiperoxide defense enzymes - SOD and catalase - was studied. During a 30-minute incubation of homogenates of the cerebral cortex of normal rats with different concentrations of NGF, it was found that the activity of catalase increases at a concentration of NGF of 5 μg ; with a further increase in concentration, a decrease in the activity of the enzyme is observed. NGF increases the resistance of the membrane structures of the cerebral cortex to free radical processes at a dose of 5 μg (Fig. 1).



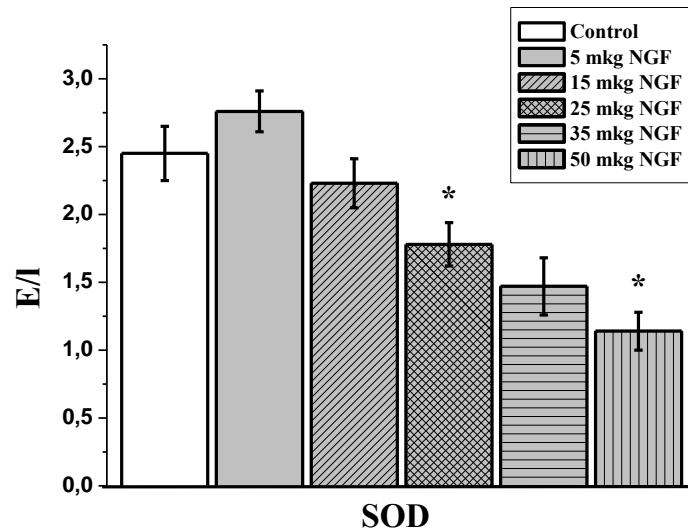
Note: * the differences are significant between the groups, significance level at $p < 0.05$

Figure 1. Effect of different NGF concentrations on catalase activity

Under these conditions, the activity of the antioxidant defense enzyme, catalase, increases in the cerebral cortex, and the accumulation of free radical oxidation products decreases.

SOD activity tends to increase at NGF concentrations of 5 and 25 μg and sharply decreases at a concen-

tration of 50 μg , which is apparently associated with saturation of the enzyme. SOD protects the body from superoxidation by maintaining optimal ROS levels (Fig. 2). NGF is able to stimulate SOD and, apparently, participate in the detoxification of one of the most frequent free radicals - superoxide radical.

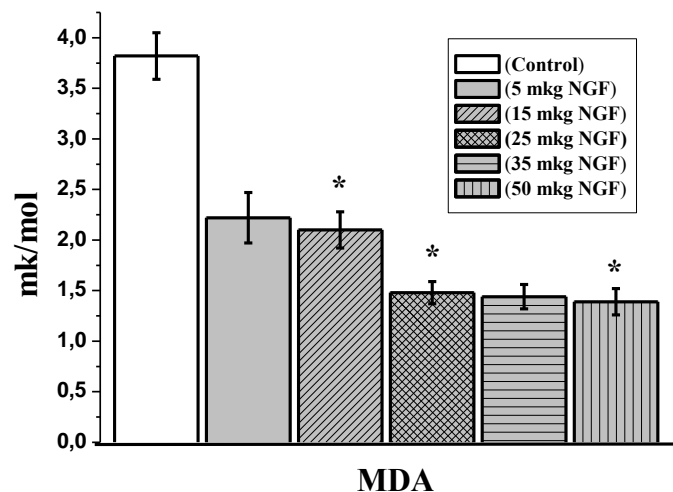


Note: * the differences are significant between the groups, significance level at $p < 0.05$

Figure 2. Effect of different concentrations of NGF on SOD activity

The decrease in MDA content is pronounced with the introduction of various concentrations of NGF (Fig. 3). Moreover, the greatest decrease in the MDA content is observed at a concentration of 5 μg with a slight increase at 25 and 50 μg of NGF, which does not reach the control

values. NGF prevents the accumulation of lipid peroxidation products, reducing the MDA content, and increases the activity of endogenous antioxidant systems - superoxide dismutase and catalase.



Note: * the differences are significant between the groups, significance level at $p < 0.05$

Figure 3. Effect of different concentrations of NGF on MDA activity

Conclusion

Neuroprotective agents may exhibit the therapeutic efficacy of antioxidants in neurodegenerative diseases and ischemic brain damage. The use of drugs with a predominantly antioxidant type of action is extremely promising. These drugs are safe, have a wide therapeutic

range, and are also a type of therapy aimed not at reducing the symptoms of the disease, but at directly eliminating the damaging factors.

Data Availability

The data used to support the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

Disclosure

The authors certify that they have no affiliations with or involvement in any organization or entity with any financial interest or nonfinancial interest in the subject matter or materials discussed in this manuscript. The research did not receive specific funding but was performed as part of the employment of the authors

(Institute of Biophysics and Biochemistry under Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan).

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest

References:

1. Jack C.R, Wiste H.J, Knopman D.S et al: Rates of b-amyloid accumulation are independent of hippocampal neurodegeneration. *Neurology* 2014; 82:1605-1612.
2. Overk C.R, Masliah E. Pathogenesis of synaptic degeneration in Alzheimer's disease and Lewy body disease. *Biochem. Pharmacol.* 2014; 88:508-516.
3. Pchelina S.N: Alpha-synuclein as a biomarker of Parkinson's disease. *Annals of clinical and experimental neurology* 2011; 4:46-51 (in Russian).
4. Alessenko A.V. Potential role of sphingolipids in neuropathogenesis of Alzheimer's disease. *Biomeditsinskaya khimiya (Biomedical Chemistry, Russia)* 2013; 1:25-50 (in Russian).
5. Singh A., Kukreti R., Saso L., Kukreti Sh. Oxidative Stress: A key modulator in neurodegenerative diseases // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, N8. – P. 1583.
6. Espinet C., Gonzalo H., Fleitas C., Menal M.J., Egea J. Oxidative stress and neurodegenerative diseases: a neurotrophic approach // *Curr Drug Targets*. -2015. – Vol.16, N1. – P. 20-30.
7. Ishankhodjaev T.M., Mustafakulov M.A., Zainutdinov B.R., Ibragimova E.A., Irgasheva S.U., Saatov T.S., Mamadaliyeva N.I. Study effects of liposomal quercetin on biochemical parameters of the nigrostriatal system of rats with experimentally induced neurodegenerative disease // *European journal of molecular and clinical medicine*. – 2020. V.7, - №11. P. 2945-2954.

CHEMISTRY SCIENCES

BIOORGANIC CHEMISTRY

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12230

DETERMINATION OF THE AMOUNT OF FLAVONOID IN INDUSTRIAL HEMP AND LICORICE GROWN IN UZBEKISTAN, USING A HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPH THE ROLE OF FLAVONOIDS IN THE PHARMAKOPOEIA*Asilbek Nurmukhammad ugli Mamadaliev**Doctoral student of 1st grade of Chemistry faculty
Gulistan State University
Uzbekistan, Gulistan
E-mail: mamadaliyev_asilbek@mail.ru**Khasan Bekpulatov**Doctoral student of 1st grade of Chemistry faculty
Gulistan State University
Uzbekistan, Gulistan
E-mail: hbekpolatov1994@inbox.ru**Khabibjon Kh. Kushiev**Doctor of Biological Sciences, Professor,
Head of the Laboratory of "Experimental Biology"
Gulistan State University
Uzbekistan, Gulistan
E-mail: kushiev@mail.ru**Zaynab Ruslanovna Abdullaeva**Director of the laboratory RS Success Agro LLC
Uzbekistan, Khovost
E-mail: zaynababdullaeva28@gmail.com***ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВО ФЛАВОНОИДА В ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНОПЛЕ И СОЛОДКЕ ВЫРАЩЕННЫХ В УЗБЕКИСТАНЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ЖИДКОСТНОГО ХРОМАТОГРАФА. РОЛЬ ФЛАВОНОИДОВ В ФАРМАКОПЕИ***Асилбек Нурмухаммад угли Мамадалиев**Докторант 1 курса химического факультета
Гулистанского государственного университета.
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: mamadaliyev_asilbek@mail.ru**Бекпулатов Хасан Олим угли**Докторант 1 курса химического факультета
Гулистанского государственного университета.
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: hbekpolatov1994@inbox.ru**Кушиев Хабибжон Хожибобоевич**д-р биол. наук, профессор, заведующий лабораторией
«Экспериментальной биологии» Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: kushiev@mail.ru*

Абдуллаева Зайнаб Руслановна

Директор лаборатории СПООО «RS Success Agro»

Республика Узбекистан, г. Хаваст

E-mail: zaynababdullaeva28@gmail.com

ABSTRACT

This article describes the results of a study of organic compounds of great interest in terms of the source of flavonoids. Industrial hemp (*Cannabis Sativa L*) and licorice (*Glycyrrhiza glabra L*) grown in Uzbekistan are promising sources of flavonoids. Flavonoids such as quercetin and its role in pharmacology have been studied individually from the above raw materials.

АННОТАЦИЯ

В настоящей статье обсуждаются результаты исследований органических соединений, представляющих наибольший интерес в плане источника получения флавоноидов. Перспективным источником флавоноидов являются техническая конопля (*Cannabis Sativa L*) и солодка (*Glycyrrhiza glabra L*) выращенных в Узбекистане. Из вышеперечисленного сырья в индивидуальном виде изучены такие флавоноиды, как кверцетин и его роль в фармакологии.

Keywords: industrial hemp (*Cannabis Sativa L*), licorice (*Glycyrrhiza glabra L*), pharmacopoeia, flavonoids, phenolic compounds, biologically active compounds (BAC), medicinal plant raw materials (MP), antioxidant, antitumor, antimutagenic and antiviral.

Ключевые слова: техническая конопля (*Cannabis Sativa L*), солодка (*Glycyrrhiza glabra L*), фармакопея, флавоноиды, фенольные соединения, биологически активные соединения (БАС), Лекарственное растительное сырье (ЛРС), антиоксидант, противоопухолевый, антимутагенный и противовирусный.

Introduction

In recent years, scholars have paid special attention to phenolic compounds, including the active study of flavonoids. [1]. The reason for this is that the flavonoids contained in medicinal plants manifest themselves not only as potential antioxidant drugs, but also as biologically active compounds (BAC), which can act as antioxidants in herbal remedies and herbal preparations, contributing to the successful treatment of diseases, the cause or which result in disturbances in the antioxidant defense system of the body [1, 9]. Medicinal plant raw materials (MP) containing flavonoids are widely used in medical practice as choleric, hepatoprotective, antioxidant, angioprotective, diuretic, anti-inflammatory, antiulcer, antispasmodic drugs [2,7]. Over the past 15-20 years, the number of pharmacopoeial raw materials classified as flavonoids has increased from 11 to 30. In addition, flavonoids have a position in the second group of BAC in 35 species of medicinal plants, including essential oil raw materials (tansy flowers, peppermint leaves, tarragon wormwood herb, etc.) [10]. For example, quercetin is a promising agent for therapy in neurology, psychiatry, somnology, and oncology. In experiments on animals, anxiolytic and antidepressant properties of quercetin were recorded, and the latter were comparable in strength to the action of fluoxetine and imipramine [12, 13]. Quercetin has a positive effect on the sleep cycle by activating GABA receptors [14]. In oncology, in recent years, quercetin has been given special attention as a means of chemoprophylaxis for certain types of cancer diseases (breast cancer, liver cancer, ovarian cancer, pancreatic cancer). Already relatively low doses

of quercetin lead to specific inhibition of tumor cell proliferation, interrupting the cell cycle in the G1 phase [15]. A significant number of existing studies in both animals and humans (preclinical phase) show that quercetin is a promising chemotherapeutic agent in combination with several other chemotherapy drugs [11].

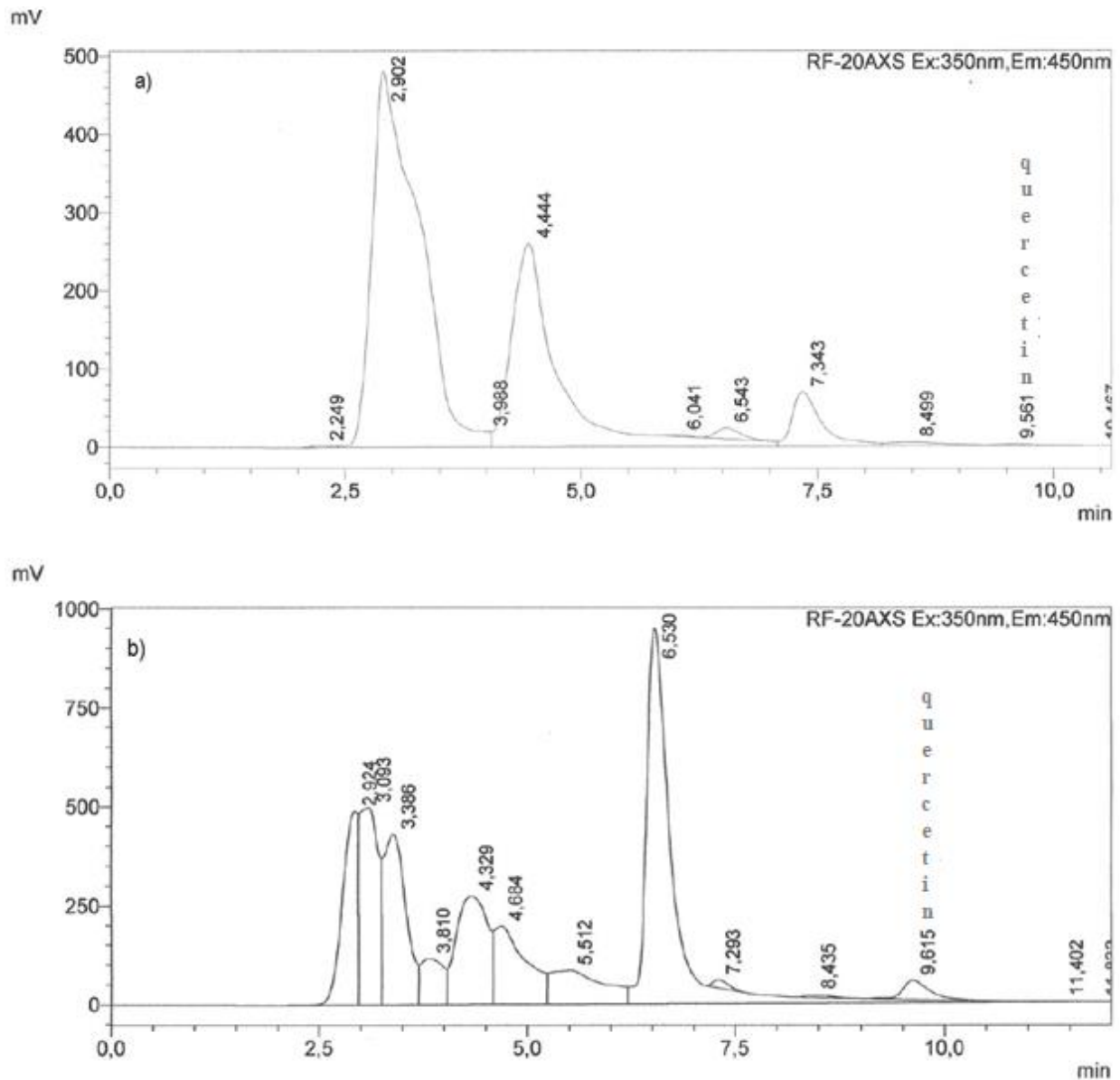
The purpose of this research: Study of the role of quercetin in pharmacology and its determination by the method of high-performance liquid chromatograph, in industrial hemp (*Cannabis Sativa L*) and licorice (*Glycyrrhiza glabra L*) issued in Uzbekistan.

Material and research methods

The objects of the research were twenty-five (25) grams of dry leaves isolated from sowing hemp (*Cannabis Sativa L.*) and licorice (*Glycyrrhiza glabra L*) (quartzin). On a water bath for three (3) hours at a temperature of 100°C, twenty-five (25) g of crushed raw materials were extracted five (5) times, in 100 ml of 40% aqueous ethanol (1:24 vol.). On each repetition of the extraction checked the amount of flavonoids by HPLC. To determine quercetin by HPLC, a Shim-pack GIST-HP C18 150 x 4.6, 3 µm column (Shimadzu, Japan) was used. The mobile phase consisted of 0.5% acetic acid-acetonitrile mixture (35:65 vol.). The speed of the mobile phase is 1 ml / min. The detection wavelength is 354 nm.

Results and discussion

Diagram 1 shows the results of the chromatographic determination of phenolic compounds in industrial hemp (*Cannabis Sativa L*) and licorice (*Glycyrrhiza glabra L*).



Quercetin;. Mobile phase: 0.5% acetic acid-acetonitrile mixture (35:65 vol.). The speed of the mobile phase is 1 ml / min. The detection wavelength is 354 nm.

Figure 1. Chromatogram of separation of a mixture of flavonoid compounds of industrial hemp extract (a) and licorice (b)

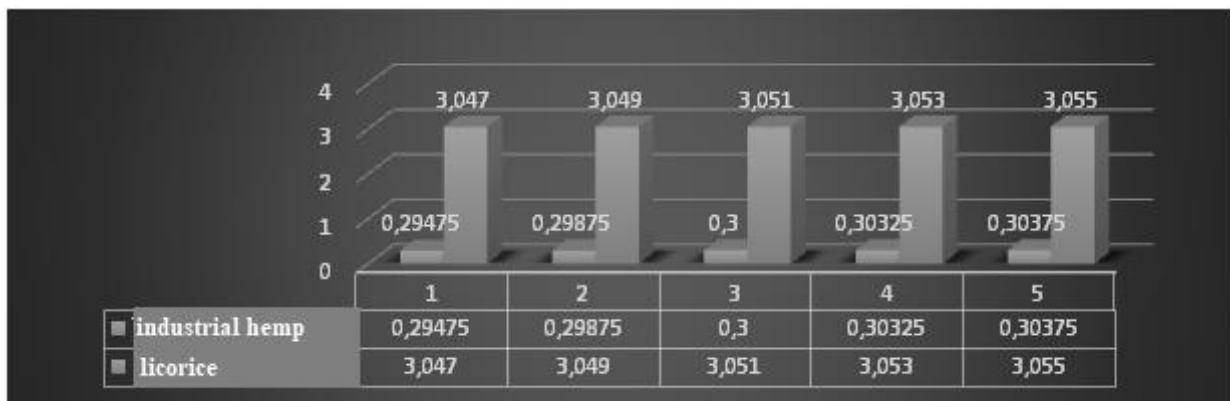


Diagram 1. Mass ratio of quercetin in the leaves of industrial hemp and licorice plant

Table 1.

Results of chromatographic analysis of industrial hemp and licorice

№	Name	Component	Hold time.	Peak area	Peak Height	Concentration mg / l
1	Standard	Quercetin	9.490	594518	14543	1,000
2	Technical hemp	Quercetin	9.561	71152	1969	0,3
3	Licorice	Quercetin	9.615	1088339	48137	3,051

In a review of studies on quercetin published at the beginning of this century, Scholz and Williamson found that the factors that most affect the bioavailability and absorption of quercetin are the structure of the simple or complex carbohydrate (sugar) that binds to it, as well as its solubility, which may vary depending on the inclusion of alcohols and fats in the daily diet (10). Most animal studies have shown that certain dietary aspects affect the bioavailability of quercetin. It was found that quercetin glycosides have a higher bioavailability in combination with some, poly and monosaccharides. Also, it has been proven that quercetin is best absorbed in combination with pectin and insoluble oligosaccharides, perhaps the reason for this may be changes in the quantitative and qualitative composition of the intestinal microflora, which improves its absorption (6, 7). A diet containing phenolic compounds (in our case, foods made from hemp) for 6 weeks doubles the plasma levels

of quercetin, and a diet low in them leads to a decrease in its plasma level by 30% (8).

Conclusion

HPLC methods determined the quantitative content of quercetin in the composition of industrial hemp (*Cannabis Sativa L*) and licorice (*Glycyrrhiza glabra L*) grown in Uzbekistan. Flavonols of quercetin (primarily glycosides), the most common representatives of flavonoids, are present in a fairly large number of foods, as well as in seeds, nuts, flowers and leaves, and in certain cereals, garden and medicinal plants. A significant portion of dietary quercetin is its glycosides; Quercetin aglycones are present in the diet in a much smaller volume. However, the content of quercetin in products is significantly influenced by the conditions of their cultivation (soil and climatic conditions, organic cultivation, etc.).

References:

- Vengerovsky A.I., Saratikov A.S. The mechanism of action of hepatoprotectors in toxic liver damage // Pharmacology and toxicology. - 1988. No. 1. - pp. 89-94
- Korulkin D.Yu., Abilov Zh.A., Muzychkina R.A., Tolstikov G.A. Natural flavonoids. Novosibirsk: Academic publishing house "Geo", 2007. -p. 232
- Kurkin V.A., Pravdivtseva O.E. St. John's Wort: Results and Prospects for the Creation of Medicines: Monograph. Samara: GOU VPO "SamSMU"; LLC "Etching", 2008. -p. 127
- Kurkin V.A. Fundamentals of herbal medicine: A textbook for students of pharmaceutical universities. - Samara: OOO "Etching", GOU VPO, SamSMU Roszdrav, 2009. - 963 p.
- Kurkina A.V. Flavonoids of pharmacopoeial plants: Monograph. - Samara: OOO "Etching"; SBEE VPO SamSMU Ministry of Health and Social Development of Russia, 2012. -p. 290
- Tamura M, Nakagawa H, Tsushida T, et al. Effect of pectin enhancement on plasma quercetin and fecal flora in rutin-supplemented mice. J FoodSci 2007;72: S648-S651.
- Matsukawa N, Matsumoto M, Shinoki A, et al. Nondigestible saccharides suppress the bacterial degradation of quercetin aglycone in the large intestine and enhance the bioavailability of quercetin glucoside in rats. J Agric Food Chem 2009; 57:9462-9468.
- Erlund I, Freese R, Marniemi J, et al. Bioavailability of quercetin from berries and the diet. Nutr Cancer 2006; 54:13-17.
- Erlund I, Marniemi J, Hakala P, et al. Consumption of black currants, lingonberries and bilberries increases serum quercetin concentrations. Eur J Clin Nutr 2003; 57:37-42.
- Scholz S, Williamson G. Interactions affecting the bioavailability of dietary polyphenols in vivo. Int J Vitam Nutr Res 2007; 77:224-235.
- Gregory S. Kelly ND. Quercetin. AMR 2011; 16:2: 172-94.
- Bhutada P, Mundhada Y, Bansod K, et al. Reversal by quercetin of corticotrophin releasing factor induced anxiety and depression-like effect in mice. Prog Neuropsychopharmacol Biol Psychiatry 2010;34:955-960.
- Singh A, Naidu PS, Kulkarni SK. Quercetin potentiates L-Dopa reversal of drug-induced catalepsy in rats: possible COMT/MAO inhibition. Pharmacology 2003;68:81-88.
- Kambe D, Kotani M, Yoshimoto M, et al. Effects of quercetin on the sleep-wake cycle in rats: involvement of gamma-aminobutyric acid receptor type A in regulation of rapid eye movement sleep. Brain Res 2010; 1330:83-88.
- J Jeong, J An, Y T Kwon, J G. Rhee, YJ. Lee. Effects of low-dose quercetin:cancer-specific inhibition of cell cycle progression. J Cell Biochem. 2009 January 1; 106(1): 73-82.

ORGANIC CHEMISTRY

DOI - 10.32743/UniChem.2021.87.9.12169

SYNTHESIS OF FERROCENE-CONTAINING LIQUID NITROGEN FERTILIZERS
AND STUDY OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY*Ibrokhim Askarov**Dr. chem. scientist, professor of Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andizhan region**Dilnoza Khozhimatova**Senior lecturer
of the Department of Chemistry of Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andizhan region.
E-mail: m-xojimatov@mail.ru*СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ*Аскарлов Иброхим Рахмонович**д-р хим. наук, профессор
Андижанского Государственного Университета,
Республика Узбекистан. г. Андижан**Хожиматова Дилноза Султонмуродовна**ст. преп. кафедры химии
Андижанского государственного университета,
Республика Узбекистан, Андижанская область
E-mail: m-xojimatov@mail.ru*

ABSTRACT

This article describes the development of new types of liquid nitrogen fertilizers containing some derivatives of ferrocene, their use, importance in agriculture, as well as spectral analysis.

АННОТАЦИЯ

В данной статье описывается разработка новых видов жидких азотных удобрений, содержащих некоторые производные ферроцена, их применение, значение в сельском хозяйстве, а также спектральный анализ.

Keywords: mineral fertilizers, liquid nitrogen fertilizers, ferrocene, Ferben-potassium, 1'-(3-carboxyphenyl)-1-N-methyloxuperrocenyamide.

Ключевые слова: минеральные удобрения, жидкие азотные удобрения, ферроцен, Фербен-калий, 1'-(3-карбоксофенил)-1-N-метилокси-ферроцениламид.

In world practice, mineral fertilizers are used as one of the main means of significantly increasing the yield of agricultural crops in a short time. Due to the use of fertilizers it is possible to increase the yield of agricultural crops by at least 50-60 % [1; 2].

In modern botany, the dynamics of production of liquid nitrogen fertilizers and feeding plants with them is growing day by day. Liquid nitrogen fertilizers are industrially produced minerals that are applied to the soil in liquid form.

The use of liquid nitrogen fertilizers from mineral nitrogen fertilizers has an effective effect. In recent years, interest in liquid mineral fertilizers has increased

in a number of countries, and their application and production volumes have expanded [3]. The production, transportation, storage and application of liquid nitrogen fertilizers as a fertilizer have several advantages. According to the results of the inspection, the efficiency of liquid mineral fertilizers is higher than the equivalent efficiency of the amount of solid mineral fertilizers. There is less manual labor in the application of liquid nitrogen fertilizers, and the convenience of full mechanization of the process in transportation, storage and application.

Such fertilizers are not harmful in the fall and are convenient to mix them with micronutrients, plant protection products, morphoregulators and other biologically active substances (except liquid ammonia) [4,5]. In the production of liquid nitrogen fertilizers, energy demand is reduced due to drying, granulation and packaging processes, resulting in a reduction in the duration of the production process and labor, energy savings [6]. Therefore, the demand for liquid nitrogen fertilizers is growing from year to year.

The use of fertilizers containing trace elements (Mn, Zn, Fe, B, Cu, Co, etc.) significantly improves the yield and quality of agricultural products. Of the trace elements, iron is the most important. Iron deficiency causes chlorosis in plants. The use of iron-containing micronutrients is important in the prevention and elimination of this disease. At the same time, the use of micronutrients in combination with basic fertilizers increases nitrogen uptake by 5-9 % and phosphorus uptake by 4-5 %, which increases the yield of cotton from 2,5 to 7,0 ts / ha [7,8].

Based on the above data, we aimed to develop liquid nitrogen fertilizers containing ferrocene and to test them in practice. It is known from the literature that a number of derivatives of iron-containing ferrocene have been recognized as biologically active substances [9,10]. Therefore, it is important to synthesize its water-soluble products, to study their positive effects on liquid growth and development of plants in combination with liquid nitrogen fertilizers, disease control and increase productivity.

Esperimentalta parte

1'-(3-carboxyphenyl)-1-N-methoxyferrocenylamide synthesis.

Equipped with an agitator, dropper funnel and thermometer, a 3-necked 500 ml volumetric flask was filled with 150 ml of water, 1,35 g of monomethyl urea and 11,5 ml of concentrated hydrochloric acid with 100 g of ice cubes. The flask is stirred vigorously at -2 °C. A solution of 15 g of sodium nitrite in 40 ml of water was added dropwise through an infusion funnel for one hour. At the end of the drip, 1 g of urea dissolved in 5 ml of water and 2 g of sodium acetate solution dissolved in 10 ml of water were added to the reaction mixture to decompose the excess HNO₃. The ice bath was then replaced with a water bath. 0,75 g of m-ferrocenylbenzoyl dissolved in 100 ml of diethyl ether was added to the reaction mixture. The drip funnel was replaced with a return cooler. The mixture is heated for 3,5 hours at 34-36 °C while stirring. At the end of the reaction, the mixture was taken to a separating funnel and the aqueous and etheric layers were separated. The aqueous layer was extracted 3 times with diethyl ether. The ethereal layers were added and washed 2 times with water. Ether layers were added and extracted several times with 2 % sodium hydroxide solution. The resulting aqueous extract was neutralized with a 5 % hydrochloric acid solution. The yield of the product is 0,5 g (52 % relative to m-ferrocenylbenzoic acid) T.s. = 153-154 °C

The mixture formed as a result of reactions of m-ferrocenylbenzoic acid with monomethylolchevina was separated from each other by column chromatography. The yield of synthesized 1'-(3-carboxyphenyl)-1-N-methoxyferrocenylamide was 52 %. The reaction scheme is as follows:

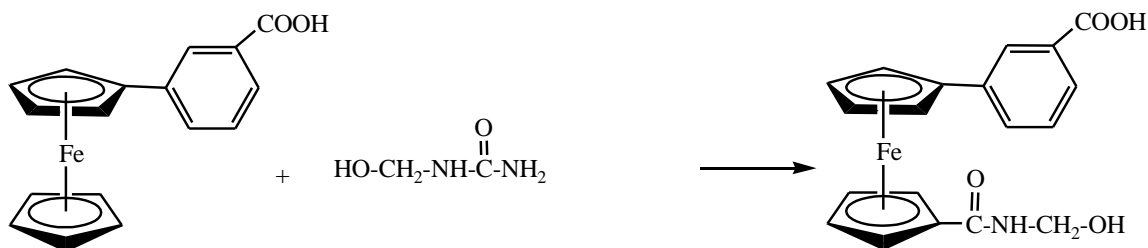


Figure 1. 1'-(3-carboxyphenyl)-1-N-methoxyferrocenylamide potassium synthesis.

To carry out the synthesis, 365 mg (0,001 mol) of 1'-(3-carboxyphenyl)-1-N-methoxyferrocenylamide is obtained and dissolved in 20 ml of diethyl ether. The solution is poured into a separating funnel and a solution of 69 mg of K₂CO₃ in 10 ml of water is added to it. The aqueous layer is separated and the water evaporates.

This resulted in the formation of the potassium salt of 1-(3-carboxyphenyl)-1-N-methoxyferrocenylamide.

1'-(3-carboxyphenyl)-1-N-methoxyferrocenylamide was obtained by its action in an aqueous solution of K₂CO₃ to obtain its potassium salt. The reaction scheme is as follows:

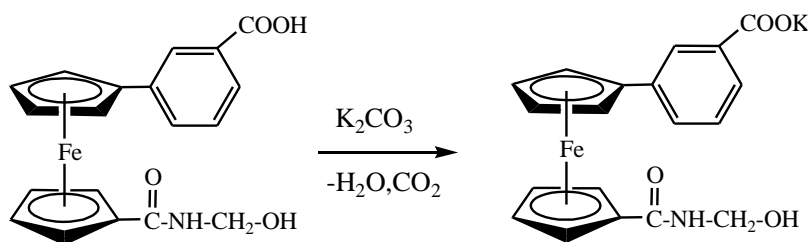


Figure 2. Ferben-potassium

We have tentatively named this substance Ferben-potassium.

Determination of the structure of the synthesized Ferben-potassium substance was performed by IR spectroscopy method. When studying the analysis of IR-spectra of the compound, the relatively low peaks at 750 cm^{-1} in the IR spectrum and the relatively low peaks at 1000 cm^{-1} were blown along the plane of the peak ring at 1412 cm^{-1} , strong at 687 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} . The weak absorption peaks at 1 correspond to the deformation of the ring, the intensity at 1687 cm^{-1} corresponds to the

valence vibrations of the carbon in the strong ring. The area of weak intensity represents the oscillation of the cyclopentadienyl ring. In cyclopentadienyl exchange rings are observed in the areas of 850 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} and 1412 cm^{-1} . The intensity of the valence oscillations of carbon atoms in the unchanged rings is moderate and is manifested in the area of 1100 cm^{-1} . It can be observed that the vibration of the carboxyl group gives peaks in the area of 1550 cm^{-1} . The -OH group valence oscillation forms a wide absorption line in the area of 3400 cm^{-1} .

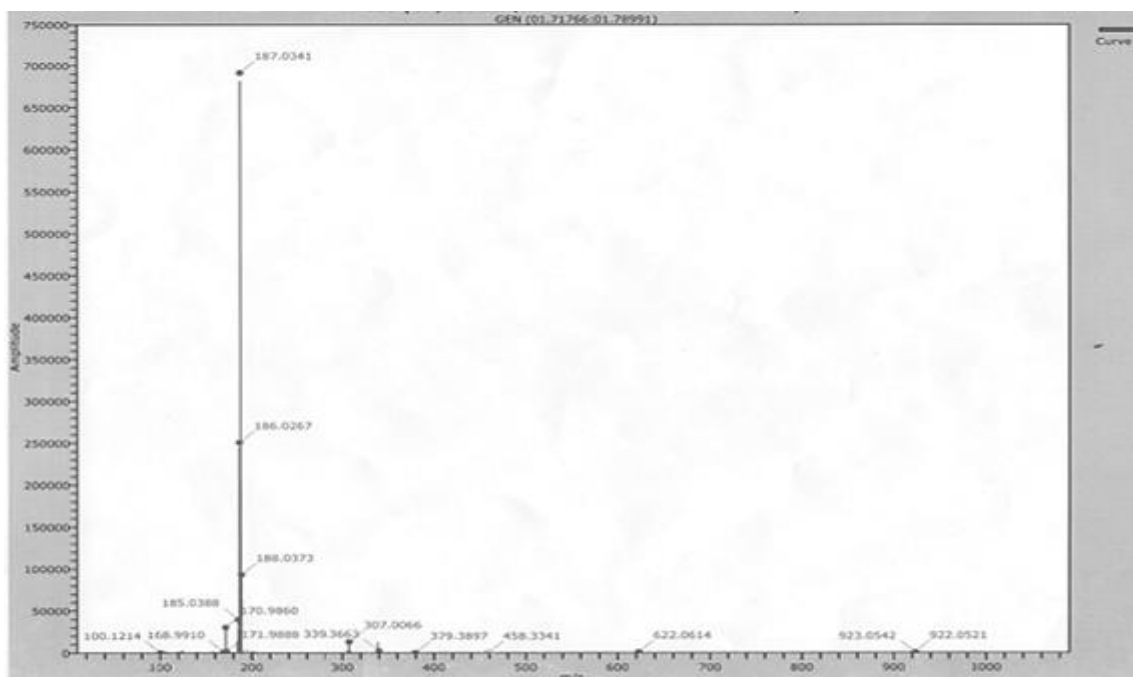


Figure 3. Mass spectrum of 1'-(3-carboxyphenyl)-1-N-methoxyperrocenylamide

This synthesized substance was analyzed using the mass spectroscopy method. Molecular mass 379 m/z $\text{FcC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (CONHCH_2OH), protonated molecule 307 m/z $\text{FcC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, 186 m/z 2Fc^{+2} in dimer state, 3Fc^{+2} 186 m/z in trimer state were observed to peak functional groups (Fig. 3).

Given that high efficiency can be achieved when liquid nitrogen fertilizers are applied in combination with micronutrients, plant protection products, morphoregulators and other biologically active substances, the synthesized biologically active compounds were added

to KAS fertilizer. Experiments The impact of a number of farms in the Republic of Uzbekistan on the growth and development of crops and increase productivity in cotton and wheat fields in 2020 was studied.

Conclusion. Experiments have shown that cotton and wheat have better retention of yield elements than control when applying a new Ferben-potassium nitrogen liquid fertilizer during the application period. As a result, it was found that the yield of cotton increased by 5 - 6 ts / ha, wheat - by 10 - 16 ts / ha, and as a result, high economic efficiency was achieved.

References:

1. Bakhtiyor Muhammadiev. Use of organic and mineral fertilizers in companies and farms. –T.: New century generation 2005. - P.15-16.
2. Application 102004049119. Germany, IPC8 C 05 G 5/00 (2006.01). A method of continuous production of liquid fertilizers containing urea, ammonium nitrate, ammonium sulfate. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Düngemitteln.; // SKN Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, Bendix Horst-Dieter, Lange Heinz, Kaatz Jens, Friedrich Hans Jürgen, Wachsmuth Hans-Joachim // 102004049119.4; Applied 072004049119.4; Appl. 07 Published on April 13, 2006.
3. Firsova L.P. Obtaining a complex fertilizer based on industrial waste // Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry / Abstracts. report // M., 2007. T5. - P. 442-443.
4. Szabocs L., Dorneanu A., Hajdi C., Constantinescu J., Constantinescu L. // Liquid fertilizers based on calcium nitrate., The liquid fertilizers based of calcium nitrate. 2 nd Nat Congr. Chem. 7-10 Sept., 1981. // Bucharerst, Abstr. Part 1.S. 1., S. a., 254 (English).

5. Kh. Ch. Mirzakulov, I.T. Shamshidinov, Z. Tu'rayev. Theory and technological calculations of complex fertilizer production. –Т.: A place of contemplation 2013. - P. 186.
6. J. Sattorov, S. Sidiqov, S. Abdullayev, A. Ergashev, Z. Haidmuhammedova, Ya. Kulmurodova, U. Qosimov, N. Akbarova. Agrochemistry. –Т.: Chulpon, 2011. - P. 64-158.
7. Tillabekov BH, Siddikova D., Kodirkhujayeva FM, Karimov Sh., Farmonov S., Haitboev Kh. Effect of application of suspension rates on leaves on cotton yield. // Proceedings of the international scientific-practical conference "Sources and water-saving technologies of crop production in the agricultural system." Tashkent. UzPITI. 2010. P.360.
8. DS Khojimatova. Prospects for the use of liquid nitrogen fertilizers and problems of their classification. // "Problems and prospects of commodity chemistry and folk medicine": VII International Scientific-Practical Conference. materials. - Andijan. 2020. - P 140.
9. Askarov IR Ferrocene and its derivatives. - Fergana.– 1999. - p. 104.
10. Khojimatov MM, Askarov IR Obtaining ferrocene-based biostimulants // Scientific Bulletin. Andijon.- 2015.-№ 3. - P. 27-29.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 9(87)
Сентябрь 2021

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+