UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 12(54)

Декабрь 2018

Москва
2018

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

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

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, 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. – № 12(54). М., Изд. «МЦНО», 2018. – 60 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/12-54>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2018.54.12

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2018 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Биогеохимия	5
СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ВИДА <i>ACHILLEA MILLEFOLIUM L.</i> , ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ РЕКИ АЛАМЕДИН Г. БИШКЕК Абдыкаимова Тамара Абдыкаимовна Илхан Доган Ибрахим Илкер Озйигит Зеки Североглу Ибрахим Эртугрул Йалчын Чекиров Кадырбай Бекбалаевич	5
Экология (по отраслям)	13
ИЗМЕНЕНИЕ ВИДОВОГО СОСТАВА ЦИЛИОФАУНЫ ВОДОЕМОВ ОКРЕСТНОСТЕЙ С. ТАРАНАЙ ЮГА О. САХАЛИН Панов Александр Геннадьевич	13
ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСЕКТИЦИД В БОРЬБЕ С <i>PSYLLA PYRI</i> Тураева Саида Муратовна Мамарозилов Умиджон Бахтиерович Рахматов Хасан Акрамович	17
Физико-химическая биология	20
Физиология и биохимия растений	20
МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ <i>PEROVSKIA ABROTANOIDES KAR.</i> , ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ КАДЖИ-САЙСКОГО УРАНОВОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА Кыдыралиева Бермет Улановна Курманбекова Гулбубу Токтосуновна Чекиров Кадырбай Бекбалаевич Озйигит Ибрахим Илкер Доган Илхан Соллак Али Осман	20
ВЛИЯНИЕ ЭНДОФИТНЫХ БАКТЕРИЙ <i>BACILLUS SUBTILIS</i> НА СОДЕРЖАНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ ПШЕНИЦЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИКЕЛЯ Смирнова Юлия Васильевна Курамшина Зиля Мухтаровна Гомоненко Ольга Викторовна	26
Химические науки	29
Биоорганическая химия	29
ПОЛИПРЕНОЛЫ ЛИСТЬЕВ <i>VITIS VINIFERA L.</i> И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ ПРОТЕАЗЫ КИШЕЧНИКА КРЫС В ПОСТНАТАЛЬНОМ ОНТОГЕНЕЗЕ Зокирова Умида Талибовна Каримова Иродахон Иброхимжоновна Хидырова Назира Кудратовна	29
Высокомолекулярные соединения	33
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ АЛЬБЕНДАЗОЛА ГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПЕКТОВОЙ КИСЛОТЫ Малышев Максим Святославович Мирзахидов Хайрулла Абдуллаевич	33
Коллоидная химия	38
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПРИ НЕФТЕПОДГОТОВКЕ Мирзаахмедова Мовлуда Ахмеджановна Байматова Гулноза Ахмедовна Юсупов Фарход Махкамович	38

Неорганическая химия	41
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРАКЦИЙ ЦЕНОСФЕР ОМСКОЙ ТЭЦ-5	41
Федяева Оксана Анатольевна	
Захаров Владислав Александрович	
Фисенко Тимофей Евгеньевич	
Рахматулина Эллина Александровна	
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА С КАРБАМИДОМ, НИТРОКАРБАМИДОМ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ	44
Шарипова Лобар Акрамовна	
Азизов Тохир Азизович	
Ибрагимова Мавлуда Рузметовна	
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II) НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ФЕНИЛ-2,4-ДИОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ	50
Турсунов Мурод Амонович	
Умаров Бако Бафоевич	
Органическая химия	53
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ТАЛЬКА НА МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА	53
Тураев Эркин Рустамович	
Бекназаров Хасан Сойибназарович	
Ахмедов Улуг Каримович	
Джалилов Абдулахат Турапович	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****БИОГЕОХИМИЯ****СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ВИДА *ACHILLEA MILLEFOLIUM* L.,
ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ РЕКИ АЛАМЕДИН Г. БИШКЕК**

Абдыкаимова Тамара Абдыкаимовна

магистрант института естественных наук Кыргызско-Турецкого университета “Манас”,
Кыргызская Республика, г. Бишкек
E-mail: abdykaimovatamara93@gmail.com

Илхан Доган

Ph.D., доцент отделения молекулярной биологии и генетики Измирского института высоких технологий,
Турецкая Республика, г. Измир

Ибрахим Илкер Озйигит

профессор, доктор отделения биологии Кыргызско-Турецкого университета “Манас”,
Кыргызская Республика, г. Бишкек

Зеки Североглу

канд. биол. наук, доцент отделения биологии университета Мармара
Турецкая Республика, г. Истанбул

Ибрахим Эртугрул Йалчын

Ph.D., отделение молекулярной биологии и генетики университета Бахчешехир,
Турецкая Республика, г. Бахчешехир

Чекиров Кадырбай Бекбалаевич

канд. биол. наук, доцент отделения биологии Кыргызско-Турецкого университета “Манас”,
Кыргызская Республика, г. Бишкек
E-mail: kadyr.chekirov@gmail.com

**CONTENTS OF SOME MINERAL ELEMENTS AND HEAVY METALS
IN SOILS AND PLANTS OF THE SPECIES *ACHILLEA MILLEFOLIUM* L.,
GROWING ON THE TERRITORY OF THE ALAMEDIN RIVER, BISHKEK**

Tamara Abdykaimova

Master student of the Institute of Natural Sciences, Kyrgyz-Turkish University “Manas”
Kyrgyz Republic, Bishkek

Ilhan Dogan

Ph.D., associate professor of the department of molecular biology and genetics
of the Izmir Institute of High Technologies,
Republic of Turkey, Izmir

Ibrahim Ilker Ozyigit*Professor, Doctor of Biology, Kyrgyz-Turkish University "Manas"
Kyrgyz Republic, Bishkek***Zeki Severoğlu***Candidate of Biological Sciences, Associate Professor, Department of Biology, Marmara University,
Faculty of Science & Arts,
Istanbul, Turkey***Ibrahim Ertugrul Yalchin***Ph.D., of Molecular Biology and Genetics, Bahcesehir University
Republic of Turkey, Istanbul***Kadyrbai Chekirov***candidate of biological sciences, associate professor of Kyrgyz Turkish Manas University,
Kyrgyzstan, Bishkek*

АННОТАЦИЯ

Изучено содержания некоторых тяжелых металлов и минеральных элементов в почве и растений вида *Achillea millefolium* L., произрастающих на территории реки Аламедин, протекающей по г. Бишкек. В ходе исследований определялись концентрации Ca, Cu, K, Mg и Ni в почве и различных органах *Achillea millefolium* L. с использованием оборудования масс-спектрометра ICP-MS. Установлено, что в целом, содержание минеральных элементов в растениях находится в пределах нормы. Содержание тяжелых металлов в центральных районах города превышают свой лимит от нормы, даже становятся токсичными.

ABSTRACT

The content of some heavy metals and mineral elements in the soil and plants of the species *Achillea millefolium* L., growing on the territory of the Alamedin River flowing through the city of Bishkek, has been studied. The study determined the concentrations of Ca, Cu, K, Mg and Ni in the soil and various organs of *Achillea millefolium* L. using the ICP-MS mass spectrometer equipment. It is established that, in general, the content of mineral elements in plants is within the normal range. The content of heavy metals in the central areas of the city exceeds its limit from the norm, even becoming toxic.

Ключевые слова: *Achillea millefolium* L., загрязнение, минеральные элементы, тяжелые металлы.

Keywords: *Achillea millefolium* L., pollution, mineral elements, heavy metals.

ВВЕДЕНИЕ

Человечество на протяжении веков используют тяжелые металлы, не взирая на отрицательные последствия, которые они вызывают [12]. Развитие индустриализации и широкое использование материалов и продукции, содержащих тяжелые металлы способствовало накоплению тяжелых металлов в экосистеме. Этот процесс продолжается в течении многих лет, а загрязнение тяжелыми металлами достигло крайних размеров и сегодняшний день вызывает серьезные экологические проблемы [8; 14].

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами может быть вызвано различными причинами, но отмечается, что основными являются антропогенные факторы [27; 32]. Деятельность промышленных предприятий, выхлопные газы автомобилей, применение удобрений в сельском хозяйстве и многие антропогенные агенты являются причинами загрязнения тяжелыми металлами [24; 31; 34]. Тяжелые металлы входят в пищевую цепь, накапливаются в организмах, долгое время остаются в экосистеме и являются чрезвычайно опасными для здоровья человека [29]. Поэтому необходим тщательный мониторинг накоплений тяжелых металлов в

экосистемах. Многие промышленно развитые страны следуют программам по мониторингу в этом отношении [17; 18].

За последние десятилетия рост населения, индустриализация и увеличение транспортных средств в Бишкеке сопровождается с неконтролируемым загрязнением городской среды. В рамках данного исследования с помощью масс-спектрометра ICP-MS изучены содержания некоторых тяжелых металлов и минеральных элементов в почве и в органах растений вида *Achillea millefolium* L., произрастающих на территории реки Аламедин, г. Бишкек.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проводилось вдоль реки Аламедин. Общая длина реки Аламедин составляет 78 км, из них около 20 км протекает по городу Бишкек. В качестве контрольной точки был взят экологически благополучный район «Арашан», который находится за пределами города. Образцы растений *A. millefolium* и почвы были собраны через каждые 3 км, от 7 станций вдоль реки. Общая информация о названиях, GPS координатах станций приведена в таблице

Таблица 1.

Станции отбора образцов почвы и растений

№ станции	Название станции	GPS координаты	Высота над уровнем моря, м.
1	Арашан (контроль)	N:42,63340, E:074,67370	1610
2	Беш-Кунгой	N:42,70465, E:074,65899	1284
3	Кок-Джар	N:42,77499, E:074,64185	1042
4	Южный Магистраль	N:42,81267, E:074,64236	939
5	Улица Ахунбаева	N:42,84115, E:074,63109	851
6	Чуйский проспект	N:42,85620, E:074,62813	794
7	Восточный Автовокзал	N:42,86011, E:074,62686	786

Объект исследований - тысячелистник обыкновенный (лат. *Achillea millefolium*), многолетнее травянистое растение; вид рода Тысячелистник (*Achillea*) семейства Астровые (*Asteraceae*). Растения произрастают в лесной, лесостепной и степных зонах, на суходольных лесных лугах, в луговых степях, среди кустарников, в разреженных лесах, вдоль дорог, по оврагам, на залежах, пустырях, свалках, в посёлках, по берегам водоёмов, по окраинам полей [2-4; 11; 15; 16; 30]. *A.millefolium* L., как лекарственное растение применяется при белых, малярии, бессоннице, мочекаменной болезни, в некоторых заболеваниях печени, при недержании мочи, как ранозаживляющее и кровоостанавливающее средство. [5; 11; 19].

Как показано в таблице 1, образцы были собраны с 7 станций, из каждой станции было собрано по 5 образцов растений и почвы. Образцы растений разделили на отдельные части по органам: корень, стебель и листья. Листья разделялись на две группы: половина промывалась с дистиллированной водой, вторая половина оставалась немойтой. Затем их помещали в конверты и сушили в сушильном шкафу при 80 ° C в

течение 48 часов. После сушки образцы растений измельчали в ступке, а затем просеивали через сито 1,5мм и взвешивали 0,2г и помещали в тефлоновые контейнеры. К каждому образцу добавляли 8 мл 65% HNO₃. Образцы почвы также просушивались при 80°C в течение 48 часов. После просушки их пропускали через сито и добавляли 5 мл 65% HNO₃, 3 мл 37% HCl и 2 мл 48% HF. Затем их помещали в микроволновую печь. После 20 минут охлаждения на водяной бане при комнатной температуре, образцы фильтровали и переносили в 50 мл центрифужные пробирки с ультратонкой водой. Концентрации тяжелых металлов и минеральных элементов определяли с использованием оборудования масс – спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На ниже приведенных рисунках 1 - 3 представлены результаты анализа по содержанию Ca, Cu, K, Mg и Ni у растений вида *A.millefolium* L. Концентрации элементов рассчитывались в миллиграммах на килограмм сухого вещества (мг/кг, СВ).

Рисунок 1. Содержание Ca в различных органах растения *A. Millefolium*

Как свидетельствуют полученные данные, представленные на рисунке 1, самая низкая концентрация кальция в листьях обнаружена на контрольной 1-станции ($1254,990 \text{ мг/кг}^{-1}$) и самая высокая концентрация в 7-станции ($11267,469 \text{ мг/кг}^{-1}$). В стеблях растений также самая низкая концентрация кальция наблюдалось в 1-станции

($3824,783 \text{ мг/кг}^{-1}$) и самая высокая концентрация – в 5-станции ($14726,181 \text{ мг/кг}^{-1}$). Корневая часть растений характеризуется низкой концентрацией данного элемента ($1789,003 \text{ мг/кг}^{-1}$) в 1-станции и высокой концентрацией ($7303,240 \text{ мг/кг}^{-1}$) в 5-станции (рис. 1).

Рисунок 2. Концентрации Si в различных органах растения *A. Millefolium*

Если рассмотреть уровень содержания меди в листьях, то можно заметить, что самая низкая концентрация данного элемента наблюдается у образцов 1-станции ($5,221 \text{ мг/кг}^{-1}$), а самая высокая концентрация – у образцов 4-станции ($22,360 \text{ мг/кг}^{-1}$). Концентрация данного элемента самая низкая в стеблях образца 1-станции ($5,008 \text{ мг/кг}^{-1}$) и самая высокая в стеблях образца 5-станции ($9,07 \text{ мг/кг}^{-1}$). В корневых

частях растений концентрация меди была низкой у образцов 2-станции ($1,179 \text{ мг/кг}^{-1}$) и высокой у образцов 5-станции ($7,185 \text{ мг/кг}^{-1}$). Концентрация Si в растениях из незагрязненных регионов разных стран колеблется от 1 до 10 мг/кг сухой массы [1]. По данным М.Я. Школьника [7] в зависимости от природных условий среднее содержание меди в растениях находится в пределах 6,3-8,7 мг/кг сухого вещества.

Рисунок 3. Концентрации K в различных органах растения *A. Millefolium*

Самая низкая концентрация калия обнаружены в листьях 4-й станции (4460,769 мг.кг⁻¹), а самая высокая концентрация в образцах 3-станции (10098,098 мг.кг⁻¹). Низкое содержание калия в стеблевой и корневой части растений наблюдалось в образцах 1- и 7-

станции (846,997 мг.кг⁻¹ и 543,065 мг.кг⁻¹), а высокое содержание – в 1- и 7-станциях (19523,417 мг.кг⁻¹ и 11384,083 мг.кг⁻¹ соответственно).

Рисунок 4. Концентрации Mg в различных органах растения *A. Millefolium*

По данным представленным в рис.4 видно, что, самый низкий уровень магния наблюдается в листьях образца 1-станции (988, 088 мг.кг⁻¹), а высокий уровень – у образцов 2 - станции (3452,997 мг.кг⁻¹). В стеблях самая низкая концентрация наблюдалась на

6-станции (303,046 мг.кг⁻¹), а самый высокая концентрация на 2-станции (764,044 мг.кг⁻¹). Установлено, что, в корневых частях растений содержание магния самая низкая (от 101,951 мг.кг⁻¹ до 233,043 мг.кг⁻¹).

Рисунок 5. Концентрации Ni в различных органах растения *A. Millefolium*

Как видно из данных рис.5. в образцах растений собранных из 1- и 2-станции, концентрация никеля оказалось самой низкой (от 0,7 мг/кг⁻¹ до 1,6 мг/кг⁻¹).

Самая высокая концентрация данного элемента обнаружены в образцах 5-станции (от 7,6 мг/кг⁻¹ до 9,47 мг/кг⁻¹)

Рисунок 6. Концентрации элементов Ca, Cu, K, Mg и Ni в почвах, произрастающих *A. millefolium*

Кальций является основным макроэлементом. По результатам исследований самая низкая концентрация кальция обнаружена в листьях образца 1-станции ($1254,990 \text{ мг/кг}^{-1}$) а самая высокая концентрация в стеблях растений 5-станции ($14726,181 \text{ мг/кг}^{-1}$). В почве самая низкая концентрация кальция была обнаружена на 3-ой станции ($15063,868 \text{ мг/кг}^{-1}$) и самая высокая концентрация на 7-ой станции ($46465,531 \text{ мг/кг}^{-1}$) (рис. 6). По данным некоторых исследователей среднее содержание кальция, в почвах составляет $10000\text{--}50000 \text{ мг. кг}^{-1}$, а в растениях $200\text{--}30000 \text{ мг. кг}^{-1}$ [21]. Результаты наших исследований показывают, что концентрация кальция в органах растений *A. Millefolium* и в почве на станциях за пределами города (1-, 2- и 3-станции) за пределами города находится в нормальных пределах, но наблюдается увеличение концентрации данного элемента в станциях находящихся в черте города (с 4- по 7-станции).

По нашим исследованиям концентрация меди была самой низкой в корневой части у образцов 2-

станции ($1,179 \text{ мг.кг}^{-1}$) и самой высокой на листьях у образцов 4-станции ($22,360 \text{ мг.кг}^{-1}$). Самая низкая концентрация меди была в почвах 7-станции ($74,443 \text{ мг/кг}^{-1}$), а самая высокая концентрация - в 5-станции ($107,381 \text{ мг/кг}^{-1}$ СВ) (рис. 6). В норме среднее содержание меди в почве должно составлять в среднем $10\text{--}40 \text{ мг/кг}^{-1}$, а в растениях $25\text{--}75 \text{ мг/кг}^{-1}$ [20]. Таким образом, содержание меди в органах у растений *A. Millefolium* колеблется в пределах нормы, за исключением у образцов 4-станции, где обнаружено увеличение концентрации данного элемента. Видимо, это объясняется тем, что этот район сбора образцов является экологически неблагоприятным. В образцах почв во всех случаях концентрация меди оказалась выше нормы.

Как показывают результаты, самая низкая концентрация калия обнаружены корневой части образца 1-станции ($543,065 \text{ мг.кг}^{-1}$), а высокое содержание – в стеблевой части образца 7-станции ($19523,417$

мг/кг⁻¹). В образцах почвы самая низкая концентрация калия наблюдается в 1-станции (5061,135 мг/кг⁻¹), а самая высокая концентрация на 6-станции (13645,647 мг/кг⁻¹) станции (рис 6). По литературным данным, содержание калия в почве должно составлять в пределах 5000-25000 мг/кг⁻¹ (в среднем 12000 мг/кг⁻¹), а в растениях этот показатель находится в пределах 10000-50000 мг/кг⁻¹ [28, с. 201, 211]. По нашим результатам, в станциях расположенных в центре города концентрация калия в листовой части растений оказалось ниже нормы. В стеблевых и корневых частях растений на 3- и 7-станции содержание калия находится в пределах нормы. Это может быть связано с высокой доступностью органического материала в этих районах. Причиной низкого содержания калия в растениях в других станциях, видимо, связано с антагонистической зависимостью от других элементов, особенно тяжелых металлов. В почвах, содержание калия было в пределах нормы на всех исследуемых станциях.

По нашим данным, самое низкая концентрация магния обнаружена в корневой части растений 1-станции (101,951 мг/кг⁻¹), а самая высокая на листьях растений 2-станции (3452,997 мг/кг⁻¹). В почве низкое содержание магния было обнаружено на 1-станции (16348,965 мг/кг⁻¹), а самая высокая - в 8-станции (26718,447 мг/кг⁻¹) (рис. 6). По некоторым литературным данным содержание магния в почве должно составлять в среднем 300-8000 мг/кг⁻¹, а в растениях 1500-10000 мг/кг⁻¹ [13; 28]. Содержание магния в листьях оказалось ниже нормы даже на станциях, расположенных в центре города. Низкий уровень содержания магния на исследованных станциях, может быть вызван антагонистической зависимостью от других элементов, особенно

тяжелых металлов. В почве же уровни содержания магния были выше нормальных пределов на всех станциях.

Как показывают результаты, самое низкое содержание никеля обнаружено у образцов 2-станции (0,688 мг/кг⁻¹, вымытый лист), а самое высокое содержание на 5-станции (9,470 мг/кг⁻¹, корень). В почве низкое содержание никеля обнаружено у образцов 1-станции (55,54 мг/кг⁻¹ СВ) и самое высокое содержание - в 7-станции (84,241) (рис. 6). В среднем содержание никеля в почве должно составлять 5-50, мг/кг⁻¹, а в растениях 0,2-10 мг/кг⁻¹ [13; 20]. Таким образом, уровни содержания никеля в надземных и подземных частях растений оказались в пределах нормы. В почве уровень никеля оказался выше нормы на всех станциях.

Причины увеличения содержания тяжелых металлов в растениях показаны в экспериментах других исследователей [25; 26; 33]. Еще одним из источников загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами является сельское хозяйство, где применяются различные химические удобрения и препараты. Рост промышленных предприятий так же приводит к загрязнению окружающей среды с тяжелыми металлами [22; 23].

Проанализировав полученные данные, можно отметить, что в некоторых станциях содержание минеральных элементов в растениях оказались ниже нормального уровня, но, в целом, содержание минеральных элементов в растениях оценивается нормальным. Содержание тяжелых металлов в станциях, расположенных в центре города превышают свой лимит от нормы, даже становятся токсичными. Загрязнение городской среды обуславливается деятельностью промышленности, увеличением и активным движением автотранспорта.

Список литературы:

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
2. Караваев Н.Г. Экологическая оценка техногенного загрязнения лекарственного растительного сырья в промышленных центрах Западной Сибири: Автореф. дис. ... канд. фарм. наук. – Уфа, 1995. – 18 с.
3. Немерешена О.Н., Гусев Н.Ф., Филиппова А.В. Анатомо-морфологические изменения тысячелистника обыкновенного в техногенной зоне // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2014. – № 4. – 158-161 с.
4. Пименова М.Е., Коновалов Д.А., Нестерова Т.А. Изучение ресурсно-фитохимических ценопопуляций тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.) // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2003. – № 2. – 225-227 с.
5. Сиромля Т.И., Мяделец М.А. Содержание химических элементов в тысячелистнике обыкновенном (*Achillea millefolium* L.) / Т.И. Сиромля, М.А. Мяделец; Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, Россия // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 6. – С. 1-3
6. Тяжелые металлы в системе элемент – почва – зерновые культуры / О.Я.Соколова, А.В. Стряпков, С.В.Антимонов, С.Ю. Соловых; Оренбургский государственный университет // Вестник ОГУ. – 2006. – № 4. – 1 с.
7. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. – Л.: Наука, 1974. – 342 с.
8. Akguc N., Ozyigit I.I. & Yarci C. *Pyracantha coccinea* Roem.(Rosaceae) as a biomonitor for Cd, Pb and Zn in Mugla province (Turkey). Pak. J. Bot. 2008. 40 (4). P. 1767-1776.
9. Al-Ezzy R.M., Al Anee R.S. & Ibrahim N.A. Assessments of immunological activity of *Achillea millefolium* methanolic extract on albino male mice. Journal of Pharmacy and Pharmacology. 2018. No. 6. P. 563-569.
10. Applequist W.L. & Moerman D.E. Yarrow (*Achillea millefolium* L.): a neglected panacea? A review of ethnobotany, bioactivity, and biomedical research. Economic Botany. 2011. No. 65 (2). 209 p.

11. Asadi S., Nazirzadeh A. & Milani E.A. Effects of Synergistic blend of three Plant Extracts of Yarrow, Wormwood and walnut Leaves the area Arsbaran-In vitro Leishmania Major in Tabriz, Iran. Bull. Env. Pharmacol. Life Sci. 2015. No. 4. P. 164-169.
12. Banerjee U.S. & Gupta S. Metal contamination in cultivated vegetables and agricultural soils irrigated with untreated industrial wastewater. Environmental Pollution and Protection. 2017. No. 2 (1). P. 15-22.
13. Barker AV., Pilbeam D.J. Handbook of plant nutrition. CRC press. 2007. Vol. 117. P. 415-416.
14. Carfagna S., Lanza N., Salbitani G., Basile A., Sorbo S. & Vona V. Physiological and morphological responses of Lead or Cadmium exposed *Chlorella sorokiniana* 211-8K (Chlorophyceae). SpringerPlus. 2013. No. 2 (1). P. 147.
15. Chalchat J.C., Gorunovic M.S. & Petrovic S.D. Aromatic Plants of Yugoslavia. I. Chemical Composition of Oils of *Achillea millefolium* L. ssp. *pannonica* (Scheele) Hayak, A. *crithmifolia* W. et K., A. *serbica* Nym. and A. *tanacetifolia* All. Journal of Essential Oil Research. 1999. No. 11 (3). P. 306-310.
16. Dias M.I., Barros L., Dueñas M., Pereira E., Carvalho A.M., Alves R.C., Ferreira I.C. Chemical composition of wild and commercial *Achillea millefolium* L. and bioactivity of the methanolic extract, infusion and decoction. Food chemistry. 2013. No. 141 (4). P. 4152-4160.
17. García-Seoane R., Varela Z., Carballeira A., Aboal J.R. & Fernández J.Á. Temporal trends in mercury concentrations in raptor flight feathers stored in an environmental specimen bank in Galicia (NW Spain) between 2000 and 2013. Ecotoxicology. 2017. No. 26 (2). P. 196-201.
18. Gómez-Arroyo S., Barba-García A., Arenas-Huertero F., Cortés-Eslava J., de la Mora M.G., García-Martínez R. Indicators of environmental contamination by heavy metals in leaves of *Taraxacum officinale* in two zones of the metropolitan area of Mexico City. Environmental Science and Pollution Research. 2018. No. 25 (5). P. 4739-4749.
19. Jenabi E. & Fereidoony B. Effect of *Achillea millefolium* on relief of primary dysmenorrhea: a double-blind randomized clinical trial. Journal of pediatric and adolescent gynecology 2015. No. 28(5). P. 402-404.
20. Kabata-Pendias A. & Pendias H. Trace elements in soils and plants (3rd ed). 2001. Boca Raton: CRC Press. 315 p.
21. Kacar B. & Katkat A.V. Plant nutrition. Nobel publication. 2007. No. 849. P. 29.
22. Osma E., Ozyigit I.I., Leblebici Z., Demir G. & Serin M. Determination of heavy metal concentrations in tomato (*Lycopersicon esculentum* Miller) grown in different station types. Rom Biotechnol. Lett. 2012. 17 p.
23. Osma E., Ozyigit I.I., Demir G. & Yasar U. Assessment of some heavy metals in wild type and cultivated purslane (*Portulaca oleracea* L.) and soils in Istanbul, Turkey. Fresen Environ Bull. 2014. No. 23. P. 2181-2189.
24. Ozaki I., Watanabe I., Kuno K. As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi, Chubu Sangaku National Park, Japan. Geochemical Journal. 2004. No. 38. P. 473-484.
25. Ozturk A., Yarci C. & Ozyigit I.I. Assessment of heavy metal pollution in Istanbul using plant (*Celtis australis* L.) and soil assays. Biotechnology & Biotechnological Equipment 2017. No. 31(5). P. 948-954.
26. Severoglu Z., Ozyigit I.I., Dogan I., Kurmanbekova G., Demir G., Yalcin I.E. & Kari G.K. The usability of *Juniperus virginiana* L. as a biomonitor of heavy metal pollution in Bishkek City, Kyrgyzstan. Biotechnology & Biotechnological Equipment. 2015. No. 29 (6). P. 1104-1112.
27. Suzuki K., Yabuki T., Ono Y. Roadside leaves as bioindicators of heavy metal pollution in traffic areas of Okayama, Japan. Environmental Monitoring and Assessment. 2009. No. 149. P. 133-141.
28. Unver I., Anac D. Toprak Bilgisi ve Bitki Besleme (2rd ed). Anadolu University Press, Eskişehir, Türkiye. 2013. P. 201-211.
29. Varol M. & Sunbul M.R. Comparison of heavy metal levels of farmed and escaped farmed rainbow trout and health risk assessment associated with their consumption. Environmental Science and Pollution Research. 2017. No. 24 (29). P. 23114-23124.
30. Warwick S.I., Black L. The Biology of Canadian Weeds.: 52. *Achillea millefolium* L. Canadian Journal of Plant Science. 1982. No. 62 (1). P. 163-182.
31. Wong K.W., Yap C.K., Nulit R., Hamzah M.S., Chen S.K., Cheng W.H., Al-Shami S.A. Effects of anthropogenic activities on the heavy metal levels in the clams and sediments in a tropical river. Environmental Science and Pollution Research. 2017. No. 24 (1). P. 116-134.
32. Wu G., Kang H., Zhang X., Shao H., Chu L., Ruan C. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. Journal of Hazardous Materials. 2010. No. 174 (1). P. 1-8.
33. Yasar U., Ozyigit I.I., Serin M. Judas tree (*Cercis siliquastrum* L. subsp. *siliquastrum*) as a possible biomonitor for Cr, Fe and Ni in Istanbul (Turkey). Rom Biotech Lett. 2010. No. 15 (1). P. 4979-4989.
34. Yasar U., Ozyigit I.I., Yalcin I.E., Dogan I. & Demir G. Determination of some heavy metals and mineral nutrients of bay tree (*Laurus nobilis* L.) in Bartin city, Turkey. 2012. Pakistan Journal of Botany. 2012. No. 44. P. 81-89.

ЭКОЛОГИЯ (ПО ОТРАСЛЯМ)**ИЗМЕНЕНИЕ ВИДОВОГО СОСТАВА ЦИЛИОФАУНЫ ВОДОЕМОВ ОКРЕСТНОСТЕЙ
С. ТАРАНАЙ ЮГА О. САХАЛИН****Панов Александр Геннадьевич**

*соискатель, ст. преподаватель Сахалинского Института Железнодорожного Транспорта –
филиала Дальневосточного Государственного Университета Путей Сообщения,
Россия, г. Южно-Сахалинск
E-mail: allergen_925@mail.ru*

**CHANGES IN THE SPECIES COMPOSITION OF CILIOPHORA SMALL PONDS LOCATED
NEAR TARANAI VILLAGE IN SOUTHERN SAKHALIN ISLAND****Alexander Panov**

*applicant, senior lecturer of the Sakhalin Institute of Railway - filial of the Far Eastern State Transport University,
Russia, Yuzhno-Sakhalinsk*

АННОТАЦИЯ

Наиболее просто устроенные организмы, к которым принадлежат и представители типа Ciliophora, быстрее всего реагируют на изменения в окружающей среде. Инфузории как тест-объекты являются прекрасными индикаторами состояния различных экосистем, позволяют оперативно выявить происходящие в них изменения. Однако, цилиофауна многих экосистем является слабо изученной, особенно в восточных регионах России.

В ходе предварительного анализа цилиофауны трех малых водоемов и одного водотока в с. Таранай Анивского района Сахалинской области летом 2016, 2018 годов выявлено 84 вида цилиат. Наибольшее число видов принадлежало к классам Spirotrichea и Oligohymenophorea. После предварительного анализа результатов исследования 2018 года в этих водных объектах зарегистрированы 5 новых для южного Сахалина видов.

ABSTRACT

The most simply arranged organisms, to which belong the representatives of the type Ciliophora, the fastest respond to changes in the environment. Infusoria as test objects are excellent indicators of the state of different ecosystems, allow you to quickly identify changes occurring in them. However, ciliation of many ecosystems is poorly understood, especially in the Eastern regions of Russia.

Studies Ciliophora three small ponds and a single watercourse in the village Taranai Aniva district, Sakhalin region in the summer of 2016, 2018 years; 84 species ciliate were identified. The largest number of species belonged to the classes Spirotrichea and Oligohymenophorea. In these water bodies after a preliminary analysis of the results of the 2018 study 5 new species for southern Sakhalin were registered.

Ключевые слова: цилиофауна, антропогенное воздействие, Сахалин, видовой состав, гетеротрофные сообщества, экологическая группа, трофическая группа, фаунистическое сходство.

Keywords: ciliofauna, the anthropogenic impact, Sakhalin region, heterotrophic community, species composition, ecological group, trophic group, faunal similarity.

Введение

Влияние человеческой деятельности в различной степени отражается практически на всех природных экосистемах. Антропогенному воздействию, в настоящее время, подвержены различные территории, в том числе и те, где собственного населения относительно мало. Важно не столько регистрировать происходящие изменения, но и по возможности прогнозировать последствия деятельности человека, чтобы минимизировать негативное влияние и обеспечить устойчивость окружающих нас экосистем.

Быстрее всего на изменение гидрологического режима реагируют наиболее просто устроенные организмы, к которым принадлежат и представители типа Ciliophora. Инфузории как тест-объекты являются прекрасными индикаторами состояния различных экосистем, позволяют оперативно выявить происходящие в них изменения. К сожалению, цилиофауна большинства природных объектов все еще является недостаточно изученной.

В статье отражены предварительные результаты исследования сообществ инфузорий, проведенные автором летом 2016, 2018 годов в районе с. Таранай

Анивского района Сахалинской области. За последние 30 лет в районе села была реконструирована автомагистраль Анива – Таранай и подъездные пути к ней, защитная дамба для села и новый мост через реку Таранай. Район является излюбленным местом отдыха жителей Южно-Сахалинска, Анивы и расположенных рядом с ними поселков. Недавно в селе построено несколько баз отдыха, сооружена площадка для проведения массовых праздничных мероприятий. Численность рыбодобывающих предприятий увеличилось в 4 раза.

В связи с этим часть бывших стариц реки преобразовались в малые озера различной степени изоляции (от основного русла); они интенсивно зарастают околководной растительностью; мелеет и заиливается в нижнем течении р. Таранай.

Целью данной работы было уточнение видового состава инфузорий, а также изучение динамики фауны простейших района исследования.

Материалы и методы

Исследования проводились в июле 2016 и 2018 годов. Пробы отбирались пробоотборниками с мелководных участков водоемов и протоки ежедневно. За весь период исследований была взята 141 проба.

Видовой состав микроорганизмов определяли *in vivo* и *in vitro*, используя общепринятые цитологические и гистохимические методы. При определении использовали работы: Foissner W., Berger H., 1996 [10], Алекперов, 2012 [1], Curds, 1975 [9], Wu & Curds, 1979 [12], Протисты: Руководство по зоологии, 2007 [4], Чорик, 1968 [8], Цилиофауна природных и техногенных экосистем Среднего Приамурья, 2011 [7], а также публикации других авторов. Таксономия инфузорий проводилась в системе Lynn & Small (2000) [11].

Материал 2016 года исследования нами был проанализирован в статье «Исследование цилиофауны малых водоемов, расположенных в окрестностях с. Таранай в южной части о. Сахалин» [5].

Результаты и обсуждение

Изученные сообщества Ciliophora являлись типичными гетеротрофными, существовали за счет питательных веществ активного ила.

Наибольшее число видов относилось к классам Spirotrichea (22/14) и Oligohymenophorea (17/12). Вместе эти два класса составили 53,1% от общего числа обнаруженных в районе исследования видов (рис.1).

Рисунок 1. Анализ численности видов инфузорий по классам (в классификации Смолла-Линна, 2002) по водоемам / водотоку

Из 84 видов в оз. Большом был обнаружен 42 (50%) в оз. Восточном – 48 видов (57,1%); наименьшее количество (30) зарегистрировано в оз. Западном (35,7%). Впервые в экосистемах о. Сахалин были зарегистрированы: *Loxodes rostrum*, *Spirostomum minus*, *Caudiholosticha navicularum*, *Pseudoprorodon armatus*, *Pleuronema crassum*. Из них стентотрофными являлись 2 вида (в оз. Восточном) – *Sp. minus* и *Pl. crassum*. Остальные 3 из 5 видов встречались в нескольких местах. Всего эвритрофных видов (встречались и в водотоках, и в водоемах) зарегистрировано 31. Постоянно за все время исследования в районе встречались только 3 вида – *Uronema marinum*, *Tachysoma pellionellum* и *Acineria uncinata*.

В 2018 году повторно в ходе исследования было встречено 33 вида инфузорий, обнаруженных в 2016

году, что составило 39,3% от общего числа видов в районе исследования. Не встретилось повторно 16 видов (19%).

Сравнительный анализ цилиофауны района исследования нами проводился с помощью коэффициента Жаккара / Малышева и индекса Чекановского / Сьеренсена. Коэффициент Жаккара в модификации Малышева (1987), рассчитывался по формуле:

$$K_{j-m} = 3n - (N_1 + N_2) / (N_1 + N_2) - n, \quad (1)$$

Индекс общности фаун Чекановского – Сьеренсена (Ics) высчитывался по формуле (Sorensen, 1948; Гельцер, 1986):

$$Ics = 2n / (N_1 + N_2), \quad (2)$$

Где (для формул 1 и 2) N_1 – число видов в одном водоеме; N_2 – число видов в другом водоеме; n – число видов, общих для двух водоемов. Он показывает количество видов общих для двух водоемов. Абсолютное сходство двух биоценозов наблюдается в случае, если вышеупомянутые показатели принимают значения, равные единице или 100% (Гельцер, 1986 [3]).

Результаты сравнительного анализа (табл. 1) цилиофауны показали, что для исследованных водое-

мов выявлено большее видовое различие, чем сходство. Наибольшей степенью общности (53,8 %) обладали фауны инфузорий озера Восточного и вытекающей из него протоки Безымянной.

В период исследования в 2018 году озера Большое и Западное находились в состоянии эвтрофикации, что также отразилось на видовом составе инфузорий. Так за этот период в оз. Восточном (не подвергшемся эвтрофикации) было обнаружено 43 видов цилиат, а в оз. Большом и Западном – только 36 и 17 видов соответственно.

Таблица 1.

Индексы видового сходства инфузорий из биоценозов района исследования

Объекты исследования	Коэффициенты фаунистического сходства Жаккара-Малышева (в ед.) / Чекановского-Сьеренсена (в %)			
	оз. Большое	оз. Западное	оз. Восточное	прот. Безымянная
оз. Большое	–	$\frac{-0,44}{43,8}$	$\frac{-0,42}{44,4}$	$\frac{-0,63}{31,4}$
оз. Западное		–	$\frac{-0,39}{46,8}$	$\frac{-0,59}{34,1}$
оз. Восточное			–	$\frac{-0,26}{53,8}$
прот. Безымянная				–

Распределение инфузорий по экологическим группам отражено на рис. 2 (по Быковой [2]; Трибун [6]).

Рисунок 2. Экологические группы инфузорий обследованных водоемов и водотока

Наибольшее число видов инфузорий (59 – 70,2%) относилось к экологической группе бентоса. Больше всего их было зарегистрировано в оз. Большом (34) и в оз. Восточном (33). Многие бентосные виды являлись постоянными обитателями не только самого бентоса, но и других экологических групп. Наименьшее число видов во всех исследованных объектах (24 – 33,3%) относилось к планктонной экологической группе. В протоке, большая часть видов Ciliata (26) принадлежала к экологической группе перифитона. Эпибионтов в данных экосистемах среди инфузорий отмечено не было.

Распределение выявленных видов инфузорий по трофическим группам (по Быковой [2]; Трибун [6]) представлено на рис. 3.

Среди всех обнаруженных видов подавляющее большинство видов (55 видов – 65,5%) являлись бактерио-детритофагами. Наибольшее их количество (33 или 60% от всего бактерио-детритофагов) обнаружено в оз. Восточном. Относительно многочисленны группы альгофагов и неселективных всеядов, последние в этих водоемах занимают экологическую нишу хищников. Фототрофы, специализированные хищники и гистофаги представлены 2 видами каждая.

Рисунок 3. Трофические группы инфузорий обследованных водоемов и водотока

Заключение.

В цилиофауне исследованных озер обнаружено 77 видов, в ближайшем водотоке – 40 видов инфузорий. Наибольшее число видов относилось к классам Spirotrichea и Oligohymenophorea.

В водных объектах южного Сахалина в 2018 году впервые зарегистрированы 5 видов: *L. rostrum*, *Sp. minus*, *C. navicularum*, *Ps. armatus*, *Pl. crassum*.

Сообщества экосистем в водоемах и в водотоке окрестностей с. Таранай имели невысокое видовое сходство. Наибольшей показатель (53,8%) в районе исследования был характерен для фаун инфузорий оз. Восточного и вытекающей из него прот. Безымянной. Высокая видоспецифичность связана (как было

нами отмечено в более ранней работе [5]) с тем, что образующееся в конкретных исследованных водотоках сообщества пресноводных микроорганизмов имеют специфические особенности, обусловленные сочетанием факторов среды (несмотря на то, что многие виды инфузорий имеют обширный ареал, являясь космополитами).

Эвтрофикация уменьшает численность видов простейших (в данном случае цилиат) в водоемах.

Наибольшее число обнаруженных видов в водоемах и в водотоке заселяли дно водоемов и подводные предметы, являлись бактерио-детритофагами.

Список литературы:

1. Алекперов И.Х. Свободноживущие инфузории Азербайджана (экология, зоогеография, практическое значение). Баку: «Эльм», 2012. 520с. Alekperov I.H. Svobodnozhivushchie infuzorii Azerbajdzhana (ehkologiya, zoogeografiya, prakticheskoe znachenie). Baku: «ENI'm», 2012. 520s.
2. Быкова С.А. Фауна и экология инфузорий малых водоемов Самарской Луки и Саратовского водохранилища: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16: / Светлана Викторовна Быкова. – Тольятти, 2005. – 207с.
3. Гельцер Ю.Г. Биологическая диагностика почв. - М: МГУ. - 1986. - 81с. Протисты: Руководство по зоологии. СПб.: Наука, 2007. Ч.2. 1144с.
4. Панов А.Г. Исследование цилиофауны малых водоемов, расположенных в окрестностях с. Таранай в южной части о. Сахалин / А.Г. Панов // Вестник СВФУ им. М.К. Аммосова № 2 (58) 2017. – С. 15-27.
5. Трибун М.М. Экологические особенности цилиофауны малых рек окрестностей г. Хабаровска: дисс. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Трибун Михаил Маркович; [Место защиты: Институт водных и экологических проблем ДВО РАН] Хабаровск, 2012. – 154с.
6. Цилиофауна природных и техногенных экосистем Среднего Приамурья: монография. / Л. И. Никитина [и др.]. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2011. – 160с.
7. Чорик Ф.П. Свободноживущие инфузории водоемов Молдавии. Кишинев. 1968. 251с.
8. Curds C. A guide to species of the genus Euplotes (Hypotrichida, Ciliata) Bulletin of the British Museum (Natural History) Zoology series Vol 28 No 1 London 1975. 61p.
9. Foissner W., Berger H. A user-friendly guide to the ciliates (Protozoa, Ciliophora) commonly used by hydrobiologists as bioindicators in rivers, lakes, and waste waters, with notes on their ecology. Freshwater Biology. 1996. Vol. 35. P. 375-482.
10. Lynn D. The Ciliated Protozoa Characterization, Classification, and Guide to the Literature. Canada. 2008. 605p. Wu I. & Curds C. A guide to species of the genus Aspidisca / Bulletin of the British Museum (Natural History) Zoology series Vol 36 No 1 28 June 1979. 34p.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСЕКТИЦИД В БОРЬБЕ С *PSYLLA PYRI***Тураева Саида Муратовна**

мл. науч. сотр. Института химии растительных веществ им. акад. С. Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: saidaicps@gmail.com

Мамарозиков Умиджон Бахтиерович

мл. науч. сотр. Института химии растительных веществ им. акад. С. Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: u_mamarozikov@inbox.ru

Рахматов Хасан Акрамович

мл. науч. сотр. Института химии растительных веществ им. акад. С. Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhmatov.Khasan@mail.ru

EFFECTIVE INSECTICID IN THE FIGHT AGAINST *PSYLLA PYRI***Saida Turayeva**

Junior researcher, Institute chemistry of plant substance, associate professor of S.Yu. Yunusov Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, Tashkent

Umidjon Mamarozikov

Junior researcher, Institute chemistry of plant substance, associate professor of S.Yu. Yunusov Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khasan Raxmatov

Junior researcher, Institute chemistry of plant substance, associate professor of S.Yu. Yunusov Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучена инсектицидная активность этанольного экстракта надземной части растений *Haplophyllum perforatum* против грушевой медяницы (*Psylla pyri*). Экстракт был получен путем экстрагирования надземной части растения *H. perforatum* в 96 % - го этилового спирта. Установлено, что экстракт обладает высокой инсектицидной активностью против вредителя в 1,0 % концентрации. На 3-й день применения и на последующие дни учета биологическая эффективность достигала 100%. После обработки экстрактом в 0,5 % концентрации смертность личинок составляла на 1-й день 40,7 %, на 3 день повысилась до 85,6 и достигла максимального значения, на 7 день учета – 91,2 %, что на 8,8 % была ниже эталонного варианта. Было выявлено, что в опытных вариантах заселения грушевой медяницы в течение месяца не наблюдалось.

ABSTRACT

Insecticidal activity of ethanol extract from above ground part of *Haplophyllum perforatum* plants against *Psylla pyri* was studied. Extract obtained by extracting the above ground part of plant *H. perforatum* in 96 % ethanol. It is established that the extract has a high insecticidal activity against pests in 1,0 %. On the 3 rd day of use and on the following days, the biological effectiveness reached 100 %. After processing with extract in 0,5 % concentration, the mortality of the larvae was on the 1 st day 40,7 %, on the 3 rd day it increased to 85,6 % and reached the maximum value, on the 7 th day - 91,2 %, which 8,8 % was below the standard variant. It was revealed that in the experimental variants of settling the *Psylla pyri* during the month was not observed.

Ключевые слова: *Haplophyllum perforatum*, растительный экстракт, инсектицид, биологическая эффективность, грушевая медяница, токсичность.

Keywords: *Haplophyllum perforatum*, plant extract, insecticide, biological efficacy, *Psylla pyri*, toxicity.

Введение.

Самообеспечение плодовой продукцией населения Узбекистана крайне необходимо, а существующие традиции садоводств позволяют восстановить плодоводство как доходную отрасль сельскохозяйственного производства в местных условиях. Это позволит обеспечить свежими плодами значительную часть потребителей региона с августа по апрель, то есть на протяжении 8-9 месяцев.

В настоящее время проблемы, связанные с защитой растений от повреждения «вредными» организмами также остаются весьма актуальными. Так по данным Организации по продовольствию и сельскому хозяйству ООН (ФАО), ежегодный ущерб, наносимый вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур, составляет примерно 20-25 % потенциального мирового урожая продовольственных культур [4, с. 3]. Поэтому роль защиты растений в увеличении производства и сохранении сельскохозяйственных продуктов огромна.

Традиционные методы земледелия преследуют только одну главную цель – повысить урожайность, используя методы обработки почвы, систему управления водными ресурсами и все виды химикатов, включая удобрения, регуляторы роста и пестициды. С другой стороны, широкое применение обработки почвы и орошения, использование синтетических пестицидов способствовало накоплению токсичных и канцерогенных веществ в почве и грунтовых водах, что отрицательно влияет на здоровье людей и окружающую среду. Известно, что в системе защиты растений значительное место занимают химические средства. В настоящее время синтетические пестициды используются в больших количествах. Наряду с ними применяют и препараты растительного происхождения, имеющие преимущества над синтетическими. Недостатки химических средств защиты связаны с проблемой экологической безопасности их применения и охраной окружающей среды от загрязнения продуктами их метаболизма и появления устойчивых популяций вредителей и болезней. Усовершенствование систем защиты культурных растений от вредителей в целях повышения их экологической безопасности является в настоящее время одной из важнейших природоохранных проблем.

Быстрая адаптивная эволюция привела к тому, что насекомые стали невосприимчивы к химическим веществам, используемым для их подавления. Ключевым компонентом решения проблемы устойчивости к инсектицидам при сохранении общественного благосостояния является разработка способов защиты растений с применением препаратов растительного происхождения.

Среди наиболее важных сосущих вредителей в условиях региона исследований можно назвать грушевую медяницу (*Psylla pyri*). Она может не только повредить урожай, но и привести его в негодность в результате загрязнения плодов медвяной росой (падью), что вызывает полную потерю его товарного качества. Также она является переносчиком фитоплазмы истощения груши (*Candidatus phytoplasma*

pyri) [1, с. 162]. Питаясь соком растений фитофаги отрицательно влияют на ростовые процессы. Молодые листья груши отстают в росте, буреют, скручиваются, чернеют и опадают. Грушевая медяница рано приступает к откладке яиц и очень плодовита, одна самка откладывает от 300-600 яиц, в весенний период до 1000-1200 - в летный. Вредитель периодически размножается выше уровня экономических порогов вредоносности, и при этом требуется антропогенное вмешательство для предотвращения потерь урожая.

Целью работы явилось изучение инсектицидной активности этанольного экстракта надземной части растений *Haplophyllum perforatum* против личинок грушевой медяницы (*Psylla pyri*).

Свойства *Haplophyllum perforatum* определяются высоким содержанием в нем биологически активных соединений таких, как алкалоиды (скиммианин, хаппоперин, хаппофидин, эвоксин, перфорин), лигнаны (дифиллин), фенолкарбоновые кислоты (метилловый эфир α -кумариновой кислоты), кумарины (скополетин, 7-0- β -D глюкопиранозид скополетина, хаппоперозид A,B,C,D,E), флавоноиды и другие биологически активные соединения (БАС) и др [3, с. 586-587].

Методика исследований.

Экстракт был получен путем экстрагирования надземной части растения *Haplophyllum perforatum* в 96 %-го этилового спирта. Оценка эффективности спиртового экстракта *Haplophyllum perforatum* по отношению к личинкам грушевой медяницы проводилась в 2018 г. в мелкоделяночных опытах Кибрайского района Ташкентской области.

Учет численности личинок вредителя проводили до обработки и на 1, 3, 7, 14 сутки, в соответствии с методическими указаниями и по регистрационным испытаниям инсектицидов, акарицидов, моллюскоцидов и родентицидов в сельском хозяйстве [2]. Биологическую эффективность рассчитывали по формуле Хендорсона-Тилтона [5, с. 157]. Учеты проводились путем подсчета личинок грушевой медяницы на 40 листьях молодых побегов (по 10 листьев на побегах с 4 сторон кроны) каждого учетного дерева.

Результаты исследований.

По результатам учета заселенность листьев груш личинками медяницы составляла 19-46 шт/лист до обработки. Было выявлено, что экстракт в 1,0 % концентрации показал наиболее высокую биологическую эффективность против личинок грушевой медяницы уже на 3-й день применения 100 %. Последующие учеты показали, что в опытных вариантах личинок грушевой медяницы на листьях груши не было в течение месяца. Инсектицид Циперметрин достиг максимальной эффективности – 100 % на 7-й день учёта. Активность 0,5 % концентрации средства оказалась значительно ниже. На первый день смертность личинок составляла 40,7 %, на 3 день повысилась до 85,6 и достигла максимального значения на 7 день учета – 91,2 %, что на 8,8 % ниже эталонного варианта. На контрольных растениях без обработки численность вредителя постепенно нарастала, образовав к 14-м суткам учета мощные колонии (в среднем 67 шт/лист). Контрольные деревья груши были

заметно повреждены вредителем. Листья искривлены, наблюдалось усыхание верхних ветвей.

Таблица 1.

Биологическая эффективность экстракта в борьбе с *Psylla pyri* на груше сорта Сари-Гузал (2018 г.).
 $НСП_{0,5}=16,36$ $S_x=5,32$

Варианты опыта	Концентрация, %	Численность грушевой медяницы (личинки / лист груши), %					Эффективность, %			
		до обработки	1-день	3-день	7-день	14-день	1-день	3-день	7-день	14-день
Контроль	б/о	28	31	55	50	67	-	-	-	-
Циперметрин	25	19	5	2	0	0	76,2	94,6	100	100
Экстракт	1,0	34	3	0	0	0	92,0	100	100	100
Экстракт	0,5	32	21	9	5	8	40,7	85,6	91,2	89,5

Выводы.

Проведенные исследования показали, что эффективность этанольного экстракта в 1,0 % концентрации составила 100 % по отношению к *Psylla pyri*. 0,5 % концентрация экстракта на 7 день учета составляла 91,2 % и не значительно был ниже эталонного

варианта. По биологической эффективности экстракт не уступает известным инсектицидам. После обработки экстрактом заселения листьев вредителем в дальнейшем не наблюдалось. Полученные результаты послужили основой для разработки биоинсектицида.

Список литературы:

1. Колтун Н., Гребнева Ю. Грушевые медяницы в Беларуси // Белорусское сельское хозяйство. – 2015. – № 10. – С. 162.
2. Методические указания по регистрационным испытаниям инсектицидов, акарицидов, моллюскоцидов и родентицидов в сельском хозяйстве. – М., 2009. – С. 321.
3. Расулова Х.А., Бессонова И.Д. Алкалоиды *Naplophyllum perforatum* // Химия природных соединений. – 1995. – № 4. – С. 586-587.
4. Усиченко А.С. Общие сведения о защите растений. Конспект лекций по дисциплине «Защита растений». – Харьков: Харьковский нац. ун-т им. В.Н. Каразина, 2012. – С. 3.
5. Henderson C.F., Tilton E.W. Tests with acaricides against the brow wheat mite. *J. Economic Entomology*. 1955. V. 48. P. 157.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**ФИЗИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ****МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ *PEROVSKIA ABROTANOIDES* KAR., ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ
НА ТЕРРИТОРИИ КАДЖИ-САЙСКОГО УРАНОВОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА****Кыдыралиева Бермет Улановна**

мл. науч. сотр. Кыргызско-Турецкого Университета «Манас»,
Кыргызская Республика, г.Бишкек
E-mail: bermet.kidiralieva@manas.edu.kg

Курманбекова Гулбубу Токтосуновна

д-р биол. наук, профессор Кыргызско-Турецкого Университета «Манас»,
Кыргызская Республика, г.Бишкек
E-mail: kurmanbekova59@gmail.com

Чекиров Кадырбай Бекбалаевич

канд. биол. наук, доцент Кыргызско-Турецкого Университета «Манас»,
Кыргызская Республика, г.Бишкек
E-mail: kadyr.chekirov@gmail.com

Озйигит Ибрахим Илкер

PhD, профессор Кыргызско-Турецкого Университета «Манас»,
Кыргызская Республика, г.Бишкек
E-mail: ilkozyigit@gmail.com

Доган Илхан

PhD, доцент Измирского Технологического Института,
Турецкая Республика, г.Измир
E-mail: ilhandogan@iyte.edu.tr

Солак Али Осман

PhD, профессор Кыргызско-Турецкого Университета «Манас»,
Кыргызская Республика, г.Бишкек
E-mail: ali.solak@manas.edu.kg

**THE MINERAL COMPOSITION OF SOME *PEROVSKIA ABROTANOIDES* KAR. ORGANS
GROWING ON THE TERRITORY OF KADJI-SAI URANIUM TAILING POND****Bermet Kydyralieva**

research assistant, Kyrgyz-Turkish Manas University,
Kyrgyzstan, Bishkek

Gulbubu Kurmanbekova

associate professor, Kyrgyz-Turkish Manas University,
Kyrgyzstan, Bishkek

Kadyrbai Chekirovassociate professor, Kyrgyz-Turkish Manas University,
Kyrgyzstan, Bishkek**Ibrahim Ilker Ozyigit**professor, Kyrgyz-Turkish Manas University,
Kyrgyzstan, Bishkek**Ilhan Dogan**associate professor, Izmir Institute of Technology,
Turkey, Izmir**Ali Osman Solak**professor, Kyrgyz-Turkish Manas University,
Kyrgyzstan, Bishkek

АННОТАЦИЯ

Было проведено исследование территории Каджи-Сайского уранового хвостохранилища и измерены дозы радиации в данной местности. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) определено количественное содержание кальция, магния и калия в образцах листьев, стеблей и корней перовския полынной (*Perovskia abrotanoides* Kar.), произрастающей на территории Каджи-Сайского уранового хвостохранилища. Установлено, что несмотря на высокое содержание всех трех исследуемых элементов в почве непосредственно над хвостохранилищем, в органах растения кальций находится в пределах нормы, а магний и калий – ниже допустимых значений.

ABSTRACT

A study was conducted on the territory of the Kaji-Sai uranium tailing and radiation doses were measured in the area. Quantitative content analysis of calcium, magnesium and potassium in samples of leaves, stems and roots of *Perovskia abrotanoides* Kar. growing on the territory of Kadji-Sai uranium tailing pond was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Despite the high content of all three studied elements in the soil directly above the tailing dump, calcium in the plant organs is within the normal range, and magnesium and potassium are below acceptable values.

Ключевые слова: минеральные элементы; перовския полынная; урановое хвостохранилище; ИСП-МС.

Keywords: mineral elements; *Perovskia abrotanoides* Kar; uranium tailing pond; ICP-MS.

Введение. Геохимические условия Иссык-Кульской котловины, находящейся на территории современного Кыргызстана, определяют повышенное содержание урана в почве и водах данного ареала, что является основой для выделения Иссык-Кульской котловины как естественной урановой биогеохимической провинции [5]. Для использования данной особенности местности с 1948 по 1969 гг. на южном берегу озера Иссык-Куль функционировал горнорудный комбинат по переработке урановой руды [3], производственные отходы которого были захоронены. Биомониторинг территории образованного хвостохранилища, содержащего опасные радиоактивные и химические элементы, точнее, изучение его влияния на растение семейства Губоцветных - перовскию полынную (*Perovskia abrotanoides* Kar.) стало целью данного исследования.

С течением времени в результате разрушения защитных барьеров уранового отвала, в котором не последнюю роль играет антропогенный фактор, происходят размыв и распыление уран-содержащей горной массы [2], что приводит к поступлению радиоактивных и химических элементов в растения аэральным и почвенным путями, соответственно,

при непосредственном загрязнении надземных частей растения и в процессе минерального питания растений [3].

Уран, который является основным компонентом отходов, захороненных в хвостохранилище Каджи-Сай, является актинидным тяжелым металлом, химически токсичным и радиоактивным [8]. В микроколичествах (10^{-5} – $10^{-6}\%$) данный элемент обнаруживается во всех тканях растений, животных и человека [1], но при накоплении в достаточных количествах он может стать токсичным для них всех [15].

Как упоминалось ранее, одним из опасных свойств урана является радиоактивность. Экологические риски радиоактивных веществ давно привлекают внимание общественности во многих странах [1; 2; 3; 8; 14]. Согласно источникам литературы и данным собственных исследований, уровень радиации в поселке Каджи-Сай и прилегающей территории относительно невелик - 18-30 мкР/час [3], а непосредственно над хвостохранилищем в местах особенно выраженных эрозионных процессов достигает до 200-300 мкР/ч. Однако, по данным Б.К.Калдыбаева [3], в некоторых местах разрушенного изолирующего слоя хвостохранилища

радиационный фон достигает до 1300 мкР/час, а верхний предел допустимой мощности дозы составляет около 50 мкР/час. Несмотря на это, ландшафт, а также поверхность уранового отвала не лишены растительности. Растения используются в качестве репрезентативной биоты для биологической оценки экологических рисков, таких как ионизирующая радиация, из-за их неподвижности [14]. В настоящее время антагонизм минеральных элементов и радионуклидов является актуальной темой современных исследований [10].

В районе Каджи-Сая, несмотря на угнетение ряда растений, наблюдается пышное развитие некоторых видов растений, в том числе перовский полынной (*Perovskia abrotanoides* Kar.) из семейства губоцветных (*Labiatae*) [3]. Из литературных источников известно, что разные виды растений данного семейства содержат различные классы соединений, такие как эфирные масла, фенолы, флавоноиды и др. [13]. В народной медицине данное эфиромасличное растение применяется в качестве антисептического, антимикробного, седативного и обезболивающего средства, обладает фунгицидной активностью [4; 6; 13]. Основным компонентом эфирного масла, которое содержится в надземных органах растения, является камфора (до 26%), из-за чего растение востребовано и используется в фармацевтической промышленности [4].

Цель работы. В данном исследовании были проведены анализы на определение минерального состава перовский полынной, произрастающей на

территории Каджи-Сайского уранового хвостохранилища, для изучения распределения химических элементов в некоторых органах растения при влиянии разного количества радиационных доз.

Материалы и методы. Были взяты образцы растений (*Perovskia abrotanoides* Kar.) – листья, стебли, корни – и почвы из четырех условных станций, непосредственно над Каджи-Сайским урановым хвостохранилищем и на различной степени удаленности от него. Также, в качестве контрольной группы, были взяты образцы из станции, удаленной от хвостохранилища на 10 км. Координаты и высота станций были определены с помощью 12-канального устройства GPS Garmin eTrex, а уровень радиации с помощью радиометрического дозиметра СРП 68-01.

Анализы на количественное содержание кальция (Ca), магния (Mg) и калия (K) в образцах были проведены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Результаты и обсуждение

Измерение дозы радиации

Доза радиации на контрольной станции, удаленной от уранового отвала на расстояние 10 км, показывает значения от 16 до 19 мкР/час, в то время как на первой станции, которая находится непосредственно над хвостохранилищем от 36 до 100 мкР/час. При осмотре поверхности хвостохранилища были выявлены места выраженной эрозии почвы, и измерения в данных местах показали до 300 мкР/час. Результаты измерений радиации на пяти станциях показаны в нижеследующей таблице:

Таблица 1.

Результаты измерений радиации и географические данные станций

№ станции	№ измерений	Координаты GPS	Высота, м	Доза радиации, мкР/час
1-ая станция (территория над хвостохранилищем)	1	42.153995N 77.217800E	1716	36-38
	2	42.154186N 77.217722E	1710	40-42
	3	42.153632N 77.217969E	1720	60-100 (в местах выраженной эрозии почвы 200-300)
2-ая станция	1	42.152630N 77.219471E	1745	25
	2	42.152032N 77.219475E	1755	16-17
	3	42.153347N 77.219629E	1733	18-21
3-ая станция	1	42.156696N 77.216006E	1682	20-21
	2	42.157282N 77.216018E	1677	18-19
	3	42.156398N 77.216226E	1684	19-21
4-ая станция	1	42.164050N 77.213854E	1646	17-19
	2	42.164558N 77.214250E	1648	17-18
	3	42.163846N 77.213546E	1648	18-20
5-ая станция (контрольная)	1	42.158614N 77.153580E	1618	18-19
	2	42.158314N 77.153589E	1621	17-19
	3	42.158012N 77.153588E	1623	16-18

Определение минеральных элементов образцов растений и почвы

Кальций. Нормальные значения кальция составляют 7000-15000 мг/кг сухого вещества (далее СВ) в почве [12], но в городах могут достигать 53 800 мг/кг [7]. По сравнению с контрольной группой

содержание Са выше на других станциях, но ниже нормальных границ, за исключением 1-й станции (рис.1). Допустимое содержание Са в растениях составляет от 1000 до 5000 мг/кг СВ [11]. Значения Са находятся в пределах нормы для разных частей растения (рис.2).

Рисунок 1. Концентрация кальция в почве на территории Каджи-Сайского уранового хвостохранилища

Рисунок 2. Концентрация кальция в листьях, стеблях и корнях перовскии полынной (*Perovskia abrotanoides* Kar.)

Магний. Содержание магния в почве на всех станциях, кроме 1-й, выявлено в одинаковом количестве, что и на контрольной станции (рис.3), в пределах допустимой нормы - 300-8400 мг/кг СВ [9]. На 1-ой же количество магния выше нормальных лимитов. Результаты анализа растений показали, что содержание Mg ниже нормального уровня на всех

станциях (допустимое содержание - 15000-35000 мг/кг СВ) [11]. В образцах стеблей и листьев, количество магния меньше, чем в контрольных образцах. При анализе корней выявлено низкое содержание на 1-й и 2-й, но повышенное - на 3-й и 4-й станциях (рис.4).

Рисунок 3. Концентрация магния в почве на территории Каджи-Сайского уранового хвостохранилища

Рисунок 4. Концентрация магния в листьях, стеблях и корнях перовскии полынной (*Perovskia abrotanoides* Kar.)

Калий. Нормальные значения калия составляют 5000-25000 мг/кг СВ в почве [16]. Содержание К

ниже допустимых пределов и почти одинаково на всех станциях, за исключением 1-й (рис.5).

Нормальный уровень К варьируется от 20 000 до 50 000 мг/кг СВ в растениях [11]. На рисунке 6 видно низкое содержание К в стеблях по сравнению с контрольной станцией и повышенное - на 1-й

станции в листьях. На всех станциях во всех частях растения (кроме листьев на 1-ой станции) уровень К ниже нормальных пределов.

Рисунок 5. Концентрация калия в почве на территории Каджи-Сайского уранового хвостохранилища

Рисунок 6. Концентрация калия в листьях, стеблях и корнях перовский полынной (*Perovskia abrotanoides* Kar.)

Выводы. На 2 - 4-ой и на контрольной станциях наблюдается низкое содержание минеральных элементов в почве (за исключением магния). При этом, на 1-й станции, где расположено хвостохранилище заметно увеличение содержания в почве всех трех исследуемых элементов в несколько раз. На 1-ой станции наблюдаются повышенные по сравнению с остальными станциями дозы радиации, и уровень излучения здесь намного выше нормы. Высокое содержание калия, кальция и магния в почве на 1-ой станции при довольно низком содержании на

остальных станциях, в совокупности с высокой дозой радиации может являться следствием техногенной загрязненности.

Судя по корневым и листовым показателям, происходит вынос элементов осадочными и грунтовыми водами с 1-ой на 3-ью и 4-ую станции, так как 2-ая станция находится на более высоком уровне, чем 1-ая. Также, низкое поглощение магния растениями при его нормальных значениях в почве может быть обусловлено антагонизмом с возможными тяжелыми металлами.

Список литературы:

1. Барановская Н.В., Игнатова Т.Н., Рихванов Л.П. Уран и торий в органах и тканях человека // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 339. – С. 182-188.
2. Воробьев А.Е., Чекушин А.В., Тушев О.В. Проблемы радиационной безопасности Республики Кыргызстан // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2000. – № 11. – С. 16-23.
3. Калдыбаев Б.К. Эколого-биогеохимическая оценка современного состояния природно-техногенных экосистем Прииссыккуля: Дис. канд. биол. наук. – Бишкек, 2012. – С. 38, 69, 131.
4. Рогова Н.А., Шалпыков К.Т., Джорупбекова Ж.Д. Ресурсы сырья и компонентный состав эфирного масла перовский полынной (*Perovskia abrotanoides* Karel) в условиях Иссык-Кульской котловины // Фундаментальные исследования. – 2014. – Т. 7. – № 8. – С. 1595-1599.
5. Современное состояние иссык-кульской урановой радиобиогеохимической провинции / Б.М. Дженбаев и др. // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 432-440.
6. Фармакогностическое описание перовский полынной (*Perovskia abrotanoides* Karel) / А.Р. Усупбекова и др. // Вестник КГМА им. ИК Ахунбаева. – 2014. – № 4. – С. 158-161.
7. Alekseenko V., Alekseenko A. The abundances of chemical elements in urban soils. Journal of Geochemical Exploration. 2014. V. 147. P. 245-249.

8. Asic A. et al. Chemical toxicity and radioactivity of depleted uranium: the evidence from in vivo and in vitro studies. *Environmental research*. 2017. V. 156. P. 665-673.
9. Barker A.V., Pilbeam D.J. *Handbook of plant nutrition*. CRC press, 2007. V. 117. P. 415-416.
10. Gromova V.S. Effect of soil radiation pollution on the plant content of ¹³⁷Cs and biogenic elements. *Gigiena i sanitariia*. 2010. No. 2. P. 42-44.
11. Hawkesford M. et al. Functions of macronutrients. In «Marscher's mineral nutrition of higher plants». 3rd edn (Ed. P Marschner). 2012. P. 135-189.
12. Kacar B., Katkat A.V. *Plant Nutrition*. Nobel Publication No. 849. Science and Biology Publication Series. Ankara. 2007. P. 125-130.
13. Pourhosseini S.H. et al. Genetic and Chemical Diversity in *Perovskia abrotanoides* Kar. (Lamiaceae) Populations Based on ISSR s Markers and Essential Oils Profile. *Chemistry & biodiversity*. 2018. V. T. 15. No. 3. P. 1-14, e1700508.
14. Ryu T.H. et al. Transcriptome-based biological dosimetry of gamma radiation in *Arabidopsis* using DNA damage response genes. *Journal of environmental radioactivity*. 2018. V. 181. P. 94-101.
15. Saric M.R., Stojanovic M., Babic M. Uranium in plant species grown on natural barren soil. *Journal of Plant Nutrition*. 1995. V. 18. No. 7. P. 1509-1518.
16. Unver I., Anac D. *Toprak Bilgisi ve Bitki Besleme*. Anadolu University Press, Eskişehir. Second Edition. 2013. P. 201-211.

ВЛИЯНИЕ ЭНДОФИТНЫХ БАКТЕРИЙ *BACILLUS SUBTILIS* НА СОДЕРЖАНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ ПШЕНИЦЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИКЕЛЯ

Смирнова Юлия Васильевна

канд. биол. наук, доцент кафедры биологии Стерлитамакского филиала
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
РФ, г. Стерлитамак
E-mail: bh84@mail.ru

Курамышина Зилья Мухтаровна

д-р биол. наук, зав. кафедрой биологии Стерлитамакского филиала
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
РФ, г. Стерлитамак
E-mail: kuramshina_zilya@mail.ru

Гомоненко Ольга Викторовна

магистрант Стерлитамакского филиала ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
РФ, г. Стерлитамак

THE EFFECT OF ENDOPHYTIC BACTERIA *BACILLUS SUBTILIS* ON THE CONTENT OF PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS IN WHEAT PLANTS UNDER THE EXPOSURE OF NICKEL

Yulia Smirnova

Candidate of biological sciences, associate professor of Biology chair, Sterlitamak branch
of the Bashkir State University,
Russia, Sterlitamak

Zilya Kuramshina

Doctor of Biological Sciences, Professor of Biology chair, Sterlitamak branch of the Bashkir State University,
Russia, Sterlitamak

Olga Gomonenko

master student, Sterlitamak branch of the Bashkir State University,
Russia, Sterlitamak

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние инокуляции семян клетками эндофитных штаммов бактерий *Bacillus subtilis* на рост и содержание хлорофилла *a* и *b*, каротиноидов в побегах растений *Triticum aestivum* L при стрессе, вызванном ионами никеля. Показано, инокуляция семян клетками *B. subtilis* снижала токсический эффект никеля, что проявлялось в сохранении фотосинтетической активности и лучших показателях роста растений.

ABSTRACT

The effect of seed inoculation by cells of endophytic strains of *Bacillus subtilis* bacteria on the growth and content of chlorophyll *a* and *b*, carotenoids in *Triticum aestivum* L plant shoots under stress caused by nickel ions was studied. It was shown that seed inoculation with *B. subtilis* cells reduced the toxic effect of nickel, which was manifested in the preservation of photosynthetic activity and the best indicators of plant growth.

Ключевые слова: тяжелые металлы; никель; хлорофилл; каротиноиды; фитостресс.

Keywords: heavy metals; nickel; chlorophyll; carotenoids; phytostress.

Введение. Среди тяжелых металлов никель занимает особое положение, так как относится к элементам,

необходимым для роста и развития растений. Он входит в состав ряда ферментов (глиоксилаза I, Ni-

супероксиддисмутаза, гидрогеназа, уреазы и др.), без которых невозможен нормальный метаболизм растительного организма [9, с. 18571]. Естественное содержание никеля в окружающей среде невелико, в большинстве почв обнаруживаются только следы этого металла [7, с. 1048]. Тем не менее, в последние десятилетия концентрация Ni^{2+} в окружающей среде значительно увеличивается в результате деятельности человека. Антропогенными источниками Ni^{2+} являются горнодобывающие предприятия, металлургические комбинаты, сточные воды, кроме того, металл поступает в окружающую среду при сжигании угля и нефти, применении фосфорных удобрений и пестицидов [7, с. 1048]. Избыток Ni^{2+} в почве вызывает различные физиологические изменения в растительном организме, в том числе нарушение процесса фотосинтеза. Пигменты растений, являются необходимой составной частью фотосинтезирующей системы, нарушение их структуры или уменьшение их количества ведёт к значительному снижению фотосинтетической способности растений и, как следствие, – снижению скорости роста и урожайности. [3, с. 297]. Снижение содержания фотосинтетических пигментов используют в качестве индикаторной реакции повреждения, происходящего под действием загрязняющих веществ, например тяжелых металлов.

Известно, что некоторые микроорганизмы, живущие в сообществе с растениями (ризосферные, эндофитные) способны не только стимулировать рост, но и повышать устойчивость растений к действию неблагоприятных факторов среда, в том числе тяжелых металлов. Так, бактерии рода *Bacillus*, считаются перспективными агентами биологического контроля и обладают протекторным эффектом при действии на растения различных тяжелых металлов. Одним из важных аспектов при изучении токсического влияния тяжелых металлов на растения является их фотосинтетическая активность [1, с. 118; 3, С. 685].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния эндофитных штаммов бактерий *Bacillus subtilis* на содержание фотосинтетических пигментов в тканях побегов растений пшеницы мягкой (*Triticum aestivum* L.) сорта Омская 35 при воздействии никеля.

Методика исследований. Семена перед посевом в почву тщательно промывали мыльным раствором и стерилизовали 96%-ым этанолом. Для инокуляции

семян использовали 20-часовую культуру бактерий *Bacillus subtilis* 26Д (ВНИИСХМ, №128) и 11ВМ (ВНИИСХМ, №519), выращенную на мясо-пептонном агаре при +37°C. Обработку семян клетками эндофитов проводили в стерильных условиях, в ламинар-боксе. Для получения препарата *B. subtilis*, бактерии отмывали 0,001 М раствором KCl, затем концентрацию суспензии доводили до 10^6 кл./мл по оптической плотности. Расход препарата составил 20 мкл на 1 г семян. Семена контрольных растений в том же объеме обрабатывали дистиллированной водой. После обработки семена *Triticum aestivum* выдерживали в закрытых сосудах до полного подсыхания, затем использовали в экспериментах.

Для выращивания растений использовали пластиковые вегетационные сосуды (20 × 20 см) с выщелоченным черноземом. Эксперименты проводили в лабораторных условиях при искусственном освещении (12 кЛк, 16-часовом фотопериод) при температуре 18–20°C в течение 30 суток. Для имитации загрязнения почвы никелем, металл вносили в виде раствора соли $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, однократно после посева семян, рассчитывая соответствующую концентрацию ионов металла (10, 200 мг/кг почвы). Контрольные растения поливали дистиллированной водой. Экстракцию и определение содержания пигментов в растительных тканях проводили по методике, предложенной А.А. Шлык с соавторами (1971) [6, с. 154–170]. Содержание суммы хлорофиллов *a* и *b*, каротиноидов определяли в спиртовой вытяжке (80% этанола), измеряя величину оптической плотности при длине волны 665, 649 и 440 нм. Эксперименты проводили не менее чем в трех биологических повторах и четырех аналитических повторностях.

Результаты исследований. В ходе экспериментов было установлено, что при воздействии никеля в низких концентрациях (10 мг/кг почвы), происходило стимулирование роста побегов пшеницы, при увеличении содержания металла в почве до 200 мг/кг наблюдали угнетение роста (табл. 1). Торможение роста является общим проявлением токсичности тяжелых металлов для растений, что связано в первую очередь с их прямым действием на деление и растяжение клеток [4, с. 55].

Таблица 1.

Ростовые показатели *T. aestivum* сорта Омская 35 при воздействии никеля, см

Концентрация Ni^{2+} , мг/кг	Вариант					
	Без обработки		<i>B. subtilis</i> 26Д		<i>B. subtilis</i> 11ВМ	
	корни	побеги	корни	побеги	корни	побеги
0	23,7±1,2	36,3±0,9	46,8±1,3*	46,6±0,7*	31,7±0,9*	46,4±0,6*
10	27,1±1,0	44,9±1,1	41,0±0,9*	44,2±1,0	35,4±1,3*	45,6±1,0
200	20,6±1,4	34,5±0,8	32,5±1,2*	44,3±0,8*	32,0±1,2*	46,9±0,9*

* Примечание. Различия между показателями обработанных и необработанных бактериями растений достоверны при $P \leq 0,05$

Инокулированные бактериями растения пшеницы имели более высокие ростовые показатели, чем неинокулированные, как при воздействии никеля,

так и в отсутствии металла. Известно, что исследуемые штаммы бактерий *B. subtilis* являются эндофитными микроорганизмами и способны стимулировать

рост растений, повышая в их тканях уровень фитогормонов, содержание доступных для растения питательных веществ в ризосфере, подавляя размножение фитопатогенов и др. [5, с. 177].

Известно, что никель в токсичных концентрациях ингибирует процесс фотосинтеза, т.к. снижает синтез фотосинтетических пигментов и нарушает ультраструктуру хлоропластов [4, с. 57]. Нами было показано, что при воздействии никеля во всех исследованных концентрациях содержание хлорофиллов и каротиноидов в растительной ткани снижалось (табл.

2). Так при концентрации металла 10 мг/кг почвы содержание хлорофиллов и каротиноидов было ниже на 37 и 30%, соответственно, по сравнению с проростками, выросшими в чистой почве; при концентрации металла 200 мг/кг – на 50 и 35%, соответственно. Снижение содержания каротиноидов в растениях при воздействии никеля может способствовать более интенсивному развитию окислительного стресса, так как известно, что вспомогательные пигменты фотосинтеза являются частью неферментативной антиоксидантной системы растительной клетки.

Таблица 2.

Содержание фотосинтетических пигментов в побегах *T. aestivum*, выращенных в почве, загрязнённой ионами никеля, мг/г сырого веса

Концентрация Ni^{2+} в почве, мг/кг	Вариант	Содержание хлорофилла <i>a+b</i>	Содержание каротиноидов
0	Без обработки	0,85±0,03	14,81±0,02
	<i>B. subtilis</i> 26Д	0,86±0,02	13,95±0,01
	<i>B. subtilis</i> 11ВМ	0,86±0,03	16,14±0,03*
10	Без обработки	0,53±0,03	10,48±0,01
	<i>B. subtilis</i> 26Д	0,98±0,02*	19,22±0,03*
	<i>B. subtilis</i> 11ВМ	0,61±0,01*	12,10±0,01*
200	Без обработки	0,42±0,03	09,73±0,02
	<i>B. subtilis</i> 26Д	0,85±0,01*	19,83±0,03*
	<i>B. subtilis</i> 11ВМ	0,78±0,02*	18,08±0,02*

* Примечание. Различия между показателями обработанных и необработанных бактериями растений достоверны при $P \leq 0,05$

У растений, семена которых были инокулированы клетками *B. subtilis*, уровень суммарного содержания хлорофиллов и каротиноидов был выше при воздействии никеля, чем у необработанных растений (табл. 2). Так при концентрации никеля в почве 200 мг/кг, содержание хлорофилла в побегах растений, обработанных бактериями, было выше, чем у необработанных в 1,8-2 раза. Аналогичное повышение наблюдали и в содержании каротиноидов.

Выводы. Таким образом, инокуляция семян клетками *B. subtilis* снижала токсический эффект никеля, что проявлялось в сохранении фотосинтетической активности и лучших показателях роста растений.

Результаты работы могут представлять интерес при разработке методик выращивания сельскохозяйственных культур на почвах, загрязненных солями ТМ.

Список литературы:

1. Использование ассоциативных бактерий для инокуляции ячменя в условиях загрязнения почвы свинцом и кадмием / А.А. Белимов, А.М. Кунакова, В.И. Сафронова и др. // Микробиология. – 2004. – Т. 73. – С. 118-125.
2. Курамшина З.М., Смирнова Ю.В., Хайруллин Р.М. Повышение толерантности *Triticum aestivum* к кадмий-стрессу с помощью эндофитных штаммов *Bacillus subtilis* // Физиология растений. – 2016. – Т. 63. – № 5. – С. 679-687.
3. Серегин И.В., Кожевникова А.Д. Физиологическая роль никеля и его токсическое действие на высшие растения // Физиология растений. – 2006. – Т. 53. – № 2. – С. 285-308.
4. Устойчивость растений к тяжелым металлам / А.Ф. Титов, В.В. Таланова, Н.М. Казнина, Г.Ф. Лайдинен. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 172 с.
5. Фосфат-мобилизующая активность эндофитных штаммов *Bacillus subtilis* и их влияние на степень микоризации корней пшеницы / А.А. Егоршина, Р.М. Хайруллин, М.А. Лукьянцев и др. // Научный журнал Сибирского федерального университета. – 2011. – № 1. – С. 172-182.
6. Шлык А.А. Определение хлорофилла и каротиноидов в экстрактах зеленых листьев // Биохимические методы в физиологии растений / Под ред. О.А. Павлиной. – М.: Наука, 1971. – С. 154-170.
7. Gill M. Heavy metal stress in plants: a review. International Journal of Advanced Research. 2014. Vol. 2 (6). P. 1043-1055.
8. Ohkama-Ohtsu N., Wasaki J. Recent Progress in Plant Nutrition Research: Cross-Talk Between Nutrients, Plant Physiology and Soil Microorganisms. Plant Cell Physiol. 2010. Vol. 51. P. 1255-1264.
9. Ragsdale S.W. Nickel-based enzyme systems. J. Biol. Chem. 2009. Vol. 284. P. 18571-18575.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ПОЛИПРЕНОЛЫ ЛИСТЬЕВ *VITIS VINIFERA* L. И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ ПРОТЕАЗЫ КИШЕЧНИКА КРЫС В ПОСТНАТАЛЬНОМ ОНТОГЕНЕЗЕ****Зокирова Умида Талибовна***мл. науч. сотр. института химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент***Каримова Иродахон Иброхимжоновна***докторант национального университета имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент***Хидырова Назира Кудратовна***канд. хим. наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник института химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nhidirova@yandex.ru***POLYPRENOLS OF LEAVES OF *VITIS VINIFERA* L. AND THEIR EFFECT ON ACTIVITY OF PROTEASES IN POSTNATAL ONTOGENESIS****Umida Zokirova***Junior Researcher, Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy Science of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Irodaxon Karimova***doctorant, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Nazira Khidirova***Candidate of Chemical Science, Senior Researcher, Institute of the Chemistry of Plant Substances
Academy Science of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Исследованы полипренолы листьев дикого винограда *Vitis vinifera* S. *Silvestris*, произрастающего в Ташкентской области республики Узбекистан. С применением ВЭЖХ определен гомологический состав полипренолов 6,8% (n=10), 48,8% (n=11), 44,4% (n=12). Изучена корректирующая способность полипренолов на активность протеазы кишечника при воздействии хлорида свинца. Установлено, что восстановление активности протеазы репрессивно связано с возрастом и у растущих крыс выше по сравнению со старыми и половозрелыми крысами.

ABSTRACT

Polyprenols of leaves of wild grapes *Vitis vinifera* S. *silvestris* growing in the Tashkent region of the Republic of Uzbekistan were investigated. Using HPLC the homological composition of the polyprethenols were determined 6.8% (n=10), 48.8% (n=11), 44.4% (n=12). Correcting ability of polyprenols of the action of lead chloride on the intestinal hudrolase activity was studied. It has been. It has been established that protease activity is repressively associated with age and higher in the growing compared with old and sexually mature rats.

Ключевые слова: *Vitis vinifera* L.; полипrenoлы; сумма экстрактивных веществ; хлорид свинца; интоксикация; протеаза; кишечник.

Keywords: *Vitis vinifera* L.; polyprenols; total extractive substances; lead chloride; intoxication; protease; intestines.

Введение

Виноград – *Vitis vinifera* L. семейства. Vitaceae – культивируется на Кавказе, в Украине, Молдове, Крыму и в Средней Азии [5, с. 60; 6, с. 7]. К европейско-азиатской группе относят один вид: *Vitis vinifera* L., который включает в себя подвиды *Vitis vinifera* subsp. *sativa* (виноград культурный) и различные культурные сорта, а также *Vitis vinifera* subsp. *silvestris* (виноград лесной). Вид *Vitis vinifera* L. делится на 3 эколого-географические группы. Восточная группа *Vitis vinifera* convar. *orientalis* Negr включает более 44 мало изученных сортов [6, с. 7; 3, с. 6].

Ранее нами были изучены полипrenoлы листьев белого винограда *Vitis vinifera* L. сорта «Буваки» и дикого винограда *Vitis vinifera* subsp. *silvestris* произрастающего в Сурхандарьинской области, а также их гепатопротекторная активность их [8, с. 371; 15, с. 97].

Известно, что полипrenoлы обладают разнообразной биологической активностью, среди которой особый интерес представляет гепатопротекторная активность и способность стимулировать регенераторные процессы в организме [13, с. 107; 11, с. 4]. Изучена коррекция морфофункционального состояния печени при ожирении с препаратом ропрен на основе полипренолов хвойных пород. В результате показано, что включение в корм ропрена способствовало улучшению морфофункциональных показателей ожирения и нормализовало массу тела животных [9, с. 225].

На сегодняшний день в мире профилактика и поиск мер лечения патологических состояний, возникающих в пищеварительной системе в результате распространения солей тяжёлых металлов, является одной из актуальных проблем, стоящая перед биологами, экологами и сотрудниками здравоохранения. Согласно проводимым исследованиям, ежегодно в среднем свыше 400 тыс. тонн свинца в качестве техногенного металла выделяется в окружающую среду [10, с. 45]. Как известно, пищеварительная система, являясь первоначальным связывающим звеном между окружающей средой и организмом, подвергается воздействию раздражителя. Хроническое отравление свинцом приводит к нефриту, анемии, параличу [4, с. 29; 1, с. 13]. Для лечения свинцовой интоксикации биологически активные соединения растительного происхождения являются перспективными источниками при создании эффективных фармакологических препаратов [2, с. 8].

Исходя из вышеизложенного исследование кишечного пищеварения при воздействии ионов свинца и поиск соответствующих корректирующих соединений, несомненно, является актуальным направлением физиологических исследований.

Целью данного исследования является изучение полипренолов листьев дикого красного винограда

Vitis vinifera subsp. *Silvestris*, произрастающего в Ташкентской области и его действия на коррекцию кишечных протеаз тонкой кишки крыс в постнатальном онтогенезе при воздействии хлорида свинца.

Методика исследования.

Выделение суммы экстрактивных веществ.

Листья дикого красного винограда (100 г), собранной в Ташкентской области Паркентского района (2014 г.) измельчали до степени помола 2,0-3,0 мм. Экстрагировали трехкратно 96%-ным этиловым спиртом при гидромодуле 1:20 (1:8, 1:6, 1:6) методом ультразвукового перемешивания. Все спиртовые экстракты объединяли, растворитель отгоняли на роторном испарителе при 40°C. В результате получили сумму экстрактивных веществ (СЭВ) в количестве 13,54 г (13,54% от ВСМ).

Выделение полипренолов из СЭВ. Сумму СЭВ (13,54 г) разделяли на колонке. Колонка диаметром 3,0x135 см; в качестве адсорбента использовали силикагель КСК 100/250 меш, соотношение адсорбента к экстракту 15:1, элюент петролейный эфир: этилацетат 100:1. Были собраны 72 фракций по 10 мл. Фракции 42-65, содержащие полипrenoлы, объединяли. Выход 2,56 г (18,9 % от суммы экстрактивных веществ) с содержанием ПП 96,8% по ВЭЖХ. Выход фракции 66-72 был 0,61 г (с содержанием ПП-33,3%). Общий выход ПП 2,76 от ВСМ. Полипrenoлы листьев *Vitis vinifera* L. представляли собой светло-желтое масло. МС ИЭРПИ: C₅₀H₈₂O -721 (M+nNa); C₅₅H₉₀O -789 (M+nNa); C₆₀H₉₈O, 857 (M+nNa).

Определение гомологического состава полипренолов проводили на хроматографе Agilent Technologies -1100 на колонке 0.46x150 мм Eclipse XDB-C-18. Подвижная фаза: градиентная 0-20 мин 0-75% В; 20-25 мин 75-100%В; 25-30 мин 100-0%В, скорость потока 0.75 мл/мин, время анализа 30 мин. Система А - смесь метанол - вода 9:1(v/v), В - метанол-гексан-изо-пропанол - 2:1:1. Профиль хроматографии снимали при 210 нм.

Определение активности протеаз кишечника проводили по методике [12, с. 20].

Результаты исследования и их обсуждения.

Полипrenoлы листьев винограда *Vitis vinifera* subsp. *silvestris* выделяли разделением на колонке сумму экстрактивных веществ полученной экстракцией сырья 96%-ным этиловым спиртом ультразвуковым перемешиванием. Выход полипренольной фракции составил 2,56 г с содержанием полипренолов 96,8%. Определение гомологического состава полипренолов проводили на хроматографе Agilent Technologies-1100. Количество пренолов определяли относительно хроматограммы стандартного образца по соотношению площадей пиков с помощью программы Agilent Chemstation. В качестве стандарта использовали полипrenoлы листьев - *Rhus coraria* [14, с. 832]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Гомологический состав полипrenoлов, % от веса фракции

Образец	ПП ₈	ПП ₉	ПП ₁₀	ПП ₁₁	ПП ₁₂	ПП ₁₃	ПП ₁₄	Общее содержание ПП в образцах
ПП	-	*	6,8	48,8	44,4	-	-	96,8
Стандарт- <i>Rhus coraria</i> -	-	-	3.46	60.85	20.47	13.31	-	98.09

Результаты анализа показали что, доминирующими являются ундекапrenoл и додекапrenoл содержаниям 48,8% (n=11) и 44,4% (n=12), а содержание декапrenoла составляет лишь 6,8% (n=10).

Идентификацию полипrenoлов дикого винограда проводили с применением ИК-, ¹H С ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК- спектре (v, см⁻¹) полипrenoлов имеются следующие характерные полосы поглощения: 3534 - свободная гидроксильная группа, 2924 -C-H CH₂, CH₃-группы, 2854 -C-H CH₂-, 1667 -C=C-, 1449 -CH₃, CH₂ групп, 1377 -C-H CH₃- группы, 1000- C-O (CH=CH-CH₂-OH), 835- C-H (CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂) фрагмента.

В ¹H ЯМР-спектре имеются синглетные сигналы при 1,66 и 1,48 м.д. цис- и транс-метильных групп - CH₂-C(CH₃)-CH- в соотношении 2:1; мультиплет в области 1,76-2,125 м.д. характеризует метиленовые протоны изопrenoидной цепи; дублет с центром 4,14 м.д. (J= 7,5 Гц) - метиленовые протоны концевой звена -CH-CH₂OH; уширенный синглет при 5,12 м.д. относится к олефиновым протонам середины цепи и триплет с центром 5,35 (J=7,2 Гц) - к олефиновому

протону концевой звена. Спектральные характеристики полипrenoлов соответствуют литературным данным [7, с. 328; 8, с. 374].

Влияние полипrenoлов винограда на активность протеаз кишечника были изучены в биофаке национального университета республики Узбекистан. Подопытные животные были разделены на три группы - первая группа контрольная, не подвергающаяся воздействию хлорида свинца, вторая опытная группа получила хлорид свинца (0,5 мг/кг), третья группа получила эту же дозу и полипrenoлы по 0,5 мг/кг. Каждая группа состояла из растущих, зрелых и старых крыс. В результате интоксикации хлоридом свинца активность фермента протеазы кишечника различных возрастных групп снизилась на 47,6±3,4%, 41,9±3,1% и 34,7±3,3% соответственно. У растущей группы животных применение полипrenoла способствовало восстановлению активности фермента на 20,9±0,3%, у зрелых крыс на 16,1±1,6%, у старых крыс на 14,5±0,1% (Рис 1).

Следовательно, выше перечисленные сведения свидетельствуют о том, что полипrenoлы листьев *Vitis vinifera L.* способствуют увеличению активности фермента протеазы в слизистой оболочке кишечника, сниженной под влиянием хлорида свинца.

Рисунок 1. Влияние полипrenoлов на активность протеазы тонкой кишки в результате интоксикации хлорида свинца. (n=8). Контроль, PbCl₂ (5,0 мг/кг), PbCl₂ (5,0 мг/кг)+полипrenoл (5,0 мг/кг).

* Степень достоверности по сравнению с контролем * - P<0,05; ** - P<0,01; *** P<0,001

Результаты диаграммы 1 показывает, что восстановление активности протеазы репрессивно связано с возрастом, и у растущих сильно выражается по сравнению со старыми и половозрелыми крысами.

Выводы. В результате исследования листьев дикого винограда *Vitis vinifera S. silvestris* установлен гомологический состав полипrenoлов с применением ВЭЖХ и составляют 6,8% (n=10), 48,8% (n=11),

44,4% (n=12). Изучено корректирующее действие полипrenoлов растений *Vitis vinifera S. silvestris* на активность протеазы кишечника при интоксикации хлоридом свинца. Показано, что у растущей группы животных применение полипrenoла способствовало восстановлению активности фермента на 20,9±0,3%, у зрелых крыс на 16,1±1,6%, у старых крыс на 14,5±0,1%.

Список литературы:

1. Влияние хронической свинцовой интоксикации на организм человека / М.А. Новикова, Б.Г. Пушкарёв, Н.П. Судаков и др. // Сибирский медицинский журнал. – 2013. – № 2. – С. 13-16.
2. Каримова И.И. Садыков Б.А. Қўрғошин хлорид тузини ўсувчи каламушлар ингичка ичак карбогидразаларининг фаоллигига таъсирини экдистерон билан коррекциялаш // Ўзбекистон биология журн. – Тошкент, 2014. – № 3. – С. 8-11.
3. Коваль Н.М., Комарова Е.С., Мартыанова О.А. Настольная книга виноградаря. – 5-е изд. / Под ред. Н.Л. Артеменко. – Киев: Урожай, 1978. – 240 с.
4. Коробкова А.И., Сорокина Н.С., Молодкина Н.Н. Свинец и его действие на организм (обзор литературы) // Медицина труда. – 2001. – № 5. – С. 29-34.
5. Лавренов В.К., Лавренова Г.В. Современная энциклопедия лекарственных растений / Под ред. К.Г. Ткаченко. – СПб., М.: Нева, 2006. – 271 с.
6. Негруль А.М. Винограводство / Под ред. Н.И. Иванова. – М.: Сельхозгиз, 1952. – 427 с.
7. Полипrenoлы листьев и стеблей растения *Althaea officinalis* / Н.К. Хидырова, Е.В. Ван, Р.Х. Шахидоятови др. // Химия природ.соедин. – 2012. – № 3. – С. 326-329.
8. Полипrenoлы листьев *Vitis vinifera* L. и их гепатопротекторная активность / У.Т. Зокирова, Н.К. Хидырова, Н.В. Турсунова и др. // Где опубликовано. – 2015. – № 3. – С. 371-374.
9. Попова Ю.Р., Атлас Е.Е. Коррекция морфофункционального состояния печени при ожирении // Вестник новых медицинских технологий. Электронный журнал. – 2017. – № 2. – С. 225-230.
10. Ревич Б.А. Химические вещества в окружающей среде городов России: опасность для здоровья населения и перспективы профилактики // Вести РАМН. – 2002. – № 9. – С. 45-49.
11. Рощин В.И., Султанов В.С. Средство для стимуляции процессов естественной регенерации печени // Патент России № 2252026С1. 2005. Бюлл. № 1.
12. Эргашев Н.А., Кучкарова Л.С., Садиков Б.А. Умумий протеолитик фаолликини аниқлашнинг модификацион услуги // Ўзб. биол. журнал. –Тошкент, 2005. – № 6. – С. 19-22.
13. Khidyrova N.K., Shakhidoyatov Kh.M. Plant polyphenols and their biological activity. Chem.Nat. Compd. 2002. Vol. 38. № 2. P. 107-117.
14. Mamatkulova N.M., Khidirova N.K., Mamadrahimov A.A., Shakhidoyatov Kh.M. Polyphenols from Leaves of *Rhus coriaria*. Chem. Nat. Compounds. 2014. Vol. 50. № 5. P. 832-835.
15. Zokirova U.T., Mamatkulova N.M., Khodjaniyazov Kh.U., Khidyrova N.K., Shakhidoyatov Kh.M. Polyphenols of Grape *Vitis vinifera* L. Leaves. Internat. J. Biochem. Res. Rev. 2013. Vol. 3. № 2. P. 97-107.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ АЛЬБЕНДАЗОЛА ГЕЛЯМИ
НА ОСНОВЕ ПЕКТОВОЙ КИСЛОТЫ*Малышев Максим Святославович**мл. науч. сотр., Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: maksim.malishevphd@gmail.com**Мирзахидов Хайрулла Абдуллаевич**канд. хим. наук, доцент, Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент*THE INVESTIGATION OF THE SORPTION OF ALBENDAZOLE
BY GELS BASED ON PECTIC ACID*Maksim Malishev**National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent**Khayrulla Mirzakhidov**candidate of Chemical Sciences, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена изучению сорбции гидрохлорида альбендазола гидрогелями на основе пектовой кислоты в водно-спиртовой среде. Связывание молекул лекарства с полимерными звеньями описывали уравнением типа изотермы Ленгмюра-Клотца, что позволило графически определить значения констант связывания и количество сайтов связывания при различных температурах. Были рассчитаны изменения значений термодинамических функций в процессе сорбции альбендазола гидрохлорида гелем на основе пектовой кислоты. Показано, что в общий тепловой эффект вносят вклад как гидрофобные, так и ионные взаимодействия. Процесс сорбции протекает самопроизвольно, с уменьшением энтальпии и увеличением энтропии системы.

ABSTRACT

This work is devoted to the study of sorption of albendazole hydrochloride by hydrogels based on pectic acid in a water-alcohol environment. The binding of the drug molecules to the polymer units was described by an equation of the Langmuir-Klotz isotherm type, which allowed us to graphically determine the values of the binding constants and the number of binding sites at different temperatures. Variations in the values of thermodynamic functions during the sorption of albendazole hydrochloride with a gel based on pectic acid were calculated. It is shown that both hydrophobic and ionic interactions contribute to the overall thermal effect. The process of sorption proceeds spontaneously, with a decrease in the enthalpy and an increase in the entropy of the system.

Ключевые слова: Пектовая кислота, альбендазола гидрохлорид, гидрогель, сорбция, ионное связывание, гидрофобные взаимодействия, термодинамические функции.

Keywords: Pectic acid, albendazole hydrochloride, hydrogel, sorption, ionic binding, hydrophobic interactions, thermodynamic functions.

Введение. Одним из направлений в области химии высокомолекулярных соединений является модификация полимеров лекарственными соединениями различной природы: гипотензивными [7], противоопухолевыми [8], обезболивающими [3], противовирусными [15], антибактериальными [6],

антипротозойными [1, 5, 6], а также антигельминтными [6, 10, 16] препаратами. Особый интерес к получению антигельминтных композиций связан с чрезвычайным распространением различных нематод, особенно в странах с жарким климатом. Созда-

ние данных композиций позволяет оградить само лекарственное соединение от действия ферментов в двенадцатиперстной кишке и кислой среды желудка. Для модификации антигельминтных препаратов могут быть использованы полимеры – носители как синтетического, так и природного происхождения. Особым комплексом свойств обладают полисахариды, так как многие из них деградируют в желудочно-кишечном тракте, а также, являясь энтеросорбентами, выводят шлаки, токсины и радионуклиды из организма.

Исследование процессов взаимодействия полимеров-носителей с лекарственными веществами с точки зрения химии высокомолекулярных соединений является актуальной задачей, так как в результате таких взаимодействий можно получить различные водорастворимые и гелевые композиции с заданными свойствами и пролонгированным действием [12].

Развитие полимерной науки требует ряда решений по созданию новых способов получения материалов с заданными свойствами и структурой [19]. Немаловажную роль в этом играют функциональные полимеры с реакционноспособными группами [13,18], с заданными молекулярными и конформационными характеристиками [2, 14, 20], интерполимерные и молекулярные комплексы [22]. Они находят широкое применение при решении различных научно-технических и прикладных задач в химии и химической технологии высокомолекулярных соединений, биотехнологии, медицине [4], охране окружающей среды, сельском хозяйстве и в других областях науки и промышленности.

Внедрение в фармацевтическую практику новых соединений из класса полимеров позволяет создать новые лекарственные формы и макромолекулярные терапевтические системы [4, 22], а также управлять их скоростью и местом всасывания [2], придавать им пролонгированное действие, уменьшать токсичность, увеличивать устойчивость к действию различных ферментов и придавать другие ценные свойства [19].

Объекты и методы исследования. Пектин цитрусовый производства ИХРВ АН РУЗ – порошок кремового цвета, растворимый в воде. Молекулярную массу пектина определяли вискозиметрически, молекулярная масса составила 44000, кислотное число 12,9%, определение проводилось методом объемного титрования, индикатор- фенолфталеин. Альбендазол производства ИХРВ АН РУЗ – $C_{12}H_{15}N_3O_2S$. (2-метоксикарбониламино-5-пропилтио-1Н-бензимидазол)-белый порошок, $T_{пл}=135-137^{\circ}C$.

Все вспомогательные вещества и растворители очищали перекристаллизацией и перегонкой.

Пектовую кислоту получали щелочным гидролизом цитрусового пектина [16]. Сухой пектин (10 г) растворяли в 500 мл 0,1н раствора NaOH, раствор выдерживали в термостате в течение 3 часов при температуре $25^{\circ}C$, после чего пропускали через колонку с катионитом КУ-2 (Н- форма). Далее пектовую кислоту осаждали в избытке изопропилового спирта.

Высушенный продукт представляет собой сополимер полигалактуроновой кислоты и пектина. Выход пектовой кислоты составил около 50%. Кристаллы пектиновой кислоты представляют собой тонкие прозрачные пластинки, растворимые в воде. Молекулярная масса составляет 41150 а.е.м. Молекулярную массу измеряли вискозиметрическим методом в водном растворе 0,1н NaCl. Молекулярную массу полимеров рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = k \cdot M^a$ [1].

Субстанцию альбендазола 4г помещали колбу и заливали 100 мл растворителя (этиловый спирт, изопропиловый спирт, бензол). Затем интенсивно перемешивали, суспензию пропускали через газообразный HCl, до тех пор, пока субстанция альбендазола не переходила в растворимое состояние. Растворитель удаляли испарением в вакууме при температуре $23^{\circ}C$.

Потенциометрическое титрование растворов мономеров и полимеров проводили на иономере марки «И-130» с измерительным стеклянным электродом ЭСЛ – 43-07 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3.1. Вискозиметрические измерения растворов полимеров проводили в капиллярном вискозиметре типа Уббелодде, в котором время истечения воды при $24^{\circ}C$ составляет 116,2 секунд. При исследовании взаимодействия пектовой кислоты с альбендазолом был использован метод сорбции на редкосшитых полимерах, где концентрацию сорбированного лекарственного вещества регистрировали на спектрофотометре фирмы Perkin Elmer lambda 16 в водно-спиртовом растворе при длине волны 274 нм.

Результаты и обсуждение. Преимущество антигельминтных гелевых композиций на основе природных полимеров перед композициями на основе синтетических полимеров состоит в том, что при прохождении через желудочно-кишечный тракт они деградируют, постепенно выделяя лекарственное вещество, а композиции на основе синтетических полимеров выделяют лекарственное вещество только через поверхность раздела гель-среда. Учитывая тот факт, что данная антигельминтная гелевая композиция проходит через весь ЖКТ, она встречается на своем пути среды с различным физиологическим действием, значением pH среды, ионной силы, а также проходит различные температурные зоны. Поэтому для создания данных композиций является весьма подходящим применение стимулчувствительных природных полимеров, которые способны на адекватный ответ на изменение в окружающем их пространстве. Как известно, пектины и пектиновые вещества являются самыми чувствительными к изменению значения pH среды полимерами [17]. Именно из-за таких уникальных качеств данные полимеры-носители находят применение при создании различных терапевтических систем, применяемых в медицине и ветеринарии. Создание композиций с ними позволяет также менять фармакокинетику и осуществлять адресную доставку. Исходя из этих соображений, сорбцию гидрохлорида альбендазола осуществляли гелем на основе пектовой кислоты. Ко-

личество сшивающего агента варьировалось в пределах от 2 до 8%. Сорбцию гидрохлорида альбендазола гидрогелями в водно-спиртовой среде (соотношение 1:1) изучали на гелях, которые предварительно набухали в той же среде в статических условиях. Сорбированный гелем гидрохлорид альбендазола определяли из зависимости оптической плотности среды от концентрации водно-спиртовых растворов ЛВ. Образцы равновесно набухших в водно-спиртовой среде гелей пектовой кислоты со степенью сшивки 4% помещали в водно-спиртовой раствор, где концентрация ЛВ варьировалась в пределах от $9 \cdot 10^{-5}$ до $13 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рисунок 1 иллюстрирует зависимость количества сорбируемого гидрохлорида альбендазола от времени.

Рисунок 1. Зависимость количества сорбируемого альбендазола гидрохлорида от времени гелями на основе пектовой кислоты при начальных концентрациях альбендазола гидрохлорида:
 Δ - $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\square$ - $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 $\diamond$ - $10,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $T=313\text{K}$.

Из рисунка видно, что количество сорбируемого альбендазола гидрохлорида возрастает с повышением концентрации, что, в принципе, соответствует классическим представлениям о механизме сорбции. Однако следует отметить, что при данных концентрациях альбендазола гидрохлорида значение pH среды его водно-спиртовых растворов остается практически неизменным, и в процессе сорбции значительно не изменяется. Такое явление связано с тем, что в процессе сорбции альбендазола гидрохлорида гелями пектовой кислоты происходит взаимодействие протонированных молекул лекарства с диссоциированными карбоксильными группами на цепи полимера и выделение сильной минеральной кислоты по схеме:

что, в свою очередь, может приводить к понижению pH среды и к коллапсу гелей. При взаимодействии альбендазола гидрохлорида с гелем на основе пектовой кислоты коллапса полимерного гидрогеля не происходит, так как количество выделяющихся

при взаимодействии протонов не является достаточным для осуществления конформационных переходов. Объединённое уравнение Ленгмюра-Клотца дает возможность описать связывание молекул гидрохлорида альбендазола с полимерными звеньями пектовой кислоты уравнением типа изотермы: $1/r = 1/n + 1/K_{\text{св}}n \cdot 1/C$,

где $K_{\text{св}}$, - константа связывания лекарственного вещества активным центром поликислоты, C - равновесная концентрация лекарственного вещества в растворе, n - число связанных участков полимера, r - отношение молей сорбированного лекарственного вещества к концентрации поликислоты ($C_{\text{ЛВ}}/C_{\text{П}}$). Обработка полученных данных по изучению сорбции альбендазола гидрохлорида гелями пектовой кислоты по методу Ленгмюра-Клотца [16] предоставляет возможность графически определить значения $K_{\text{св}}$ и n .

На рисунке 2 представлены изотермы связывания альбендазола гидрохлорида пектовым гелем в координатах Клотца.

Рисунок 2. Изотерма связывания альбендазола гидрохлорида пектовым гелем в координатах Клотца. $T=313\text{K}$

На основании полученных графиков зависимости в координатах Клотца были рассчитаны $K_{\text{св}}$ и n . Также нами были определены термодинамические параметры процесса сорбции альбендазола гидрохлорида гелем на основе пектовой кислоты. Свободную энергию Гиббса рассчитывали по уравнению $\Delta G = -RT \ln K$. Термодинамические параметры процесса сорбции определяли графическим методом. Исходя из уравнений $\Delta G = -RT \ln K$ и $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ получили $-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$. Разделив обе части уравнения на T получили $-R \ln K = (\Delta H/T) - \Delta S$. Проводили построение графика зависимости $-R \ln K$ от $1/T$ (рисунок 3).

Рисунок 3. График зависимости $-R \ln K$ от $1/T$

Отрезок, отсекаемый на оси $-R \ln K$, дает значение $-\Delta S$. Зная ΔS и ΔG , рассчитывали энтальпию. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Термодинамические параметры сорбции альбендазола гидрохлорида гелями на основе пектовой кислоты

T, К	n	$K_{св} \cdot 10^3$, л/моль	ΔG , Дж/моль	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/моль
298	0,392	78,322	-27919,918	-32888,472	-16,673
303	0,383	48,076	-27158,193	-32210,112	-16,673
313	0,396	39,603	-27550,573	-32769,222	-16,673

Полученные результаты показывают, что сорбция гидрохлорида альбендазола редкосшитым гелем на основе пектовой кислоты является самопроизвольным процессом, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса, причем при всех заданных соотношениях и температурах. Наряду с этим, в системе также наблюдаются и отрицательные значения энтальпии, что обусловлено протеканием ионных связываний диссоциированными карбоксильными группами пектовой кислоты и протонизованными четвертичными аминогруппами лекарства. Уменьшение энтропии системы при протекании данного сорбционного процесса очевидно и вызвано, скорее всего, реализацией гидрофобных взаимодействий [11]. В результате таких взаимодействий система, должна упорядочиваться за счёт связывания гидрофобных участков молекул гидрохлорида альбендазола с основной цепью пектовой кислоты, разрушение сольватных оболочек в водно-спиртовой среде не приводит к появлению большего числа частиц и, как следствие, энтропия уменьшается. Увеличение температуры данного сорбционного процесса приводит к увеличению гидрофобных взаимодействий. Это происходит из-за наличия в структуре гидрохлорида альбендазола сильных гидрофобных участков - бензольных циклов, связанных с тиопропильным фрагментом - которые при повышении температуры стремятся связаться с гидрофобными участками на образце геля пектовой кислоты. Значения констант связывания гидрохлорида альбендазола с гидрогелем на основе пектовой кислоты понижается с повышением температуры до 313К. Однако, гидрофобные взаимодействия тоже вносят немалый вклад в процесс связывания. Внутреннее уменьшение энтальпии позволяет сделать вывод, что в данном процессе огромное влияние имеет ионное связывание. Его вклад в общий тепловой эффект достаточно велик, и химический характер сорбции для данной конкретной пары гидрогель – ЛВ не оставляет сомнений.

Рисунок 4 иллюстрирует зависимость скорости сорбции гидрохлорида альбендазола гелем на основе пектовой кислоты от температуры. Необходимо отметить, что процесс сорбции при температуре 293К протекает крайне плохо, количество сорбируемого

альбендазола гидрохлорида меньше, чем при температуре 303К. Количество сорбируемого ЛВ при 313К больше, чем при 293К, т.е. количество сорбируемого альбендазола гидрохлорида монотонно возрастает. В более ранних работах было показано, что процесс взаимодействия лекарственных веществ из класса бензимидазолов в полимерах пектинового ряда осложнен дополнительными видами взаимодействий [16]. Наряду с ионными могут реализовываться и гидрофобные взаимодействия, а также может возникать система внутрикомплексных водородных связей [10, 11]. Однако необходимо отметить, что с повышением температуры гидрофобные взаимодействия должны ослабевать за счет увеличения молекулярной динамики всей полимерной системы в целом.

Рисунок 4. Зависимость количества сорбируемого альбендазола от времени при различных температурах. Концентрация альбендазола $10 \cdot 10^{-5}$ моль/л: ◇ - 293К △- 303К; □- 313К

Закключение. Изучен процесс сорбции альбендазола гидрохлорида гелями на основе пектовой кислоты. Установлено, что процесс сорбции носит химический характер. На основании проведенных исследований рассчитаны изменения термодинамических функций в процессе сорбции. В общий тепловой эффект вносят вклад как гидрофобные, так и ионные взаимодействия. Процесс сорбции протекает самопроизвольно, с уменьшением энтальпии и увеличением энтропии системы.

Список литературы:

1. Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. матер. Республиканской конференции молодых учёных – Ташкент, 2004. –22с. Балуева В.В., Мирзахидов Х.А., Мусаев У.Н. Взаимодействие пектина с диамином

2. Быков В.А. Изучение влияния различных факторов на высвобождение лекарственных веществ из матричных таблеток // Хим.Фарм.Журнал. – 2005. – Т. 39, – №51. – С. 40–45.
3. Наука о полимерах 21-му веку: сб. тез. докл. IV- Всероссийской Каргинской конференции – Москва, МГУ, 2007. – Т. 2, – 363 с. Бытырбеков Е.О., Акылбекова Т.Н., Исаков Р.Н., Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А. Трансдермальные терапевтические системы на основе пенно- полиуретанов с контролируемым обезболивающим действием.
4. Гаврилин М.В. Применение полимеров и сополимеров производных акриловой кислоты и этиленоксида в фармации //Хим. Фарм. Журнал. –2001. – Т.35, –№1.– С. 33-36.
5. Каримов М.М. Исследование влияния препарата «ПОЛИКАРБ» на функции животных// Фармацевтический Журнал. –2016. – №3. –С. 108-111.
6. Малышев М.С. Исследование сорбции лекарственных веществ гидрогелями на основе акрилоилгликолевой кислоты// Ж. Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т.12, – Вып.1. – С.133-138.
7. Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. матер. Республиканской конференции молодых учёных – Ташкент, 2013. –72-74с. Малышев М.С., Мирзохидов Х.А., Дюмин Д.А., Еникеева З.М., Мухамедиев М.Г. Исследование взаимодействия кофеин ацетат с пектином и полиметакриловой кислотой.
8. Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. матер. Республиканской конференции молодых учёных – Ташкент, 2013. –84-86с. Малышев М.С., Мирзохидов Х.А., Дюмин Д.А., Еникеева З.М., Мухамедиев М.Г. Модификация противоопухолевого препарата на основе алколоида колхомина пектином и полиметакриловой кислотой.
9. Горно-металлургический комплекс достижения, проблемы и перспективы инновационного развития: сб. матер. Республиканской научно-технической конференции – Навои, 2016. –416с. Малышев М.С., Мирзохидов Х.А. Модификация имиδοкарба полиметакриловой кислотой в водной и водно-органической средах.
10. Малышев М.С., Мирзохидов Х.А., Мусаев У.Н. Полимерные композиции на основе медамина и полиметакрилоилгликолевой кислоты// Жур. Композиционные материалы. –2007. – №3, – С. 38-41.
11. Малышев М.С. Исследование взаимодействия альбендазола с полиметакриловой кислотой в водно-спиртовой среде // Жур. Вестник НУУз. – 2016. – № 3/2, – С.248–252.
12. Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А., Мухамедов Г.И. Синтез и физико-химические свойства стимулчувствительных полимеров, на основе производных акриловых кислот. Т.: Университет, 2017. –168 с.
13. Мухамедиев М. Г. Новые функциональные полимеры с реакционноспособными группами.:Автореф. дис. док. хим. наук. Ташкент, 2009. –30с.
14. Панарин Е. Ф. Полимеры в медицине и фармации: С. –П.: Политехнический Университет, 2008. –С. 81–91.
15. Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Перспективы создания полимерных лекарственных препаратов с наноструктурой// Труды ИХФП АН РУз . – 2011. – С.225-235.
16. Халиков С.С. Модификация растворимости бензимидазольных лекарственных веществ при механической обработке с пектинами// Хим. Прир. Соед. –1995. – №4 . – С. 556-561.
17. Хван А.М., Абдуазимов Х.А. Взаимодействие лигносульфата с антигельминтным препаратом медамин// Хим. Прир. Соед. –1999. – №5 . – С. 682-684.
18. Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров: сб. матер. Республиканской научно-технической конференции – Ташкент, 2009. –38-40с. Холмунинов А.А., Рашидова С.Ш. Физические подходы изучения наноструктурных характеристик биополимеров.
19. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения – М.: Академкнига, 2006. – С. 15–239.
20. Alhnan M.A., Basit A.W. Engineering polymer blend microparticles: An investigations into the influence of polymer blend distribution and interaction // Eur. J. Pharm. Sci. –2011. – №1–2 . – С. 30-36.
21. Colo . Di., Faichi S., Zambito Y. In vitro evaluation of a system for pH-controlled peroral delivery of metformin //J. Control. Release. –2002. – Vol. 80. –№1–3. –P. 119-128.
22. Klotz I.M., Walker F.M. The binding of some sulfonamides by bovine serum albumin // J. Amer. Chem. Soc. –1948. – V. 70. – № 3. – P. 943-946.
23. Lankalapalli S., Kolapalli V. R. M. Polyelectrolyte complexes: a review of their applicability in drug delivery technology// Indian J. Pharm. Sci. –2009. –Vol. 71. –№5. –P. 481-487.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПРИ НЕФТЕПОДГОТОВКЕ

Мирзаахмедова Мовлуда Ахмеджановна

доктор философии (PhD) по техническим наукам
Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
мл. науч. сотр. лаборатории «Химические технологии и ПАВ»,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mmirzaahmedova@bk.ru

Байматова Гулноза Ахмедовна

мл. науч. сотр. Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
лаборатория «Химические технологии и ПАВ»,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gulnoza6520@gmail.com

Юсупов Фарход Махкамович

д-р техн. наук, заведующий лабораторией «Химические технологии и ПАВ»,
Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: best3377@mail.ru

OBTAINING AND USE OF NONIONIC DEMULSIFIERS IN OIL TREATMENT

Movluda Mirzaahmedova

Doctor of Philosophy in Technical Sciences,
Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Junior Research Scientist of Laboratory of "Chemical Technologies and SAS",
the Republic of Uzbekistan, Tashkent

Gulnoza Baymatova

Junior Research Scientist of Institute of General and Inorganic Chemistry
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of "Chemical Technologies and SAS",
the Republic of Uzbekistan, Tashkent

Farhod Yusupov

Doctor of Technical Science, Head of Laboratory "Chemical Technologies and SAS",
Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
the Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Для характеристики водно-нефтяных дисперсий представлены их качественные и количественные показатели. Приведен ряд неионогенных деэмульгаторов для обезвоживания и обессоливания водно-нефтяных дисперсий. Даются результаты эффективных деэмульгаторов, полученных из местных и вторичных ресурсов сырья.

ABSTRACT

To characterize water-oil dispersions, their qualitative and quantitative indicators are presented. A number of nonionic demulsifiers to dehydrate and desalt water-oil dispersions is given. Results of effective demulsifiers obtained from local and secondary resources of raw materials are provided.

Ключевые слова: ПАВ; ДЭА; ГМТА; деэмульгаторы; олигомеризация.

Keywords: SAS; DEA; HMTA; demulsifiers; oligomerization.

Нефти с высоким содержанием соленой (10-15 г/л) воды, поступающие в предварительные резервуары подготовки и на установки АВТ, нарушают технологический режим их работы: усложняется процесс

обессоливания и обезвоживания, повышается давление в аппаратах и снижается производительность, расходуется дополнительное количество тепла на подогрев нефти и т. д. На установке предварительной

подготовки сырых нефтей в основном прибегают к процессу их деэмульсации поверхностно-активными деэмульгаторами [1, с. 216].

Однако этот крупнотоннажный процесс на промыслах до настоящего времени выполняется с применением импортных деэмульгаторов, поскольку производство отечественных аналогов в республике не ведется.

С учетом вышеизложенного в настоящей работе рассмотрены результаты экспериментов по получению неионогенных деэмульгаторов из имеющихся в наличии полупродуктов химических предприятий нашей страны.

Селективными деэмульгаторами обессоливания и обезвоживания водно-нефтегазоконденсатных дисперсий являются неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [2, с. 119], т. к. они хорошо растворяются как в воде, так и в нефтях. Неионогенные ПАВ с деэмульгирующими свойствами получают через олигомеризацию глицерина с последующей этерификацией его олигомера с олеиновой кислотой. Олигомеризация глицерина с триоксиметиленом (параформ, или гексаметиленотетрамин-ГМТА) является

реакцией поликонденсации в кислой среде, протекающей при 250°C на протяжении 30 минут. Контроль над течением реакции этерификации осуществляется через объемную гомогенизацию реакционной смеси без остатка реагирующих компонентов [5, с. 46-50].

Технология получения деэмульгатора на основе глицерина, карбоновой кислоты и гексаметиленотетрамина (ГМТА) может быть освоена в республике, так как указанные полупродукты производятся на предприятиях республики (ГМТА – на ПО «Навоийазот», карбоновые кислоты – на Кокандском маслоэкстракционном заводе, глицерин – продукт кислотного гидролиза хлопкового масла).

Используемые в абсорбционно-десорбционном процессе очистки газов этаноламины образуют их три-, тетра- и пентамеры [3, с. 143].

Отработанный абсорбент (этанолламины) – три-, тетра- и пентамеры диэтаноламина (ДЭА) – заимствовали на Шуртанском ГПЗ и из него выпаривали воду, после чего проводили вакуумную разгонку. После очистки соответствующих производных ДЭА определяли их физико-химические, коллоидные и поверхностно-активные свойства (табл. 1).

Таблица 1.

Состав и свойства отработанного ДЭА

Наимен. производ. ДЭА	Содерж. ДЭА в отработ. абсорбенте, %	Мол. масса, г/моль	d_4^{20} , кг/м ³	Коллоидные свойства			Время разруш. эмульсии, мин.	Степень обезвоживан. пробы нефт. дисперсии
				Раств. в воде, %	Вязкость, СПз	персис., % σ^{20} (5 %) дин/см ²		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ДЭА	61,2	105,2	1088	∞	5,6	67,5	480	72,6
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Димер ДЭА	15,5	192,0	1124	∞	5,7	64,2	270	85,4
Тример ДЭА	7,6	280,0	1165	92,0	6,3	62,7	250	89,9
Тетрамер	4,8	367,0	1282	90,5	7,4	63,7	210	94,5
Пентамер	3,7	453,6	1330	85,0	—	59,2	240	95,0
Др. смол. ост.	7,2	520,0	1380	56,5	—	61,8	250	94,0

Эти производные ДЭА могут служить в определенной степени в качестве деэмульгаторов в процессе обессоливания нефтей из-за их комплексообразующих способностей с нефтяными солями [4, с. 222].

Высокие эффекты деэмульсации дисперсий нефти с их помощью достигаются после их гидрофобизации октиловым спиртом или олеиновой кислотой на основе реакции этерификации их с отработанными производными этаноламина (табл. 2).

Таблица 2.

Неионогенные деэмульгаторы на основе производных ДЭА

Наимен. неионоген. деэмульгатора	Цвет и вид	Мол. масса, деэмульгатора	Удель. вес, кг/м ³	Растворимость, %		Деэмульгирующая способ., %
				вода	Орг. раств.	
Октиловый эфир тримера ДЭА	Красный, вязкая жидкость	504,4	1285	100	52,5	95,2
Триоктиловый эфир тетрамера ДЭА	Красный, вязкая жидкость	708,7	1364	100	46,4	97,0
Триоктилов. эфир тетрамера ДЭА	Коричневый, вязкая жидкость	786,6	1385	90	52,0	91,5

Как видно из данных таблицы 2, полученные деэмульгаторы хорошо (90-100%) растворяются в воде,

на 20-50% – в нефти и проявляют поверхностно-активные свойства, понижая поверхностное натяжение воды в 0,5% растворе до 54,5-43,8 эрг/см².

При расходах этих деэмульгаторов до 100 г/т нефти с содержанием до 3% влаги происходит ее обезвоживание и обессоливание на 85-90%.

Все вышеуказанные неионогенные деэмульгаторы соответствуют требованиям, предъявляемым при их использовании в процессе подготовки нефти при их обезвоживании и обессоливании.

Список литературы:

1. Логинов В.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей. – М.: Химия, 1979. – С. 216.
2. Мышкин Е.А. Подготовка нефтей и мазутов и их переработка. – М.: Гостоптехиздат, 1946. – С. 119.
3. Петров А.А. Неионогенные-деэмульгаторы для обезвоживания нефтей. – Куйбышев: Куйбышев кн. изд., 1965. – С. 143.
4. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение эмульсий. – М.: Недра, 1982. 222 с.
5. Смирнов Ю.С., Мелошенко Н.Т. Химическое деэмульгирование нефти как основа ее промышленной подготовки // Нефтяное хозяйство. – 1989. – № 8. 46-50 с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРАКЦИЙ ЦЕНОСФЕР ОМСКОЙ ТЭЦ-5

Федяева Оксана Анатольевна*д-р хим. наук, доцент Омского Государственного Технического Университета,
РФ, г. Омск
E-mail: Kosatine@mail.ru***Захаров Владислав Александрович***магистрант Омского Государственного Технического Университета,
РФ, г. Омск
E-mail: Zaxarovvlad71@mail.ru***Фисенко Тимофей Евгеньевич***магистрант Омского Государственного Технического Университета,
РФ, г. Омск
E-mail: FisenkoTE@mail.ru***Рахматулина Элина Александровна***бакалавр Омского Государственного Технического Университета,
РФ, г. Омск
E-mail: Rakhmatulina96@gmail.com*STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE CENOSPHERIC FRACTIONS
OF THE OMSK CHP-5**Oksana Fedyaeva***Doctor of chemical sciences, associate professor of Omsk State Technical University,
Russia, Omsk***Vladislav Zakharov***Master student of Omsk State Technical University,
Russia, Omsk***Timofey Fisenko***Master student of Omsk State Technical University,
Russia, Omsk***Ellina Rakhmatulina***Bachelor of Omsk State Technical University,
Russia, Omsk*

АННОТАЦИЯ

Методами сканирующей электронной микроскопии и химического анализа изучен элементный и химический состав отдельных фракций ценосфер Омской ТЭЦ-5. Во всех фракциях обнаружены магнитные частицы. Построена диаграмма концентраций макрокомпонентов (Al_2O_3 и SiO_2) от суммарного содержания примесей оксидов (Fe_2O_3 , CaO , $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$, TiO_2 , P_2O_5) во фракциях ценосфер.

ABSTRACT

Using the methods of scanning electron microscopy and chemical analysis, the elemental and chemical composition of individual fractions of the cenospheres of the Omsk CHPP-5 was studied. Magnetic particles are found in all fractions. A diagram of concentrations of macrocomponents (Al_2O_3 and SiO_2) from the total content of oxide impurities (Fe_2O_3 , CaO , $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$, TiO_2 , P_2O_5) in fractions of cenospheres was constructed.

Ключевые слова: ценосферы, химический состав, фракции.

Keywords: cenospheres, chemical composition, fractions.

Ценосферы представляют собой полые стеклокерамические алюмосиликатные микросферы, которые образуются в составе золы уноса, когда уголь сжигается на тепловых электростанциях [1;3;5]. Они накапливаются в виде плавающего шлама в специальных котлованах. Ценосферы являются хорошим наполнителем в производстве пластиковых изделий, гипса, керамики, легких цементов и т.д. Продукты с их добавлением обладают повышенной износостойкостью, легкостью, высокими изоляционными свойствами и низкой стоимостью [1; 4].

Целью нашей работы явилось выделение отдельных фракций ценосфер Омской ТЭЦ-5 и исследование их химического состава. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: 1) фракционировать ценосферы с помощью набора сит; 2) разделить полученные фракции по плотности осаждением частиц в гексане; 3) высушить ценосферы в вакууме при 105°C до постоянной массы; 4) выделить магнитные частицы из фракций ценосфер; 5) исследовать элементный и химический состав образцов отдельных фракций.

Элементный и химический состав образцов фракций ценосфер определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе

JSM-6460LV «JEOL» и химического анализа по ГОСТ 5382-91.

Исследования фракционного состава ценосфер Омской ТЭЦ-5 показали, что преобладающей фракцией является частицы размером от 0,05 до 0,2 мм. Во всех фракциях присутствуют магнитные частицы (табл.). Их содержание с увеличением размера фракции уменьшается.

Результаты фракционного разделения ценосфер в гексане показали, что 21,2 % частиц имеют плотность менее 0,66 г/см³, остальные 78,8 % частиц имеют большую плотность. СЭМ исследованиями установлено, что плавающие в гексане частицы представляют собой цельные гранулы (рис.1).

Исследования химического состава ценосфер различных фракций показали, что они представляют собой многокомпонентную систему SiO₂ - Al₂O₃ - CaO - (Na, K)₂O - TiO₂ - Fe₂O₃ - P₂O₅. Для всех фракций ценосфер содержание макрокомпонентов Al₂O₃ и SiO₂ изменяется от 29,6 до 34,8 % масс и от 48,5 до 53,3 % масс соответственно (рис. 2). Содержание Fe₂O₃ в немагнитных фракциях ценосфер составляет 1,3 – 2,3 % масс. Оксиды калия и натрия присутствуют в незначительном количестве 0,4 – 0,6 % масс, и их концентрация практически постоянна.

Таблица 1.

Результаты определения фракционного состава ценосфер и содержания в них магнитных частиц

Диаметр частиц, мм	Массовая доля частиц во фракции, % масс.	Массовая доля магнитных частиц во фракции, % мас.
$d \leq 0,05$	10,84	11,62
$0,05 < d \leq 0,2$	87,07	3,81
$0,2 < d \leq 0,4$	2,09	1,48

Рисунок 1. СЭМ изображение ценосфер фракции 0,2 мм с плотностью менее 0,66 г/см

Рисунок 2. Концентрационная диаграмма химического состава ценосфер различных фракций (мм): 1 – 0,05 П; 2 – 0,05 Т; 3 – 0,2 П; 4 – 0,2 Т; 5 – 0,4 П; 6 – 0,4 Т. Где П – плавающие и Т – тонущие в гексане частицы

В результате выполненных исследований было установлено, что преобладающей фракцией ценосфер, образующихся при сжигании экибастузских углей на Омской ТЭЦ-5, является фракция с размером

частиц от 0,05 до 0,2 мм. Содержание оксидов Al_2O_3 и SiO_2 изменяется от 29,6 до 34,8 % масс и от 48,5 до 53,3 % масс соответственно, что согласуется с известными составами концентратов ценосфер, образующихся при сжигании углей данного месторождения

[2]. Разделением частиц по плотности в гексане можно отделять скорлупу и разрушенные ценосферы от цельных гранул.

Список литературы:

1. Архипов И.И., Кисеньгорф А.Б., Краснова Г.В. и др. Современные теплоизоляционные материалы. – М.: Химия, 1980. – 286 с.
2. Михайлова О.А., Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. Состав и строение оболочки глобул узких фракций немагнитных неперфорированных ценосфер низкой насыпной плотности // Современные проблемы науки и образования. - 2015. - № 1-1.; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19630>. (дата обращения: 01.12.2018).
3. Охотин В.Н., Медведев В.И., Лайнер Ю.А. и др. Комплексная переработка зол от сжигания подмосковных углей с выделением ценных компонентов // Энергетическое строительство. - 1994.- №7. - С. 67-69.
4. Феднер Л.А., Суханов М.А., Шпирт М.Я. Трудногораемый теплоизоляционный материал // Строительные материалы. - 1995. - № 3. - С. 22-23.
5. Чайка Е.А., Левицкая Т.Д., Лайнер Ю.А. и др. Новые технологии переработки отходов в электроэнергетике // Российский химический журнал. - 1994. - Т. 38. - №3. - С. 82-85.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА С КАРБАМИДОМ,
НИТРОКАРБАМИДОМ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ****Шарипова Лобар Акрамовна***докторант (PhD), Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: lobar5266@gmail.com***Азизов Тоҳир Азизович***гл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент***Ибрагимова Мавлуда Рузметовна***ст. науч. сотр. PhD Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент***COORDINATION COMPOUNDS ZINCUM NITRATE WITH CARBAMIDE,
NITROCARBAMIDE AND NICOTINIC ACID****Lobar Sharipova***doctoral student Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Taxir Azizov***Chief scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Mavluda Ibragimova***s.r., PhD Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Синтезированы смешаннолигандные координационные соединения нитрата цинка с карбамидом, нитрокарбамидом и никотиновой кислотой. Установлены состав, индивидуальность, способы координации нитратных групп, молекул карбамида, нитрокарбамида и никотиновой кислоты. Методами колебательной спектроскопии и термического анализа доказаны способы координации органических лигандов, окружение центрального иона и термическое поведение синтезированных соединений.

ABSTRACT

Coordination compounds zincum nitrate with carbamide, nitrocarbamide and nicotinic acid were synthesized. The composition, individuality, the coordination mode of nitrate groups, carbamide, nitrocarbamide, nicotinic acid molecule were found. The coordination of organic ligands, coordination environment of central ion and thermal behavior of synthesized compounds were proved by vibrational spectroscopy methods and thermal analysis.

Ключевые слова: координационные соединения, синтез, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термическое поведение, амиды кислот.

Keywords: coordination compounds, synthesis, IR spectroscopy, X-ray analysis, thermal behavior, amides of acids.

Важной проблемой химии координационных соединений на современном этапе её развития является исследование различных свойств препаратов, синтезированных из физиологически активных веществ – производных амидов и тиоамидов с ионами d-металлов, включающих синтез, изучение строения и

свойств комплексных соединений [1]. Это связано с большими возможностями их практического использования в различных отраслях народного хозяйства. Изучение координационных соединений целесообразно не только с целью расширения областей их

практического применения, но и для решения фундаментальных задач химической науки, включающих вопросы, связанные с природой химической связи и строения [2].

Следовательно, проведение поисков по синтезу новых координационных соединений с биологически активными молекулами является весьма актуальным [3]. Амиды карбоновых кислот – карбамид и нитрокарбамид в своём составе содержат донорные атомы и способствуют образованию координационных соединений с ионами металлов. При этом анионы органических кислот в зависимости от условий синтеза, природы металлов и состава комплексов проявляет многообразные способы координации [4]. Многочисленные работы по исследованию координационных соединений р, d и f – металлов с амидами кислот посвящены к однородным комплексам [5]. В литературе отсутствуют данные о смешанноамидных координационных соединениях нитрата цинка с карбамидом, нитрокарбамидом и никотиновой кислотой. Не показаны причины конкурентной координации лигандов, аниона нитрата и молекул воды вокруг центрального атома [6]. Для решения этих проблем в качестве комплекссообразователей нами выбран нитрат цинка, поскольку по изменению природы органических лигандов удобно судить об их способности к комплексообразованию. В связи с вышеуказанным, целью данной работы явилось осуществление синтеза смешанноамидных комплексных соединений нитрата цинка с карбамидом, нитрокарбамидом, никотиновой кислотой и установление состава, индивидуальности, способов координации органических лигандов, а также изучение термических характеристик новых соединений.

Синтез проводили механохимическим способом, растиранием смеси нитрат цинка:амид1:амид 2 в

мольном соотношении 1:1:1 в течение 30 минут при комнатной температуре в шаровой мельнице с рабочим телом (объем мельницы 100 мл) [7].

При синтезе комплексного соединения состава $Zn(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 3H_2O$ перетирали 0,002 моль гексагидрата нитрата цинка, 0,002 моль карбамида и 0,002 моль нитрокарбамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в продолжительности 0,5 часов.

Смешанноамидное комплексное соединение состава $Zn(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_5H_4COOH \cdot 2H_2O$. 0.002 моль гексагидрата цинка, 0,002 моль карбамида и 0,002 моль никотиновой кислоты в шаровой мельнице при комнатной температуре в продолжительности 0,5 часов.

Состав синтезированных координационных соединений определен элементным анализом (таблица 1).

Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали дифрактограммы на установке ДРОН– 2.0 с Cu антикатодом. Для расчета межплоскостных расстояний использовались таблицы, а относительная интенсивность линии I/I_0 определялась в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса в максимуме [10].

ИК – спектры поглощения записывали в области 400-4000 cm^{-1} на спектрометре IRTraser – 100 фирмы “SHIMADZU”.

Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik – L.Paulik – L.Erdey со скоростью 9 град/мин, при чувствительности гальванометров Т – 900, ТГ – 200, ДТА, ДТГ – 1/10. Запись осуществляли в атмосферных условиях. Держателем служил платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 [11].

Таблица 1.

Результаты элементного анализа смешаннолигандных координационных соединений нитрата цинка

Соединения	Элементы, в процентах							
	Zn %		N %		C %		H %	
	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.
$Zn(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 3H_2O$	15,28	15,33	23,04	22,99	5,56	5,63	3,49	3,54
$Zn(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_5H_4COOH \cdot 2H_2O$	15,76	16,00	17,23	17,14	20,46	20,58	3,16	3,21

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей тетрагидрата нитрата цинка, карбамида, нитрокарбамида, никотиновой кислоты и координационных соединений составов $Zn(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2NCONHNO_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot NC_5H_4COOH \cdot 2H_2O$ показало, что новые координационные соединения существенно различаются между собой и от подобных им исходных соединений. Следовательно, синтезированные комплексы нитрата цинка имеют индивидуальные кристаллические решётки (таблица 2).

Исследованы ИК–спектры свободных молекул лигандов и синтезированных соединений. ИК–спектр

поглощения свободной молекулы карбамида (К) характеризуется полосами при 3429- $\nu_{as}(NH_2)$, 3336- $\nu_s(NH_2)$, 3251-2 $\delta(NH_2)$, 1677- $\nu(C=O)$, $\delta(NH_2)$, 1623 $\delta(NH_2)$, $\nu(CO)$, 1461- $\nu(CN)$, 1154, 1002 $\rho(NH_2)$, 862- $\nu(CN)$, 786- $\delta(NH_2)$, 582- $\delta(NCO)$ и 554 $\delta(NCN)$.

В ИК-спектре поглощения некоординированной молекулы нитрокарбамида (НТК) обнаружены частоты при 3427- $\nu_{as}(NH_2)$, 3335- 2 $\delta(NH_2)$, 3222- $\nu(NH_2)$, 1703- $\nu(C=O)$, 1620- $\delta(NH_2)$, $\nu(CO)$, 1530- $\nu_{as}(NO_2)$, 1462- $\nu(CN)$, 1330- $\nu_s(NO_2)$, 1101- $\rho(NH_2)$, 1068- $\nu_s(CN)$, 787- $\delta(NH_2)$, 543- $\delta(NCO)$.

Таблица 2.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий свободных молекул карбамида, нитрокарбамида, никотиновой кислоты и их комплексов с нитратом цинка

Соединение	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CO(NH ₂) ₂	17,21	2	4,37	2	3,02	12	2,20	4	1,770	2
	16,08	3	3,98	100	2,80	27	2,15	2	1,736	1
	15,29	3	3,56	10	2,49	42	2,01	1	1,660	5
	13,86	2	3,25	2	2,46	5	1,980	18	1,557	1
	12,59	1	3,14	3	2,33	1	1,827	6		
H ₂ NCONHNO ₂	11,47	2	4,50	2,262	3,07	26	2,23	4	1,676	3
	9,97	1	4,39	2,262	2,90	1	2,18	4	1,548	1
	8,99	1	4,32	1,454	2,87	11	2,14	1	1,525	1
	7,65	1	4,14	2,585	2,80	1	2,07	1	1,514	1
	6,66	1	4,02	100	2,77	1	2,04	2	1,434	1
	6,20	1	3,66	17,28	2,68	1	2,00	5	1,422	1
	5,81	1	3,56	1,616	2,63	2	1,960	1	1,394	1
	5,72	1	3,49	1,292	2,54	23	1,888	1	1,382	1
	5,37	1	3,44	1,939	2,43	9	1,845	4	1,355	1
	5,17	1	3,39	1,939	2,35	2	1,793	2		
	4,99	1	3,23	3,554	2,33	1	1,753	1		
	4,78	3	3,18	4,847	2,28	1	1,728	1		
NC ₃ H ₄ COOH	12,04	1	3,45	31	2,22	3	1,734	1	1,494	4
	14,69	1	3,38	100	2,20	9	1,724	1	1,481	2
	12,17	1	3,09	1	2,14	17	1,701	2	1,471	2
	7,16	1	2,95	1	2,13	13	1,693	2	1,451	1
	5,92	1	2,90	1	2,10	2	1,673	2	1,436	4
	5,39	29	2,82	75	2,05	4	1,650	1	1,431	4
	4,79	2	2,72	28	1,967	1	1,631	1	1,400	1
	4,59	4	2,63	2	1,912	5	1,596	2	1,370	4
	4,43	98	2,53	3	1,877	2	1,591	2	1,355	1
	4,08	4	2,44	1	1,847	5	1,571	1	1,340	1
	3,98	2	2,34	34	1,826	1	1,559	17	1,321	1
	3,74	2	2,31	27	1,792	28	1,524	1	1,315	2
Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	3,72	3	2,26	2	1,753	1	1,507	2	1,301	2
	15,19	4	5,19	2	3,29	11	2,12	1	1,533	4
	14,49	3	5,10	4	3,22	42	2,10	1	1,515	5
	13,86	3	4,88	1	3,08	13	2,07	1	1,502	1
	13,43	1	4,92	2	3,04	7	2,05	1	1,485	1
	12,89	2	4,83	2	3,00	4	2,03	2	1,456	7
	12,17	4	4,77	3	2,91	100	1,98	1	1,452	7
	11,19	2	4,60	20	2,82	4	1,946	22	1,436	2
	10,70	2	4,49	3	2,81	96	1,917	2	1,432	1
	10,25	2	4,41	3	2,71	6	1,898	1	1,425	1
	8,78	3	4,36	3	2,67	2	1,879	2	1,416	1
	8,51	3	4,31	3	2,61	2	1,860	16	1,406	1
	8,23	2	4,26	3	2,58	2	1,856	13	1,399	1
	7,99	1	4,14	2	2,54	2	1,825	2	1,391	21
	7,50	1	4,09	2	2,50	2	1,813	1	1,385	11
	7,35	2	3,94	2	2,48	9	1,792	1	1,349	1
	7,10	2	3,89	2	2,44	1	1,759	2	1,348	1
	6,69	3	3,85	3	2,39	1	1,731	1	1,344	1
	6,53	3	3,76	2	2,37	1	1,701	1	1,335	1
	6,42	53	3,63	3	2,33	2	1,679	1	1,317	1
	6,11	4	3,54	3	2,30	2	1,642	1	1,311	2
	5,69	56	3,50	2	2,26	7	1,628	3	1,304	1
	5,56	47	3,47	2	2,23	2	1,593	1	1,298	1
	5,48	10	3,41	3	2,19	10	1,574	1	1,294	1
	5,24	3	3,33	4	2,14	2	1,552	1		

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14,03	3	4,10	34	2,52	6	1,94	6	1,53	8
	13,85	4	3,92	8	2,48	15	1,88	6	1,52	7
	12,17	6	3,73	14	2,47	15	1,87	7	1,49	3
	10,96	6	3,58	17	2,45	16	1,85	8	1,48	4
	9,11	9	3,53	7	2,35	16	1,83	12	1,46	5
	8,58	13	3,47	8	2,31	25	1,82	8	1,45	5
	7,90	5	3,25	40	2,30	17	1,81	6	1,44	4
	7,71	4	3,22	67	2,28	8	1,78	6	1,42	4
	7,16	6	3,11	93	2,26	4	1,74	5	1,41	5
	6,70	11	3,01	9	2,22	14	1,73	7	1,40	6
	6,39	12	2,95	13	2,18	10	1,69	7	1,39	5
	6,13	6	2,92	23	2,17	22	1,66	8	1,38	5
	5,84	14	2,86	13	2,12	8	1,63	6	1,37	5
	5,63	10	2,83	14	2,10	6	1,62	8		
	5,30	5	2,82	11	2,06	19	1,61	5		
	5,02	18	2,74	14	2,04	10	1,59	8		
	4,64	100	2,72	14	2,01	4	1,57	11		
	4,37	23	2,62	6	1,99	5	1,56	9		
	4,32	19	2,57	10	1,97	13	1,54	8		
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,56	3	5,08	13	2,77	29	2,04	7	1,603	5
	14,89	3	4,96	19	2,72	7	2,02	5	1,588	5
	14,31	5	4,76	77	2,67	3	1,987	13	1,560	5
	13,19	4	4,43	33	2,64	9	1,975	10	1,549	5
	12,66	5	4,38	21	2,59	4	1,941	4	1,529	4
	12,10	5	4,27	15	2,56	15	1,921	8	1,512	3
	10,65	3	4,17	49	2,52	21	1,892	7	1,488	4
	9,75	23	3,97	8	2,47	8	1,878	5	1,481	5
	8,29	2	3,94	17	2,43	12	1,868	8	1,463	3
	8,19	3	3,86	38	2,38	11	1,836	10	1,450	4
	7,66	20	3,69	70	2,34	18	1,789	5	1,441	4
	7,07	4	3,54	32	2,32	12	1,768	7	1,422	4
	6,63	25	3,33	21	2,25	4	1,748	7	1,403	2
	6,45	14	3,29	100	2,22	16	1,728	5	1,397	2
	6,15	4	3,25	68	2,19	23	1,716	3	1,389	3
	5,81	36	3,08	76	2,16	10	1,700	3	1,381	4
	5,62	8	3,02	10	2,14	6	1,677	4	1,366	3
	5,48	8	2,98	42	2,11	5	1,667	4	1,351	2
	5,36	2	2,94	29	2,08	15	1,647	5	1,335	3
	5,19	25	2,90	12	2,06	6	1,639	6	1,312	2

В ИК-спектре поглощения некоординированной молекулы никотиновой кислоты (НК) найдены частоты при 3446, 3072, 2919, 2852, 2558, 1947, 1922, 1693 (C=O), 1595 - ν_{K} , 1480 - ν_{K} , 1415, 1319, 1296, 1182, 1136, 1113, 1087, 1030, 953, 830, 810, 745, 691, 681, 639 и 496 cm^{-1} .

ИК-спектры поглощения комплексного соединения $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обнаружены следующие частоты: 3452, 3351, 3243, 2370, 1714, 1622, 1583, 1494, 1397, 1148, 1080, 1048, 1021, 825, 774, 731, 606, 568, 468, 446.

ИК-спектры поглощения комплексного соединения $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обнаружены следующие частоты: 3562, 3453, 3355, 3160, 3076, 2364, 1723, **1633** (CO karb), **1560** - (**NC₆H₅**), 1579, 1535, **1480** - (CN karb), 1433, 1413, 1317, 1281, 1193, 1173, 1142, 1109, 1040, 1022, 978, 913, 857, 839, 816, 755, 745, 696, 678, 668, 648, 597, 566, 545, 429.

С переходом в координированное состояние в молекуле карбамида и комплексного соединения состава $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ установлена координация молекулы карбамида через атом кислорода карбонильной группы. Об этом свидетельствует уменьшение частоты связи C=O на 39 cm^{-1} и увеличение частоты валентного колебания связи C-N на 33 cm^{-1} в случаях координированного состояния молекулы карбамида.

ИК-спектры поглощения свободной молекулы нитрокарбамида вместе с другими частотами имеет две характеристические частоты при 1703 - $\nu(\text{CO})$ и 1462 - $\nu(\text{CN})$. Указанные частоты претерпевают изменения, когда молекула нитрокарбамида координируется через атом кислорода карбонильной группы. Частота валентного колебания связи C=O понижается на 43 cm^{-1} , а вторая частота повышается на 32 cm^{-1} .

В ИК-спектрах поглощения молекулы никотиновой кислоты наблюдаются изменения характеристических частот в области валентных колебаний связи

C=O, C-N и колебаний кольца. Обнаруженные изменения характеристических полос свидетельствуют о

координации никотиновой кислоты с атомами цинка через атом азота пиридинового кольца.

Таблица 3.

Дериватографические данные термолитиза смешаннолигандных комплексов нитрата цинка

Температурный интервал эффекта, °C	Пик эффекта, °C	Убыль массы, %	Общая убыль массы	Природа эффектов	Образующиеся соединения
Zn(NO₃)₂·CO(NH₂)₂·H₂NCONHNO₂·3H₂O					
60 – 157	118	13,69	13,69	Эндотермическая	Zn(NO ₃) ₂ ·CO(NH ₂) ₂ ·H ₂ NCONHNO ₂
157 – 180	168	5,48	19,17	Экзотермическая	Продукт термолитиза
180 – 210	200	4,11	23,28	Эндотермическая	Продукт термолитиза
210 – 235	218	2,74	26,02	Экзотермическая	Продукт термолитиза
235 – 280	268	15,75	41,77	Экзотермическая	Продукт термолитиза
280 – 420	415	30,13	71,90	Экзотермическая	Продукт термолитиза
420 – 540	525	4,11	76,01	Экзотермическая	Продукт термолитиза
540 – 620	610	0,14	76,15	Экзотермическая	Продукт термолитиза
620 – 680	675	0,14	76,29	Экзотермическая	Продукт термолитиза
680 – 740	728	0,14	76,43	Экзотермическая	Продукт термолитиза
740 – 758	750	0,14	76,57	Экзотермическая	Продукт термолитиза
758 – 780	770	0,14	76,71	Экзотермическая	Продукт термолитиза
780 – 820	812	0,14	76,85	Экзотермическая	Продукт термолитиза
Zn(NO₃)₂·CO(NH₂)₂·NC₅H₄COOH·2H₂O					
70 – 113	78	4,45	4,45	Эндотермическая	Zn(NO ₃) ₂ ·CO(NH ₂) ₂ ·NC ₅ H ₄ COOH·H ₂ O
113 – 130	120	4,45	8,9	Эндотермическая	Zn(NO ₃) ₂ ·CO(NH ₂) ₂ ·NC ₅ H ₄ COOH
130 – 160	155	3,42	12,32	Эндотермическая	Продукт термолитиза
160 – 175	170	0,68	13,00	Экзотермическая	Продукт термолитиза
175 – 200	180	4,79	17,79	Эндотермическая	Продукт термолитиза
200 – 240	233	4,79	22,58	Экзотермическая	Продукт термолитиза
240 – 273	270	2,05	24,63	Эндотермическая	Продукт термолитиза
273 – 280	276	1,37	26,00	Экзотермическая	Продукт термолитиза
280 – 288	285	2,05	28,05	Экзотермическая	Продукт термолитиза
288 – 296	293	35,62	63,37	Экзотермическая	Продукт термолитиза
296 – 360	340	4,79	68,46	Экзотермическая	Продукт термолитиза
360 – 400	390	6,85	75,31	Экзотермическая	Продукт термолитиза
400 – 472	460	0,68	75,99	Экзотермическая	Продукт термолитиза
472 – 490	480	0,14	76,13	Эндотермическая	Продукт термолитиза
490 – 560	545	0,14	76,27	Экзотермическая	Продукт термолитиза
560 – 640	630	0,14	76,41	Экзотермическая	Продукт термолитиза
640 – 760	750	0,14	76,55	Экзотермическая	Продукт термолитиза
760 -810	805	0,14	76,69	Экзотермическая	Продукт термолитиза

Отмечено, что термолитиз комплексного соединения зависит от состава и характера окружения координационного узла (таблица 3). Обнаруженные эндотермические и экзотермические эффекты соответствуют ступенчатому удалению молекул воды, карбамида, разложению координированной молекулы нитрокарбамида, никотиновой кислоты, распаду нитратных фрагментов и горению продуктов термолитиза с образованием оксида цинка.

Заключение

Разработаны условия синтеза, выделены в твердом состоянии два смешаннолигандных координационных соединения нитрата цинка с карбамидом, нитрокарбамидом и никотиновой кислоты. С помощью рентгенофазового, колебательной спектроскопии, дериватографического анализов доказаны индивидуальность, способы координации молекул карбамида, нитрокарбамида, нитратных фрагментов и термическое поведение синтезированных соединений.

Список литературы:

1. Мелдебекова С.У., Азизов Т.А. Псевдоамидные комплексные соединения ацетата никеля (II) // Узбекский химический журнал. – Ташкент. 2002. -№5. – С. 23 – 28.
2. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами: Дисс.... канд. хим. наук.- Ташкент: 2006. – 168 с.

3. Хасанов Ш.Б. Разнолигандные координационные соединения стеаратов кобальта (II), никеля (II) и меди(II): Дисс....канд.хим.наук. –Ташкент: 2011. – 124 с.
4. Хайдаров Д.М., Азизов Т.А., Азизов О.Т. Смешаннобензамидные координационные соединения сукцината кальция с тиокарбамидом, нитрокарбамидом и никотинамидом // Узб.хим.журн. –2015.-№1.– С. 3-8.
5. Ибрагимова М.Р., Азизов Т.А., Хасанов Ш.Б. Синтез и исследование смешаннокарбамидных координационных соединений никотинатов магния и кальция// Химическая промышленность. – Россия – 2015. - №4.-С.176 – 182.
6. Скопенко В.В. Прямой синтез координационных соединений. Украина Киев.1997. –175 с. Монография. – К.: Вентури, 1997. – 176 с.
7. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа. - Минск: Новое Знание, 2011. – 542 с.
8. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений. – Екатеринбург: 2008. –С.356.
9. Кузьмичева Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении. - М: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. –Ч.1. – 90 с.
10. Якимов И.С., Дубинин П.С. Количественный рентгенофазовый анализ. – К.:ИПК СФУ, 2008. – 25 с.
11. Gabbot P.(ed.) Principles and Applications of Thermal Analysis. – Singapore: Wiley – Bleckwell, 2008. – 480 p.

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II)
НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ФЕНИЛ-2,4-ДИОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Турсунов Мурод Амонович

докторант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: tursunovma@mail.ru

Умаров Бако Бафоевич

д-р хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umarovbako@mail.ru

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE NICKEL(II) COMPLEX ON BASED
OF THE BENZOYLHYDRAZONE
OF THE METHYL ESTER 4-PHENYL-2,4-DIOXOBUTANE ACID**

Murod Tursunov

Doctorant of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

Bako Umarov

Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Синтезирован комплекс $NiL \cdot NH_3$ на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты. Строение комплекса установлено методами ИК- и РСА.

ABSTRACT

Synthesized complex $NiL \cdot NH_3$ on based of the benzoylhydrazine of the methyl ester 4-phenyl-2,4-dioxobutane acid. The structure of the complex is established by IR- and X-ray diffraction methods.

Ключевые слова: темплатный синтез, бензоилгидразон, метиловый эфир, кристаллическая структура.

Keywords: template synthesis, benzoylhydrazone, methyl ester, crystalline structure.

Комплексное соединение $NiL \cdot NH_3$ получено методом темплатного синтеза. К спиртовому раствору 1,74 г 0,01 моля метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой в 15 мл метанола добавляли суспензию 1,36 г (0,01 моля) гидразида бензойной кислоты в 20

мл метанола, реакционную смесь нагревали с обратным холодильником и добавляли 30 мл спиртово-аммиачного раствора 2,49 г ацетата никеля (II). Через 2 сутки отогнали часть растворителя, отфильтровали и оставили, выпавшие кристаллы отделяли и высушивали в вакуум-эксикаторе [1, 2].

Полученные кристаллы изучали ИК-спектроскопией и методом РСА. Рассмотрим ИК-

спектр комплексного соединения $NiL \cdot NH_3$, с координированной молекулой NH_3 в четвертом положении к Ni (II) (Рис.1). Полосы поглощения при 3390, 3335,

3255 и 3170 cm^{-1} обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями координированной молекулы аммиака. Следует отметить, также полосы поглощения около 1590, 1540, 1420, 1368 cm^{-1} в спектре комплекса, которые обусловлены валентными и валентно-деформационными колеба-

ниями альтернированных связей в пяти- и шестичленных металлоциклах. Хорошо известно, что диамагнетизм комплексов никеля (II) указывает на их плоско-квадратное строение. Этот вывод подтверждается и данными РСА обсуждаемого комплекса, для чего нами предпринято рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплекса.

Рисунок 1. ИК- спектр комплексного соединения никель (II) $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$

Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Xcalibur (CuK α -излучение. $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. Графитовый монохроматор, ω -сканирование. $2\theta_{\text{max}} = 76.2^\circ$). Структура комплекса $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ расшифрована прямым методом [3, 4]. При расшифровке и уточнении (МНК в анизотропном приближении до $R = 0.054$ и $R_w = 0.1372$) использованы 3776 независимых отражений с $F^2 > 2\sigma$. Кристаллы состава $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NiO}_4$ моноклинные с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.9284(19)$, $b = 15.282(2)$, $c = 15.282(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.751(18)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1873.0(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч.}} = 1.481 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, пр.гр. $P2_1/c$.

Молекула комплексного соединения имеет мономерное строение, где тридентатный остаток лиганда находится в дважды депротонированной линейной форме и образует вокруг атома никеля пяти-

и шестичленные металлоциклы. Координационное окружение иона никеля (II) достраивается до практического плоского квадрата за счет координации молекулы аммиака. Длины связей Ni–O в кристалле близки к аналогичным длинам связей в плоско-квадратных комплексах никеля (II) с координационной сферой $\text{Ni}[2\text{N}, 2\text{O}]$. Расстояние Ni–N(1) 1,823(16) $\text{ \AA}$ лиганда значительно короче, чем Ni–N (пиридин) 1,910(12) $\text{ \AA}$ и найденных в других комплексах. Фенильное кольцо β -дикетонного фрагмента находится в одной плоскости с шестичленным металлоциклом. Пяти- и шестичленные металлоциклы почти копланарны, анализ распределения длин связей в лигандном остатке кристалла $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ указывает на их заметное альтернирование.

Рисунок 2. Молекулярная структура (а) и упаковки молекул (б) $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$

Длины связей O(3)–C(1), N(1)–C(3), N(2)–C(12) и C(4)–C(5) составляют 1,224(18), 1,282(19), 1,33(2) и 1,35(2) Å, соответственно и эти связи преимущественно двойные, а длина связи C(1)–C(3) 1,57(3) Å является одинарным, связи C(3)–C(4) 1,43(2), C(5)–C(6) 1,45(2) и C(12)–C(13) 1,47 Å в металлоциклах под влиянием двух фенильных колец короче одинарных и немного длинее двойных связей, так как участвуют в сопряжение между псевдоароматическими пяти- и шестичленными металлоциклами и единичными π -орбиталями фенильных колец, что называется хелатным эффектом. Атом никеля незначительно отклоняется (0,0229 Å) от средней плоскости проведенной через координированные атомы O(1), O(2) N(1) и N(3). Сложно-эфирный фрагмент β -дикетонной части тридентатного лигандного остатка в молекуле комплекса развернуто относительно плоскости металлоцикла на -90° , что снимает стерическую напряженность.

Из других особенностей молекулы комплекса следует отметить некоторые различия во взаимной ориентации C(1)–O(2) и C(4)–O(1) связей в металлоцикле молекулы. Торсионные углы C(1)–O(2)–Ni–N(3) и C(4)–O(1)–Ni–N(3) равны $-173(1)^\circ$ и $177(1)^\circ$, то есть эти фрагменты немного уклонены друг от друга. По-видимому это является следствием участия атомов H аммиака в образовании $\text{BMBCN}(3)\text{--H}\cdots\text{O}(2)\text{i}$ ($-x+1, -y+2, -z+1$); [расстояние N(3)–H 0,89 и H $\cdots$ O(2)i 2,07 Å], валентный угол N(3)–H $\cdots$ O(2)i равен $169,5^\circ$ и $\text{MMBC N}(3)\text{--H}\cdots\text{O}(2)\text{ii}$ ($x, -y+3/2, z+1/2$); [расстояние N(3)–H 0,89 и H $\cdots$ O(2)ii 2,20 Å], валентный угол N(3)–H $\cdots$ O(2)ii равен 152°]. Эта водородная связь приводит к образованию centrosymmetrical H-связанных димеров. Основные геометрические параметры в $\text{NiL}\cdot\text{NH}_3$ хорошо согласуются с литературными данными для близкородственных комплексных соединений.

Таким образом, синтезирован и настоящим исследованием методами ИК спектроскопии и PCA структурно доказано строение комплекса $\text{NiL}\cdot\text{NH}_3$.

Список литературы:

1. Умаров Б. Б., Турсунов М. А., Минин В. В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.– Ташкент.– Нишон–ношир.–2016.– 350 с.
2. Tursunov M. A., Avezov K. G., Umarov B. B., and Parpiev N. A. ^1H NMR Spectra and Crystal Structure of the Nickel (II) Complex with Ethyl 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoate Aroylhydrazones // Russian Journal of Coordination Chemistry.- 2017.- V. 43.- N 2.- P. 93–96.
3. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. // J. Appl. Cryst.– 2009. – V. 42.- P. 339 – 341.
4. Sheldrick G. M. A short history of SHELX. // Acta Crystallogr.– 2008.– V. A64.– P. 112–122.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ТАЛЬКА НА МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА****Тураев Эркин Рустамович***канд. техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Бекназаров Хасан Сойибназарович***д-р техн. наук, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская область, Зангиатинский район, п/о Шуро-базар***Ахмедов Улуг Каримович***д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии АН РУЗ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Джалилов Абдулахат Турапович***д-р хим. наук, академик, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская область, Зангиатинский район, п/о Шуро-базар***THE EFFECT OF TALC PARTICLE SIZE ON INTERPHASE INTERACTIONS
OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE****Erkin Turaev***Ph.D., Tashkent Chemical Technology Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Khasan Beknazarov***D.Sc., Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent, Zangiota district***Ulug Akhmedov***D.Sc. professor, General and Inorganic Chemistry Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Abdulaxat Djalilov***Sc. academician, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent, Zangiota district***АННОТАЦИЯ**

Изучено влияние размеров частиц талька на межмолекулярные и межфазные взаимодействия композиционных материалов и на физико-механические свойства полипропилена: модуль упругости, предел текучести, твердость, показатель текучести расплава. Установлено улучшение комплексных свойств полипропилена с уменьшением размера частиц талька.

ABSTRACT

The effect of talc particle size on intermolecular and interfacial interactions of composite materials and on the physic mechanical properties of polypropylene is studied: elastic modulus, yield strength, hardness, melt flow rate. An improvement in the complex properties of polypropylene with a decrease in the size of talc particles was found.

Ключевые слова: полипропилен, тальк, модуль упругости, ударная вязкость по Изоду, температура изгиба под нагрузкой, межфазные взаимодействия.

Keywords: polypropylene, talc, modulus of elasticity, Izod impact strength, temperature of bending under load, interfacial interactions.

Введение. В настоящее время одним из наиболее эффективных и экономически выгодных способов модификации свойств полипропилена (ПП) является введение в него различных наполнителей органического или неорганического происхождения [5]. Интерес к дисперсным минеральным наполнителям связан прежде всего с тем, что они не только придают определенные свойства исходной полимерной матрице, но и создают наиболее благоприятные условия для переработки. Поэтому поиск эффективных дисперсных наполнителей природного происхождения, имеющих большой сырьевой ресурс, низкую стоимость и доступность, является актуальной задачей на сегодняшний день в производстве полимерно-композиционных материалов.

Необходимость модификации обусловлена тем, что базовый ПП не обладает высокими физико-механическими свойствами и введение талька в полимер приводит к существенным изменениям физико-химических характеристик получаемых композиционных материалов. Многие исследователи в первую очередь связывают это с изменением подвижности макромолекул в граничных слоях, влиянием поверхности наполнителя на характер взаимодействия с полимером [2; 6].

Настоящая работа посвящена изучению влияния размеров частиц талька на межфазные взаимодействия композиционных материалов на основе полипропилена.

Экспериментальная часть. Исследовано влияние модифицирующей добавки на физико-механические свойства базового полипропилена. В качестве наполнителя была выбрана высокодисперсная марка талька (Koch Co Ltd) со средним размером частиц 5, 10, 20 мкм. В качестве полимера был использован сополимер пропилена с этиленом марки J-350 (СП Uz-Kor Gas Chemical). Выбор этой марки обоснован тем, что она, обладая достаточной текучестью, имеет высокие физико-механические свойства.

Результаты и их обсуждение. Для всех композиций с увеличением содержания тальковых минералов характерно повышение жесткости и теплостойкости материала, а также значительное снижение показателя текучести расплава и ударной вязкости как при плюсовой, так и при минусовой температуре. По результатам исследования изменение размера частиц талька сказывается как на реологических, так и на физико-механических и ударно-прочностных свойствах композиций. Чем меньше средний медианный диаметр частиц талька, тем выше показатели жесткости, теплостойкости и стойкости к ударным нагрузкам.

Оценку физико-механических свойств композиций проводили на стандартных образцах, изготовленных литьем под давлением. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-механические свойства композиций талька с полипропиленом

Тальк	Содержание, % масс	Показатели				
		Показатель текучести расплава, г/10мин, при 230°C	Модуль при изгибе, МПа	Ударная вязкость по Изоду с/н, кДж/м ² при +23°C	Ударная вязкость по Изоду с/н, кДж/м ² при -30°C	Температура изгиба под нагрузкой при 1,8МПа, °C
ПП J350	0	10	1280	6,5	2,7	45
ТМ размером частиц 5 мкм	10	9	1690	6,1	2,3	52
	20	7	1950	5,9	2,1	58
	30	6	2200	4,1	1,8	61
ТМ размером частиц 10 мкм	10	9	1570	6,0	1,9	50
	20	7	1830	5,5	2,0	58
	30	6	2100	4,0	1,6	60
ТМ размером частиц 20 мкм	10	8	1600	6,1	1,8	50
	20	6	1900	5,8	1,5	56
	30	5	2000	3,9	1,5	60

Полученные данные показывают, что при введении в полимер талька с размером частиц меньше 5 мкм показатели жесткости, теплостойкости и стойкости к ударным нагрузкам на высоком уровне по сравнению с композитами с размером частиц 10 и 20 мкм.

Таким образом, в определении величины физико-механических параметров дисперсно-наполненных полимеров критическую роль играют два конкурирующих фактора, размер исходных частиц и уровень их

агрегации. Стоит отметить, что ударная вязкость при минусовой температуре показывает, что при увеличении концентрации талька до 30% образуется агрегация частиц талька. Увеличение размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя приводит к росту фрактальной размерности структуры композитов и, следовательно, к снижению ударной вязкости композитов. Одним из методов по-

вышения ударной вязкости является подавление агрегации частиц наполнителя, что применено в нижеуказанных работах [1; 6].

Полученные данные в целом соответствуют литературным данным о характере влияния талька на упруго-прочностные характеристики композиций. Например, с увеличением содержания талька практически линейно повышаются модули упругости, предел прочности и теплостойкость композиций [1]. Показатель текучести расплава определяет условия переработки композитных материалов, в частности температуру расплава и давление формирования. Их изучение позволяет выбрать соответствующий метод и режим переработки. Как показывают результаты исследований, значения показателя текучести расплава с увеличением содержания талька до 10% масс. снижается незначительно, а при концентрации 20% масс. показатель текучести расплава композитов снижается на 20%. Вероятно, это связано с тем, что частицы талька в малых количествах не оказывают пространственно-затормаживающий эффект на текучесть полимеров. А введение минеральных наполнителей выше определенного значения закономерно приводит к повышению вязкости расплава полимерного материала. При испытаниях композиционных материалов, содержащих наполнители, показано, что значительно изменяются деформационные свойства материала и процесс разрушения можно обобщить следующими положениями [3]:

1) Энергия накапливается через деформацию химических связей и через молекулярную ориентацию. Процесс разрушения начинается с образования нестабильных трещин, возникающих в результате преодоления межмолекулярных сил в наиболее слабых доменах в объеме материала (например, в областях со сравнительно малыми молекулярными массами или же в граничных областях с наивысшим уровнем накопленной энергии деформации связей).

2) В тех случаях, когда «эффективная трещина» уже существует в композите (например, в результате присутствия микроскопических включений, слабо связанных с матрицей) или после того как трещина образовалась вновь, разрушение реализуется, если энергия, накопления в вершине трещины, окружающего трещину, вместе с энергией материала, поглощенной материалом при дальнейшей молекулярной ориентации (образование микротрещин и т. п.).

С увеличением содержания талька в составе ПП практически линейно снижается относительное удлинение при разрыве, так как относительное удлинение при разрыве чувствительно к структурам минеральных наполнителей, которые могут служить центрами образования дефектов во время механического воздействия на них. Прочностные свойства композиционных материалов, наполненных дисперсными частицами талька, зависят от формы и размеров частиц, адгезии и контакта на границе раздела фаз. В результате концентрации напряжений у границы раздела фаз в матрице могут появиться трещины при более низких средних уровнях напряжений, чем в отсутствие наполняющих частиц. Вероятность концентрации напряжений больше в случае присутствия частиц неправильной формы. Кроме

того, на поверхности раздела могут появиться микротрещины из-за неполного «смачивания» таких частиц. Следует отметить, что концентрация напряжений возникает на некотором расстоянии от поверхности талька. Если содержание талька достаточно велико, то уровень напряжений в матрице оказывается выше, чем на поверхности раздела. В этих условиях трещина, возникавшая в матрице при умеренных внешних нагрузках, распространяется в направлении частиц талька. При недостаточной адгезии трещина охватывает всю поверхность талька, что приводит к уменьшению прочности композиционного материала [3].

Добавление талька способствует снижению ударно-прочностных характеристик композиций при плюсовой температуре с тальком на 0, 6, 9% и при минусовой температуре на 7, 15, 22% соответственно при концентрациях наполнителя 5, 10 и 20% масс.

Еще более интересной является зависимость ударной прочности композиции от содержания талька: значения ударной вязкости в испытаниях по ударной вязкости Изод с надрезом для наполненных 5% масс. композиций сохраняется на исходном уровне базового полимера.

Как известно, имеется принципиальная возможность повышения ударно-прочностных свойств полукристаллических термопластов при введении в них жестких наполнителей, таких как тальк. Основным механизмом этого явления считается образование в полимере микропор при отслаивании полимера от поверхности частиц наполнителя под воздействием механического напряжения, которые далее способствуют развитию процессов сдвиговой деформации. Определяющим фактором при этом является размер частиц дисперсного наполнителя – присутствие частиц или их агломератов размером выше критических приводит к образованию пор, способных инициировать рост магистральной трещины. Критическим размер пор считается, если размер их кристаллитов превышает размер кристаллитов самой полимерной матрицы [7].

В целом сам факт сохранения на исходном уровне относительно полипропиленовой основы значений ударной прочности композиций ПП+5% масс. талька свидетельствует о высокой степени диспергирования наполнителя в полимерной массе, дальнейшее повышение концентрации талька не приводит к улучшению ударно-прочностных свойств композитов как при комнатной, так и при минусовой температуре.

Добавление талька положительно влияет на теплостойкость базового полимера. Как видно из данных таблицы 1, теплостойкость ПП компаунда равномерно увеличивается на 7, 16, 29% с увеличением концентрации талька на 5, 10 и 20 масс. % соответственно. По мнению авторов [5], существенные структурные изменения в полимере происходят лишь тогда, когда вводимые твердые частицы достаточно сильно взаимодействуют с ним. При этом обязательным условием является хорошее смачивание наполнителя полимером. Твердый тонкодисперсный наполнитель часто играет роль адсорбента, на поверхности которого адсорбируются молекулы полимера. При этом образуются высокоориентированные адсорбционные слои, способствующие

щие повышению механической прочности и теплофизической стойкости. Исходя из этого, можно предположить, что частицы талька адсорбируют в себя макромолекулы полипропилена, при высоких значениях температуры конформационным изменениям макромолекулы полимера, что повышает теплостойкость композиционного материала. Также с увеличением концентрации жестких частиц талька на 5, 10, 20% масс. усиливается прямо пропорционально модуль упругости ПП на 18, 32, 52%. На наш взгляд, это связано с тем, что сами частицы талька не чувствительны к температур-

ным и механическим воздействиям при эксплуатационных условиях, и по этой причине частицы талька способствуют повышению теплостойкости и модуля упругости композиций.

С целью выявления причин наблюдаемых нами эффектов было проведено исследование морфологии композитов ПП/тальк с применением метода сканирующей электронной микроскопии. Электронные микрофотографии криогенных сколов образцов композиций и результаты определений размеров частиц отображены на рисунке 1.

Рисунок 1. Микрофотографии поверхности композиций:
 а – ПП, б – ПП+10% тальк, в – ПП+20% тальк, г – ПП+30% тальк

Вид микрофотографий говорит о том, что в условиях данного эксперимента формируется однородная морфология. Отсутствие крупных агломератов частиц талька свидетельствует о однородном распределении его в полимерной матрице. Следовательно, наблюдаемые изменения морфологии композиций должны иметь своим следствием повышение их ударно-прочностных свойств. В первую очередь это также проявление «барьерного» эффекта: пластинчатая форма и микронные размеры частиц наполнителя вкуче с высокой степенью диспергирования их в полимере являются ключевыми факторами, обеспечивающими образование достаточного количества «барьеров», препятствующих коалесценции частиц полимером.

Заключение. Таким образом, можно констатировать, что в результате проведенных исследований получены данные, свидетельствующие об эффективной механохимической связи между тальком и полимером. Введение талька в ПП дает возможность расширить области применения базового материала. При этом оптимальный размер частиц составляет 5 микрон при концентрации 10-20 масс.%. Полученные высокие физико-механические показатели свойства композитов показывают более высокий уровень межфазной адгезии между компонентами.

Список литературы:

1. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2003. – С. 240.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – С. 245.
3. Маския Л. Добавки для пластических масс. – М.: Химия, 1978. – С. 184.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – С. 573.
5. Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты // Природа. – 2007. – Вып. 7. – С. 22-30.
6. Шленский О.Ф. Влияние строения и молекулярной подвижности полиолефинов на их термическую стойкость // Пластические массы. – 1999. – Вып. 3. – С. 12-18.
7. Liu L.M., Qi Z.N., Zhu X.G. Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process. J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 71. P. 1133-1138.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 12(54)
Декабрь 2018

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77 – 66239 от 01.07.2016
Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Подписано в печать 05.12.18. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 5. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
125009, Москва, Георгиевский пер. 1, стр.1, оф. 5
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