

---

---

# **УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**

---

---

**№ 11 2015**

**ISSN 1681-7494**

**Импакт фактор  
(пятилетний)  
РИНЦ – 1,358**

**Журнал основан в 2001 г.**

**Электронная версия размещается на сайте [www.rae.ru](http://www.rae.ru)**

Учредитель – МОО «Академия  
Естествознания»

Почтовый адрес –  
105037, г. Москва, а/я 47,  
АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ,  
редакция журнала  
«УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО  
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ»

Издательство и редакция:  
Издательский Дом  
«Академия Естествознания»

Ответственный секретарь редакции –  
Бизенкова Мария Николаевна –  
+7 (499) 705-72-30

E-mail: [edu@rae.ru](mailto:edu@rae.ru)

Подписано в печать – 23.11.2015

Формат 60x90 1/8  
Типография  
ИД «Академия Естествознания»,  
г. Саратов, ул. Мамонтовой, 5

Техническая редакция и верстка  
Митронова Л.М.  
Корректор  
Галенкина Е.С.

Способ печати – оперативный.  
Усл.п.л. 17,25  
Тираж – 1000 экз. Заказ. УСЕ/11-2015

**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР**

*Ледванов Михаил Юрьевич,  
д.м.н., профессор*

**ЗАМ. ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА**

*Курзанов Анатолий Николаевич,  
д.м.н., профессор*

**Ответственный секретарь редакции**

*Бизенкова Мария Николаевна, к.м.н.*

---

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

### *Химические науки*

д.х.н., проф. Алоев Владимир Закиевич  
д.х.н., проф. Великородов Анатолий Валериевич  
д.х.н., проф. Дресвянников Александр Федорович  
д.х.н., проф. Душкин Александр Валерьевич  
д.х.н., проф. Ивашкевич Александр Николаевич  
д.х.н., проф. Микитаев Абдулах Касбулатович  
д.х.н., проф. Нилов Александр Петрович  
д.х.н., проф. Танганов Борис Бадмаевич

### *Науки о Земле*

д.г.-м.н., проф. Абилхасимов Хаирлы Бабашевич  
д.г.-м.н., проф. Алексеев Сергей Владимирович  
д.г.-м.н., проф. Бондарев Владимир Иванович  
д.г.-м.н., проф. Гавришин Анатолий Иванович  
д.т.н., проф. Ерофеев Владимир Иванович

д.г.-м.н., проф. Костицын Владимир Ильич  
д.г.-м.н., проф. Лебедев Владимир Ильич  
д.г.-м.н., проф. Мельников Александр Иванович

### *Сельскохозяйственные науки*

д.с.-х.н., проф. Байрамбеков Шамиль Байрамбекович  
д.с.-х.н., проф. Берсон Гарри Залманович  
д.с.-х.н., проф. Зволинский Вячеслав Петрович  
д.с.-х.н., проф. Коцарева Надежда Викторовна  
д.с.-х.н., проф. Ланцева Надежда Николаевна  
д.с.-х.н., проф. Морозова Нина Ивановна  
д.с.-х.н., проф. Тихановский Анатолий Николаевич  
д.с.-х.н., проф. Улимбашев Мурат Борисович  
д.с.-х.н., проф. Ухтверов Андрей Михайлович  
д.с.-х.н., проф. Хазиахметов Фаил Сабирянович  
д.с.-х.н., проф. Шамшиев Бакытбек Нуркамбарович

Журнал «УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство – ПИ № 77-11311.

Все публикации рецензируются. Доступ к журналу бесплатен.

Журнал представлен в Научной электронной библиотеке (НЭБ) – головном исполнителе проекта по созданию Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Импакт-фактор РИНЦ (пятилетний) = 1,109 (по данным на 18.02.2015).

Импакт-фактор РИНЦ 2014 (двухлетний) = 1,275 (по данным на 18.02.2015).

Импакт-фактор РИНЦ 2013 (двухлетний) = 1,598.

Индекс Хирша (десятилетний) = 20 (по данным РИНЦ на 24.02.2015)  
(79 место из 7647 представленных в РИНЦ журналов).

Число цитирований журнала за год (по данным РИНЦ на 24.02.2015) = 1685  
(85 место из 7647 представленных в РИНЦ журналов).

Журнал зарегистрирован в Centre International de l'ISSN. ISSN 1681-7494.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ.

---

---

## СОДЕРЖАНИЕ

### *Химические науки (02.00.00)*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ ВАНАДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ КОМПЛЕКСНОГО КРЕМНЕАЛЮМИНИЕВОГО ФЕРРОСПЛАВА <i>Андреященко В.А., Байсанов А.С., Никурашина Е.В.</i>	7
ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ <i>Асталохина А.С., Пикалов Е.С.</i>	11
ВЛИЯНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОГО МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ <i>Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., Старунов А.В., Мурзенко К.В.</i>	15
СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ/БЕНТОНИТ <i>Гарасько Е.В., Родионова А.Н., Алексеева О.В., Багровская Н.А., Агафонов А.В.</i>	20
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕСТРУКЦИИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Ершова О.В., Мельниченко М.А., Трифонова К.В.</i>	26
ФИТОСОМЫ – ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДОСТАВКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ <i>Жилкина В.Ю., Марахова А.И., Кезимана П., Блынская Е.В.</i>	31
МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НЕОБХОДИМЫМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ СВОЙСТВАМИ <i>Иванов В.В.</i>	35
СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ О,О-ДИМЕТИЛ-Н-ЦИТИЗИНИЛФОСФАТА <i>Кабиева С.К., Нуркенов О.А., Бакибаев А.А., Газалиев А.М., Такибаева А.Т., Воронова О.А., Плотников Е.В., Исаева А.Ж.</i>	44
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДОЕМКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ <i>Корнев А.В., Федорова Е.А.</i>	48
О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДГЕЗИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Корниенко Н.Д., Лыгина Е.Г., Чупрова Л.В., Пинчукова К.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А.</i>	54
МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРИ СТАНДАРТИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ <i>Марахова А.И.</i>	58
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА ШУНГИТА НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ <i>Марцев А.А., Подолец А.А.</i>	62
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ПЭГ – ЦИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА <i>Масимов Э.А., Оджавгердиева С.Я., Шахвердиев Я.Х., Багиров Т.О.</i>	65
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ <i>Мельниченко М.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Кадушкина М.В., Потапова Ю.С.</i>	70
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОТБЕЛИВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА <i>Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Ершова О.В., Лыгина Е.Г., Корниенко Н.Д., Пинчукова К.В.</i>	74

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА <i>Мусалова М.В., Мусалов М.В., Удалова С.И., Хабибулина А.Г., Потапов В.А., Амосова С.В.</i>	78
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛА КРЕМНЯ НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ <i>Подолец А.А., Марцев А.А.</i>	81
РЕАКЦИИ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЭФИРАМИ <i>Потапов В.А., Мусалов М.В., Куркутов Е.О., Мусалова М.В., Живетьева С.А., Амосова С.В.</i>	84
КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА С ПОЗИЦИИ ВАЛИДАЦИИ МЕТОДИК НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СПИРТЕ ЭТИЛОВОМ <i>Свечарь В.П., Григорьева И.В., Крючкова Л.К., Гаврилов А.Н.</i>	88
ФРАКТАЛЬНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ. I ФРАКТАЛЬНОСТЬ БИОПОЛИМЕРОВ <i>Симонян Г.С., Симонян А.Г.</i>	93
РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИК АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ И ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИЯХ <i>Чекулаева Г.Ю., Громова З.Ф.</i>	98
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОЛИМЕРОМ <i>Чупрова Л.В., Мельниченко М.А., Ершова О.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А.</i>	102
<b>Сельскохозяйственные науки (06.01.00, 06.03.00)</b>	
ДЕКОРАТИВНЫЕ СОРТА СЕНТАУРЕА СYANUS КАК ИСТОЧНИК АНТОЦИАНОВ <i>Баяндина И.И., Загурская Ю.В.</i>	107
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭКОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ <i>Лобачева Г.К., Карпов А.В., Кайргалиев Д.В.</i>	111
ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА НА КОЛИЧЕСТВО ЕСТЕСТВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПОЧВАХ И НА УРОЖАЙНОСТЬ ПШЕНИЦЫ <i>Смирнова Д.Б., Ивахнова Д.А., Блинова Е.В., Апратина К.В., Синицына Ю.В., Смирнова Л.А.</i>	116
ХАРАКТЕРИСТИКА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ БИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ФИТОСЫРЬЯ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Чугунова О.В., Пастушкова Е.В., Крюкова Е.В.</i>	120
<b>Науки о Земле (25.00.00)</b>	
ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ГЕОРЕСУРСОВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА МЕДНОКОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ <i>Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Чупрова Л.В.</i>	126
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ <i>Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ершова О.В.</i>	130
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ И ВЕТРА НА ТЕРРИТОРИИ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Невидимова О.Г., Янкович Е.П.</i>	134

---

**CONTENTS**
**Chemical sciences (02.00.00)**

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR SMELTING VANADIUM FOUNDRY ALLOY BY USING COMPLEX SILICON-ALUMINUM FERRO-ALLOY AS REDUCING AGENT <i>Andreyaschenko V.A., Baysanov A.S., Nikurashina E.V.</i>	7
CHARACTERISTICS OF MODERN METHODS OF APPLYING PROTECTIVE ZINC COATINGS <i>Astalyuhina A.S., Pikalov E.S.</i>	11
INFLUENCE OF THE FORMED INSOLUBLE COMPOUNDS OF ELECTROPLATED METAL INTO ELECTROLYTE ONTO PROPERTIES OF THE NICKEL-CONTAINING COATING <i>Balabay V.I., Ivanov V.V., Arzumanova A.V., Starunov A.V., Murzenko K.V.</i>	15
STRUCTURE AND BIOLOGY ACTIVITY OF COMPOSITES HYDROXYETIL CELLULOSE/BENTONITE <i>Garasko E.V., Rodionova A.N., Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Agafonov A.V.</i>	20
USE OF THE METHOD OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS FOR DEFINITION OF STRUCTURE AND TEMPERATURE OF DESTRUCTION OF SECONDARY POLYMERS <i>Ershova O.V., Melnichenko M.A., Trifonova K.V.</i>	26
PHYTOSOMES IS THE INNOVATIVE TECHNOLOGY OF DRUG DELIVERY SYSTEMS FOR HERBAL COMPONENTS <i>Zhilkina V.Y., Marakhova A.I., Kezimana P., Blynskaya E.V.</i>	31
METHODOLOGICAL BASICS OF THE PREDICTING OF INORGANIC MATERIALS WITH THE NECESSARY FOR THE APPLICATION PROPERTIES <i>Ivanov V.V.</i>	35
SYNTHESIS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF O,O-DIMETHYL-N-CYTISINILPHOSPHAT <i>Kabieva S.K., Nurkenov O.A., Bakibaev A.A., Gazaliev A.M., Takibaeva A.T., Voronova O.A., Plotnikov E.V., Isaeva A.Z.</i>	44
ECOLOGICAL ASSESSMENT OF WATER CAPACIOUS TECHNOLOGICAL PROCESSES AT THE INDUSTRIALS OF INSTRUMENT MAKING <i>Kornev A.V., Fedorova E.A.</i>	48
ABOUT INFLUENCE OF CHEMICAL NATURE OF GLUE COMPOSITIONS ON EFFICIENCY OF ADGEZII OF CELLULOSE COMPOSITION MATERIALS <i>Kornienko N.D., Lygina E.G., Chuprova L.V., Pinchukova K.V., Mullina E.R., Mishurina O.A.</i>	54
METHODOLOGICAL ASPECTS OF DEVELOPMENT OF TECHNIQUES OF QUANTITATIVE ANALYSIS IN THE STANDARDIZATION OF MEDICINAL PLANTS <i>Marakhova A.I.</i>	58
INFLUENCE OF NATURAL MINERAL SHUNGITE ON SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF WATER <i>Martsev A.A., Podolec A.A.</i>	62
THE INFLUENCE OF MOLECULAR MASS POLYETHYLENE GLYCOL, TEMPERATURE AND SOME ADDITIONS ON THE PHASE DIAGRAM TWO PHASE SYSTEM PEG-SODIUM CITRATE-WATER <i>Masimov E.A., Odzhagverdieva S.Y., Shahverdiev Y.H., Bagirov T.O.</i>	65
INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION ON REACTIONARY ABILITY OF THE DISPERSE FILLERS USED IN COMPOSITE MATERIALS <i>Melnichenko M.A., Chuprova L.V., Mullina E.R., Mishurina O.A., Kadushkina M.V., Potapova Y.S.</i>	70
INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE OF THE BLEACHING REAGENTS ON PROPERTIES OF CELLULOSE FIBRE <i>Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Lygina E.G., Kornienko N.D., Pinchukova K.V.</i>	74

<hr/>	
SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED ORGANOTELLURIUM COMPOUNDS BASED ON TELLURIUM TETRAHALIDES <i>Musalova M.V., Musalov M.V., Udalova S.I., Khabibulina A.G., Potapov V.A., Amosova S.V.</i>	78
ASSESSMENT OF INFLUENCE FLINTSTONE ON SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF WATER <i>Podolec A.A., Martsev A.A.</i>	81
REACTIONS OF SELENIUM DIHALIDES WITH UNSATURATED ETHERS <i>Potapov V.A., Musalov M.V., Kurkutov E.O., Musalova M.V., Zhiveteva S.A., Amosova S.V.</i>	84
CONTROL OF STABILITY ANALYSIS RESULTS FROM THE VALIDATION METHODS ON THE EXAMPLE OF DETERMINATION OF IMPURITIES IN ETHYL ALCOHOL <i>Svechkar V.P., Grigoreva I.V., Kryuchkova L.K., Gavrilov A.N.</i>	88
FRACTALITY OF BIOLOGICAL SYSTEMS. I FRACTALITY OF BIOPOLYMERS <i>Simonyan G.S., Simonyan A.G.</i>	93
THE DESIGNING AND IMPROVEMENT OF THE METHODS OF ISONICOTINIC ACID CERTAIN DERIVATIVES ANALYSIS IN THE PHARMACEUTICAL AND CHEMICAL-TOXICOLOGICAL STUDIES <i>Chekulaeva G.Y., Gromova Z.F.</i>	98
STUDYING OF INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE AND CONCENTRATION OF DISPERSE PARTICLES OF THE MINERAL FILLER ON PROPERTIES OF THE RECEIVED COMPOSITIONS WITH POLYMER <i>Chuprova L.V., Melnichenko M.A., Ershova O.V., Mullina E.R., Mishurina O.A.</i>	102
<b><i>Agricultural sciences (06.01.00, 06.03.00)</i></b>	
ORNAMENTAL CULTIVARS CENTAUREA CYANUS AS A SOURCE OF ANTHOCYANINS <i>Bayandina I.I., Zagurskaya Y.V.</i>	107
APPLICATION OF TECHNOLOGY ECOREMEDIATION CONTAMINATED LANDS <i>Lobacheva G.K., Karpov A.V., Kayrgaliev D.V.</i>	111
INFLUENCE OF SELENIUM COMPOUNDS ON QUANTITY OF NATURAL MICROORGANISMS IN AGRICULTURAL SOILS AND ON CROP YIELD OF WHEAT <i>Smirnova D.B., Ivakhnova D.A., Blinova E.V., Apyratina K.V., SinitSYna Y.V., Smirnova L.A.</i>	116
CHARACTERISTICS AND POSSIBLE USE IN THE MANUFACTURE PRODUCTS BIOPROTECTORS PROPERTIES FITO RAW MATERIALS GROWING ON THE TERRITORY OF SVERDLOVSK REGION <i>Chugunova O.V., Pastushkova E.V., Kryukova E.V.</i>	120
<b><i>Earth Science (25.00.00)</i></b>	
FORMING GIDROTEKHNOGENNYYKH MANGANIFEROUS GEORESURSOV IN THE CONDITIONS OF TECHNOGENESIS OF MEDNOKOLCHEDANNYYKH OF DEPOSITS <i>Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V., Chuprova L.V.</i>	126
STUDYING OF INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF REAGENTS MODIFIERS ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE COAL SURFACE <i>Mullina E.R., Mishurina O.A., Ershova O.V.</i>	130
ENERGY RESOURCES OF SOLAR RADIATION AND WIND ON THE TERRITORY OF TOMSK REGION <i>Nevidimova O.G., Yankovich E.P.</i>	134

УДК 621.745.55

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ ВАНАДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ КОМПЛЕКСНОГО КРЕМНЕАЛЮМИНИЕВОГО ФЕРРОСПЛАВА**

<sup>1</sup>Андреященко В.А., <sup>2</sup>Байсанов А.С., <sup>1,2</sup>Никурашина Е.В.

<sup>1</sup>Карагандинский государственный технический университет, Караганда, e-mail: Vi-ta.z@mail.ru;

<sup>2</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда

В данной работе изучена технология выплавки ванадиевой лигатуры по традиционной технологии. Разработана и исследована новая технология выплавки ванадиевой лигатуры с использованием в качестве восстановителя комплексного кремнеалюминиевого ферросплава. При выплавке ванадиевой лигатуры использовано отечественное сырье. В результате применения новой технологии повышено извлечение ванадия в металл (степень извлечения ванадия 93–96%), увеличена производительность процесса. Технология выплавки упрощена за счет отсутствия дополнительных промежуточных операций, таких как дробление, рафинирование.

**Ключевые слова:** выплавка, ванадиевая лигатура, ферросплав, комплексный кремнеалюминиевый восстановитель

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR SMELTING VANADIUM FOUNDRY ALLOY BY USING COMPLEX SILICON-ALUMINUM FERRO-ALLOY AS REDUCING AGENT**

<sup>1</sup>Andreyaschenko V.A., <sup>2</sup>Baysanov A.S., <sup>1,2</sup>Nikurashina E.V.

<sup>1</sup>Karaganda State Technical University, Karaganda, e-mail: Vi-ta.z@mail.ru;

<sup>2</sup>Zh. Abishev Chemical-metallurgical Institute, Karaganda

A conventional technology for smelting vanadium foundry alloy is reviewed in this work. A new technology for technology for smelting vanadium foundry alloy by using complex silicon-aluminum ferro-alloy as reducing agent was developed and studied. A native raw material was used for smelting vanadium foundry alloy. By application of new technology the extraction of vanadium was increased (vanadium extraction ratio – 93–96%), the efficiency of process was improved. The smelting technology was simplified by absence of additional intermediate operations, such as crushing, refinement.

**Keywords:** smelting, vanadium foundry alloy, ferro-alloy, silicon-aluminum reducing agent

Ежегодно возрастает спрос и цена на ванадий и его сплавы в новых отраслях промышленности и техники, что требует все большего количества ванадия и новых технологий его производства. По прогнозам аналитической системы «Металл Эксперт», в краткосрочной перспективе в сегменте феррованадия ожидается умеренное улучшение конъюнктуры за счет активизации закупок и достижения ценового дна (с 2004 г. цена не опускалась ниже 19000\$ за тонну на FeV 70–80% европейского рынка) [1, 2].

Как известно, содержание ванадия в земной коре составляет 0,015%. По распространенности ванадий можно поставить рядом с такими металлами, как никель, медь и цинк. Однако, несмотря на это, ванадий до настоящего времени относят к группе редких элементов. Это связано с тем, что ванадий обладает большой реакционной способностью и может изменять в широком интервале свою валентность. Образует нерастворимые комплексные соединения с различными металлами, он большей частью находится в железных и полиметалли-

ческих рудах. Этим и объясняется его значительная рассеянность в природе.

В настоящее время основными потребителями ванадийсодержащих сплавов являются: черная металлургия (около 80%), цветная металлургия, химическая промышленность, атомная промышленность, авто- и авиастроение, машиностроение, энергетическая промышленность, ракетно-приборостроение, текстильная и лакокрасочная промышленность.

В черной металлургии ванадий является незаменимым легирующим элементом с практически неограниченной сферой применения в сталях и сплавах самых разнообразных классов и назначений, при производстве высокопрочных конструкционных и быстрорежущих сталей.

Ванадий связывает азот и снижает чувствительность стали к старению, повышает твердость, прочность, износостойкость и теплостойкость сплава. Позволяет повысить ударную вязкость, устойчивость стали к знакопеременным нагрузкам, предел текучести и пластические параметры металла.

Данные свойства ванадия широко используются в производстве конструкционных, жаропрочных и инструментальных сталей, а также применяется для получения мелкокристаллической структуры стали. Ввод незначительного количества ванадия в стали резко повышает их механические свойства при повышенных температурах. В данном направлении работает группа украинских ученых под руководством Гасика М.М. [4]. Публикуются интересные работы групп китайских ученых Фан Дж., Жэнг Х., и др. [3, 8], а также Ли. Л., Ге В. и др. [5, 6] и Москаляк Р.Р., Алфантази А.М. [7].

### Производство по традиционной технологии

Шихтовыми материалами для производства феррованадия являются: гранулированная пятиокись ванадия, дробленая до 10–30 мм, ФС75, алюминий в гранулах менее 30 мм, стальная стружка и известь.

Производство феррованадия складывается из двух процессов: восстановительного и рафинировочного.

Во время первого периода ведут восстановление ванадия из пятиокиси ванадия и рафинировочного шлака при избытке восстановителя – ферросилиция и известковых шлаков. Для довосстановления шлака разрешается применять коксовую мелочь. Содержание  $V_2O_5$  в отвальном шлаке этого периода не должно превышать 0,35%, а феррованадий содержит 25–30% V, 21–23% Si и 0,3–0,5% С. Затем обогащают сплав ванадием, который загружается в смеси с известью в соотношении 1:1,5. Содержание кремния в сплаве в конце восстановительного периода составляет 9–12%, а ванадия 35–40%. Отвальный шлак содержит < 0,35% V.

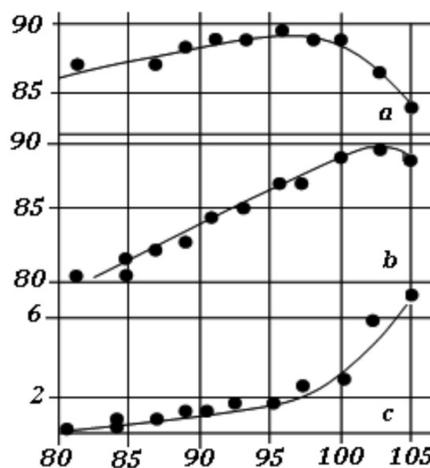
После слива шлака начинают рафинировку сплава от кремния, для чего в печь загружают пятиокись ванадия с известью в соотношении 1:1. Восстановленный ванадий переходит в сплав, содержание кремния в котором снижается ниже 2,0%, после чего сливают рафинировочный шлак и выпускают феррованадий в чугунные изложницы. После остывания сплав разделяют и упаковывают, а отходы, получающиеся при разделке и чистке сплава, возвращают на переплав.

Рафинировочный шлак, содержащий 40–45% CaO, 20–25% SiO<sub>2</sub>, 10–15% MgO, 10–15% V, возвращают в печь в восстановительный период следующей плавки. Полученный феррованадий содержит пример-

но 45–50% V, 1,5% Si, 0,90% Al, 1,2–1,4% Mn, 0,7–0,95% Cr, 0,08% P и 0,05% S.

На 1 базовую тонну феррованадия (40% V) расходуется 710 кг плавленной пятиокиси ванадия (100%  $V_2O_5$ ), 425 кг ферросилиция марки ФС75, 75 кг алюминия, 1350 кг извести, 300 кг железной стружки и металлоотсева и 4,68 ГДж (1350 кВт·ч) электроэнергии. На рисунке представлена зависимость содержания ванадия (а), извлечения ванадия (б) и содержания алюминия в феррованадии (в) от количества восстановителя в шихте.

Безуглеродистый высокопроцентный феррованадий получают алюминотермическими методами как внепечной плавкой, так и в электропечах. Внепечную плавку ведут с нижним запалом в горне с магнетитовой футеровкой. Шихту рассчитывают на получение слитка массой 500 кг. Выход феррованадия существенно зависит от количества восстановителя в шихте. Зависимость извлечения ванадия и состава сплава от количества восстановителя приведена на рисунке, из которого видно, что лучшие показатели достигаются при содержании Al, равном 100–102% от теоретически необходимого.

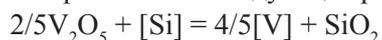


Зависимость содержания ванадия в феррованадии (а), извлечения ванадия (б) и содержания алюминия в феррованадии (с) от количества восстановителя в шихте

Удельная теплота алюминотермического восстановления  $V_2O_5$ , равная 115,2 кДж/кг × атом (27 500 кал/г·атом), значительно выше необходимых 88 кДж/кг·атом (21 000 кал/г·атом), поэтому в шихту необходимо вводить некоторое количество бал-

ластных добавок. Для этой цели используют присадку CaO и MgO, снижающую вязкость шлака и способствующую лучшему осаждению корочек сплава и повышению использования сплава. Аллюминотермический феррованадий имеет в своем составе примерно (%): 2 Si; 0,05 P; 0,1 Ti; 1,5 Mn; 0,1 S и до 0,06 C. При аллюминотермическом восстановлении в сплав переходит 87–95 % V; расход аллюминиевого порошка составляет 890 кг/т. В шлаке содержится до 4,5 % окислов ванадия.

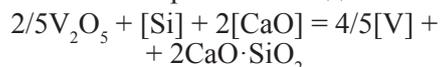
Восстановление пятиоксида ванадия кремнием протекает по следующей реакции:



$$G^\circ = -326\,046 + 75,24 \text{ Дж/моль} \\ (-77\,870 + 17,97 \text{ Т кал/моль})$$

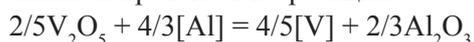
Одновременно могут образовываться трудновосстановимые низшие окислы  $V_2O_3$  и VO. Восстановление низших окислов ванадия также затруднено образованием силиката ванадия, и поэтому в шихту вводят известь, связывающую кремнезем и препятствующую образованию силикатов ванадия.

В присутствии окиси кальция реакция восстановления принимает вид



$$G^\circ = -472\,560 + 75,24 \text{ Т Дж/моль} \\ (-112\,870 + 17,97 \text{ Т кал/моль})$$

Восстановление пятиоксида ванадия аллюминием протекает по реакции



$$G^\circ = -502\,000 + 60,88 \text{ Дж/моль} \\ (-119\,900 + 14,54 \text{ Т кал/моль})$$

В качестве исходного сырья при получении комплексного сплава в качестве восстановителя использовался отечественный (Казахстанский) некондиционный высокозольный уголь. Переработка высокозольных углей прогнозирует улучшение экологической обстановки и не требует дополнительного отчуждения земель под отвалы и различные хранилища. Полученный из некондиционного высоко-

зольного угля кремнеаллюминиевый сплав позволяет снизить потребность в количестве используемого аллюминия, который значительно дешевле аллюминиевого порошка или лома, применяемого в традиционных технологиях. Таким образом значительно снижается себестоимость выплавляемой конечной ванадиевой лигатуры.

Кроме того, имеется потребность сталелитейных заводов в ванадиевых ферросплавах в количестве до 1000–1500 т в год. Выплавка феррованадия осуществляется без использования дорогостоящего восстановителя – металлургического кокса (стоимость которого достигает 400–420\$ США за 1 тонну), что позволяет снизить себестоимость получения сплава по сравнению с традиционной технологией.

#### Выплавка ванадиевой лигатуры по новой технологии

Предлагаемый новый способ выплавки феррованадия вели плавкой «на блок». Загружали шихту, состоящую из пентаоксида ванадия и комплексного кремнеаллюминиевого восстановителя, стружки металлической и извести. Характеристика шихтовых материалов приведена в таблице.

На 1 базовую тонну феррованадия расходуется 710 кг пятиоксида ванадия (90–95 %  $V_2O_5$ ), 500 кг комплексного восстановителя марки ФСА65А15, 1350 кг извести, 250 кг железной стружки. Плавка шла с нижним запалом. Скорость плавления шихты составляет около 190–210 кг/(м<sup>2</sup>·мин) при содержании аллюминия в шихте 100–102 % от теоретически необходимого. Полученный сплав содержит до 50 % ванадия, 0,3 % углерода и 2 % аллюминия.

Схема технологического процесса по предлагаемой технологии:

- загрузка шихты в реакционное пространство блока;
- проплавка;
- остывание с блоком;
- разбор блока;
- отделение шлака от выплавленного металла.

Характеристика шихтовых материалов для выплавки феррованадия предлагаемым способом

Материал	Содержание компонентов, мас. %					
	V	MnO	Si	Al	C	Fe
Пентаоксид ванадия	90–95	2,6–1,0	–	–	–	–
Комплексный кремнеаллюминиевый восстановитель	–	–	не менее 60	10–25	0,1–1	ост.

Данная технология позволила решить следующие проблемы: использовать отечественное сырье; повысить извлечение ванадия в металл (степень извлечения ванадия 93–96%); увеличить производительность процесса и упростить технологию производства за счет отсутствия дополнительных промежуточных операций, таких как дробление, рафинирование; сократить угар алюминия и улет пентаоксида ванадия из плавильного агрегата, расход огнеупоров, потерь тепла с поверхности расплава, его выбросов и выплесков. Также в процессе плавки не используются добавки алюминиевого порошка или лома, так как алюминий содержится в комплексном кремне-алюминиевом сплаве. Удалось получить не рассыпающийся шлак и уменьшить его количество, а также снизить наличие в нем «корольков» металла и исключить из состава шихты дорогостоящий коксовый орешек.

### Выводы

Разработана новая технология выплавки ванадиевой лигатуры. Проведен сравнительный эксперимент традиционной технологии и разработанной. Применение новой технологии позволило частично решить как сырьевую проблему, так и экологические

задачи, касающиеся утилизации отходов угольной промышленности в Республике Казахстан и способно удовлетворить возрастающую потребность в ванадиевых ферросплавах.

### Список литературы

1. Металл Эксперт // Информационное агентство «Металл курьер».
2. Торгово-аналитическая система [www.Metaltorg.ru](http://www.Metaltorg.ru).
3. Fan, J.-P., Tan, Z., Peng, K.-W., Zheng, X.-J. / Technological parameters of smelting high vanadium ferrovanadium with mixture of  $V_2O_5$  and  $V_2O_3$ . Journal of Iron and Steel Research Volume 25, Issue 8, August 2013, P. 24–27.9.
4. Gasik, M.M. Handbook of ferroalloys. (Book). Publisher: Elsevier Ltd, 2013.8.
5. Li, L., Ge, W.S., Chen, Y., Sun, Z.H. / Study on slag corrosion of the magnesia lining during ferrovanadium smelting process (Conference Paper). Advanced Materials Research. 2013 International Conference on Materials, Transportation and Environmental Engineering, CMTEE 2013. Taichung. Taiwan. 21–23 August 2013. Volume 779, 2013, P. 96–100.11.
6. Li, L. / Effects of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  contents of converter slag on metallurgical properties (Conference Paper). Advanced Materials Research. 2012 International Conference on Chemical Engineering, Metallurgical Engineering and Metallic Materials, CMMM 2012; KunMing; China; 12-13 October 2012. Volume 581-582, Issue 1, 2012, P. 373–377.12.
7. Moskalyk, R.R., Alfantazi A.M. / Processing of vanadium: a review. Minerals Engineering. Volume 16, Issue 9, September 2003, P. 793–805.
8. Zheng, X.-J., Peng, K.-W., Pu, N.-W., Ma, H.-L., Shi, H. / Technological parameters of smelting high vanadium ferroalloy by outside furnace process. Journal of Iron and Steel Research. Volume 24, Issue 9, September 2012, P. 6–9.10.

УДК 621.793:669.058:661.847.9

## ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Асталохина А.С., Пикалов Е.С.

*Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru*

В данной работе были рассмотрены современные методы нанесения цинковых покрытий, которые являются наиболее эффективными для защиты металлических поверхностей от коррозии. За последние несколько десятилетий цинковые покрытия продемонстрировали высокие потребительские качества, позволяющие использовать их практически во всех сферах промышленности. Причинами широкого использования цинковых покрытий являются их устойчивость к внешним воздействиям, низкая стоимость и безопасность. В зависимости от назначения и характеристик обрабатываемой поверхности используют различные способы нанесения цинковых покрытий, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, которые приведены в данной работе. Также рассмотрены особенности технологии нанесения и дальнейшего использования следующих методов: горячее цинкование, термодиффузионное цинкование, гальваническое цинкование, холодное цинкование и газотермическое цинкование.

**Ключевые слова:** коррозия, цинковое покрытие, толщина покрытия, срок службы

## CHARACTERISTICS OF MODERN METHODS OF APPLYING PROTECTIVE ZINC COATINGS

Astalyuhina A.S., Pikalov E.S.

*Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru*

In this work we were considered modern methods of applying zinc coatings, which are most effective to protect metal surfaces from corrosion. Over the past few decades, zinc coatings showed high consumer qualities, allows their use in almost all industries. The reasons for the wide use of zinc coatings are their resilience, low cost and safety. Depending on the application and the characteristics of the treated surface using a variety of methods for applying coatings of zinc, each of which has its own advantages and disadvantages which are presented in this paper. Also, the features of the technology application and further use of the following methods: hot-dip galvanizing, thermal diffusion galvanizing, electro galvanized, cold galvanizing and gas-thermal galvanizing.

**Keywords:** corrosion, the zinc coating, thickness of coating, durability

Коррозия (лат. *corrosio*) – это самопроизвольное разрушение металлов под воздействием химического или физико-химического влияния окружающей среды.

Процесс разрушения металлов и их защита от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Во многих областях промышленности технический прогресс тормозится из-за нерешенности, а подчас и нерешаемости целого ряда коррозионных задач. И особенно актуальными они становятся сегодня, когда использование металлов в самых разных отраслях производства достигло исторического пикового показателя.

### Обзор основных методов цинкования

Наиболее распространенным методом защиты металла от коррозии является цинкование. Цинкование – нанесение слоя цинка или его сплава на поверхность металлических изделий или насыщение цинком поверхностных слоев для защиты от коррозии.

Метод защиты основан на том, что цинк в составе покрытия вступает в реакции кор-

розии первым, не подвергая воздействию сам металл.

Цинк способен уберечь железо от ржавчины, которая неизбежно появляется в ходе эксплуатации металлических предметов. И защита эта не чисто механического характера – вместе с железом цинк образует гальваническую пару, а результат взаимодействия цинка с кислородом обеспечивает ещё большую защиту – на цинке образуется поверхностная кора.

Антикоррозийные покрытия с использованием цинка, а именно цинкование, обладают рядом очевидных преимуществ: увеличение срока службы металла до 60 лет; покрытие всего изделия равномерным слоем; устойчивость к отслаиванию.

Цинкование применяется в строительстве, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, энергетике, газодобывающей промышленности, автомобилестроении, сельском хозяйстве.

Современные технологии предусматривают несколько видов цинкования. Каждый из них отличается временем опе-

рации, свойствами, применяемым оборудованием и толщиной образующейся цинковой пленки. Выбор того или иного метода нанесения определяется требованиями к защите, эксплуатационными факторами, условиями нанесения и экономическими аспектами.

Термодиффузионное цинкование – покрытие изделия цинком, осуществляемое из паровой или газовой фазы при высоких температурах (375–850 °С), применяется для покрытия труб и др. частей конструкций, работающих во влажной атмосфере, в бензине, керосине, газовых средах, содержащих серу. Толщина диффузионного слоя зависит от температуры и времени цинкования и составляет обычно 20–100 мкм. Срок службы 10–15 лет [1].

Важной особенностью термодиффузионного метода является возможность получения сплошного и равномерного по толщине покрытия на изделиях любой сложной формы.

Термодиффузионный метод цинкования применим для покрытия регенераторов в производстве бензина, теплообменников, печей, аппаратуры для производства синтетического аммиака, метанола и других органических продуктов.

Аппаратура, оцинкованная термодиффузионным методом, является стойкой в восстановительной газовой среде в присутствии серосодержащих веществ (например,  $H_2S$ ) при температуре до 550 °С.

Недостатками термодиффузионного метода цинкования являются: громоздкость и сложность аппаратуры, применяемой для этой цели, большая продолжительность процесса, небольшая производительность и отсутствие декоративных свойств у диффузионного цинкового покрытия (серые тона, отсутствие блеска).

Горячее цинкование – покрытие металла слоем цинка для защиты от коррозии путем окунания изделия в ванну с расплавленным цинком при температуре около 460 °С. В результате антикоррозийной защиты срок службы изделия значительно продлевается (до 50 лет). Во время цинкования между цинком и железом образуется устойчивое соединение, даже при появлении царапин или сколов на поверхности оцинкованного изделия защитные свойства покрытия будут препятствовать воздействию ржавчины, чего не могут дать другие способы обработки – покраска или нанесение пластика. При этом невысокая стоимость цинка дает методу цинкования

еще одно преимущество перед другими способами антикоррозийной обработки. Кроме того, способ позволяет долгое время избегать ремонта и увеличивает срок службы металлических изделий. Цинкованию подлежат изделия любой формы. В зависимости от экологической среды, в которой будет использоваться конструкция, определяется и толщина наносимого слоя цинка.

Защитный цинковый слой образуется на изделии, которое погружается в массу расплавленного цинка. Далее происходит химическая реакция между основным металлом и цинком. В результате этого процесса вся поверхность конструкции, даже в самых труднодоступных местах, покрывается защитным слоем.

Основным преимуществом данного метода оцинкования по сравнению с электролитическим заключается в более высокой коррозионной устойчивости покрытия, поскольку горячий способ позволяет получить покрытие большей толщины (от 40–200 мкм). Срок службы покрытия от 50 и более лет.

К достоинствам этого метода цинкования можно отнести следующие: высокая коррозионная устойчивость покрытого изделия; относительная дешевизна горячего цинкования; простота реализации; простота обслуживания установок; высокая производительность; способность цинкового покрытия защищать основной металл даже после механического повреждения или нарушения сплошности покрытия; высокая электропроводность покрытия; хорошая теплопроводность.

Недостатки метода горячего цинкования:

– точная регулировка толщины этого покрытия невозможна. Горячий способ не может быть применен для покрытия изделий с точными допусками и в тех случаях, когда высокая температура может изменить свойства крепежа;

– по сравнению с термодиффузионным оцинкованием, существует возможность наводораживания и, как следствие, охрупчивания основного защищаемого материала (водородное охрупчивание) [5].

– детали, подвергающиеся горячему цинкованию, не должны иметь карманов, закрытых полостей и воздушных мешков. Не оцинковываются барабаны, емкости и змеевики из труб.

– относительно большой расход цинка.

Область применения данных изделий достаточно обширна, применяемое обо-

рудование для цинкования стальных конструкций позволяет использовать данную технологию практически в любой соответствующей отрасли – это энергетика, связь, дорожное, промышленное и гражданское строительство, промышленное производство, нефтедобыча и нефтепереработка, городская инфраструктура и коммунальное хозяйство [7].

Холодное цинкование – нанесение на заранее подготовленную поверхность специального цинкнаполненного состава (цинкнаполненные краски, грунты и композиции). Содержание цинкового высокодисперсного порошка в составе для холодного цинкования может достигать 95% [4].

В результате использования таких составов на изделиях формируется покрытие с антикоррозионными характеристиками, которые практически ничем не уступают по свойствам покрытиям, получаемым горячим цинкованием.

Суть метода заключается в нанесении на чистую металлическую поверхность специальных красителей или грунтовок, содержащих в своем составе до 98% цинковой пудры. В этом случае цинк так же, как и при горячей оцинковке, становится анодом в гальванической паре с железом и обеспечивает его катодную защиту. Металл, который в гальванической паре является защитником, называют протектором, отсюда название – протекторная защита. Наносится такое покрытие принятым при обычной покраске способом – распылителем. Толщина покрытия определяется количеством наносимых слоев композиции от 40 мкм – 1 слой, 120 мкм – 3 слоя. Срок службы покрытия 9–13 лет [4].

Нанесенное по всем правилам на хорошо подготовленную поверхность покрытие дает потребителю следующие преимущества: надежная катодная защита от коррозии; красивый внешний вид; долговечность и устойчивость; могут быть обработаны как элементы, так и вся конструкция в сборе, поэтому защищаются сварные швы, стыки и соединения элементов.

Недостатками цинковых покрытий являются:

- отсутствие характерного металлического блеска, что, однако, легко компенсируется высокой совместимостью практически со всеми видами лакокрасочных материалов;

- малая долговечность покрытия;

- покрытие чувствительно к механическим воздействиям.

Методом холодного цинкования наносят покрытия на детали автомобилей, трубы, арматуру, различные резервуары, мостовые сооружения, части судов, нефтепроводы, газопроводы, цистерны, металлоконструкции и многое другое.

Холодным цинкованием хорошо укрепляют различные металлоконструкции и трубы. Широко используется холодное цинкование при ремонте уже установленных магистральных трубопроводов.

Газотермическое напыление цинка, или цинковая металлизация – это специальный технический процесс, позволяющий наносить на металлоконструкции надёжные защитные антикоррозионные слои из алюминия, цинка или других стойких металлов, не подвергающихся разрушению. Газотермическое напыление может наноситься такими методами, как газопламенное напыление, плазменное напыление и электродуговая металлизация [8].

Процесс заключается в том, что покрываемая поверхность и наносимый защитный слой играют роль катода и анода, обменивающихся заряженными частицами, что обеспечивает максимальное присоединение защитного слоя и полную его непроницаемость для влаги и кислорода. При этом достигается ещё и такой эффект, что газотермическое напыление даже в случае механического повреждения защитного слоя может самовосстанавливаться. При металлизации поверхность детали предварительно не нагревается и при напылении не поднимается выше 180 °С [8]. Покрытие можно производить не только в цеху, но и на открытых местностях. Ещё одним достоинством такого способа получения покрытий является то, что напыление позволяет экономить исходное, зачастую дорогостоящее сырьё и энергетические ресурсы.

В случае газотермического напыления могут быть получены покрытия из чистого цинка (> 99,9%) благодаря тому, что не происходит химического взаимодействия между материалом детали и покрытием. Толщина цинкового покрытия от 60 до 300 мкм [3].

Газотермические покрытия в силу своей природы являются пористыми. Для снижения скорости их электрохимического растворения они пропитываются порозаполнителями в виде лакокрасочных покрытий. Такие комбинированные покрытия могут обладать долговременной защитной способностью, достигающей 30 и более лет. Однако они весьма чувствительны к меха-

ническим воздействиям и требуют восстановления свойств лакокрасочных покрытий через каждые 5–7 лет.

Электролитическое, или гальваническое, цинкование – наиболее рациональный и совершенный способ цинкования, получивший широкое распространение в промышленности для защиты стальных изделий от коррозии. Электролитическое осаждение цинка из водных растворов его солей, несмотря на высокий потенциал этого металла ( $-0,70$  В), достигается благодаря тому, что почти не выделяется на катоде [6].

При электролитическом цинковании стали сплав между железом основы и цинком не образуется. Поэтому цинковое покрытие не содержит примеси основного металла. Загрязнения его другими металлами (железом, свинцом) весьма незначительны, их количество не превышает сотых долей процента. Степень чистоты электролитического цинкового покрытия тем выше, чем чище исходные материалы, применяемые для электролиза, и прежде всего материал анодов.

Полученное при нормальных условиях электролитическое цинковое покрытие отличается значительно меньшей хрупкостью, чем покрытия цинком, наносимые другими способами; оно обладает большей пластичностью и хорошей сцепляемостью с основным металлом.

Электролитический способ позволяет точно регулировать количество наносимого на поверхность цинка и получать на изделиях несложной конфигурации достаточно равномерные покрытия. В связи с этим расход цинка на покрытие значительно меньше, чем при других способах. Потери цинка, неизбежные при горячем способе, в данном случае незначительны. Экономия металла при электролитическом способе по сравнению с горячим составляет 50% и более [2].

Толщина цинкового покрытия, необходимая для защиты изделий от коррозии, зависит от материала и характера обработки покрываемых изделий, назначения, условий службы и хранения изделий и колеблется в довольно широких пределах, от 3 до 40 мкм. Покрытие ложится равномерно, по сравнению с горячим цинкованием, полностью повторяя поверхность изделия. Срок службы покрытия до 40 лет.

В настоящее время гальваническое цинкование широко распространено и применяется во всех областях промышленности для защиты от коррозии разнообразных металлических изделий, таких как болты, гай-

ки, шайбы, крепежные и конструкционные элементы.

К преимуществам этого наиболее распространенного метода цинкования необходимо отнести высокую производительность и равномерность покрытия, блестящий, декоративный характер поверхности с неизменными размерами.

Основным недостатком таких покрытий являются низкие адгезионные свойства, что в итоге приводит к низкой коррозионной стойкости изделий, обработанных таким методом.

Цинкованию могут подвергаться детали из сталей различных марок с прочностью на растяжение вплоть до 1500 Н/мм<sup>2</sup>.

Электролитическое цинкование не рекомендуется к применению в следующих случаях: для высоко нагруженных пружин; для деталей, работающих при температуре выше 250 °С; для деталей, эксплуатирующихся в пресной горячей воде при температуре выше 60 °С; в некоторых других случаях, связанных с особенностью условий эксплуатации изделий [6].

### Заключение

Ни один из вышеперечисленных способов цинкования не является универсальным для всех условий эксплуатации. Все они в какой-то мере взаимно дополняют друг друга и позволяют решать разнообразные технические задачи, связанные с защитой изделий от коррозии и приданием их поверхности необходимых функциональных свойств. На сегодняшний день в одном изделии возможно использовать несколько типов покрытий.

### Список литературы

1. Все о коррозии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.okorrozii.com/holodnoe-zinkovanie.html> (дата обращения: 9.11.2015).
2. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2003–2004 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – Т. 13, № 2. – С. 16–20.
3. Кудрявцев В.Н. Покрытия и обработка поверхности. 7-я международная выставка и конференция: тезисы докл. (Москва, 17–19 марта 2010 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – С. 108.
4. Лобанов С.А. Практические советы гальванику. – СПб.: Питер, Машиностроение, 2001. – С. 257.
5. Михайлов А.А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. – М.: Машиностроение, 2002. – С. 144.
6. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – С. 252.
7. Проскуркин Е.В., Горбунов Н.С., Диффузионные цинковые покрытия. – М.: Металлургия, 1972. – С. 248.
8. Толмачев И.Д. Современные технологии получения газотермических покрытий [Электронный ресурс] // ООО «Техносервис ПВП»: сайт. —URL: <http://tservi.com/sovremennye-tehnologii-polucheniya-gazotermicheskikh-pokrytiy> (дата обращения: 9.11.2015).

УДК 621.357.7

## ВЛИЯНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОГО МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

**Балакай В.И., Иванов В.В., Арзуманова А.В., Старунов А.В., Мурзенко К.В.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru*

Обсуждается влияние образующихся в электролите труднорастворимых соединений электроосаждаемого металла на свойства никелевых покрытий. Разработан хлоридный электролит блестящего никелирования. Данный электролит имеет более широкий рабочий диапазон температур и pH электролита, чем в широко используемых в промышленности сульфатно-хлоридных электролитах. Исследована зависимость физико-механических свойств никелевых покрытий (блеск, микротвердость, внутренние напряжения, сцепление, пористость), осажденных из хлоридного электролита, от образования в приэлектродном слое труднорастворимых соединений электроосаждаемого металла. Изучена рассеивающая способность электролита. Показано, что при увеличении катодной плотности тока значения микротвердости, внутреннего напряжения, пористости, блеска проходят через максимум.

**Ключевые слова:** электролит, никелирование, покрытие, свойства, труднорастворимые соединения, блеск, микротвердость, внутренние напряжения, сцепление, пористость

## INFLUENCE OF THE FORMED INSOLUBLE COMPOUNDS OF ELECTROPLATED METAL INTO ELECTROLYTE ONTO PROPERTIES OF THE NICKEL-CONTAINING COATING

**Balakay V.I., Ivanov V.V., Arzumanova A.V., Starunov A.V., Murzenko K.V.**

*Platov South-Russian State Polytechnic University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru*

The influence of the formed insoluble compounds of electroplated metal into electrolyte onto properties of the nickel-containing coating was discussed. The chloride electrolyte polished nickel plating was designed. This electrolyte has a wider operating temperature range and the electrolyte pH than the sulfate-chloride electrolytes which widely used in industry. The dependences of some physical-mechanical properties of plated from chloride electrolyte nickel coatings (there are gloss, hardness, internal tensions, strength, porosity) from education of sparingly soluble compounds electroplated metal into near electrode layer were investigated, too. The ability of diffusing electrolyte was studied. It has been shown that the increasing of cathodic current density the values of the hardness, internal tensions, porosity and shine are go through a maximum.

**Keywords:** electrolyte, nickel plating, coating properties, sparingly soluble compounds, gloss, hardness, internal tensions, strength, porosity

Образование коллоидных и тонкодисперсных частиц в электролитах при нанесении металлов и сплавов и их влияние на свойства получаемых гальванических покрытий и механизм выделения металлов издавна привлекали внимание электрохимиков. В [8, 13] исследовали влияние коллоидов желатина, декстрина на катодную поляризацию при электроосаждении металлических покрытий и на свойства катодных осадков. В [8] предполагали включение ионов металла в объеме раствора в состав коллоидной мицеллы и выход их из мицеллы перед разрядом. В [13] полагали, что заряженные коллоидные частицы органических добавок могут образовывать в непосредственной близости от катода ориентированный диффузный слой, который затрудняет подход катионов металла к центру роста, повышая поляризацию при их выделении. Выравнивание металлических покрытий объясняли

влиянием коллоидов, а ухудшение внешнего вида покрытий в присутствии коллоидов – слишком большой концентрацией частиц и образованием геля, захватываемого растущим покрытием. Коллоидные частицы, включающие осаждаемый металл, преимущественно частицы гидроксидов и основных солей металла, вызывают рост на катоде губчатых покрытий при плотностях тока выше и даже ниже предельного тока диффузии [10, 11]. При этом дисперсные частицы на катоде не восстанавливаются.

Закономерности возникновения коллоидов в катодных процессах разряда металлов изучены в [4]. Высказано предположение, что вблизи катода в процессе электролиза образуются коллоидные и тонкодисперсные соединения электроосаждаемого металла [14]. Образование на катоде металлического покрытия из движущихся к нему частиц наблюдали в тех случаях, когда в условиях электро-

лиза возникают кинетически устойчивые дисперсные системы. Возникновение у катода зольей коррелировало с наводороживанием металла. Каждая коллоидная и тонкодисперсная частица у поверхности катода рассматривается как микроэлектрод. Если такая частица подходит к поверхности катода, например, на расстояние  $10^{-7}$  см, и разность потенциалов между катодом и коллоидной частицей достигает хотя бы 0,1 В, то градиент потенциала составляет  $10^6$  В/см, то есть между частицей и катодом возникает очень сильное электрическое поле. При электролизе концентрированных растворов солей металлов у катода также образуются коллоидные растворы, однако размер частиц слишком мал для наблюдения под ультрамикроскопом.

В [6] путем электронно-микроскопических исследований было установлено, что на поверхности блестящих осадков имеется нерастворимый гидроксид металла, а основным фактором получения блестящих осадков никеля является наличие в прикатодном слое коллоидного гидроксида этого металла, образующегося в процессе электролиза. В [5] при помощи ультрамикроскопа исследовали образование устойчивых коллоидных и тонкодисперсных соединений никеля в прикатодном пространстве различных электролитов никелирования. Образование и устойчивость коллоидных соединений никеля в электролитах никелирования исследовали также в [2, 16]. В [10] также считали, что в диффузионном слое возникают коллоидные соединения гидроксидов металла. Возникновение у катода коллоидных соединений является вторичным процессом, первопричиной которого являются изменения pH в диффузионном слое у электрода, из-за протекания параллельных реакций. Предполагалось, что под действием водорода или света коллоиды гидроксидов могут восстанавливаться до металла.

На основании исследования электролита никелирования Уоттса с различными добавками сделан вывод о влиянии дисперсности коллоидных частиц основных соединений никеля на качество получаемых осадков [3]. Качество осадков улучшалось по мере увеличения дисперсности коллоидных соединений никеля. Кроме того, было высказано предположение, что электроосажденный никель является результатом двух одновременно протекающих процессов: разряда ионов никеля и восстановления до металла атомарным водородом пленки гидроксида, образующегося в результате защелачивания прикатодного пространства. Образование высокодисперсных зольей в прикатодном слое является одним

из необходимых условий роста блестящих гальванопокрытий. Определяющая роль при образовании блестящих покрытий отведена «диффузионно-гидродинамическим факторам подвода (или отвода) ионов к поверхности электрода» через пленку гидроксидов металлов, образующуюся при защелачивании примыкающего к катоду слоя раствора. Пленки гидроксидов коллоидного характера могут восстанавливаться на катоде.

В [9] экспериментально показана возможность восстановления коллоидных соединений металлов на катоде в форме компактного гальванопокрытия. Обнаружено, что в присутствии коллоидных частиц соединений электроосаждаемых металлов и при обеспечении условий двухфакторной теории блескообразования достигается высокий блеск покрытий. В [12] доказано существенное ускорение электроосаждения металлов и сплавов из электролитов, содержащих коллоидные и тонкодисперсные соединения металла. Впервые введен термин «электролиты-коллоиды», под которыми подразумеваются электролиты, в которых восстановление металла происходит не только из простых и комплексных ионов, но и путем восстановления коллоидных и тонкодисперсных соединений металла. Тонкодисперсные системы соединений металла, способные восстанавливаться на катоде, могут возникать как при приготовлении электролитов, так и при растворении анодов, а также и в результате протекания вторичных электродных процессов, например защелачивания прикатодного пространства, обусловленного разрядом ионов водорода, или специально вводиться извне.

Эти представления можно перенести на системы тонких дисперсий соединений электроосаждаемого металла, которые подходят к катоду и восстанавливаются на нем вместе с ионами. Такие системы обеспечивают возможность возникновения равновесных и неравновесных электроповерхностных явлений, которые могут существенно увеличивать массоперенос по сравнению с предельным током диффузии. Это явления электроосмоса, электрофореза, возможно также диэлектрофореза, диполофореза, диффузиофореза, приводящие к возникновению потоков ионов, частиц и своеобразного эффективного размешивания прилегающей к катоду части диффузионного слоя, в которой очень низка скорость конвекции и которая представляет наибольшие затруднения для массопереноса. Считалось, что электроосмотические потоки и все явления, связанные с электроповерхностными силами

в тонкодисперсных системах, могут наблюдаться только при концентрациях раствора, не превосходящих децинормальные. Однако в последнее время показано, что электроосмотическое течение растворов электролитов происходит до концентрации 1–2 моль/л [17]. Кроме того, в прикатодной части диффузионного слоя концентрация раствора может быть существенно ниже, чем в объеме [15].

В состав большинства современных электролитов, применяющихся в гальванотехнике, входят различные комбинации добавок, обеспечивающие блеск покрытий, выравнивание и другие ценные свойства электролитов и покрытий. Среди них – сложные органические катионы и анионы с высокой поверхностной активностью, лиофильные коллоиды и полимерные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Вещества подобного рода при определенной их концентрации могут даже в концентрированных растворах электролитов служить эффективными стабилизаторами коллоидных частиц соединений металлов. Некоторые ПАВ, применяемые в гальванотехнике, заведомо являются эффективными стабилизаторами дисперсий. В связи с этим при приготовлении электролитов, содержащих такие ПАВ, при растворении анодов или при подщелачивании прикатодных слоев в них могут возникать устойчивые дисперсные системы соединений восстанавливающегося на катоде металла. Эти высокодисперсные системы могут участвовать в катодном процессе формирования металлических покрытий.

В качестве основного компонента для разработки электролита никелирования выбран хлорид никеля. В таких электролитах наблюдается меньшая тенденция к коагуляции золь и образованию наростов на покрытиях. Кроме того, преимуществами хлоридных растворов, по сравнению с сульфатными, являются их высокая электропроводность, хорошее растворение в них анодов. Устойчивость в присутствии хлорида никеля золь и тонких взвесей гидроксидов и основных солей никеля в прикатодном слое и положительный заряд коллоидных и микрогетерогенных частиц может привести к изменению свойств покрытий и к интенсификации процесса электролиза.

Используя метод математического планирования экстремальных экспериментов, разработан хлоридный электролит состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 200–350; сульфат никеля семиводный 3–7, борная кислота 25–40, хлорамин Б 1–3, КОБ 3–8 мл/л. При pH 1,0–5,5 и температуре 18–

60 °С рабочие пределы катодной плотности тока составляют 0,5–110 А/дм<sup>2</sup> [1].

Важными характеристиками никелевых покрытий являются: степень блеска, микротвердость, внутренние напряжения, адгезия, коррозионная стойкость, равномерность распределения по поверхности сложнопрофилированных деталей, пористость и т.д. В связи со спецификой восстановления на катоде коллоидных и тонкодисперсных частиц соединений никеля по сравнению с разрядом из ионов можно ожидать включения в никелевое покрытие, особенно при низких плотностях тока, невосстановившихся молекул соединений никеля, входящих в состав дисперсной частицы. Это может привести к изменению свойств покрытий. Микротвёрдость покрытий с повышением катодной плотности тока от 5 до 15 А/дм<sup>2</sup> при температуре электролита 60 °С сначала повышается, а затем снижается при увеличении катодной плотности тока до 110 А/дм<sup>2</sup>. Такой же ход зависимости наблюдается при температуре 21 °С (рис. 1).

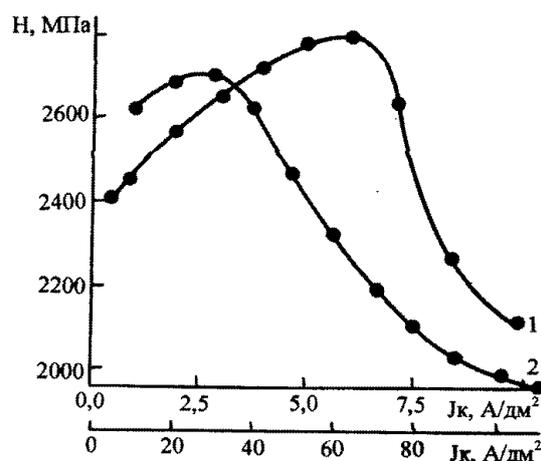


Рис. 1. Зависимость микротвёрдости никелевых покрытий от катодной плотности тока в электролите основного состава при pH 1,0 и температурах, °С: 1 – 21; 2 – 60

Для традиционных электролитов, в которых разряд металла происходит из его ионов, такая зависимость является необычной. Однако для электролита, высокая производительность которого объясняется особым механизмом восстановления вместе с ионами коллоидных и тонкодисперсных соединений электроосаждаемого металла, такая зависимость микротвердости покрытий от плотности тока является косвенным доказательством специфики катодного процесса. Если еще не достигнут потенциал восста-

новления тонкодисперсных частиц или потенциал восстановления уже достигнут, но из-за полидисперсности частиц восстановление происходит не полностью, то повышается количество включений в покрытие. Это изменяет структурно-чувствительные свойства. При достижении потенциала полного восстановления коллоидных и тонкодисперсных соединений никеля и при их монодисперсности количество включений невосстановившихся частиц в покрытие снижается, поэтому наблюдается снижение величины микротвёрдости.

Зависимость внутренних напряжений ( $V_n$ ) никелевых покрытий, осажденных из электролита основного состава с рН 1,0, от катодной плотности тока и температуры электролита показана на рис. 2. Измерения производили в момент окончания электролиза. Наблюдали напряжения растяжения. Ход приведенной на рис. 2 зависимости такого структурно-чувствительного свойства, как  $V_n$ , подтверждает сказанное выше об изменениях микротвёрдости покрытий в электролитах, содержащих коллоидные и тонкодисперсные соединения электроосаждаемого металла.

Режимы электролиза (катодная плотность тока, рН и температура электролита) влияют на блеск покрытий так, как это показано на рис. 3.

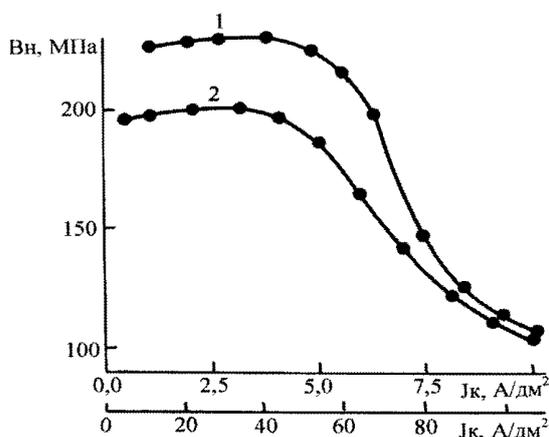


Рис. 2. Зависимость  $V_n$  никелевых покрытий от катодной плотности тока в электролите основного состава при рН 1,0 и температурах, °С: 1 – 21; 2 – 60. Толщина покрытий 12 мкм

Согласно двухфакторной теории блескообразования [9] для получения блестящих покрытий необходимы два условия:

1) образование в прикатодном слое коллоидных частиц типа  $[Me \cdot A]_{колл}$  (где Me –

ион металла, A – анион), которые обладают свойствами восстанавливаться водородом или электронами катода;

2) должны быть созданы силы, которые выстраивают восстанавливающиеся коллоидные частицы по форме фазовой поверхности жидкость 1 – жидкость 2. При этом жидкость 1 – электролит в объеме, а жидкость 2 – слой электролита у катода, где вязкость повышена благодаря присутствию дисперсных частиц. Силы поверхностного натяжения на этой границе и создают жидкоподобную поверхность блестящих покрытий.

Увеличение блеска покрытий с увеличением температуры электролита связано с увеличением степени гидролиза электролита и формированием слоя у катода с повышенной частичной концентрацией. По видимому, частицы при этих температурах становятся более тонкодисперсными. Однако при температуре выше 70°C может происходить разложение органических добавок-стабилизаторов тонкодисперсных систем, придающих устойчивость подвижной системе пор в трудноразмешиваемой части диффузионного слоя. Это способствует разрушению этой системы и резкому снижению степени блеска формирующихся никелевых покрытий. Кроме того, с повышением рабочей плотности тока из-за выделения на катоде совместно с никелем водорода в прикатодных слоях повышается рН. При рН выше определенного значения (в зависимости от температуры, состава и концентрации компонентов в электролите и т.д.) достигается рН<sub>Г</sub> никеля. Это приводит к образованию слишком крупных частиц гидроксидов и основных солей и к разрушению фазовой поверхности более вязкого слоя (жидкость 2) у поверхности электрода. При этом исчезает второй фактор, способствующий блеску гальванических покрытий по [9]. Нарушается также гидродинамический режим у поверхности растущего блестящего покрытия. Особый гидродинамический режим создается электроповерхностными явлениями в подвижной системе пор у катода при одновременном восстановлении вместе с ионами металла тонкодисперсных частиц его соединений.

Максимальный блеск никелевых покрытий наблюдается примерно при тех же плотностях тока, что и максимальная микротвёрдость. Это указывает на существенные изменения в слое электролита, прилегающего к катоду при этих режимах электролиза. Сцепление никелевых покрытий с основой из стали, меди и ее сплавов удовлетворяет ГОСТ 9.302-88.

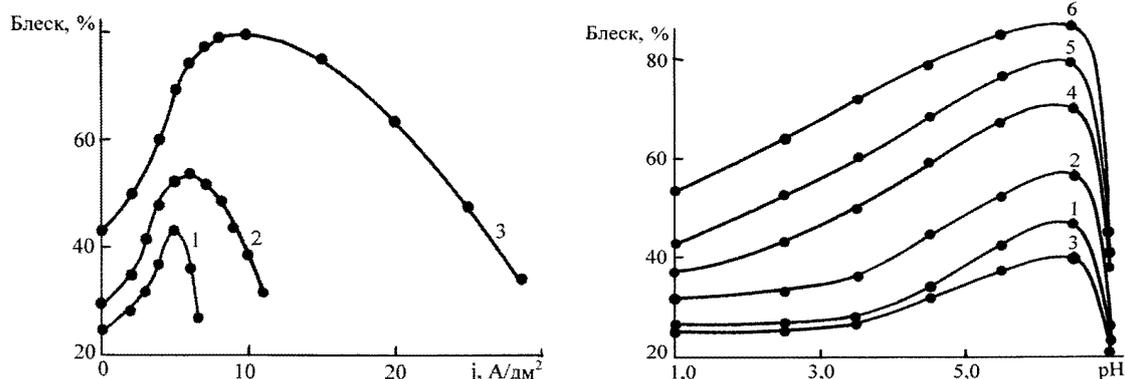


Рис. 3. Зависимость блеска никелевых покрытий от катодной плотности тока в электролите основного состава при pH 3,0 и температурах, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60. Зависимость блеска никелевых покрытий от pH электролита в электролите основного состава при температурах, °С: 1, 2, 3 – 20; 4, 5, 6 – 60 и плотностях тока, А/дм<sup>2</sup>: 1, 3 – 2,0; 2, 4 – 4,0; 3, 5 – 6,5

Измерения рассеивающей способности (РС) хлоридного электролита никелирования (по методу Херринга и Блюма) производили в зависимости от катодной плотности тока, состава электролита и режима электролиза. РС в данных растворах почти не отличается от РС применяемых в промышленности сульфатно-хлоридных электролитов блестящего никелирования и находится в пределах 8–25%.

При электроосаждении блестящих никелевых покрытий в промышленности в основном используются электролиты, работоспособные только при повышенных температурах (45–65 °С). Это приводит к увеличению энергетических затрат, к ускорению испарения электролита из ванны и потому требует постоянной корректировки электролита, дополнительного времени на разогрев ванны до нужной температуры, постоянного контроля температуры электролита и т.д. Разработанный электролит работает как при повышенной температуре, так и при комнатной.

### Выводы

1. Разработан хлоридный электролит блестящего никелирования. Данный электролит имеет более широкий рабочий диапазон температур и pH электролита, чем в широко используемых в промышленности сульфатно-хлоридных электролитах.

2. Исследованы физико-механические свойства покрытий (микротвердость, внутренние напряжения, пористость, сцепление, блеск). Изучена рассеивающая способность электролита. Показано, что при увеличении катодной плотности тока значения микротвердости, Вн, пористости, блеска проходят через максимум.

### Список литературы

1. Балакай В.И. Высокопроизводительное никелирование. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 111 с.
2. Белый О.В., Долгая О.М., Памфилов А.В. Ультрамикроскопические исследования околокатодного пространства // Украинский химический журнал. – 1967. – Т. 33, вып. 6. – С. 577–581.
3. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю.Ю. Матулиса – Вильнюс: Минтис, 1969. – 613 с.
4. Воздвиженский Г.С. О механизме электроосаждения никеля. 5. Условия образования коллоидных растворов основных солей в процессе электролиза // Журнал прикладной электрохимии. – 1948. – Т. 21, вып. 11. – С. 1095–1098.
5. Воздвиженский Г.С. О механизме электроосаждения никеля. 2. Роль водорода в процессе электроосаждения металла // Журнал прикладной химии. – 1947. – Т. 20, вып. 9. – С. 818–822.
6. Горбунова К.М., Ивановская Т.В., Попова О.С. Электронномикроскопическое исследование поверхности электролитических осадков // Тр. совещания по электрохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 396–409.
7. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. – Л.: Химия, 1974. – 198 с.
8. Изгарышев Н.А., Горбачев С.В. Курс теоретической электрохимии. – М.-Л.: Госнаучтехиздат, 1951. – 320 с.
9. Кайкарис В.А. Двухфакторная теория блескообразования // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, вып. 10. – С. 1273–1279.
10. Кузнецов В.В. Влияние условий образования коллоидов при электролизе и их роль в формировании катодных осадков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Молотов: МГУ, 1951. – 16 с.
11. Кудрявцев Н.Т. Условия и причины выделения металлов на катоде в губчатой форме // Тр. совещания по электрохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 256–265.
12. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов // Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ 1990. – Т. 33. – С. 50–85.
13. Левин А.И., Помосов А.В. О механизме действия коллоидных и высокомолекулярных органических добавок на катодные процессы // Тр. совещания по электрохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 220 с.
14. Полукаров М.Н. Ультрамикроскопическое исследование образования коллоидных систем при электролизе и их роль в электрокристаллизации металлов // Тр. совещания по электрохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 488–493.
15. Полукаров Ю.М., Лямина Л.И., Гринина В.В., Тарасова Н.И., Чернов В.П. О механизме включения частиц в электролитический осадок // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, вып. 11. – С. 1635–1641.
16. Ротинян А.Л., Козич Е.С. Образование и устойчивость коллоидных соединений никеля в электролите электролитических ванн // Журнал прикладной химии. – 1959. – Т. 32, вып. 12. – С. 2678–2681.
17. Трошин В.П., Звягина Э.В., Мальвинова В.А. Электроосмотическое течение растворов электролитов высоких концентраций // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, вып. 8. – С. 1133–1137.

УДК 661.728:546.284-14

**СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ  
ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ /БЕНТОНИТ****<sup>1</sup>Гарасько Е.В., <sup>2</sup>Родионова А.Н., <sup>2</sup>Алексеева О.В., <sup>2</sup>Багровская Н.А., <sup>2</sup>Агафонов А.В.**<sup>1</sup>*ГБОУ ВПО «Ивановская государственная медицинская академия» Минздрава России, Иваново,  
e-mail: garasko@mail.ru;*<sup>2</sup>*ФГБУ «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук», Иваново,  
e-mail: ova@isc-ras.ru*

Проведена иммобилизация частиц алюмосиликата в матрицу гидроксиэтилцеллюлозы, получены полимерные пленочные материалы. Изучена их структура и воздействие на поведенческие реакции клеток популяций микроорганизмов *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. Выявлено влияние концентрации алюмосиликата на структуру гибридных композитов. Обнаружено фунгистатическое действие полученных композитов по отношению к грибам рода *Candida*. Композиты на основе бентонита и гидроксиэтилцеллюлозы обладают биологической активностью и могут быть рекомендованы для дальнейших исследований в качестве их возможного использования в пленочных материалах медицинского назначения.

**Ключевые слова:** гидроксиэтилцеллюлоза, алюмосиликат, композит, структура, биологическая активность**STRUCTURE AND BIOLOGY ACTIVITY OF COMPOSITES HYDROXYETIL  
CELLULOSE/BENTONITE****<sup>1</sup>Garasko E.V., <sup>2</sup>Rodionova A.N., <sup>2</sup>Alekseeva O.V., <sup>2</sup>Bagrovskaya N.A., <sup>2</sup>Agafonov A.V.**<sup>1</sup>*Ministry of Public Health of the Russian Federation Ivanovo State Medical Academy, Ivanovo,  
e-mail: garasko@mail.ru;*<sup>2</sup>*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo,  
e-mail: ova@isc-ras.ru*

Immobilization of aluminosilicate particles in a matrix hydroxyethylcellulose has been carried out by mechanical dispersion and of polymer film materials obtained. Examine their impact on the structure and behavioral responses of cells populations of microorganisms *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*. The effect of concentration of the inorganic filler on the structure of hybrid composites. Fungistasis found the composites against fungi genus *Candida*. Composites based on bentonite and hydroxyethylcellulose have biological activity, and can be recommended for further research as to their possible use in the film of medical supplies.

**Keywords:** hydroxyethylcellulose, aluminosilicate, composite, structure, biological activity

В настоящее время интенсивное развитие получила область химии высокомолекулярных соединений, связанная с получением и исследованием гибридных полимерных материалов медико-биологического назначения. Это обусловлено возможностью их практического применения в медицине при получении различных лекарственных форм, имплантов, трансдермальных систем, мембран. Для создания таких композитов могут быть использованы биосовместимые и биodeградируемые природные полимеры, модифицированные неорганическими наполнителями. Одним из таких полимеров является гидроксиэтилцеллюлоза-неионогенный, водорастворимый эфир целлюлозы, обладающий хорошими пленкообразующими свойствами и способностью к биоразложению [3, 17]. В литературе последних лет представлены сведения об использовании в качестве неорганических наполнителей монтмориллоновых и бентонитовых пород глин [14, 16]. Они обладают анизометрией, способны при

определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной около 1 нм и диаметром – 20–250 нм. Введение этих алюмосиликатов в полимерную матрицу позволяет изменить вязкость растворов полимеров, а также улучшить термическую стабильность, механические, барьерные свойства формируемых композитов [1, 12, 15]. Известно, что глины способны проявлять биологическую активность, поэтому биополимеры, модифицированные бентонитом, могут быть основой для создания антимикробных препаратов и матриц для доставки лекарственных средств. Кроме того, такие полимерные композиты могут воздействовать на биологические объекты, в том числе на организм человека, регулируя их жизнедеятельность. Однако сведения о биологической активности композитов на основе эфиров целлюлозы и алюмосиликатов весьма ограничены. Одним из инновационных научных направлений кафедры микробиологии ИвГМА является исследование воздействия новых

композиционных материалов, полученных в ИХР РАН, на поведенческие реакции клеток популяций микроорганизмов [6, 7, 8].

### Цель исследования

Изучить структуру и биологическую активность новых композитов полимерных материалов, полученных на основе гидроксипропилцеллюлозы и бентонита.

### Материалы и методы исследования

Композиционные полимерные материалы, получали в лаборатории «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем» ИХР РАН. В качестве матрицы для получения композита была выбрана гидроксипропилцеллюлоза (ГОЭЦ)  $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\}_n$  марки «Klucel», США, с молекулярной массой 250000. Наполнителем служил бентонит марки «Sigma-Aldrich», США.

Образцы глины были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе HITACHI TM-1000, оснащенный EDX детектором.

Удельную поверхность порошка бентонита определяли методом низкотемпературной (77К) адсорбции и десорбции паров азота на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции [11].

Водные 2%-е растворы ГОЭЦ и полимерные системы с бентонитом готовили гравиметрически с последующим перемешиванием на магнитной мешалке. Концентрацию алюмосиликатов варьировали от 0,5 до 5 мас.%. Пленки получали методом полива исходных и модифицированных полимерных растворов на тефлоновую подложку с последующим высушиванием, до полного удаления растворителя при 293 К. Толщина пленок составила 30 мкм.

Структуру исходных и композиционных ГОЭЦ пленок исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов  $2\theta = 2-34$  град на дифрактометре ДРОН-2 (излучение  $CuK_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,154$  нм).

ИК-спектры поверхности бентонита в виде таблеток с KBr и полимерных пленок регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с фурье-преоб-

разованием методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в диапазоне волновых чисел 4000–500  $cm^{-1}$ .

Биологическую активность исходных и модифицированных полимерных пленок изучали на прокариотах – фирмикутных грамположительных бактериях рода *Staphylococcus* и грациликутных грамотрицательных бактериях рода *Escherichia*, а также на эукариотах – дрожжеподобных грибах рода *Candida*. В качестве тест-микробов использовали: типовой вид рода *Staphylococcus* – *S. aureus* (ассоциированный с кожными покровами и слизистыми оболочками и способный вызывать оппортунистические инфекции), типовой вид рода *Escherichia* – *E. coli* (представитель нормальной микрофлоры кишечника, вызывающий инфекции при попадании в нетипичные места обитания) и типовой вид рода *Candida* – *C. albicans* (обитатель слизистых оболочек и кожи, способный вызывать кандидоз). Исследование антимикробной активности образцов проводили по общепринятой методике на плотных (посев «газоном» в чашки Петри) и жидких питательных средах (в пробирках). В чашки Петри с плотной питательной средой вносили 1,0 мл (1000 клеток) тест-культуры. Для культивирования *S. aureus* применяли желточно-солевой агар, для *E. coli* – среду Эндо, для грибов *C. albicans* – среду Сабуро. Культуру равномерно распределяли по всей поверхности чашки, подсушивали в термостате в течение 20 минут, сверху накладывали исследуемые образцы и инкубировали 24 часа в термостате при 37 °С. Об антимикробной активности образцов судили по степени угнетения роста микроорганизмов [5, 9, 10].

### Результаты исследования и их обсуждение

При сканирующей электронной микроскопии получено изображение поверхности бентонита. Из микрофотографии (рис. 1, а) видно, что микрочастицы бентонита представляют собой агрегаты частиц различной морфологии.

На основании данных энергодисперсионного анализа определено содержание химических элементов в наполнителе (рис. 1, б).

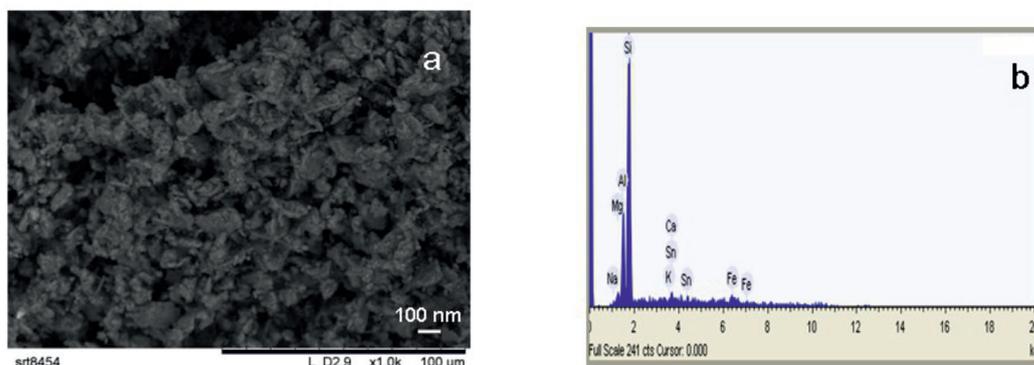


Рис. 1. Распределение частиц бентонита по размерам (а) и содержание химических элементов в наполнителе (б)

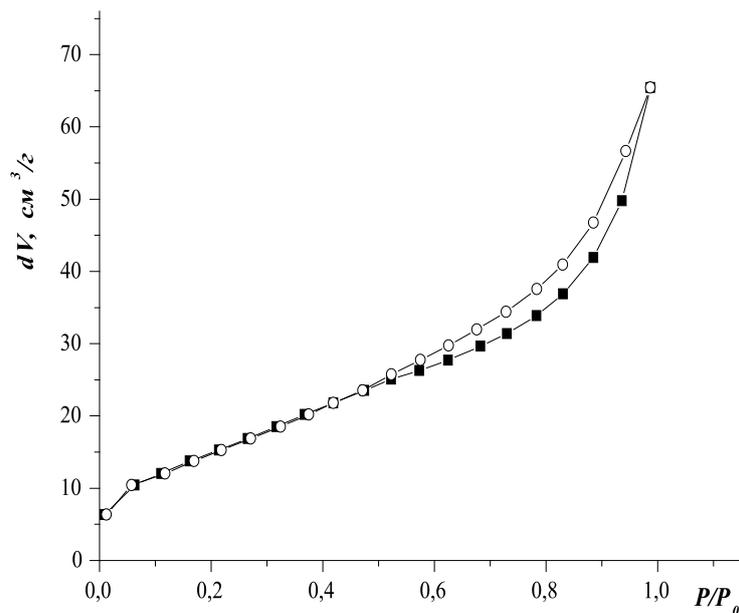


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота на бентоните

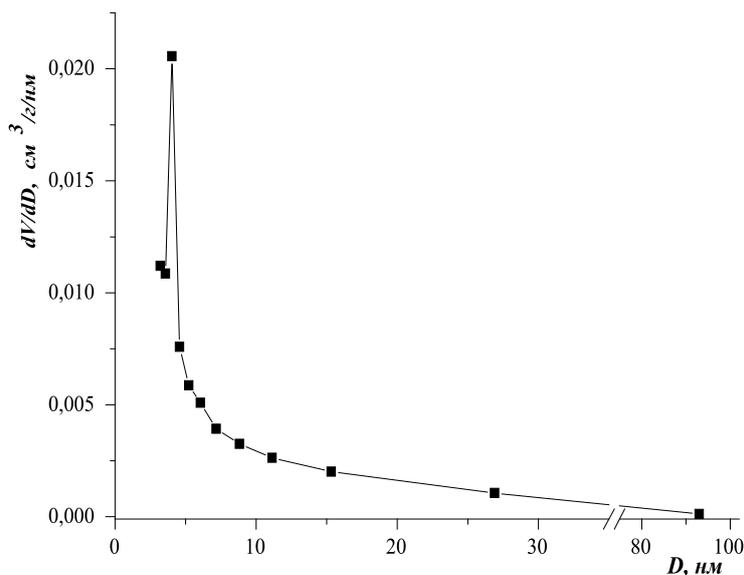


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения объема пор бентонита по размерам

Для определения структурно-сорбционных характеристик бентонита были получены изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К. Изотерма адсорбции азота для бентонита относится к IV типу по классификации IUPAC (рис. 2). Такой вид изотерм обычно свойственен твердым телам, имеющим мезопоры по классификации Дубинина. На изотерме (рис. 2) при  $P/P_0$ , близком к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на наличие в образ-

це крупных пор. Это подтверждает унимодальный характер кривой распределения пор по размерам. Для исследуемого бентонита были получены следующие сорбционные характеристики: площадь удельной поверхности  $S_{уд} = 58 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний поперечный размер пор  $D_{пор}^{уд} = 6,98 \text{ нм}$ , наиболее вероятный размер пор  $D_{пор}^{вер} = 4,031 \text{ нм}$ , суммарный объем пор  $\Sigma V_{пор}^{вер} = 0,1012 \text{ см}^3/\text{г}$ . В соответствии с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследуемый образец бен-

тонита можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор и имеющим высокоразвитую поверхность.

Рентгенофазовый анализ позволяет получить информацию о структурных измене-

ниях, происходящих в материале в процессе формирования полимерных композитов. Известно, что в нативном состоянии бентонит представляет собой частицы, состоящие из пакета алюмосиликатных плоскостей [4].

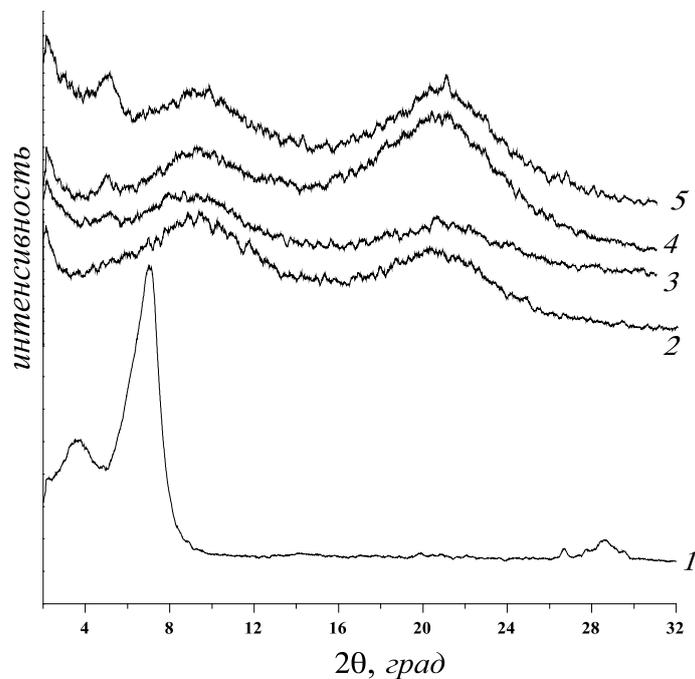


Рис. 4. Дифрактограммы бентонита (1) и пленок ГОЭЦ (2), ГОЭЦ с добавкой бентонита: 0,5 мас. % (3); 1 мас. % (4); 5 мас. % (5)

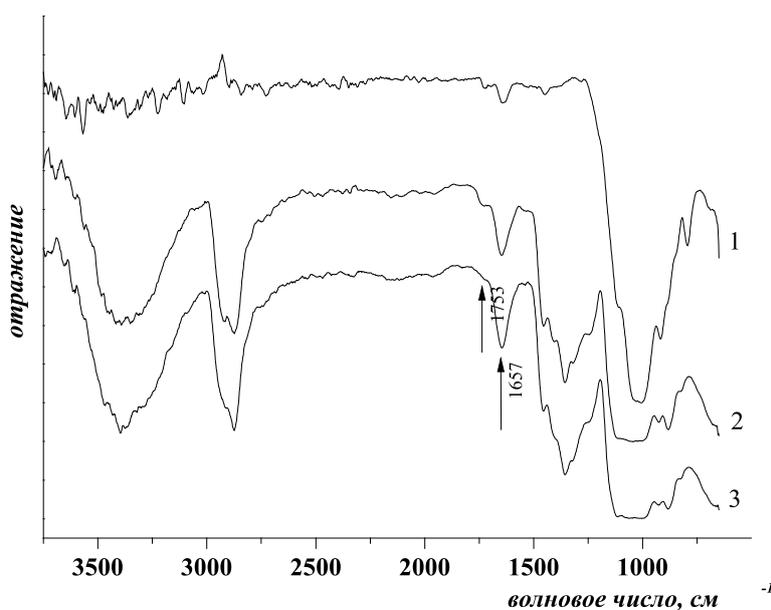


Рис. 5. ИК-спектры МНПВО образцов: бентонита (1), пленки ГОЭЦ (2), композита с содержанием наполнителя 5 мас. % (3)

На рис. 4 приведены дифрактограммы глины, а также пленок исходной и допированной бентонитом ГОЭЦ. Рефлексы при  $2\theta = 9\text{--}10^\circ$  и  $20^\circ$  на дифрактограмме эфира целлюлозы характерны для данного полимера. Рентгенограмма слоистого силиката имеет четко выраженный рефлекс при  $2\theta = 7^\circ$ , отвечающий за базальное расстояние между слоями алюмосиликата, равное 1,26 нм. Отсутствие рефлекса ГОЭЦ в области углов, меньших  $8^\circ$ , позволяет регистрировать структурные изменения бентонита в композиционной пленке. Введение глины в матрицу ГОЭЦ приводит к смещению рефлекса алюмосиликата в область углов  $2\theta \approx 5^\circ$  независимо от состава композита (рис. 4). Следует отметить, что интенсивность этих рефлексов возрастает по мере повышения концентрации наполнителя до 5 мас. %. Это означает, что часть введенного в полимерную пленку алюмосиликата находится в интеркалированном состоянии. Отсутствие пика на дифрактограмме при содержании бентонита в композите 0,5–0,1 мас. % свидетельствует о расслоении слоистого силиката и эксфолировании элементарных пакетов (рис. 4, кривая 2) [13].

На основании анализа рентгеноструктурных данных выявлено, что при получении гибридных композитов происходит увеличение межслоевого расстояния в бентоните от 1,26 до 1,75 нм, вследствие вхождения молекул полимера в полости глины.

Информацию о взаимодействии компонентов в композите можно получить при анализе ИК-спектров бентонита и пленок. В ИК-спектре бентонита (рис. 5, спектр 1) в области  $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения свободной и ассоциированной формы Si–OH, полоса при  $1650\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Полосы при  $1041$  и  $802\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям группы Si–O–Si и колебаниям колец из  $\text{SiO}_4$  тетраэдров соответственно [2].

В ИК-спектре исходной пленки ГОЭЦ (рис. 5, спектр 2) наблюдаются полосы валентных колебаний O–H групп, включенных в водородные связи ( $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ), и групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  ( $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ ). Деформационные плоскостные колебания связей C–H и O–H находятся в области  $1550\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  (максимум при  $1358\text{ см}^{-1}$ ). Валентные колебания C–OH, C–C проявляются широкой полосой в интервале  $1200\text{--}950\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при

$1647\text{ см}^{-1}$  относится к кристаллизационной воде. Слабая полоса при  $1750\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о небольшом количестве карбонильных групп C=O в молекуле полимера. В ИК-спектре композита (рис. 5, спектр 3) по сравнению со спектром ГОЭЦ наблюдаются изменения: уширение полос в области  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  и  $1550\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , изменение контура полосы при  $3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ , исчезновение полосы связи C=O при  $1750\text{ см}^{-1}$ . В спектре композита полосы поглощения при  $1647\text{ см}^{-1}$  и  $1358\text{ см}^{-1}$  смещаются на  $2\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область. Совокупность таких изменений в спектре модифицированной ГОЭЦ обусловлена образованием водородных связей между кислородсодержащими группами полимера и функциональными центрами бентонита Si–OH.

В результате испытаний биоактивности исходных и модифицированных пленок не зафиксирована гибель *S. aureus* и *E. coli* под образцами исходных пленок и пленок ГОЭЦ, содержащих частицы глины. В отношении грибов *C. albicans* установлено отсутствие роста грибов в зоне наложения образцов пленок ГОЭЦ, содержащих 3 и 5 % глины, и наличие роста под образцами исходных пленок и пленок ГОЭЦ, содержащих 1 % глины. Следует отметить, что антимикробная активность композитов зависит от концентрации наполнителя. Увеличение содержания бентонита в матрице ГОЭЦ от 1 до 5 мас. % усиливает антимикробный эффект, что находит отражение в росте зоны задержки роста грибов вокруг образцов пленок от 8 до 15 мм. Испытания исходных и модифицированных эфиоцеллюлозных пленок на фунгицидные свойства в жидкой питательной среде подтвердили полученные результаты. Установлено, что пленочные материалы на основе модифицированной ГОЭЦ подавляют рост тест-культуры *C. albicans* до 6–25 КОЕ/мл при росте 1000 КОЕ/мл (посевная доза) на плотной среде после высева из жидкой питательной в контроле (без образцов).

### Заключение

Методом механического диспергирования проведена иммобилизация частиц бентонита в матрице ГОЭЦ и получены пленочные материалы. Структура гибридных органо-неорганических композитов была исследована методом дифракции рентгеновских лучей. Установлено увеличение межплоскостного расстояния в бентоните при введении алюмосиликата в полимер. Показано, что композиты на основе бен-

тонита и ГОЭЦ обладают биологической активностью и могут быть рекомендованы для дальнейших исследований в качестве их возможного использования в материалах медицинского назначения.

#### Список литературы

1. Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2012. Вып. 3 (41). – С. 24–30.
2. Байклиз Н. и Сегала Л. Целлюлоза и ее производные. Т. 1. – М.: Мир, 1974. – 504 с.
3. Бочек А.М., Забывалова Н.М., Гофман И.В. и др. // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, Вып. 7. – С. 1191–1195.
4. Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Елоховский В.Ю. и др. // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, Вып. 8. – С. 1343–1349.
5. Вольф Л.А., Меос А.И. Волокна специального назначения. – М.: Химия. 1971. – 223 с.
6. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А. и др. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. – 2008. – Т. 51. – С. 116–119.
7. Гарасько Е.В., Шияев Р.Р., Чуловская С.А. и др. Применение наноразмерных частиц серебра в медицине // Вестн. Ивановской медицинской академии. – 2008. – № 3–4. – С. 30–34.
8. Гарасько Е.В., Шияев Р.Р., Алексеева О.В. и др. Антибактериальные свойства полимерных композитов с наноразмерными частицами меди // Вестн. Ивановской медицинской академии. – 2009. – Т. 14, № 2. – С. 21–25.
9. Гарасько Е.В. Антимикробные свойства специальной ткани // Журн. Микробиологии, эпидемиологии, иммунологии. – 1973. – № 8. – С. 54–56.
10. Гарасько Е.В., Шияев Р.Р., Чуловская С.А. и др. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков для придания устойчивых фунгицидных свойств полипропиленовым материалам // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований // 2011. № 5. С. 93.6. Лаврентьева Е.К., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. и др. // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 5. – С. 650–655.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
12. Лаврентьева Е.К., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. и др. // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 5. – С. 650–655.
13. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К. и др. // ВМС. Серия А. – 2009. – Т. 51, № 9. – С. 1–6.
14. Bergaya F. // Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. – 2006. – Vol. 1. – P. 393–421.
15. Chang J.H., Kim S.J., Joo Y.L. // S. Im. Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 5655–5661.
16. Gil A., Korili S.A. and Vicente M.A. // Catalysis Reviews. – 2008. – Vol. 50, № 2. – P. 153–221.
17. Sibel Tunç, Osman Duman // Applied Clay Science. – 2010. – Vol. 48. – P. 414–424.

УДК 620

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕСТРУКЦИИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ****Ершова О.В., Мельниченко М.А., Трифонова К.В.***ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
Магнитогорск, e-mail: ovyr\_58@mail.ru*

Рост объемов производства полимеров приводит к росту их доли в отходах. Одним из основных направлений в утилизации отслуживших свой срок пластмасс является рециклинг. Механическая переработка полиолефинов составляет важную область индустрии вторичной переработки. Одним из направлений использования полимерных отходов является создание композиционных материалов с использованием различных наполнителей. Для использования вторичных полимеров в качестве сырья необходимо предварительно установить их состав и температуру деструкции. В статье представлены результаты исследования по определению состава и температуры деструкции вторичных полимеров при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Анализ кривых ДСК – ТГ позволил установить, что все вторичные полимеры имеют многокомпонентный состав, полимерную составляющую и минеральные добавки. Определение температуры деструкции позволило установить температурный режим переработки вторичных пластиков. Полученные данные необходимы для создания композитов и их дальнейшей переработки.

**Ключевые слова:** полимеры, утилизация, полиолефины, полимерные отходы, рециклинг, температура деструкции, композиты, метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа

**USE OF THE METHOD OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS FOR DEFINITION OF STRUCTURE AND TEMPERATURE OF DESTRUCTION OF SECONDARY POLYMERS****Ershova O.V., Melnichenko M.A., Trifonova K.V.***Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: ovyr\_58@mail.ru*

Increase in production of polymers, brings, respectively to growth of their share in waste. One of the main directions in utilization of the plastic which served the term is recycling. Mechanical processing of polyolefins makes very important area of the industry of secondary processing. One of the directions of use of polymeric waste is creation of composite materials with use of various fillers. For use of secondary polymers as raw materials it is necessary to establish previously their structure and temperature of destruction. Results of research on definition of structure and temperature of destruction of secondary polymers by means of a method of the differential scanning calorimetry and the thermogravimetric analysis are presented in article. The analysis of curve DSK – TG allowed to establish that all secondary polymers have multicomponent structure, polymeric component and mineral additives. Determination of temperature of destruction allowed to set temperature condition of processing of secondary plastics. The obtained data are necessary for creation of composites and their further processing.

**Keywords:** polymers, utilization, polyolefins, polymeric waste, a recycling, destruction temperature, composites, a method of the differential scanning calorimetry and the thermogravimetric analysis

В современном мире производится примерно 150 видов пластиков, из которых 30% представляют смеси разных полимеров. Практика последних десятилетий показала, что сформировался рынок полимеров крупнотоннажного производства. Стандартные термопласты – полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ) – составляют около 80% выпускаемых полимеров. Рост объемов производства полимеров приводит, соответственно, к росту их доли в отходах и ухудшению экологической ситуации в регионах [2, 6].

Одним из основных направлений в утилизации отслуживших свой срок пластмасс является рециклинг [12]. Под «рециклин-

гом» понимают переработку отходов каким-либо способом с получением материалов, продуктов или изделий, пригодных к дальнейшему использованию [10, 11].

Механическая переработка полиолефинов составляет важную область индустрии вторичной переработки. Конечные свойства и экономическая ценность полиолефинов зависят от степени деструкции при первичном использовании и от условий вторичной переработки. Кроме того, химическое строение полиолефинов имеет важное значение для формирования свойств вторично переработанного полимера.

Поскольку в результате использования полимерных материалов их физико-механи-

ческие свойства практически не меняются, то возможна их вторичная переработка [4, 7, 16].

**Полиэтилен (ПЭ)** является самым крупнотоннажным по объему полимером, производимым в мире. Он имеет низкую температуру плавления (обычно между 106 и 130 °С, в зависимости от плотности) и может производиться с широким диапазоном вязкостей расплава. Полимер обладает почти нулевым водопоглощением и очень высокой стойкостью к агрессивным средам, включая сильные кислоты, относительно высокой стойкостью к окислению по сравнению с другими полиолефинами, следовательно, требует меньшего количества антиоксидантов для переработки и для последующей эксплуатации на открытом воздухе.

**Полипропилен (ПП)** является линейным термопластом из семейства полиолефинов и одним из самых экологически чистых, безвредных материалов среди всех полимеров, применяемых в производстве упаковки для пищевых продуктов. Высокая термостойкость материала позволяет применять готовые изделия как для глубокой заморозки продукта, так и для разогрева в микроволновых печах.

Полипропилен подвержен всем типам деструкции ввиду своего химического строения, в особенности из-за наличия третичного углерода в главной цепи. Резкое уменьшение молекулярной массы, особенно после первого цикла переработки, является следствием процессов деструкции.

Основными областями применения вторичного полипропилена являются автомобильные запчасти, такие как бамперы, брызговики, приборные панели и др. Вторичный полипропилен используется для производства таких изделий, как ящики, тара, пластмассовые брусья (с ПЭ) и офисные принадлежности.

**Поливинилхлорид (ПВХ)** – универсальный полимер, который по объему потребления стоит на втором месте в мире после полиэтилена [9]. Количество ПВХ в общем потоке отходов составляет 0,5–0,7%. При вторичной переработке ПВХ возникает ряд трудностей [9]: посторонние включения; термическая нестабильность материала; многокомпонентная структура большинства изделий из ПВХ; маленькие объемы сбора использованных изделий из ПВХ.

Одним из направлений использования полимерных отходов является создание композиционных материалов с использованием различных наполнителей, в том чис-

ле древесных и техногенных отходов (зола уноса ТЭС и шлак металлургических предприятий) [1, 3, 5, 8].

Для использования вторичных полимеров в качестве сырья необходимо предварительно установить их состав и температуру деструкции.

**Цель исследования** – определить состав и температуру деструкции вторичных полимеров при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Для проведения эксперимента использовали вторичные полимеры (отходы упаковки, тары, ПВХ-профили): полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ).

В соответствии с ISO 11357 был проведен анализ образцов методом ДСК. Аналитическим сигналом является разница тепловых потоков пробы и образца сравнения. Обязательное условие метода – наличие системы программирования температуры, которая позволяет задать соответствующую температурную программу: нагревание с постоянной скоростью, выдерживание в изотермическом режиме, резкое охлаждение и затем нагревание с постоянной скоростью. Для получения постоянно воспроизводимого результата проводили все измерения в постоянных условиях при постоянной массе образца, давлении в печи [15].

В соответствии с DIN 51006, ASTM E 1131 был проведен термогравиметрический анализ [13, 14]. Изменение массы измерялось как функция температуры.

Исследование проводили на синхронном термоанализаторе марки STA449F3 Jupiter фирмы NETZSCH (рис. 1).

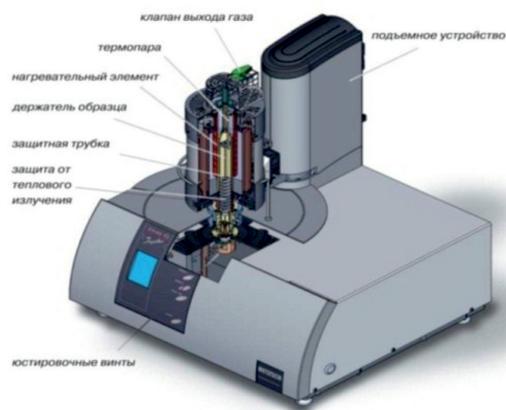


Рис. 1. Синхронный термоанализатор марки STA449F3 Jupiter фирмы NETZSCH

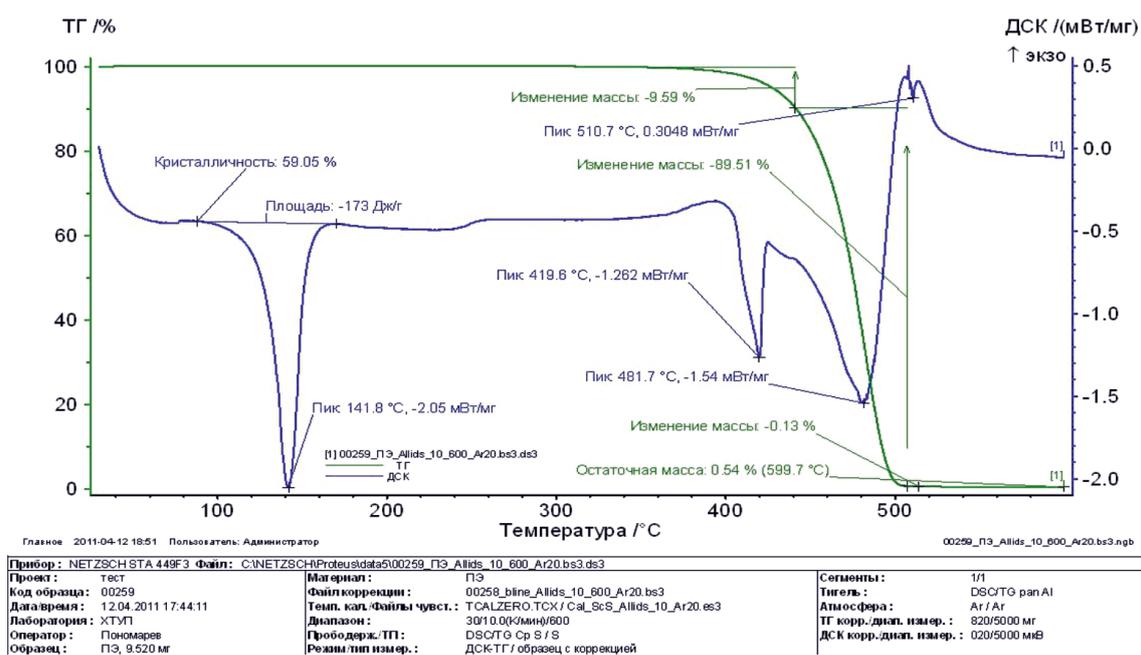


Рис. 2. ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПЭ

Подготовленные образцы измельченных вторичных полимеров массой 1 мг помещали в один из тиглей прибора, второй тигель оставался пустым. Далее производили нагревание образца со скоростью  $10^{\circ}\text{C}$  в минуту. В это время компьютер регистрировал показания температур и изменение массы образцов по мере нагрева. Результаты эксперимента представлены на рис. 2–4.

На рис. 2 (ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПЭ) кривая, обозначенная синим цветом, показывает изменение теплового потока, исходящего от полимера (в сравнении с эталонным пустым тиглем). Эта ДСК – кривая. По ней можно судить об изменении энергетического состояния образца, т.е. об изменениях в структуре. Кривая, обозначенная на графике зеленым цветом, показывает потерю массы композита с увеличением температуры. Эта ТГ (термогравиметрическая) – кривая.

По количеству пиков на ТГ-кривой можно судить о количестве компонентов в пластике. Их число – два, т.е. вторичный полимер изначально представляет собой сложную систему. Максимальный пик ТГ-кривой – 89,51% соответствует разрушению основного компонента смеси – ПЭ. Температура разрушения вторичного ПЭ равна  $419,6^{\circ}\text{C}$ . Такой вывод можно сделать на основе анализа ДСК-кривой и соответствующего пика при температуре  $419,6^{\circ}\text{C}$ .

Остаточная масса образца по достижении температуры в  $599,7^{\circ}\text{C}$  – 0,54% соответствует содержанию в ПЭ незначительных минеральных добавок.

Таким образом, на основе полученных данных установили, что образец ПЭ-пластика состоит из двух компонентов; полимерная составляющая – 99%; минеральные добавки – 0,54%; температура разрушения полимера –  $419,6^{\circ}\text{C}$ ; температура переработки полимера –  $175\text{--}245^{\circ}\text{C}$ .

На графике, представленном на рис. 3, отражены изменения вторичного ПП при нагревании. Максимальный пик ТГ-кривой – 77,70% соответствует разрушению основного компонента смеси – ПП. Температура разрушения вторичного ПП равна  $404,4^{\circ}\text{C}$ . Остаточная масса образца по достижении температуры в  $599,7^{\circ}\text{C}$  – 0,09% соответствует содержанию в ПП незначительных минеральных добавок.

Анализ кривых позволил установить, что образец ПП-пластика состоит из двух компонентов; полимерная составляющая – 99%; минеральные добавки – 0,09%; температура разрушения полимера –  $404^{\circ}\text{C}$ , температура переработки полимера –  $180\text{--}270^{\circ}\text{C}$ .

ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПВХ представлены на рис. 4. Максимальный пик ТГ-кривой – 46,14% соответствует разрушению основного элемента смеси – ПВХ. Процесс разрушения сопровождается

значительными энергетическими затратами, связанными с полным изменением структуры образца, и протекает плавно во времени, что свидетельствует о последовательном прохождении нескольких этапов, характеризующихся различным состоянием систе-

мы. Такой вывод можно сделать на основе анализа ДСК-кривой и соответствующего пика при температуре 295 °С. Эта температура соответствует температуре деструкции ПВХ и в ходе работы над композитом эту температуру превышать запрещено.

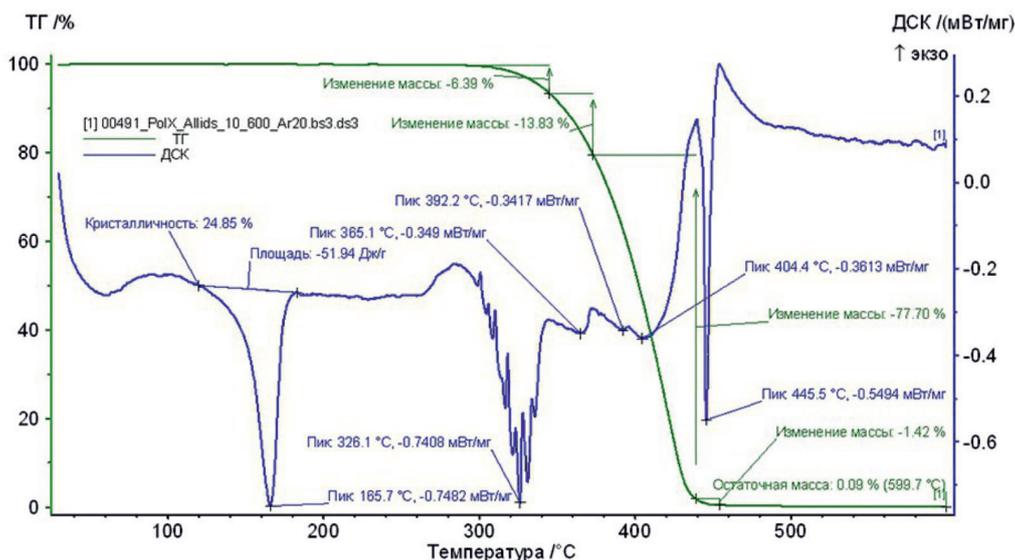
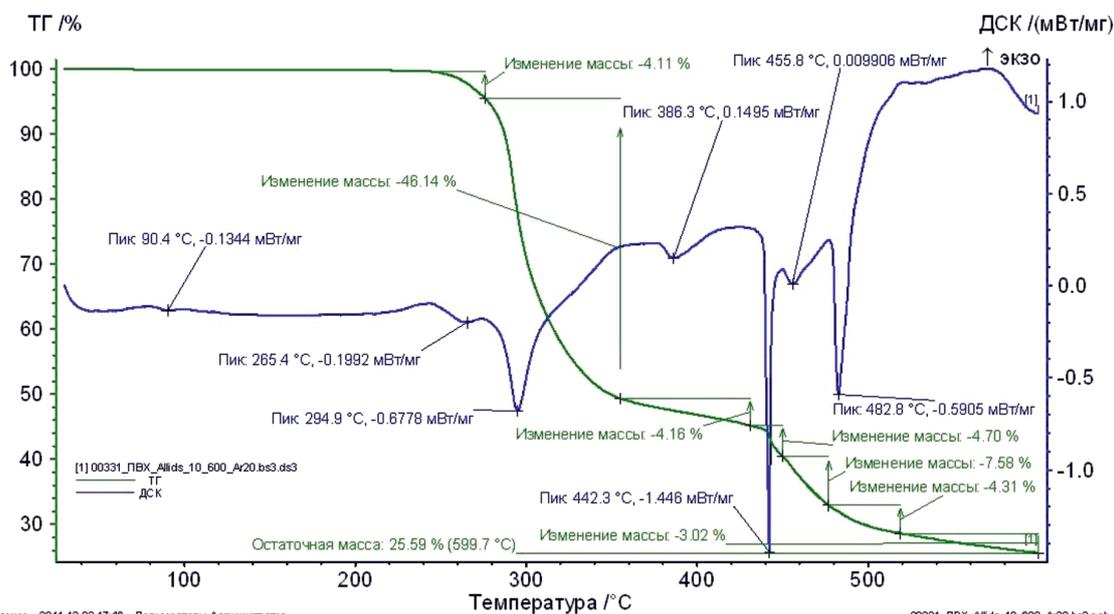


Рис. 3. ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПВХ



Главное: 2011-12-02 17:46 Пользователь: Администратор

00331\_PbX\_Allids\_10\_600\_Ar20.bs3.ngb

Прибор: NETZSCH STA 449F3 Файл: C:\NETZSCH\Proteus\data5\00331_PbX_Allids_10_600_Ar20.bs3.ds3		
Проект: тест	Материал: ПВХ	Сегменты: 1/1
Код образца: 00331	Файл коррекции: 00330_bline_Allids_10_600_Ar20.bs3	Тигель: DSC/ТГ pan Al
Дата/время: 02.12.2011 13:37:54	Темп. кал. Файлы чувст.: T\CALZERO.TCX / CaL_ScS_Allids_10_Ar20.es3	Атмосфера: Ar / Ar
Лаборатория: ХТУП	Диапазон: 30/10.0(К/мин)/600	ТГ корр. диап. измер.: 820/5000 мг
Оператор: Пономарев	Прободерж. ТП: DSC/ТГ Cr S / S	ДСК корр. диап. измер.: 320/5000 мВ
Образец: ПВХ, 8.374 мг	Режим тип измер.: ДСК-ТГ / образец с коррекцией	

Рис. 4. ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПВХ

Остаточная масса образца по достижении температуры в 600 °С – 25,59% соответствует содержанию в ПВХ минеральных добавок (предположительно – оксид титана TiO<sub>2</sub>, используемый в качестве красителя). Большое содержание позволяет предположить, что в рецептуре при изготовлении ПВХ-профиля присутствовал вторичный материал, и для устранения желтого оттенка было увеличено содержание красителя. Содержание вторичного сырья в пластике также усложняет последующую переработку, поэтому данный факт необходимо учитывать при производстве композита.

Первый пик ТГ-кривой при температуре около 265 °С соответствует деструкции легколетучих добавок в полимере. Первый же пик ДСК-кривой при температуре 90 °С показывает изменение физического состояния полимера (температура стеклования) и не сопровождается изменением массы полимера.

Результаты эксперимента показали, что образец ПВХ-пластика состоит из семи компонентов; полимерная составляющая – 46%; минеральные добавки – 25%; температура деструкции полимера – 295 °С; температура переработки лежит в диапазоне температур от 90 °С до 265 °С.

Таким образом, в результате исследования установили состав вторичных полимеров и температуру деструкции, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Полученные данные необходимы для создания композитов на основе полимерной матрицы и их дальнейшей переработки.

#### Список литературы

1. Берлин, А.Л., Вольфсон, С.А., Ошмян, В.Г., Ениколопов, Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Бобович, Б.Б. Переработка отходов производства и потребления // Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 495 с.
3. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-

лимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 26; URL: [www.science-education.ru/116-12363](http://www.science-education.ru/116-12363) (дата обращения: 09.11.2015).

4. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Крапивко Ю.С. Исследование свойств композиционного материала на основе техногенных полимерных и минеральных отходов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. – Т. 1. № 70. – С. 195–198.

5. Ершова О.В., Чупрова Л.В. Получение композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных отходов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 5–1. – С. 9–12.

6. Ивановский С.К., Бахаева А.Н., Ершова О.В., Чупрова Л.В. Экологические аспекты проблемы утилизации отходов полимерной упаковки и техногенных минеральных ресурсов // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1–5. – С. 813–815.

7. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных полиолефинов и золы уноса // В сборнике: Тенденции формирования науки нового времени Сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. г. Уфа, республика Башкортостан, 2014. – С. 18–24.

8. Колокольцев В.М. Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2014. – № 1. – С. 5–6.

9. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов: учеб. – справ. пособие – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.

10. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. – 2013. – № 5. – С. 123–125.

11. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – С. 212; URL: [www.science-education.ru/118-14200](http://www.science-education.ru/118-14200) (дата обращения: 10.11.2015).

12. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. / Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.

13. ASTM E 1131. Стандартный метод испытаний композиционного термогравиметрического анализа – (перевод с англ.).

14. DIN 51006. Термический анализ. Термогравиметрия. Основы – Введ. 01.07.2005 (перевод с нем.).

15. ISO 11357. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия – (перевод с англ.).

16. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // В сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna. – 2014. – P. 144–151.

УДК 615.322; 615.451.2

## ФИТОСОМЫ – ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДОСТАВКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

<sup>1</sup>Жилкина В.Ю., <sup>1</sup>Марахова А.И., <sup>1</sup>Кезимана П., <sup>2</sup>Блынская Е.В.

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, e-mail: agentcat85@mail.ru;

<sup>2</sup>ГБОУ ВПО «Первый МГМУ им. И.М. Сеченова», Москва, e-mail: rectorat@mma.ru

В статье представлено информационно-аналитическое исследование по строению, методам получения и применению фитосомальных лекарственных форм. Обобщая литературные данные, авторы заключили, что фитосома – это флавоноидная молекула, связанная по крайней мере с одной молекулой фосфатидилхолина. Она является молекулой-гибридом, обладающей высокой растворимостью в липидной и в водной средах. В водных средах фитосомы группируются в мицеллу. Фитосома используется для увеличения биодоступности лекарственного компонента, более направленной доставки, повышения эффективности действия и снижения терапевтической дозы лекарства. Перспективным направлением является расширение ассортимента фитосомальных лекарственных форм, в том числе содержащих не только флавоноиды, но и другие природные гидрофильные соединения. В существующих литературных примерах методы контроля качества фитосом представлены крайне скудно или вовсе отсутствуют и требуют разработки и унификации.

**Ключевые слова:** фитосома, флавоноиды, фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин, стандартизованный растительный экстракт, биодоступность

## PHYTOSOMES IS THE INNOVATIVE TECHNOLOGY OF DRUG DELIVERY SYSTEMS FOR HERBAL COMPONENTS

<sup>1</sup>Zhilkina V.Y., <sup>1</sup>Marakhova A.I., <sup>1</sup>Kezimana P., <sup>2</sup>Blynskaya E.V.

<sup>1</sup>Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, e-mail: agentcat85@mail.ru;

<sup>2</sup>I.M. Sechenov The first Moscow Medicinal State University, Moscow, e-mail: rectorat@mma.ru

This paper presents an analytical study of information and materials on the structure of phytosomes, methods of their synthesis and their use as a drug delivery method. After studying several literature data, the authors concluded that phytosome is a flavonoid related to at least one molecule of phosphatidylcholine. It is a hybrid molecule with high solubility in lipid and aqueous environments. In aquatic environments, phytosomes are grouped into micelles. Phytosomes are used to increase the bioavailability of drug substance, facilitate a more direct delivery, enhance the drug's effectiveness and reduce its therapeutic dose. A promising direction is the expansion of the range of use and preparation of phytosomes, including not only flavonoids but also other natural hydrophilic substances. In existing literature reports, methods used to control the quality of phytosomes are very few or even non-existent, so there is a requirement for their development and harmonization.

**Keywords:** phytosome, flavonoids, phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine, phosphatidylserine, standardized herbal extracts, bioavailability

В настоящее время активно разрабатываются новые способы доставки ЛС с целью увеличения их биодоступности [6, 8]. Одной из таких систем являются фитосомы. В этих структурах водорастворимые растительные компоненты вступают в реакцию с фосфолипидами, при достижении равновесия между гидрофильными и гидрофобными радикалами, увеличивается способность преодоления липидного слоя клеточных мембран и растворения в желудочно-кишечных жидкостях [5].

Особый интерес представляют фитосомы с флавоноидами из-за широкого спектра фармакологической активности этих соединений. Однако гидрофильность данного класса существенно снижает их проницаемость через кожный барьер и всасывание в ЖКТ, следовательно, снижается биодоступность флавоноидов и оказываемый эффект [1].

**Целью** настоящего исследования стало информационно-аналитическое исследова-

ние свойств, способов получения и применения новой лекарственной формы – фитосомы.

### Результаты исследования и их обсуждение

*Строение и назначение фитосомы.* Название «фитосома» недаром созвучно с «липосома». В состав обеих лекарственных форм входят липиды, однако строение фитосом существенно отличается от липосомальных лекарственных форм. В структуре липосомы активное вещество либо растворено внутри фосфолипидного «шарика», либо находится в слое мембраны, а также может быть конъюгировано на поверхности мембраны [16, 21]. Фитосома отличается от липосомы тем, что фитокомпонент ковалентно связан с полярной головкой фосфолипидов, являясь неотъемлемой частью мембраны. Некоторые липосомальные препараты действуют в водной среде или буферном растворе, тогда как фитосомы активны с растворителями, имею-

щими низкую диэлектрическую проницаемость [17, 18, 20].

Обобщая литературные данные, можно дать следующее определение понятию фитосома – это флавоноидная молекула, связанную по крайней мере с одной молекулой фосфатидилхолина. Она является молекулой-гибридом, обладающей высокой растворимостью в липидной и в водной средах. В водных средах фитосомы группируются в мицеллу [8, 10, 22].

Несмотря на разницу в строении, сходство фитосомы и липосомы проявляется в их предназначении. Как и липосома, фитосома используется для увеличения биодоступности лекарственного компонента, более направленной доставки, повышения эффективности действия и снижения терапевтической дозы лекарства [5, 16].

В фитосоме активное вещество хорошо преодолевает кожный барьер и предотвращает разрушение фитокомпонентов под действием пищеварительных ферментов и кишечных бактерий. Это приводит к улучшению терапевтической эффективности. Следовательно, дозы, требуемые для достижения желаемого эффекта, также снижаются [20].

На сегодняшний день известны фитосомы с экстрактами гинкго билоба, расторопши, виноградных косточек, боярышника, зеленого чая и женьшеня. Флавоноидные и терпеноидные соединения этих экстрактов хорошо связываются с фосфатидилхолином [5, 18, 19].

Эффективность фитосомальных лекарственных форм доказана клинически. Так, например, гепатопротекторные свойства плодов расторопши пятнистой связаны с присутствием в них силибина [9], который, однако, имеет ограниченную биодоступность. Были проведены клинические испытания силибина в виде фитосомы дозировкой от 240 до 360 мг в течение 150 дней [12]. В качестве контроля использовали «плацебо» ( $n = 117$ ) или силибин вне комплекса ( $n = 49$ ). Для оценки клинического действия были изучены энзимные уровни аспартат-аминотрансферазы (AST), аланин-аминотрансферазы (ALT) и гамма-глутамилтранспептидазы (GGT). Исследователи пришли к выводу, что фитосомальная форма силибина оказывает значительно более выраженный клинический эффект [16].

*Способ получения фитосомы.* Технология получения фитосом предполагает включение фосфолипидов (таких как фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин) в стандартизованные растительные экстракты [5, 16].

Фитосомы получают реакцией взаимодействия между 1–2 молями фосфолипида с 1 молем активного растительного компонента (флавоноиды или терпеноиды) в апротонном растворителе (диоксан, ацетон, метилхлорид, этилацетат). Затем комплекс выделяют путем выпаривания растворителя в вакууме или осаждением с реагентом, таким как алифатические углеводороды, путем лиофилизации или методом распылительной сушки. Наиболее оптимальное соотношение компонентов в фитосоме 1:1 [5, 10, 19].

В литературе встречается ряд методик получения фитосом. Например, для образования комплекса силимарина с соевым фосфатидилхолином 1:1 поступают следующим образом: к раствору 5 г силимарина в 100 мл ацетона добавляют 8 г реактива «Липоид S 100<sup>(R)</sup>», при перемешивании при комнатной температуре. После полной сольubilизации реакционную смесь концентрируют в вакууме до объема 30 мл и приливают к 300 мл лигроина, при перемешивании. Осадок отстаивают в течение ночи, затем его отделяют фильтрованием, промывают лигроином и сушат в вакууме при 40 °С. Выход составляет 11,2 г комплекса. При изучении спектральных характеристик полученного фитосомального комплекса было установлено, что удельный показатель поглощения составляет 170,2 при 288 нм (растворитель – метанол) [7].

Вторым примером может служить методика получения фитосомы силибина с соевым фосфатидилхолином в соотношении 1:2. К суспензии, содержащей 4,82 г (0,010 моль) силибина в 75 мл диоксана, добавляют при перемешивании 15,4 г (0,020 моль) «Липоид S 100<sup>(R)</sup>». Через 4 часа реакционную смесь лиофилизируют. Выход составил 20 г комплекса светло-желтого цвета с удельным показателем поглощения, равным 106 при 288 нм в растворе метанола [7].

Для получения комплекса силибина с соевым фосфатидилхолином 1:0,3 раствор силибина в диоксане (2,41 г (0,005 моль) силибина на 100 мл диоксана) обрабатывают при 60 °С реактивом «Липоид S 100<sup>(R)</sup>» массой 0,770 г (0,001 моль) в течение 1 часа. Реакционную смесь упаривают досуха в вакууме и остаток переносят в 100 мл хлороформа. Избыток силибина, присутствующий в виде осадка, удаляют фильтрованием, а маточный раствор, содержащий комплекс, выпаривают досуха в вакууме. Полученный остаток сушат при 30 °С под вакуумом. Выход составляет 2,3 г комплекса в виде белого желтого порошка. Удельный показатель поглощения метанольного раствора полу-

ченного комплекса равен 300 при 288 нм ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) [7].

Методика получения фитосомы экстракта гинкго билоба с соевым фосфатидилсеринотом заключается в следующем: 1,87 кг 20% фосфатидилсерина суспендируют в 17,5 л этилацетата при комнатной температуре. Добавляют сухой экстракт гинкго билоба (0,65 кг) и перемешивают. Суспензию выдерживают в течение 1 часа при перемешивании при кипячении с обратным холодильником, затем фильтруют при 70–75 °С и концентрируют при давлении окружающей среды до получения мягкого осадка. Осадок сушат при 40 °С в течение 48 часов. Выход продукта: 2,23 кг комплекса экстракт гинкго билоба – фосфатидилсерин [3].

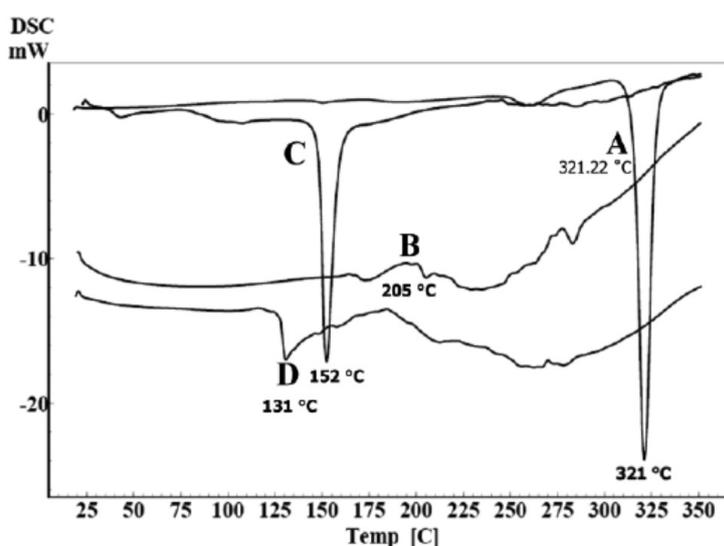
Интерес представляют фитосомы с индивидуальными флавоноидами, поскольку из-за разнообразия фармакологических эффектов этих соединений можно существенно расширить ассортимент лекарственных средств, обладающих хорошей биодоступностью.

Фитосомы кверцетина с фосфатидилхолином и холестерином получают с использованием метода тонкослойной гидратации с различным молярным отношением кверцетина, фосфатидилхолина и холестерина. Кверцетин и фосфатидилхолин растворяют в метаноле, а холестерин – в дихлорметане. Смесь помещают в круглодонную колбу и упаривают на роторном испарителе при 45 °С до образования пленки. Затем с помощью вакуумной сушки полностью удаляют органические растворители. Дополнительно готовый липидный тонкий слой подвергают

воздействию потока газообразного азота и выдерживают в течение ночи при комнатной температуре, чтобы обеспечить полное удаление органических растворителей. Пленку увлажняют дистиллированной водой в роторном аппарате при 45 °С. Для уменьшения размера фитосомы применяют: диспергирование в ультразвуковой ванне при 45 °С, гомогенизацию в центрифуге с 20000 оборотов в минуту и метод ультразвуковой обработки [11, 12].

*Физико-химическая оценка фитосом.* Фитосомы можно охарактеризовать по форме, размеру, плотности распределения, % связанного вещества в объеме, количеству высвобождаемого вещества, стабильности [2, 6, 15].

В литературе встречается пример оценки свойств кверцетин-фосфатидилхолин-холестеринового фитосомального комплекса. Средний размер частиц фитосом, полученных при молярных соотношениях 1: 2: 0 и 1: 2: 0,2 кверцетина : фосфатидилхолина : холестерина, составил 79 нм и 82 нм соответственно. Анализ частиц, проведенный на приборе Malvern, Nano series, S90 Zetasizer, Великобритания, показал узкое распределение. При увеличении концентрации холестерина увеличивалась и толщина липидного бислоя. По результатам исследования эффективность инкапсуляции кверцетина в фитосоме была в пределах 96–98% и не менялась в зависимости от изменений молярных соотношений компонентов системы. Анализ показал, что при добавлении холестерина стабильность фитосом возрастает за счет ограничения ацильных цепей фосфатидилхолина [9, 15].



ДСК-термограмма чистого кверцетина (А), фосфатидилхолина (В), холестерина (С) и фитосомального комплекса (D)

Удельную теплоту плавления определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра (DSC 60, Shimadzu, Япония) [15]. Дифференциальные сканирующие (ДСК) термограммы чистого кверцетина, холестерина, фосфатидилхолина и фитосомального комплекса показаны на рисунке. Эндотермический пик кверцетина наблюдался в 321.22 °С (рисунок, А), соответствующий его точке плавления. ДСК-термограмма фосфатидилхолина и холестерина также показали эндотермические пики при 205 °С и 152.45 °С соответственно (рисунок, В, С). Термограмма фитосомального комплекса (рисунок, D) показала исчезновение эндотермического пика плавления кверцетина и значительное смещение эндотермического пика плавления холестерина в нижних точках плавления. Эти наблюдения показали, что кверцетин был молекулярно распределен на поверхности и внутри матрицы фитосомы и утратил свою кристаллическую структуру. Кверцетин и фосфатидилхолин образуют водородные связи между гидроксильными группами кверцетина и полярной части фосфатидилхолина [2, 15].

В литературе встречаются примеры определения удельной температуры плавления рутин-фосфатидилхолинового комплекса с помощью прибора Perkin Elmer JADE DSC, США. Также данный комплекс исследовали с помощью ИК-спектроскопии на Alpha FT-IR спектрофотометре (Bruker, Германия), образец исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL (JEM 2100), Япония [4, 13].

### Выводы

1. По сравнению с традиционными лекарственными растительными формами фитосомы наиболее перспективны в доставке растительных экстрактов, т.к. абсорбция и биодоступность водорастворимых компонентов возрастает благодаря их взаимодействию с фосфолипидами.

2. В литературе присутствуют данные о фитосомах, содержащих преимущественно растительные экстракты, богатые флавоноидами, или индивидуальные флавоноиды. Однако данные о возможности включения других растительных гидрофильных, мало растворимых в воде соединений в липидные комплексы, отсутствуют. Это открывает широкие перспективы для исследователей в разработке методов получения новых фитосомальных комплексов.

3. Фитосомы – как лекарственная форма – новое, только развивающееся направление. Для его правильного становления необходи-

ма разработка единых подходов к оценке качества фитосом. В существующих литературных примерах методы физико-химической оценки этой лекарственной формы представлены крайне скудно или вовсе отсутствуют.

### Список литературы

1. Марахова А.И. Применение физико-химических методов в анализе настоев из сырья лекарственных растений семейства яснотковых / А.И. Марахова // автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук / Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова. – Москва, 2009.
2. Марахова А.И. Фармация будущего: нанолечение и методы их анализа / А.И. Марахова, Я.М. Станишевский // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2015. – № 1. – С. 72.
3. Патент № 2006127272/15, 27.09.2009.
4. Морациони Паоло, Петрини Орландо, Скоули Эндрю, Кеннеди Дэвид. Применение комплексов гинкго для усиления когнитивных функций и снижения умственного утомления // Патент России № 2368385. 2005.
5. Сейфулла Р.Д. Фармакология липосомальных препаратов / Р.Д. Сейфулла // Глобус континенталь. – 2010. – 241 с.
6. An overview of phytosomes as an advanced herbal drug delivery system / Jagruti Patela, et al. / Asian journal of pharmaceutical sciences. – 2009. Vol. 4(6). – P. 363–371.
7. Bhupen Kalita. Resveratrol-phospholipid complexes (phytosome) with improved physicochemical properties favorable for drug delivery via skin / Bhupen Kalita, Malay K. Das // World journal of pharmaceutical research. – 2015. – Vol. 4. № 05. – P. 1497–1517.
8. Bombardelli Ezlo, Via Ripamonti. Pharmaceutical and cosmetic compositions containing complexes of flavanolignans with phospholipids European Patent, no. 0300282 B1, 1992.
9. Harshal Ashok Pawar. Phytosome as a novel biomedicine: a microencapsulated drug delivery system / Harshal Ashok Pawar, Bhagyashree Dilip Bhargale // J Bioanal Biomed. – 2015. Vol. 7(1). № 06. – P. 6–12.
10. Hikino H., Kiso Y., Wagner H., Fiebig M. Antihepatotoxic actions of flavanolignans from *Silybummarianum* fruits // Planta Med. – 1984. Vol. 50. – P. 248–250.
11. Keerthi B. Formulation and evaluation of capsules of ashwagandha phytosomes / Keerthi B, Prasuna Sundari Pingali, Dr. Prathima Srinivas // Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. – 2014. Vol. 29(2). № 25. – P. 138–142.
12. Kharat Amol. Novel drug delivery system in herbal's / Kharat Amol, Pawar Pratibha // International journal of pharmaceutical, chemical and biological sciences. – 2014. Vol. 4(4). – P. 910–930.
13. Kidd P.M. Phosphatidylcholine: a superior protectant against liver disease // Altern Med Rev. – 1996. Vol. 1. – P. 258–274.
14. Malay K Das. Design and evaluation of phyto-phospholipid complexes (phytosomes) of rutin for transdermal application / Malay K Das, Bhupen Kalita // Journal of applied pharmaceutical science. – 2014. – Vol. 4(10). – P. 51–57.
15. Marena C., Lampertico M. Preliminary clinical development of silipide: a new complex of silybinin toxic liver disorders // Planta Med. – 1991. – Vol. 57 – P. 124–125.
16. Nano phytosomes of quercetin: a promising formulation for fortification of food products with antioxidants / Solmaz Rasaie, et al. // Pharmaceutical sciences. – 2014. – Vol. 20. – P. 96–101.
17. Phytosome and liposome: the beneficial encapsulation systems in drug delivery and food application / Nayyer Karimi, et al. // Applied food biotechnology. – 2015. – Vol. 2(3). – P. 17–27.
18. Phytosome: a brief overview / Sanjay Saha, et al. // Scholars academic journal of pharmacy. – 2013. – Vol. 2(1). – P. 12–20.
19. Phytosome: a novel drug delivery system for herbal medicine / Nilesh Jain, et al. // International journal of pharmaceutical sciences and drug research. – 2010. – Vol. 2(4). – P. 224–228.
20. Phytosomes – a review / Nagasamy Venkatesh Dhanda-pani, et al. // International journal of pharmaceutical sciences. – 2014. – Vol. 4. № 4. – P. 622–625.
21. Phytosomes: a novel approach in herbal drug delivery system / Amrita I. Jadhav, et al. // Int.J.Pharm Anal. – 2014. – Vol. 2. № 5. – P. 478–486.
22. Rajendra Awasthi. Phytosome: an approach to increase the bioavailability of plant extracts / Rajendra Awasthi, Giriraj T Kulkarni, Vivek K Pawar // International journal of pharmacy and pharmaceutical sciences. – 2011. – Vol. 3. № 2. – P. 1–3.
23. Recent trends of phytosomes for delivering herbal extract with improved bioavailability / Arijit Gandhi, et al. // Journal of pharmacognosy and phytochemistry. – 2012. – Vol. 1. № 4. – P. 6–14.

УДК 501:548.1

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НЕОБХОДИМЫМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ СВОЙСТВАМИ

**Иванов В.В.**

*АО «Особое конструкторско-технологическое бюро «ОРИОН», Новочеркасск,  
e-mail: valivanov11@mail.ru*

Представлен краткий обзор работ по методологическим основам прогнозирования неорганических материалов с необходимыми для применения свойствами. На основе анализа структур математических теорий получены соответствующие концептуальные конструкции, в том числе эволюционно-фуркационный одноуровневый конструкт  $(EE_4C_4R_4U_4S_4)^{(1)}$ , предназначенный для прогнозирования неорганических веществ с заданными свойствами. Соответствующая ему концептуальная система является модифицированным вариантом известной концептуальной системы структурных теорий химии. Сформулированы стратегии прогнозирования неорганических веществ с заданными свойствами, содержащие информацию о цели прогнозирования и о маршруте достижения этой цели. Дополненные конкретной информацией о классе неорганических веществ, стратегии позволяют сформулировать обобщенные задачи прогнозирования. Для каждой стратегии могут быть разработаны методы прогнозирования, сформулированы конкретные прогнозные задачи, решение которых позволит получить необходимые прогнозные данные. Показана возможность реализации стратегии прогнозирования веществ с необходимыми структурно-чувствительными свойствами  $((E_R \Rightarrow R) \Rightarrow C_R) \Rightarrow U_R \Rightarrow S_R$  на примерах ионных и суперионных проводников, электродных материалов, антифрикционных и износостойких композиционных материалов и покрытий.

**Ключевые слова:** методология прогнозирования, концептуальные конструкции, концептуальные системы, стратегии прогнозирования, неорганические вещества, ионные проводники, электродные материалы, композиционные материалы

## METHODOLOGICAL BASICS OF THE PREDICTING OF INORGANIC MATERIALS WITH THE NECESSARY FOR THE APPLICATION PROPERTIES

**Ivanov V.V.**

*J-SC SDTU «ORION», Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru*

A brief overview of the works about methodological basics of the forecasting of inorganic materials with the necessary for the application properties was presented. The corresponding conceptual constructs based on the analysis of the structures of mathematical theories were obtained. Evolutionary furcated sibling construct  $(EE_4C_4R_4U_4S_4)^{(1)}$  type designed for the forecasting of inorganic substances with the necessary properties was obtained, too. The corresponding to it conceptual system is the modified variant of the known conceptual structural system of the chemistry theories. The forecasting strategies of the inorganic substances with the necessary for the application properties contained the information about both the purpose of forecasting and the route of achieving this purpose were formulated. Supplemented with specific information about a class of inorganic substances, these strategies are allows to formulate the generalized prediction tasks. For each strategy the predicting methods can be developed, and the concrete forecast tasks were formulated. The decision of these tasks will provide the necessary projections. The possibility of realization of the forecasting strategy  $((E_R \Rightarrow R) \Rightarrow C_R) \Rightarrow U_R \Rightarrow S_R$  of inorganic materials with the structure-sensitive properties on the examples of all ionic conductors, electrode materials, anti-friction and wear-resistant composite materials and coatings was showed.

**Keywords:** forecasting methodology, the conceptual constructs, conceptual systems, forecasting strategy, inorganic substances, ionic conductors, electrode materials, composite materials

Одной из главных эвристических задач естественных наук является разработка новых методов прогнозирования [3]. Для решения этой задачи можно использовать два подхода: индуктивный и дедуктивный.

При индуктивном подходе исходят из некоторой совокупности полуэмпирических методик прогнозирования определенного класса веществ. Результат последовательного обобщения этих методик может привести в конечном итоге к методу прогнозирования веществ.

Дедуктивный подход предполагает возможность существования некоторых начальных положений, использование кото-

рых приводит к построению некоторого «суперметода» прогнозирования, на основе которого возможно формулирование метода или системы методов прогнозирования веществ.

Очевидно, что во втором подходе достигается большая степень эвристичности результатов. Основные этапы реализации дедуктивного подхода к разработке методов прогнозирования:

1) анализ существующих абстрактных математических конструкций (структур математических теорий), которые обеспечивают выполнение требований полноты, аддитивности, эволюционности и оптимальной аб-

страктности, предъявляемых к прогнозной модели М, и могут быть заложены в основу необходимых концептуальных построений;

2) анализ теоретических концептуальных построений (концептуальных конструкций) для получения концептуальных систем в соответствующих отраслях естественно-научного знания;

3) вывод возможных концептуальных систем путем преобразования представления о концептуальном конструкте;

4) анализ возможных стратегий прогнозирования, функционально адекватных суперметодам, путем интерпретации используемой концептуальной системы;

5) формулирование задач прогнозирования, решение которых приводит к реализации соответствующей стратегии;

6) разработка метода прогнозирования или системы методов.

Проанализируем возможности дедуктивного подхода при разработке методических основ идеологии прогнозирования, получения возможных вариантов концептуальных систем и стратегий прогнозирования неорганических веществ.

#### Методическая основа идеологии прогнозирования материальных объектов

На основе анализа результатов предпрогнозной ориентации об объекте прогнозирования (О) может быть получена информация в виде его деформированного изображения ( $I_{\text{деф}}$ ). Интерпретация этого изображения объекта и переход к самому

объекту прогнозирования осуществляется по-разному. Соотношение между объектом О, его образом Р, моделью М и различными видами изображений (идеальным  $I_{\text{ид}}$  и аппроксимированным  $I_{\text{аппр}}$ ) представлены на рисунке.

Для решения задач прогнозирования объектов неорганической природы могут быть использованы методы теории образов. Реализация этих методов основана на проведении следующих процедур и соответствующих им переходов:

- 1) восстановление изображения:  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{ид}}$ ;
- 2) аппроксимация изображения:  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{аппр}}$ ;
- 3) анализ изображения и его описание:  $I_{\text{деф}} \rightarrow I$ ;
- 4) распознавание образа:  $I_{\text{деф}} \rightarrow P$ ;
- 5) классификация образа:  $(I_{\text{аппр}}, I_{\text{ид}}) \rightarrow P$ ;
- 6) вывод (абдукция) образа:  $I \rightarrow P$ ;
- 7) моделирование объекта:  $(P, I) \rightarrow M$ ;
- 8) объяснение и идентификация объекта:  $(I_{\text{ид}}, I_{\text{аппр}}, I, M) \rightarrow O$ .

Формально все эти процедуры могут быть использованы для решения прогнозных задач по следующим частным стратегиям:

- 1)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{ид}} \Rightarrow O$ ,
- 2)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{аппр}} \Rightarrow O$ ,
- 3)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I \Rightarrow O$ ,
- 4)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{аппр}} \rightarrow I_{\text{ид}} \Rightarrow O$ ,
- 5)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{ид}} \rightarrow I \Rightarrow O$ ,
- 6)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I \rightarrow M \Rightarrow O$ ,
- 7)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{аппр}} \rightarrow I \rightarrow M \Rightarrow O$ ,
- 8)  $I_{\text{деф}} \rightarrow P \rightarrow M \Rightarrow O$ ,
- 9)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I \rightarrow P \rightarrow M \Rightarrow O$ ,
- 10)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{ид}} \rightarrow I \rightarrow P \rightarrow M \Rightarrow O$ ,
- 11)  $I_{\text{деф}} \rightarrow I_{\text{аппр}} \rightarrow P \rightarrow M \Rightarrow O$ .

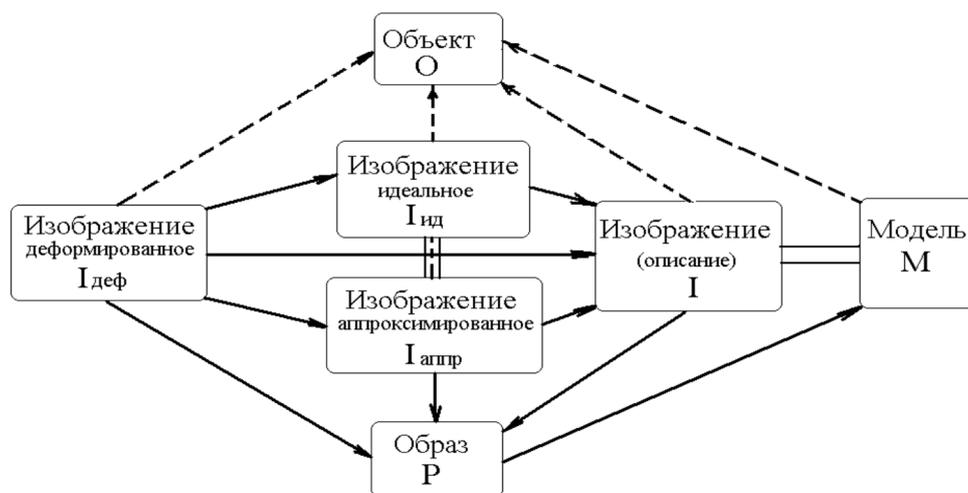


Схема соотношений между Объектом, его различными Изображениями, Моделью и Образом

Отметим, что процедура, описывающая переход  $I_{\text{деф}} \rightarrow P$  методом распознавания образов, по своей структуре реализации адекватна процедуре прогнозирования материальных объектов. По-видимому, информация об объекте, полученная с помощью процедуры распознавания образа и последующим его моделированием, будет наиболее достоверной. Данная процедура присутствует в стратегиях 8–11, из которых восьмая является самой простой.

Таким образом, методы теории образов могут послужить методической основой для создания идеологии прогнозирования материальных объектов, в том числе и неорганических веществ.

### Возможные варианты концептуальной системы структурных теорий химии

В основе любой абстрактной структуры математических теорий лежит одно или несколько отношений, в которых находятся элементы некоторого множества. Эти отношения могут быть композиционными (алгебраические структуры), порядковыми (структуры порядка), топологическими (топологические структуры), либо комбинациями перечисленных выше вариантов отношений (алгебраические или топологические структуры порядка, тополого-алгебраические структуры и тополого-алгебраические структуры порядка). Рассмотрение каждого из видов структур приводит к соответствующим концептуальным построениям (концептуальным конструктам):

1. Элемент – Состав – Структура (1).
2. Элемент – Порядок – Структура (2).
3. Элемент – Топология – Структура (3).
4. Элемент – Состав, Порядок – Структура (4).
5. Элемент – Состав, Топология – Структура (5).
6. Элемент – Порядок, Топология – Структура (6).
7. Элемент – Состав, Порядок, Топология – Структура (7).

Структуры (1)–(7) отличаются по содержанию. Только в первом концептуальном конструкте Структура является полностью композиционно зависимой, а сам конструкт максимально соответствует второй концептуальной системе в химии – системе структурных теорий. Рассмотрим процедуру построения данного концептуального конструкта для целей прогнозирования и определим возможные его модификации, с которыми можно работать как с условными моделями.

*Элементы.* Будем рассматривать конечное или с мощностью некоторого континуума множество элементов  $E = \{e_i\}$ . Допустим, что для  $e_1, e_2 \in E$  найдется отношение эквивалентности  $p \in P$ :  $pe_1 = e_2$ , которое обеспечит разбиение множества  $E$  на классы подобных элементов  $E^\alpha = \{e | \alpha(e) = \alpha\} \in E$ , где  $\alpha$  – фундаментальная характеристика, индекс класса. Допустим также, что элементы характеризуются числом связей  $w(e)$  и показателями связей  $\beta(e)$ . Комбинаторная теория образов предусматривает структурное объединение элементов в конфигурации.

*Конфигурации.* Будем рассматривать множество конфигураций  $C = \{c_{ij}\}$ , где  $c_{ij} \{e_i, e_j\}$  – комбинация из элементов, связанных друг с другом связями с показателями  $\beta_i(e_i)$  и  $\beta_j(e_j)$ . Конфигурации характеризуются отношением связей  $\rho$  (характеристиками допустимости соединения связей элементов  $e_i$  и  $e_j$  с показателями  $\beta_i$  и  $\beta_j$ ) и типом соединения элементов  $g \in R$  ( $R$  – множество графов, описывающих способ соединения связей элементов друг с другом или структуру конфигурации). Допустим, что заданы комбинаторные правила  $\Pi = \langle \rho, R \rangle$ , с помощью которых задается множество регулярных конфигураций или множество регулярных структур  $C(\Pi)$ . Для описания информационных потерь, вызванных ограничениями по наблюдаемости, необходим переход от конфигураций к изображениям.

*Изображения.* Допустим, что задано правило идентификации  $Id$ , которое интерпретирует регулярную структуру  $C(\Pi)$  так, как она воспринимается наблюдателем. В этом случае для  $C_1, C_2 \in C(\Pi)$  символьная запись  $C_1 Id C_2$  означает  $C_1 = C_2$ , то есть конфигурации воспринимаются как эквивалентные, идентичные. Под изображениями  $I \in \{I_i\}$  будем понимать классы эквивалентности, индуцированные на множестве регулярных структур  $C(\Pi)$  правилом идентификации  $Id$ . Множество  $\{I_i\}$  вместе с преобразованием подобия и комбинациями элементов посредством связей составляет алгебру изображений и может быть представлено следующим образом:  $A = \langle E, S, R, \rho, \Pi \rangle$ . Здесь  $E$  характеризует состав изображений а  $R$  – характеристика структуры комбинаций, составляющих изображение.

*Образы и конструкты.* Образ-представление об объекте может быть сконструирован на основе анализа некоторой совокупности его изображений, отличающихся несущественными деталями. Образ также характеризуется элементным составом

и структурой конфигураций, его составляющих. Представление образа можно записать в виде условного конструкта  $K = \langle E, C, R \rangle$ , подразумевая, что элементы  $E$  полностью определяют состав конфигураций  $C$  и их структуру  $R$ . В дальнейшем подобный концептуальный конструкт будем записывать в сокращенном виде как  $ECR$ .

Определим формально возможные модификации данного конструкта, основываясь на вероятных модельных изменениях представлений об объекте.

*Механизмы преобразования конструктов.* Образ-представление об объекте в виде концептуального конструкта  $ECR$  не учитывает его динамичность, многообразия связей между элементами, не отражает

$$\left| \begin{array}{l} E > C_E > R_E > U_E > S_E \\ E_C > C > R_C > U_C > S_C \\ E_R > C_R > R > U_R > S_R \\ E_U > C_U > R_U > U > S_U \\ E_S > C_S > R_S > U_S > S \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccccc} 1 & \alpha_C & \alpha_R & \alpha_U & \alpha_S \\ \beta_E & 1 & \beta_R & \beta_U & \beta_S \\ \gamma_E & \gamma_C & 1 & \gamma_U & \gamma_S \\ \delta_E & \delta_C & \delta_R & 1 & \delta_S \\ \varepsilon_E & \varepsilon_C & \varepsilon_R & \varepsilon_U & 1 \end{array} \right|$$

полноту системного подхода к анализу. В связи с этим предположим следующие механизмы его преобразования: эволюционный, гомологический и фуркационный.

Эволюционный механизм преобразования отражает возможность перехода объекта из одного состояния в другое и изменение отклика объекта на внешние воздействия в сравнении с другими объектами (т.е. изменение его свойства). В этом случае условный конструкт может быть представлен следующим образом:  $K = \langle E, C, R, U, S \rangle$  (или  $ECRUS$ ), в котором дополнительные элементы  $U$  и  $S$  характеризуют возможные состояния объекта и свойства, непосредственно определяемые ими.

Гомологический механизм преобразования отражает системность анализа объекта. Каждая абстрактная конструкция может рассматриваться как элемент более сложной конструкции другого уровня организации, характеризующейся новым составом и структурой связей между новыми элементами. В то же время каждый элемент абстрактной конструкции при более детальном анализе может обнаружить сложное строение и рассматриваться как система элементов другого уровня. Отсюда следует, что рассматриваемый ранее одноуровневый конструкт  $K$  можно преобразовать в  $n$ -уровневый следующим образом:  $K^{(1)} \Rightarrow K^{(n)}$  или  $(ECRUS) \Rightarrow (\dots((ECRUS)^{(1)} CRUS)^{(2)} \dots CRUS)^{(n)}$ .

Фуркационный механизм преобразования основан на предположении о том, что для каждого класса элементов  $E^\alpha = E_n$  эволюционного концептуального конструкта  $K^{(1)}$  можно сформировать соответствующий конструкт частного порядка  $K_n$ . Тогда преобразование  $K^{(1)} \Rightarrow K_n^{(1)}$  отражается следующим образом:  $(ECRUS)^{(1)} \Rightarrow (EE_n C_n R_n U_n S_n)^{(1)}$ .

### Направления прогнозирования неорганических веществ с заданными свойствами

Модифицированный вариант концептуальной системы структурных теорий химии и соответствующая ей матрица пятого ранга для коэффициентов разложения могут быть представлены следующим образом:

Формально возможны четыре основных направления моделирования (прогнозирования) неорганических кристаллов с заданными свойствами.

*А. Моделирование химического состава веществ с заданным свойством.* В предположении следующей матрицы для коэффициентов разложения

$$\left| \begin{array}{ccccc} 1 & \alpha_C & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & \gamma_C & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \delta_C & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_C & 0 & 0 & 1 \end{array} \right|$$

Стратегия прогнозирования диагностического свойства вещества выглядит так:

$$S_C(U_C(R_C(C(E_E))))).$$

Тогда состав представляет собой следующий образ:

$$C(E_C) = C_E^{\alpha_C} (E_C) * [C_R^{\gamma_C} (E_R) * C_U^{\delta_C} (E_U) * C_S^{\varepsilon_C} (E_S)]$$

В соответствии с концептуальной системой имеем следующие четыре варианта направления моделирования качественного и количественного состава вещества:

- A-1.  $E_C \rightarrow C$ ,
- A-2.  $E_R \rightarrow C_R \rightarrow R \rightarrow C$ ,
- A-3.  $E_U \rightarrow C_U \rightarrow R_U \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow C$ ,
- A-4.  $E_S \rightarrow C_S \rightarrow R_S \rightarrow U_S \rightarrow S \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow C$ .

Первая схема моделирования состава основана на использовании индивидуаль-

ных характеристик атомов: размеров, эффективных зарядов.

Реализация второй схемы моделирования основана на использовании структурных фрагментов. Состав фрагментов и их взаимное расположение в кристаллическом пространстве определяют количественные соотношения между атомами в формуле вещества и его кристаллическую структуру. Учет возможных кристаллохимических характеристик соответствующих компонентов может послужить способом получения информации о качественном составе вероятных соединений.

В основе реализации третьей схемы моделирования лежат результаты анализа возможного специфического состояния вещества. Выбор и тщательный анализ структурного элемента состояния позволяет получить необходимую информацию о возможном качественном составе и химической структуре предполагаемого фрагмента или некоторых фрагментов. Последующий анализ вероятного окружения этих гипотетических фрагментов в кристаллическом пространстве дает возможность определить симметрию кристалла и количественные показатели структурных характеристик. Определенная информация о качественном составе веществ может быть получена на основе кристаллохимического анализа возможных элементов состава, например, методом структурных полей (или карт).

Реализация последней схемы моделирования состава веществ основана на анализе их диагностического свойства. Основные этапы анализа:

- 1) выявление структурного фрагмента вещества – носителя диагностического свойства;
- 2) определение возможных вариантов количественного состава фрагмента;
- 3) определение собственной симметрии фрагмента и возможной симметрии его окружения;
- 4) определение характеристик специфического состояния, определяющего заданное свойство;
- 5) отбор наиболее вероятных вариантов реализации состояния;
- 6) определение симметрии кристаллической структуры из фрагментов;
- 7) кристаллохимический анализ и определение наиболее вероятных вариантов качественного состава вещества.

**Б. Моделирование кристаллической структуры веществ с заданным свой-**

*ством.* Если форма матрицы коэффициентов разложения следующая:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & \alpha_R & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \beta_R & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \delta_R & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_R & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

то стратегия прогнозирования свойства вещества выглядит так:  $S_R(U_R(R(E_R), C))$ . Тогда структура представляет собой следующий образ:

$$R(E_R) = [R_E^{\alpha R}(E_R) * R_C^{\beta R}(E_C)] * [R_U^{\delta R}(E_U) * R_S^{\varepsilon R}(E_S)].$$

В этом случае имеем следующие варианты основных направлений моделирования структуры веществ:

- Б-1.  $E_C \rightarrow C \rightarrow R_C \rightarrow R$ ,
- Б-2.  $E_R \rightarrow C_R \rightarrow R$ ,
- Б-3.  $E_U \rightarrow C_U \rightarrow R_U \rightarrow U \rightarrow R$ ,
- Б-4.  $E_S \rightarrow C_S \rightarrow R_S \rightarrow U_S \rightarrow S \rightarrow U \rightarrow R$ .

Первая схема моделирования может быть реализована после определения химического состава вещества (пункт А-1). Молекулярная структура вещества рассматривается как результат проявления индивидуальных характеристик атомов в составе формульной единицы. Сравнительный анализ возможных вариантов размещения молекул или формульных единиц в кристаллическом пространстве позволяет получить информацию о соответствующих кристаллических структурах. Выбор наиболее вероятной структуры – последний этап реализации данной схемы моделирования.

Реализация второй, третьей и четвертой схем моделирования описана в пунктах А-2, А-3 и А-4 соответственно.

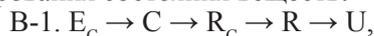
**В. Моделирование специфического состояния кристаллических веществ, обуславливающего заданное свойство.** Если форма матрицы коэффициентов разложения следующая:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \alpha_U & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \beta_U & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma_U & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_U & 1 \end{vmatrix}$$

то стратегия прогнозирования соответствующего свойства  $S_U(U(E_U), R_U, C_U)$ . В этом случае состояние представляет собой следующий образ:

$$U(E_U) = [[U_E^{\alpha U}(E_U) * U_C^{\beta U}(E_C) * U_R^{\gamma U}(E_R)] * U_S^{\varepsilon U}(E_S)].$$

Основные варианты направлений моделирования состояния веществ:



Последние этапы первой и второй схем могут быть реализованы после структурного моделирования (пункты Б-1 и Б-2 соответственно). Процедуры определения характеристик специфического состояния могут рассматриваться как результат учета их корреляции с соответствующими структурными параметрами, определенными ранее.

Процедуры реализации третьей и четвертой схем моделирования описаны в пунктах Б-3 и Б-4 соответственно.

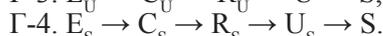
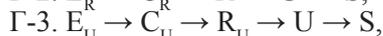
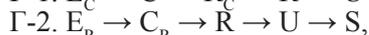
Г. *Моделирование диагностического свойства кристаллических веществ.* Если форма матрицы коэффициентов разложения следующая:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \alpha_S \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \beta_S \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \gamma_S \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \delta_S \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

тогда стратегия прогнозирования соответствующего свойства  $S(E_S, U_S, R_S, C_S)$ . Свойство может быть представлено следующим образом:

$$S(E_S) = [S_E^{\alpha_S}(E_S) * S_C^{\beta_S}(E_C) * S_R^{\gamma_S}(E_R) * S_U^{\delta_S}(E_U)].$$

Основные варианты направлений моделирования свойства веществ:



В этих вариантах последние этапы первой, второй и третьей схем моделирования могут быть реализованы после определения специфического состояния вещества в соответствии с пунктами В-1, В-2 и В-3. Они представляют собой расчет характеристик диагностического свойства вещества из данных о структурных параметрах и характеристиках состояния.

Процедура реализации последней схемы моделирования описана ранее в пункте В-4.

Представление свойства  $S(E_S)$  содержит информацию обо всех главных стратегиях прогнозирования неорганических веществ с необходимыми диагностическими свойствами и соответствующих проблемах прогнозирования.

1. Стратегия прогнозирования веществ с необходимыми композиционно-чувствительными свойствами:

$$((E_C \Rightarrow C) \Rightarrow R_C) \Rightarrow U_C \Rightarrow S_C.$$

2. Стратегия прогнозирования веществ с необходимыми структурно-чувствительными свойствами:

$$((E_R \Rightarrow R) \Rightarrow C_R) \Rightarrow U_R \Rightarrow S_R.$$

3. Стратегия прогнозирования веществ с необходимыми кондиционно-чувствительными свойствами:

$$(((E_U \Rightarrow U) \Rightarrow R_U) \Rightarrow C_U) \Rightarrow S_U.$$

Остальные возможные стратегии прогнозирования веществ с необходимыми специфическими состояниями, кристаллической структурой или химическим составом могут быть получены по аналогии из соответствующих представлений  $U(E_U)$ ,  $R(E_R)$  и  $C(E_C)$ .

Таким образом, на основе анализа структур математических теорий получены соответствующие концептуальные конструкции, в том числе эволюционно-функциональный одноуровневый конструкт  $(EE_4C_4R_4U_4S_4)^{(1)}$ , предназначенный для прогнозирования неорганических веществ с заданными свойствами. Соответствующая ему концептуальная система является модифицированным вариантом известной концептуальной системы структурных теорий химии. Сформулированы стратегии прогнозирования неорганических веществ с заданными свойствами, содержащие информацию о цели прогнозирования и о маршруте достижения этой цели. Дополненные конкретной информацией о классе неорганических веществ, стратегии позволяют сформулировать обобщенные задачи прогнозирования. Для каждой стратегии могут быть разработаны методы прогнозирования, сформулированы конкретные прогнозные задачи, решение которых позволит получить необходимые прогнозные данные.

#### **Стратегия прогнозирования веществ с необходимыми структурно-чувствительными свойствами**

При прогнозировании веществ с заданными свойствами и последующим целенаправленным поиском материалов с требуемыми для практического использования характеристиками необходимо решить ряд проблем. Одной из них является проблема достижения максимального соответствия прогнозной модели прогнозируемому объекту, т.е. проблема адекватности представ-

ления объекта моделью. Только теория прогнозирования веществ с заданными свойствами, если бы она была разработана, позволила бы осуществить максимально точный расчет свойства и обеспечить максимальную эффективность прогнозирования в целом [3]. В отсутствие такой теории максимальная адекватность представления и, следовательно, максимальная эффективность прогноза, по-видимому, не могут быть достигнуты в принципе, поскольку в процессе прогнозирования используются следующие приближения.

1. Свойства вещества определяются его химическим составом и строением. В общем случае любое свойство вещества ( $S$ ) может быть представлено как линейная комбинация своих компонентов, которые определяются только составом ( $S_C$ ), структурой ( $S_R$ ) или состоянием ( $S_U$ ), с учетом соответствующих весовых коэффициентов:  $S = \alpha S_C + \beta S_R + \gamma S_U$  (где  $\alpha + \beta + \gamma = 1$ ). В данном случае под состоянием  $U$  можно понимать дополнительный фактор, который определяется химическим составом и структурой вещества, а сам непосредственно определяет характеристики его диагностического свойства. Достаточно простая и относительно адекватная модель может быть построена только для веществ с одним, доминирующим компонентом свойства, т.е. для веществ с заданными структурно-чувствительными свойствами ( $S \approx S_R$ ) или для веществ с заданными композиционно-чувствительными свойствами ( $S \approx S_C$ ). Абстрагирование в каждом случае от остальных возможных компонентов свойства – суть первого приближения (*приближение доминантного влияния одного из компонентов свойства*) [3–5].

Процедура реализации процесса прогнозирования веществ с заданными свойствами включает три стадии: Моделирование → Прогнозирование → Расчет. С этими тремя стадиями прогнозирования связаны еще три приближения.

2. При моделировании вероятных структур веществ привлекаются идеализированные представления о взаимном расположении структурных элементов в объеме структурного фрагмента – носителя особого состояния, определяющего необходимое свойство [3]. Вероятные сокоординации структурных фрагментов в объеме элементарной ячейки кристаллической решетки вещества, допускаемые при моделировании, являются результатом комбинаторного перебора возможных наиболее симметрич-

ных структур (*приближение идеализации вероятных структур*).

3. Прогнозирование состава веществ с заданной кристаллической структурой наиболее эффективно, если оно осуществляется методом прогноза по функциональным критериям, которые учитывают наиболее вероятное проявление необходимых структурных особенностей, определяющих свойство, при условии сохранения структуры вещества [3, 4]. Стремление к минимизации количества функциональных критериев с целью упрощения процедуры прогнозирования может привести к снижению его эффективности (*приближение минимизации критериев прогнозирования состава*).

4. Расчет величины заданного свойства вещества по характеристикам его особого состояния, определяемым особенностями химического состава и кристаллической структуры вещества, может быть основан на использовании наблюдаемой корреляционной связи свойство – состояние с коэффициентом корреляции меньше единицы. В этом случае даже наличие сильной корреляционной связи может привести к снижению эффективности прогнозирования в целом [3–5] (*приближение корреляционной связи свойство – состояние*).

При прогнозировании многофазных материалов с заданными свойствами кроме описанных выше причин снижения эффективности предсказания возникают проблемы учета вклада свойств для каждой из фаз в свойство композиции и учета синергетического эффекта изменения этого свойства. В общем случае свойство композиции из  $i$  фаз можно представить следующим образом:

$$S = \sum a_i S_i + \Delta S,$$

где  $S_i$  и  $a_i$  – свойство  $i$ -ой фазы и соответствующий весовой коэффициент,  $\Delta S$  – эффект синергизма фаз данной композиции. Отсюда следуют еще два приближения.

5. В простейшем случае синергетическим эффектом можно пренебречь (т.е. принять  $\Delta S = 0$ ), а величины коэффициентов  $a_i$  принять пропорциональными соответствующим концентрациям или другим удельным (объемным и поверхностным) характеристикам фаз в материале (*приближение аддитивности вклада свойств фаз в свойство композиции*).

6. Учет влияния синергетического эффекта  $\Delta S$  для неоднородного материала хотя бы на качественном уровне связан с анализом комплексного состояния объекта прогнозирования, которое определя-

ется химическим составом и структурой каждой из фаз, а также фазовым составом и микроструктурными характеристиками композиции в целом. Но даже в этом случае возможно определение тенденции изменения свойства (т.е. знака влияния синергизма) для композиции с учетом эффекта по сравнению с рассчитанным для нее свойством по аддитивной схеме (*приближение аддитивности вклада свойств фаз с учетом возможного влияния синергетического эффекта*).

Таким образом, в отсутствие строгой теории прогнозирования веществ с заданными свойствами прогноз их может быть только вероятностным, что существенно снижает его эффективность. Однако для определенных классов веществ возможно получение прогнозных данных на достаточно удовлетворительном уровне предсказания их составов, структур и величины свойств. Это, в частности, реализовано для катионных проводников и некоторых электродных материалов [3, 4, 8–10, 22–32, 42, 53, 54], для химически активных материалов и анодных покрытий [2, 11–21], для износостойких композиционных никель содержащих покрытий с антифрикционными свойствами [1, 6, 7, 33–41, 44–52, 55–59].

### Выводы

Таким образом, представлен краткий обзор работ по методологическим основам прогнозирования неорганических материалов с необходимыми для применения свойствами.

На основе анализа структур математических теорий получены соответствующие концептуальные конструкты, в том числе эволюционно-фуркационный одноуровневый конструкт  $(EE_4C_4R_4U_4S_4)^{(1)}$ , предназначенный для прогнозирования неорганических веществ с заданными свойствами. Соответствующая ему концептуальная система является модифицированным вариантом известной концептуальной системы структурных теорий химии.

Сформулированы стратегии прогнозирования неорганических веществ с заданными свойствами, содержащие информацию о цели прогнозирования и о маршруте достижения этой цели. Дополненные конкретной информацией о классе неорганических веществ, стратегии позволяют сформулировать обобщенные задачи прогнозирования.

Для каждой стратегии могут быть разработаны методы прогнозирования, сформулированы конкретные прогнозны

зачи, решение которых позволит получить необходимые прогнозны

Показана возможность реализации стратегии прогнозирования веществ с необходимыми структурно-чувствительными свойствами  $((E_R \Rightarrow R) \Rightarrow C_R) \Rightarrow U_R \Rightarrow S_R$  на примерах ионных и суперионных проводников, электродных материалов, антифрикционных и износостойких композиционных материалов и покрытий.

### Список литературы

1. Балакай В.И., Иванов В.В. и др. // Журн. прикладной химии, 2009. – Т. 82. – Вып. 5. – С. 797–802.
2. Беспалова Ж.И., Иванов В.В., Смирницкая И.В. и др. // Журн. прикладной химии. – 2010. – Т. 83. Вып. 2. – С. 244–248.
3. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов-на-Дону: Издательство СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
4. Иванов В.В. // Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды. (Междунар. выпуск) – Ростов/Д: РГАСХМ, 2001. – Вып. 1. – С. 90–92.
5. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. Журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8–1. – С. 67–70.
6. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. Журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8–1. – С. 65–66.
7. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания. – 2014. – № 5. – С. 146–149.
8. Иванов В.В. // Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 220–221.
9. Иванов В.В. // Неорган. Материалы. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 344–349.
10. Иванов В.В. // Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28, № 3. – С. 665–667.
11. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. – 1996. – № 1. – С. 67–73.
12. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. Журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8–1. – С. 70–71.
13. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. Журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8–1. – С. 72–73.
14. Иванов В.В. // Междунар. журн. эксп. образования. – 2015. – № 11 (Часть 2). – С. 215–217.
15. Иванов В.В. // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 10 (Часть 3). – С. 461–463.
16. Иванов В.В. // Междунар. журн. эксп. образования. – 2015. – № 11 (Часть 2). – С. 218–221.
17. Иванов В.В. // Междунар. журн. эксп. образования. – 2015. – № 11 (Часть 2). – С. 212–214.
18. Иванов В.В., Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В. и др. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. – 2008. – Спецвып.: Проблемы электрохимии и экологии. – С. 52–56.
19. Иванов В.В., Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В. и др. // Журн. прикладной химии. – 2010. – Т. 83. Вып. 5. – С. 779–782.
20. Иванов В.В., Ерейская Г.П., Люцедарский В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1990. – Т. 26, № 4. – С. 781–784.
21. Иванов В.В., Ерейская Г.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 2690–2691.
22. Иванов В.В., Иванова И.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 11(30). – Часть 2. – С. 17–20.

23. Иванов В.В., Иванова И.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 11(20). – Часть 2. – С. 22–24.
24. Иванов В.В., Коломоец А.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 501–505.
25. Иванов В.В., Коломоец А.М., Выборнов В.Ф., Швецов В.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 2. – С. 299–302.
26. Иванов В.В., Коломоец А.М., Швецов В.С. // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 183–185.
27. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25, № 7. – С. 1205–1206.
28. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1990. – Т. 26, № 7. – С. 1773–1775.
29. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. // Ионные расплавы и твердые электролиты. – Киев, 1990. – Вып. 5. – С. 85–87.
30. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2383–2388.
31. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 2682–2684.
32. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. // Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28, № 2. – С. 369–375.
33. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – Спецвып. – 2005. – С. 128–130.
34. Иванов В.В., Марченко С.И. // Научная мысль Кавказа. – Спецвып., 2006. – С. 87–89.
35. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И., Христофориди М.П. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 4. – С. 123–128.
36. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. Журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8–1. – С. 66–67.
37. Иванов В.В., Иванов А.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2005. – № 3. – С. 46–49.
38. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М., Логинов В.Т. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2005. – № 4. – С. 42–44.
39. Иванов В.В., Балакай В.И. и др. // Журн. прикладной химии, 2006. – Т. 79. Вып. 4. – С. 619–621.
40. Иванов В.В., Балакай В.И. и др. // Журн. прикладной химии, 2008. – Т. 81. – Вып. 12. – С. 2059–2061.
41. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. и др. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2007. – № 5. – С. 56–58.
42. Иванов В.В., Швецов В.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1990. – Т. 26, № 8. – С. 1734–1736.
43. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. – 112 с.
44. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 3. – С. 113–115.
45. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 4. – С. 116–118.
46. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 5. – С. 72–75.
47. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 6. – С. 79–82.
48. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 47–50.
49. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 6. – С. 99–102.
50. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Иванов А.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 1. – С. 84–87.
51. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 3. – С. 54–57.
52. Кукоз Ф.И., Иванов В.В., Балакай В.И. и др. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – Спецвып. – 2007. – С. 94–99.
53. Швецов В.С., Выборнов В.Ф., Иванов В.В. // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 7. – С. 986–990.
54. Швецов В.С., Выборнов В.Ф., Иванов В.В., Коломоец А.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20, № 8. – С. 1413–1415.
55. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т., и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.
56. Ivanov V.V. // Int. J. of Experimental Education, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 58–59.
57. Ivanov V.V. // Int. J. of Experimental Education, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 59–60.
58. Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – P. 36–37.
59. Scherbakov I.N., Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – P. 48.

УДК 547.94 + 541.13

**СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ  
О,О-ДИМЕТИЛ-N-ЦИТИЗИНИЛФОСФАТА****<sup>1</sup>Кабиева С.К., <sup>2</sup>Нуркенов О.А., <sup>3</sup>Бакибаев А.А., <sup>1</sup>Газалиев А.М., <sup>1</sup>Такибаева А.Т.,  
<sup>3</sup>Воронова О.А., <sup>3</sup>Плотников Е.В., <sup>2</sup>Исаева А.Ж.**<sup>1</sup>*Карагандинский государственный технический университет, Караганда;*<sup>2</sup>*Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, Караганда;*<sup>3</sup>*Томский политехнический университет, Томск, e-mail: kabieva.s@mail.ru*

В статье приведены данные по синтезу, строению и изучению влияния О,О-диметил-N-цитизинилфосфата (цитафата) на процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O<sub>2</sub>) в различных концентрациях. В качестве метода оценки применена катодная вольтамперометрия на ртутно-пленочном электроде. В данном подходе определение антиоксидантной активности отражало количество активных форм кислорода, нейтрализованных антиоксидантом за определенное время. Показано, что водный раствор цитафата проявляет антиоксидантную активность.

**Ключевые слова:** О,О-диметил-N-цитизинилфосфат, антиоксидантная активность, вольтамперометрия, электровосстановление кислорода (ЭВ O<sub>2</sub>)

**SYNTHESIS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY  
OF O,O-DIMETHYL-N-CYTISINILPHOSPHAT****<sup>1</sup>Kabieva S.K., <sup>2</sup>Nurkenov O.A., <sup>3</sup>Bakibaev A.A., <sup>1</sup>Gazaliev A.M., <sup>1</sup>Takibaeva A.T.,  
<sup>3</sup>Voronova O.A., <sup>3</sup>Plotnikov E.V., <sup>2</sup>Isaeva A.Z.**<sup>1</sup>*Karaganda State Technical University, Karaganda;*<sup>2</sup>*Organic synthesis and carbon chemistry Institute Republic of Kazakhstan, Karaganda;*<sup>3</sup>*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: kabieva.s@mail.ru*

Electrochemical properties and influence on oxygen electroreduction process of O,O-dimethyl-N-cytisinilphosphate (cytaphat) at various concentrations have been investigated in this work. Cathodic voltammetry on a mercury film electrode was applied as an estimation method. Voltammetric approach reflects the amount of active oxygen radicals being scavenged by the antioxidants within certain time. It was revealed, cytaphat exhibits antioxidant properties in water solution.

**Keywords:** O,O-dimethyl-N-cytisinilphosphate, antioxidant activity, voltammetry, oxygen electroreduction (ER O<sub>2</sub>)

Известно, что в результате метаболических превращений веществ в организме человека образуются токсичные свободные радикалы кислорода [1]. Они образуются в реакциях перекисного окисления липидов, при метаболизме различных препаратов, воздействии внешних факторов (действие ультрафиолета, ионизирующее облучение). Образовавшись в организме, они вступают во взаимодействие со структурами клетки, приводя в конечном счете к поражению мембран клеток, сопутствуя, таким образом, развитию патологического процесса при многих заболеваниях. В норме регуляция продукции активированных кислородных метаболитов и свободных радикалов в тканях и органах человека осуществляется многоуровневой физиологической антиоксидантной системой, которая включает в себя соединения различной химической природы: витамины, пигменты, гормоны, ферменты [2]. Несмотря на высокую эффективность антиоксидантной системы, она не всегда способна защитить организм человека от развития оксидантного стресса. В связи с этим одним

из приоритетных направлений свободнорадикальной биохимии и медицины является создание препаратов, обладающих антиоксидантными свойствами, с целью применения их для профилактики и лечения заболеваний, сопровождающихся усилением свободнорадикальных реакций. Широкие перспективы для практического использования в качестве лекарственных препаратов антиоксидантного действия представляют биологически активные вещества природного происхождения, например вещества алкалоидов хинолизидинового ряда. Интерес к исследованиям по химической модификации и свойствам алкалоида цитизина обусловлен широким спектром биологической активности производных цитизина [3, 4]. В этой связи получение новых производных алкалоида цитизина, исследование их структуры и фармакологической активности является актуальной задачей современной химии и медицины.

**Цель исследования**

Осуществить синтез и изучить антиоксидантную активность О,О-диметил-N-

цитизинилфосфата (цитафата) в отношении кислородных радикалов методом катодной вольтамперометрии.

### Материалы и методы исследования

ИК спектр снимали на спектрометре с Фурье-преобразователем AVATAR-320 Nicolet в таблетках с КВг. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H записан на спектрометре Bruker 400 (400 МГц) в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> относительно внутреннего стандарта – ТМС. Температуру плавления вещества определили на приборе Voetius.

Синтез О,О-диметил-N-цитизинилфосфата. К смеси 2,86 г диметилфосфита и 24,6 г четыреххлористого углерода в 100 мл абсолютного бензола прикапывали при температуре 0–10 °С смесь 5 г цитизина и 2,63 г триэтиламина в 100 мл абсолютного бензола. Затем смесь перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Отфильтровывали и промывали гидрохлорид триэтиламина, отгоняли растворитель. Получили 5,6 г (72,1 %) продукта (перекристаллизация из бензола) с т.пл. 156 °С.

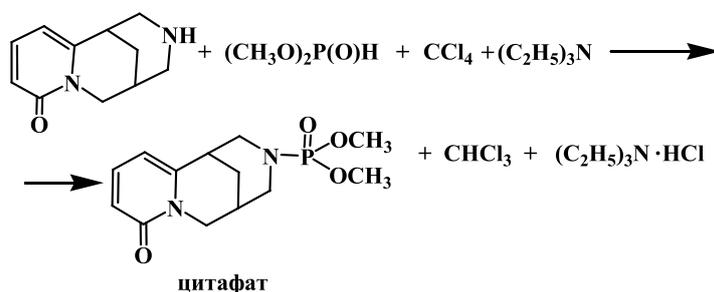
Исходные растворы исследуемых веществ с концентрацией 0,1 г/мл готовили следующим образом: на аналитических весах взвешивали 0,5 г образца и растворяли в 5 мл. Далее растворы с концентрацией 0,01 г/мл и 0,001 г/мл готовили последующим разбавлением дистиллированной водой в пенициллиновых флаконах объемом 10 мл.

Для исследований брали объем аликвоты 0,1 мл, соответственно концентрация исследуемых растворов представлена в таблице.

Методика эксперимента заключалась в съемке вольтамперограмм катодного ЭВ O<sub>2</sub> с помощью вольтамперометрического анализатора, подключенного совместно с ПК [5]. Использовался постоянно-токовый режим катодной вольтамперометрии, скорость развертки потенциала W = 30 мВ/с, рабочий диапазон потенциалов от 0,0 до – 0,7 В, время перемешивания раствора 20 сек, время успокоения 10 сек. Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянный стаканчик с раствором фонового электролита и опущенными в него индикаторным ртутно-плочным электродом, хлорид-серебряным электродом сравнения и хлорид-серебряным вспомогательным электродом. В качестве фонового раствора выбран фосфатный буфер с рН 6,86, близким к физиологическому значению, объемом 10 мл.

### Результаты исследования и их обсуждение

С целью поиска и изучения свойств новых биоактивных веществ на основе алкалоида цитизина нами осуществлен синтез О,О-диметил-N-цитизинилфосфата (цитафата) в условиях реакции Тодда-Атертона. Синтез О,О-диметил-N-цитизинилфосфата осуществляли взаимодействием О,О-диметилфосфита с цитизином в среде абсолютного бензола в присутствии четыреххлористого углерода и триэтиламина по следующей схеме:



Синтезированный целевой продукт представляет собой белое кристаллическое вещество, легко растворим в воде, спирте, ацетоне и хлороформе, практически не растворим в эфире.

В ИК спектре данного соединения присутствуют интенсивные полосы поглощения, характерные для фосфорильной группы (P=O) при 1265–1270 см<sup>-1</sup>, а в области 1025–1050 см<sup>-1</sup> – для P-O-C-группы.

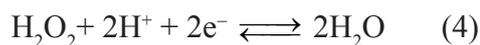
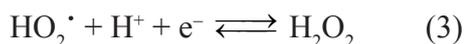
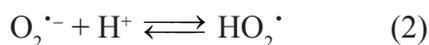
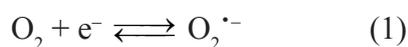
При анализе ЯМР<sup>1</sup>H спектра цитафата три группы сигналов низкого поля соответствуют протонам α-пиридинового ядра. Сигналы при 7,30 м.д. соответствуют β-протону. Расщепленный дублет при 6,09 м.д. соответствует γ-протону, а расщепленный дублет при 6,36 м.д. – α-протону. Следующая группа линий, представляющая собой сложный сигнал в области 3,81–

4,12 м.д., соответствует аксиальному и экваториальному протонам в положении C<sub>10</sub>. Эта группа сигналов является АВ-частью системы АВХ, где Х – протон в положении C<sub>9</sub>. Экваториальный протон при C<sub>10</sub> смещен в более слабое поле по сравнению с аксиальным. Группа линий в области 3,52–3,60 м.д. представляет собой сигналы пяти протонов, находящихся при C<sub>11</sub>, C<sub>13</sub>, и третичного протона C<sub>7</sub>. Протоны метокси-группы у атома фосфора неэквивалентны, и они проявляются в области 3,30 и 3,44 м.д. в виде двух расщепленных дублетов. Два третичных протона в положениях C<sub>7</sub> и C<sub>9</sub> у метиленового мостика не эквивалентны, так как протон при C<sub>7</sub> находится в α-положении к двойной связи и подвержен влиянию анизотропии к ней, вследствие чего смещен в более слабое поле (δ 3,03–3,10 м.д.) относительно

протона  $C_9$ . А широкий сигналет в области 2,43 м.д. принадлежит протону  $C_9$ . Группа линий в области 1,91–2,03 м.д. относится к протонам при  $C_{11}$  и  $C_{13}$ .

Продолжая исследования фармакологической активности  $O_2$ -диметил-N-цитизинилфосфата, изучили его антиоксидантную активность с применением вольтамперограмм катодного ЭВ  $O_2$  с помощью вольтамперометрического анализатора при различных концентрациях.

Активность образцов определяли, используя метод катодной вольтамперометрии, в частности процесс электровосстановления кислорода (ЭВ  $O_2$ ). Модельная реакция ЭВ  $O_2$  протекает на электроде по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в тканях и клетках организма:



В данном случае рассматривается первая волна ЭВ  $O_2$  (восстановление кислорода до пероксида водорода) с образованием активных кислородных радикалов:  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2^{\cdot}$  (выражения 1–3). Предполагается, что вещества реагируют с кислородом и его активными радикалами на поверхности индикаторного электрода, что отражается в изменении катодного тока ЭВ  $O_2$  [6].

Активность исследуемого вещества по отношению к ЭВ  $O_2$  определялась по следующей методике: снимались вольтамперограммы тока ЭВ  $O_2$  в отсутствие исследуемого вещества (фоновая кривая) по описанному выше способу. При отсутствии посторонних пиков фоновый раствор считался чистым. Затем в ячейку добавлялось исследуемое вещество с известной концентрацией (брали объем аликвоты 0,1 мл на 10 мл объема фоновой электролита) и снималась катодная вольтамперограмма ЭВ  $O_2$  при тех же условиях. Измерения повторялись не менее 3 раз через определенный промежуток времени

(180 с) и каждый раз оценивалось значение предельного тока ЭВ  $O_2$ .

Изменение тока ЭВ  $O_2$  по своему абсолютному значению свидетельствует о том, что исследуемые образцы реагируют с кислородом и его активными радикалами в исследуемом растворе. Степень изменения тока ЭВ  $O_2$  являлась показателем активности исследуемого образца.

По полученным данным строилась зависимость относительного изменения тока ЭВ  $O_2$   $\left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$  от времени протекания процесса в присутствии одной концентрации исследуемого образца.

По линейной части графика и по тангенсу угла наклона касательной к данному участку кривой рассчитывался коэффициент активности образцов –  $K$ , мкмоль/(лхмин) по формуле:

$$K = \frac{C_{O_2}}{t} \left(1 - \frac{I_i}{I_0}\right) \quad (5)$$

где  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в исходном растворе без вещества, мкмоль/л;

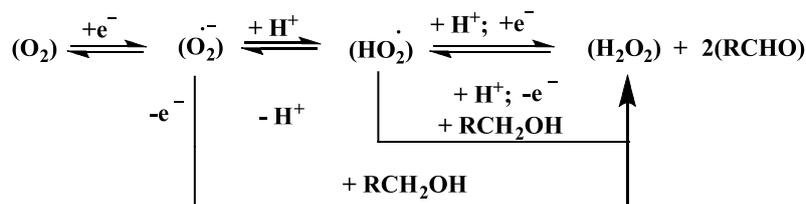
$I_i$  – текущее значение предельного тока ЭВ  $O_2$ , мкА;

$I_0$  – значение предельного тока ЭВ  $O_2$  в отсутствии вещества в растворе, мкА;

$t$  – время протекания процесса, мин.

Для исследуемого вещества получена однотипная вольтамперограмма, наблюдалось уменьшение катодного тока ЭВ  $O_2$ , что свидетельствует о проявлении ими антиоксидантной активности по отношению к данному процессу. Кроме того, наблюдался сдвиг потенциала катодного тока ЭВ  $O_2$  в положительную область потенциалов. Все вышесказанное предполагает наличие механизма ЕС (электрохимическая – химическая стадии), который включает последующую химическую реакцию взаимодействия антиоксидантов с активными кислородными радикалами.

При этом общая схема электродного процесса с последующими химическими реакциями взаимодействия антиоксидантов с активными кислородными радикалами будет выглядеть следующим образом:



Антиоксидантная активность О,О-диметил-N-цитизинилфосфата по отношению к ЭВ О, с различной концентрацией (n = 5, p = 0,95)

Концентрация вещества	Среднее значение, K, мкмоль/л мин	Стандартное отклонение, S	Относительное стандартное отклонение, Sr	Стандартное отклонение среднего, Sx	Доверительный интервал, δ
0,00001 г/мл	0,183	0,032	0,174	0,019	0,05
0,0001 г/мл	0,280	0,012	0,043	0,007	0,02
0,001 г/мл	0,399	0,045	0,113	0,026	0,07

Антиоксидантную активность определяли, используя выражение (5) (см. таблицу).

### Выводы

Осуществлен синтез и изучено влияние О,О-диметил-N-цитизинилфосфата на процесс электровосстановления кислорода в различных концентрациях. В качестве метода оценки применена катодная вольтамперометрия на ртутно-пленочном электроде. В данном подходе определение антиоксидантной активности отражало количество активных форм кислорода, нейтрализованных антиоксидантом за определенное время. Показано, что водный раствор цитафата проявляет антиоксидантную активность.

*Эксперименты выполнены при поддержке гранта РФФИ, проект № 15-04-01110.*

### Список литературы

1. Владимиров Ю.А. Свободные радикалы и антиоксиданты // Вестн. РАМН. – 1998. – Т. 98, № 7. – С. 43–51.
2. Деев А.И., Добрецов Г.Е., Владимиров Ю.А. Влияние физической структуры фосфолипидных мембран на перекисное окисление, индуцированное ионами Fe<sup>2+</sup> // Вопр. мед. химии. – 1977. – Т. 23, № 4. – С. 545–549.
3. Нуркенов О.А., Кулаков И.В., Фазылов С.Д. Синтетические трансформации алкалоида цитизина. – Караганда: Гласир, 2012. – С. 165.
4. Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. – М.: Наука, 1975. – 292 с.
5. Avramchik O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Lukina A.N., Karbainov Y.A. // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2005. – Vol. 37. – P. 1149.
6. Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A. // J. Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375, № 3. – P. 465.

УДК 628.543:504.064.36

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДОЕМКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ****Корнев А.В., Федорова Е.А.***ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»,  
Нижний Новгород, e-mail: elenafea@mail.ru*

Выполнена оценка экологической опасности сточных вод водоемких технологий гальванического производства, характерных для Нижегородской промышленной зоны. Проведен экологический мониторинг водоемких технологических процессов обработки поверхности деталей и корпусов радиоэлектронной аппаратуры, рассмотрены и проанализированы составы сточных вод, поступающих на локальные очистные сооружения предприятий, оценена экологическая опасность компонентов производственных сточных вод. На основании проведенных расчетов сформулированы рекомендации по снижению отрицательного воздействия водоемких технологических процессов гальванического производства, а также предложены технологии локальной очистки сточных вод и утилизации гальваношлама.

**Ключевые слова:** производственные сточные воды (ПСВ), ионы тяжелых металлов (ИТМ), гальваношлам, приборостроение, коэффициент экологической опасности

**ECOLOGICAL ASSESSMENT OF WATER CAPACIOUS TECHNOLOGICAL PROCESSES AT THE INDUSTRIALS OF INSTRUMENT MAKING****Kornev A.V., Fedorova E.A.***Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering (NNGASU), Nizhny Novgorod,  
e-mail: elenafea@mail.ru*

The assessment of ecological danger of sewage of the applied water capacious technologies characteristic for the Nizhny Novgorod industrial zone is executed. Environmental monitoring of water capacious technological processing of a surface of details and cases radio-electronic – equipments is carried out, compositions of the sewage arriving on local treatment facilities of the enterprises are considered and analysed, ecological danger of components of production sewage is estimated. On the basis of the carried-out calculations recommendations about decrease in negative impact of water capacious technological processes of galvanic production are formulated, and technologies of local sewage treatment and utilization of a galvanoshlam are also offered.

**Keywords:** production sewage, ions of heavy metals, galvanoshlam, instrument making, coefficient of ecological danger

В современной промышленности реальную опасность представляет большое количество водоемких технологических процессов, сопровождающихся образованием токсичных производственных сточных вод (ПСВ), содержащих вредные примеси соединений тяжелых металлов, органических добавок, неорганических кислот и щелочей. Такие стоки могут оказывать вредное, в том числе канцерогенное, воздействие на организм человека, а также привести к нарушению экологического баланса окружающей среды (ОС). Чтобы избежать вредных последствий хозяйственной деятельности предприятия, необходимо проводить экологическую оценку воздействия на ОС, ужесточать контроль по соблюдению действующих предельно допустимых концентраций (ПДК) на сброс [2, 3], принимать соответствующие меры по их устранению.

Нижегородская промышленная зона характеризуется большим количеством промышленных предприятий приборостроения и точного машиностроения, ПСВ которых несут потенциальную экологическую опас-

ность загрязнения бассейна реки Волги – источника питьевого водоснабжения для более чем 20 млн человек [7].

Разнообразная номенклатура защитно-декоративных и функциональных покрытий, наносимых на поверхность деталей и корпусов изделий радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), обуславливает накопление на предприятиях приборостроения концентрированных сточных вод, содержащих широкий спектр высокотоксичных загрязняющих веществ. К ним в первую очередь относятся ионы таких тяжелых металлов (ИТМ), как хром, олово, медь, висмут, никель, а также высокоопасные органические примеси (уротропин) в составе производственных стоков (табл. 1, 2).

В настоящее время на предприятиях приборостроения и точного машиностроения ужесточаются требования к созданию замкнутых ресурсных оборотов, повышению эффективности очистки ПСВ и снижению отрицательного воздействия производственных сбросов и неорганизованного складирования гальванических отходов на водные

объекты. Возникает необходимость разработки новых модулей локальной очистки моностоков, модернизации действующих локальных очистных сооружений (ЛОС) предприятия, утилизации и переработки гальваношламов, образующихся в процессе обезвреживания промышленных стоков гальванических производств (ГП).

Целью данной работы явилась оценка экологической опасности сточных вод применяемых водоемких технологий ГП, характерных для Нижегородской промышленной зоны. Был проведен экологический мониторинг водоемких технологических процессов обработки поверхности деталей и корпусов РЭА, рассмотрены (табл. 1, 2) и проанализированы (табл. 2, 3) составы сточных вод, поступающих на ЛОС предприятий, оценена экологическая опасность компонентов ПСВ. На основании проведенных расчетов сформулированы рекомендации по снижению отрицательного воздействия водоемких технологических процессов гальванического производства, а также предложены технологии локальной

очистки сточных вод и утилизации гальваношламов.

Экологическая оценка уровня опасности стоков, поступающих на ЛОС предприятий приборостроения, производилась с помощью программы *EcologyDanger* [5, 6]. Данная компьютерная программа основана на определении коэффициента экологической опасности ( $K_{эк.оп}$ ) компонентов сточных вод. Физический смысл  $K_{эк.оп}$  – объем воды, необходимой для разбавления ПСВ до требований предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в зависимости от условий сброса ПСВ.

$$K_{эк.оп} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} C_i W_i}{ПДК_{в} Q}, \text{ м}^3/\text{м}^2 \quad (1)$$

где  $C_i$  – концентрация вещества в  $i$ -ом стоке,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $N$  – количество стоков, в которых присутствует данное вещество;  $ПДК_{в}$  – допустимая концентрация данного вещества в водоеме,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $W_i$  – объемный расход  $i$ -ого стока,  $\text{м}^2/\text{год}$ ;  $Q$  – годовая программа выпуска продукции,  $\text{м}^2/\text{год}$ .

**Таблица 1**

Состав загрязняющих веществ водоемкого технологического процесса нанесения покрытия олово-висмут

№ п/п	Тип ванны	Число ванн	Вредное вещество	ПДК <sup>р/х</sup> *, мг/л	Концентрация, г/л	Число сливов ванны в год	Объем сливов, л
1	Обезжиривание хим.	2	NaOH	50**	30	12	400
2	Обезжиривание хим.	2	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,2	10	12	400
3	Обезжиривание хим.	2	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10	20	12	400
4	Промывка	1	NaOH	50**	0,3	12	400
5	Промывка	1	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,2	0,1	12	400
6	Промывка	1	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10	0,2	12	400
7	Обезжиривание электрохим.	2	NaOH	50**	30	12	400
8	Обезжиривание электрохим.	2	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,2	10	12	400
9	Обезжиривание электрохим.	2	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10	20	12	400
10	Промывка	1	NaOH	50**	0,3	12	400
11	Промывка	1	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,2	0,1	12	400
12	Промывка	1	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10	0,2	12	400
13	Травление хим.	2	HCl	80**	200	6	400
14	Травление хим.	2	уротропин	0,5	40	6	400
15	Промывка	1	HCl	80**	2	12	400
16	Промывка	1	уротропин	0,5	0,4	12	400
17	Олово-висмут	2	SnSO <sub>4</sub>	0,112	40	1	400
18	Олово-висмут	2	BiSO <sub>4</sub>	0,1	1,0	1	400
19	Олово-висмут	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	100	1	400
20	Промывка	2	SnSO <sub>4</sub>	0,112	0,4	12	400
21	Промывка	2	BiSO <sub>4</sub>	0,1	0,01	12	400
22	Промывка	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	1	12	400

Таблица 2

Состав загрязняющих веществ водоемкого технологического процесса хромирования

№ п/п	Тип ванны	Число ванн	Вредное вещество	ПДК <sub>р/х</sub> *, мг/л	Концентрация, г/л	Число сливов ванны в год	Объем сливов, л
1–16	Аналогично данным табл. 1						
17	Меднение	2	CuSO <sub>4</sub>	0,004	200	2	650
18	Меднение	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	60	2	650
19	Промывка	1	CuSO <sub>4</sub>	0,004	2	12	650
20	Промывка	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	0,6	12	650
21	Никелирование блестящее	2	NiSO <sub>4</sub>	0,01	250	2	650
22	Никелирование блестящее	2	NiCl <sub>2</sub>	0,01	40	2	650
23	Никелирование блестящее	2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,5	40	2	650
24	Промывка	1	NiSO <sub>4</sub>	0,01	2,5	12	650
25	Промывка	1	NiCl <sub>2</sub>	0,01	0,4	12	650
26	Промывка	1	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,5	0,4	12	650
27	Хромирование	2	CrO <sub>3</sub>	0,002	350	1	650
28	Хромирование	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	3	1	650
29	Хромирование	2	NaOH	50**	50	1	650
30	Промывка	1	CrO <sub>3</sub>	0,002	3,5	12	650
31	Промывка	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	0,03	12	650
32	Промывка	1	NaOH	50**	0,5	12	650

Примечание. ПДК<sub>р/х</sub>\* – предельно допустимая концентрация в водоемах рыбохозяйственного назначения [2]; \*\* – условия приема загрязняющих веществ со сточными водами предприятий в систему канализации города Нижнего Новгорода [3].

Таблица 3

Массы экологически опасных загрязняющих веществ в составе ПСВ

Вещество	Масса, кг	КЭО, (м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> )	ЛПВ*
При нанесении сплава олово-висмут			
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	233,4	349,36	сан.
SnSO <sub>4</sub>	116,6	204,14	токс.
уротропин	274,7	109,34	сан-токс.
При проведении технологии хромирования			
CuSO <sub>4</sub>	939,6	46490,00	токс.
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	707,9	1059,92	сан.
уротропин	707,9	282,38	сан-токс.
CrO <sub>3</sub>	1216,6	118580,00	токс.
NiCl <sub>2</sub>	187,9	3719,20	токс.
NiSO <sub>4</sub>	1174,5	23245,00	токс.

Примечание. \*Лимитирующий признак вредности (ЛПВ) – санитарно-гигиенический показатель, токс. – прямое токсическое воздействие на водные биологические ресурсы; сан. – нарушение экологических условий, ухудшение способности самоочищения водоемов рыбохозяйственного назначения; сан-токс. – действие вещества на водные биологические ресурсы и санитарные показатели водоемов рыбохозяйственного назначения.

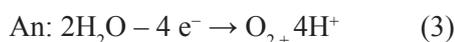
При анализе полученных данных (табл. 3) установлено, что загрязняющими компонентами в составе ПСВ с наибольшими коэффициентами экологической опасности являются ионы металлов Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>,

органическая добавка уротропин и фосфат-ионы PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Для повышения экологической безопасности и ресурсосбережения гальванических производств, содержащих водоемкие опе-

рации обезжиривания, химического травления, хромирования, покрытия олово-висмут и др., предлагаем проводить селективное извлечение ценных компонентов из ПСВ [6, 7] и дальнейшую комплексную доочистку на ионообменных фильтрах (рис. 1).

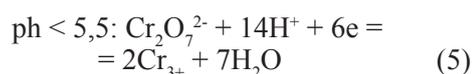
В предложенной схеме ценные металлы с положительным (ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ) и незначительным отрицательным (ионы  $\text{Ni}^{2+}$ ) значением электродного потенциала локально выделяются из стоков на отрицательно заряженных электродах (Кт:) электролизеров (рис. 1, п. 6) и возвращаются в производство. Химический процесс электролиза включает



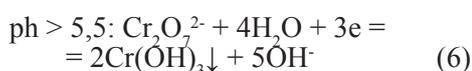
Локальной очистки также требуют и соединения  $\text{Cr}^{6+}$ , поскольку являются высокотоксичным компонентом, при вдыхании паров которого возникает высокая опасность развития раковых опухолей. Перед общепромышленной очисткой в составе ЛОС ионы  $\text{Cr}^{6+}$  необходимо локально восстановить до менее токсичных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , что осуществляется в электрокоагуляторе (рис. 1, п. 7).

Химический процесс электрокоагуляции:

при



при



Прошедший электрохимическую очистку сток, совместно с нейтрализованными кислотно-щелочными сточными водами направляется на дальнейшую доочистку на ионообменных фильтрах (рис. 1, пп. 14, 15). Установки обессоливания на ионообменных фильтрах позволяют добиться качества воды, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 9.314.90 к использованию в качестве промывных вод деталей и корпусов в ГП.

Гальванические отходы, образующиеся на различных стадиях очистки, являются многокомпонентными, качественный состав их может сильно изменяться (табл. 4). Как оптимальный метод для утилизации гальваношлама сложного состава предложен метод ферритизации [4] с последующим механическим обезвреживанием на вакуум-фильтрах. Данный метод позволяет не только полностью обезвредить гальваношлам, но и использовать его в качестве сорбента при очистке ПСВ, что обеспечит повышение эффективности процессов осветления при нейтрализации и сорбционной доочистке сточных вод (рис. 2).

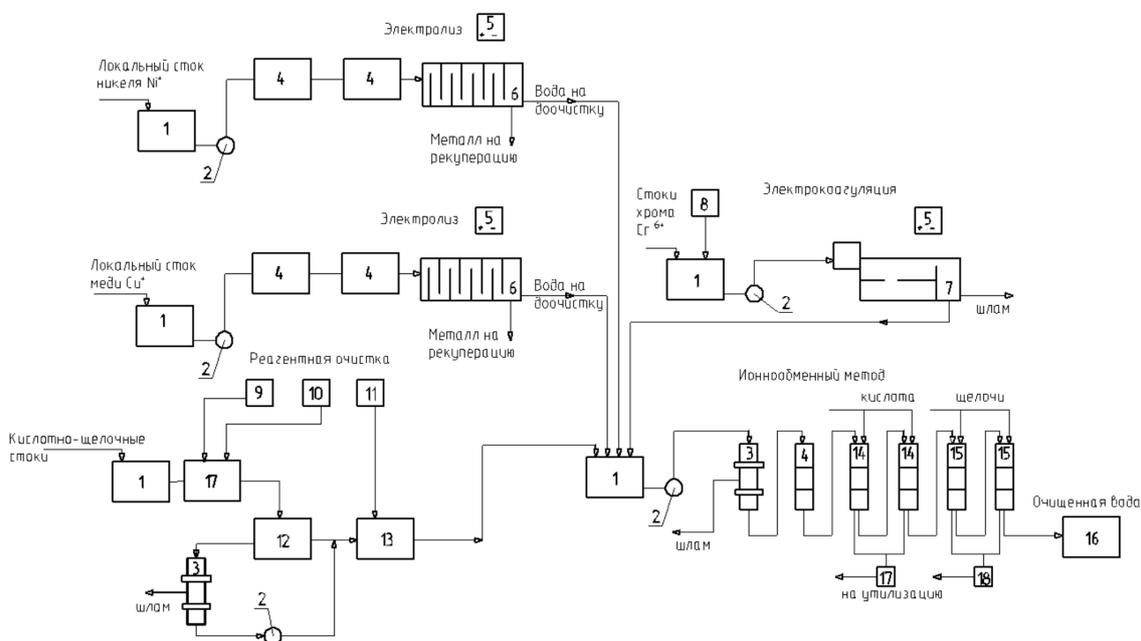


Рис. 1. Технологическая схема очистки ПСВ предприятия приборостроения:

- 1 – накопитель стоков, 2 – насос, 3 – механический фильтр, 4 – сорбционный фильтр, 5 – выпрямитель, 6 – электролизер, 7 – электрокоагулятор, 8 – дозатор р-ра хлорида натрия, 9 – дозатор щелочного р-ра, 10 – дозатор флокулянта, 11 – дозатор р-ра кислоты, 12 – отстойник, 13 – осветлитель, 14 – катионитовый фильтр, 15 – анионитовый фильтр, 16 – резервуар чистой воды, 17 – реактор нейтрализации

Таблица 4

Усредненный состав гальваношламов [1]

Показатель	Содержание, г/кг	Соотношение, %	Показатель	Содержание, г/кг	Соотношение, %
Влажность	800	80%	Медь (II)	81	0,81%
Железо (общее)	77,5	7,75%	Цинк (II)	21	0,21%
Кальций (II)	68,4	6,84%	Алюминий (III)	1,7	0,17%
Хром (III)	25,8	2,58%	Др. металлы	5	0,50%
Никель (II)	11,4	1,14%	Размер частиц, d*	0,7–1,4 мкм	–

Примечание. \* – размер твердых частиц осадка соответствует диаметру гидроксидов после электрохимического или реагентного осаждения.

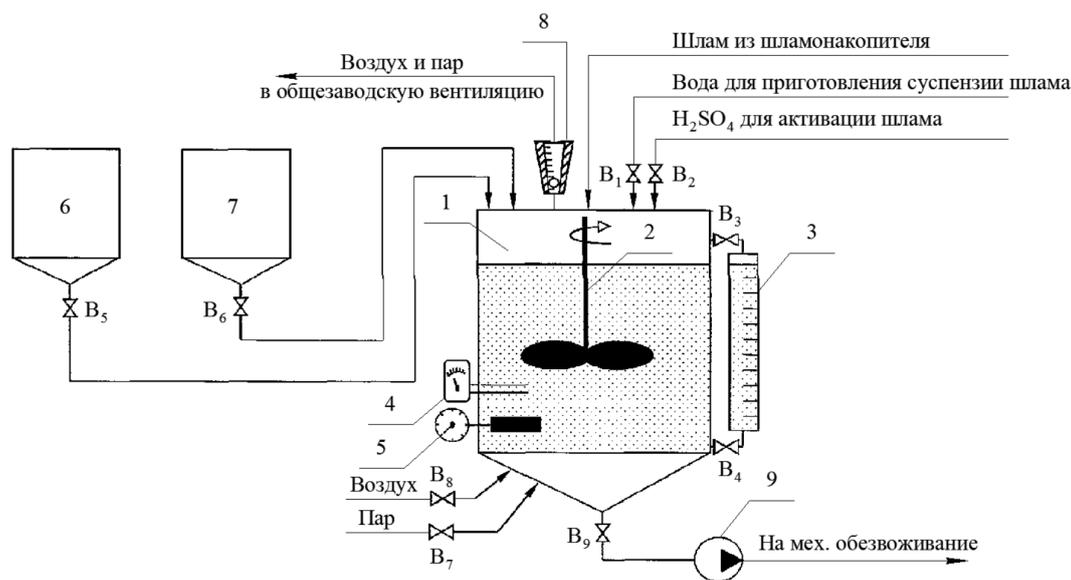


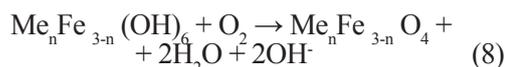
Рис. 2. Технологическая схема процесса ферритизации: 1 – реактор ферритизации, 2 – мешалка, 3 – уровнемерное стекло, 4 – рН-метр, 5 – термометр, 6, 7 – емкости с растворами сульфата железа (II) и едкого натра, 8 – ротаметр, 9 – насос,  $B_1...B_9$  – вентили

Химический процесс ферритизации делится на 2 этапа:

– образование смешанных гидроксидов (при добавлении раствора соли Fe(II))



– образование ферритов (при последующем окислении кислородом воздуха)



### Выводы

● Проведенная экологическая оценка потенциальной опасности сточных вод предприятий приборостроения и точного машиностроения обусловила необходимость разработки новых модулей локаль-

ной очистки моностоков, модернизации действующих локальных очистных сооружений, утилизации и переработки гальваношламов, образующихся в процессе обезвреживания промышленных стоков;

● применение локальных установок обезвреживания экологически опасных компонентов в стоках в составе ЛОС предприятия, систем замкнутого ресурсо- и водооборота и переработки отходов на промышленных предприятиях помимо улучшения экологической обстановки в Нижегородском регионе будет способствовать и уменьшению ресурсоемкости основных производств;

● обезвреживание гальваношламов сложного состава методом ферритизации позволит значительно уменьшить вымыва-

емость ионов тяжелых металлов из гальваношламов, что резко снижает их экологическую опасность для окружающей среды;

● реализация вышеперечисленных мероприятий позволит не только снизить существующие объемы опасных производственных стоков без глобального изменения схемы очистки и увеличения площадей, но и уменьшить потребление химических реагентов на очистку; на 25–40% сократить количество вновь образуемых твердых отходов после очистки ПСВ; утилизировать ценные компоненты из отходов с возвратом их в производство.

#### Список литературы

1. Найденко В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства: учеб. для вузов. – Н. Новгород: ДЕКОМ, 1999. – С. 305.

2. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.10 № 30. – М.: Росрыболовство, 2010. – 40 с.

3. Об утверждении условий приема загрязняющих веществ со сточными водами предприятий в систему канализации города Нижнего Новгорода: Постановление администрации города Н. Новгорода от 25.01.07 № 229. – Н. Новгород, 2007. – 24 с.

4. Семенов В.В. Снижение экологической опасности шламов гальванического производств методом ферритизации: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 03.00.16. – Ульяновск, 2004. – 19 с.

5. Федорова Е.А. Экологическая экспертиза водных объектов. // Междунар. журнал экспериментального образования. – 2011. – № 4. – С. 95–96.

6. Федорова Е.А. Экологическая экспертиза водных объектов: учебное пособие для вузов. – Н. Новгород: изд-во ННГАСУ, 2009. – 92 с.

7. Федорова Е.А. Экологический мониторинг и совершенствование работы локальных очистных сооружений предприятий Нижегородской промышленной зоны. // Приволжский научный журнал. – 2013. – № 4. – С. 136–143.

УДК 676.014:676.017

## О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДГЕЗИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Корниенко Н.Д., Лыгина Е.Г., Чупрова Л.В., Пинчукова К.В.,  
Муллина Э.Р., Мишурина О.А.

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,  
e-mail: moa\_1973@mail.ru*

В работе представлена классификация клеев, используемых в производстве упаковочных видов картона. Рассмотрены основные области применения клеевых суспензий в тароупаковочной отрасли. Проанализированы достоинства и недостатки используемых клеевых составов. Дана сравнительная характеристика крахмалов, применяемых для приготовления клеев. Представлена сравнительная характеристика клеев на основе ПВА и силиката натрия. Рассмотрены различные виды модификации клеевых составов. Представлен химический анализ основных компонентов клеевых суспензий, используемых в производстве различных видов упаковочного картона. Представлены результаты исследования влияния химической природы клеевых составов, на эффективность адгезии образцов склеенного картона. На основании полученных результатов сделаны выводы об адгезионных свойствах клеевых составов на основе крахмала, силиката натрия и ПВА. Установлено влияние качества исходного сырья на адгезионные свойства образцов склеенного картона.

**Ключевые слова:** целлюлозная основа, эффективность, адгезия, свойства, клеевые составы, склеенный картон, качество

## ABOUT INFLUENCE OF CHEMICAL NATURE OF GLUE COMPOSITIONS ON EFFICIENCY OF ADGEZII OF CELLULOSE COMPOSITION MATERIALS

Kornienko N.D., Lygina E.G., Chuprova L.V., Pinchukova K.V., Mullina E.R., Mishurina O.A.

*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: moa\_1973@mail.ru*

Classification of glues, in-use in the production of packing types of cardboard is in-process presented. Basic application of glue suspensions domains are considered in taroupakovochnoy industry. Dignities and lacks of in-use glue compositions are analyzed. Comparative description of starches, applied for preparation of glues is given. The comparative is presented descriptions of glues on basis PVA and silicate of sodium. The different types of modification of glue compositions are considered. The chemical analysis of basic components of glue suspensions, in-use in the production of different types of packing cardboard is presented. The results of research of influence of chemical nature of glue compositions are presented, on efficiency of adgeziya of standards of agglutinate cardboard. On the basis of the got results conclusions are done about adhesive behaviors of glue compositions on the basis of starch, silicate of sodium and PVA. Influence of quality of feedstock is set on adhesive behaviors of standards of agglutinate cardboard.

**Keywords:** cellulose-basis, efficiency, adgeziya, properties, glue compositions, agglutinate cardboard, quality

Склеивание гофрированного и многослойного картона, а также склеивание картонной тары и упаковки производят различными клеями, которые условно можно разделить на жидкие твердеющие клеи, клеи постоянной липкости и клеи-расплавы.

Наибольшее применение в производстве картонной упаковки находят жидкие водные клеи на природной и синтетической основе. Основной химический состав и области применения данных адгезивов представлены в табл. 1 [1, 8, 10].

Клеи на основе крахмала и его производных наиболее широко применяются при склеивании тарного картона. Для приготовления крахмальных клеев используются различные виды крахмала (табл. 2) [1, 9].

В настоящее время гофрокартон склеивают преимущественно клеевой суспензией

кукурузного крахмала. Эта суспензия стабилизируется добавкой 10–20% модифицированного крахмала, подвергнутого щелочной желатинизации. Для снижения чувствительности клеевого соединения к влаге в клей добавляют буру ( $N_2B_2O_7$ ). Удельная доля такой суспензии в гофрокартоне может колебаться в пределах 8–25 г/м<sup>2</sup> – в зависимости от применяемой технологии. Сравнительная характеристика крахмалов, применяемых для приготовления клеевых суспензий представлена в табл. 2 [9].

Основой декстринового клея является декстрин – продукт модификации крахмала. Такой клей имеет значительную силу сцепления – склеивание происходит быстро, что является эффективным при использовании клея на быстроходных упаковочных машинах при изготовлении и склеивании картонных коробок и ящиков [1, 2, 10].

Таблица 1

Жидкие водные клеи на природной и синтетической основе, используемые для склеивания картона и картонной упаковки

Наименование	Компоненты	Основные свойства	Назначение
Казеиновые	казеин, известь, фтористый натрий, медный купорос, керосин и др.	жизнеспособность до 5 мес., низкая водостойкость	наклеивание этикеток
Поливинилацетатные	ПВА-эмульсия, ацетон, дибутилфталат, карбоксиметилцеллюлоза спирт, этиловый спирт, жидкое стекло и др.	неводостойкие, быстро схватываются и высыхают	склеивание коробочного картона, гофрокартона
Мочевиноформальдегидные и меламинаформальдегидные	МФА смола, МФФ смола, этиловый спирт, вода, молочная кислота, аммоний сернокислый и др.	низкая водостойкость	склеивание картонной тары, наклеивание этикеток
Силикатные	силикат натрия, вода	высокая водостойкость	склеивание коробочного, гофрированного и многослойного картона
Крахмальные	крахмал (кукурузный, пшеничный, картофельный), декстрин, вода, бура, щелочь и др.	жизнеспособность 2–6 ч., низкая водостойкость	склеивание картона, многослойного картона и гофрокартона
Латексные	нитрильные карбоксил-содержащие и дивилстирольные латексы, казеин, вода, карбоксиметилцеллюлоза	высокая водостойкость	склеивание коробочного картона

Таблица 2

Сравнительная характеристика крахмалов, применяемых для приготовления клеев

Свойства	Крахмал на основе:			
	тапиоки	пшеницы	кукурузы	картофеля
Влажность, %	10–13	17–20	10–13	10–13
Массовая доля протеинов, %	0,1	0,1	0,45	0,35
Массовая доля липидов, % не более	0,1	0,1	0,9	0,8
Зольность, % не более	0,25	0,25	0,25	0,15
pH (20 % раствора)	6–7	6–7	6–7	6–7
Амилоза, %	16–18	20–22	25–28	25–28
Амилопектин, %	82–84	80–78	75–72	75–72

Вязкость адгезивной суспензии должна быть достаточной для удержания зерен крахмала во взвешенном состоянии. Их клейстеризация происходит при прохождении картона по нагретым поверхностям гофрировального агрегата. При этом зерна крахмала забирают воду, благодаря чему повышается вязкость клеевой пленки и ускоряется процесс склейки слоев картона. Содержание крахмала в клее обычно не превышает 20%, причем 3/4 его от общего количества вводится в виде суспензии.

При изготовлении влагостойкого гофрированного картона применяется крахмальный клей, в состав которого вводится резорцин или мочевиноформальдегидные смолы. Введение в клей 3,5% резорцина или

5–7,5% мочевиноформальдегидной смолы обеспечивает получение влагопрочного клеевого шва [1, 4].

Из клеев животного происхождения наибольшее распространение получили клеи на основе казеина (казеиновый, казеиново-крахмальный, казеиновый В-105, «Экстра») с жизнеспособностью 6–12 мес. Казеиновый и казеиново-крахмальный клеи надежно скрепляют картон, бумагу и пергамент, их также часто используют для приклеивания этикеток.

Силикатный клей на основе жидкого силикатного стекла относится к клеям минерального происхождения. В основном его используют для склеивания отдельных слоев гофрированного картона. Химический состав силиката натрия и полученного из

него клея зависит от соотношения оплавленного кварцевого песка и соды, а также от наличия в них примесей [8, 10].

В основном силикатный клей представляет собой тридцатипятипроцентный раствор жидкого стекла, полученный растворением твердого силиката натрия. Качество силикатного клея может быть повышено за счет его модификации – введения различных добавок. Наиболее часто для этих целей используют каолин, казеин, крахмал. Применение клея с добавками по сравнению с обычным силикатным повышает прочность и скорость склейки, жесткость картона, снижает коробление, уменьшает прилипание клея к нагретым поверхностям.

Крахмальный клей имеет ряд преимуществ перед силикатным клеем:

- возможность работы гофрировального агрегата на более высоких скоростях;
- большую прочность склеивания;
- меньшую чувствительность к влажности склеиваемых материалов;
- меньшее осаждение на металлических частях агрегатов;
- возможность работы без последующей обрезки кромки гофрированного картона;
- большой срок службы ножей.

Среди синтетических клеев наибольший удельный вес приходится на клей ПВА – водную дисперсию поливинилацетата (ГОСТ 18992-80 «Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная»). Клей ПВА белого цвета, обладает быстрым изначальным схватыванием с образованием эластичной пленки. Его можно применять для склеивания бумаги и картона. Клей ПВА получил наибольшее распространение при автоматизированном склеивании клапанов картонных пачек и коробок (табл. 3) [8].

При изготовлении картонной упаковки применяются клеи на основе латексов, представляющих дисперсии синтетических каучу-

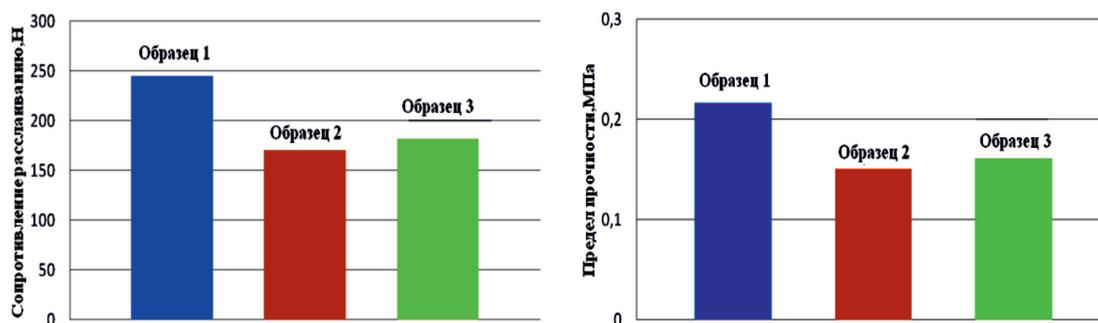
ков. Эти клеи, а также костные клеи применяются при изготовлении клейких лент и этикеток, становящихся клейкими после увлажнения.

Клеи-расплавы часто используются как при изготовлении картонной упаковки, так и в процессе упаковывания разнообразной продукции. Они изготавливаются на основе сополимеров этилена с винилацетатом, модифицированных полиолефинов, полиизобутиленов, полиэфиров, сополимеров стирола с бутадиеном и других полимеров, эфиров канифоли и нефтяных парафинов. Клеи-расплавы представляют собой порошкообразные, гранулированные, пастообразные или кусковые (прутки, ленты, полоски и т.п.) композиционные материалы. При повышении температуры до 70–230 °С они переходят в вязкотекучее состояние, характеризующееся повышенной липкостью. В этом состоянии клей-расплав подается с помощью шестеренчатых, плунжерных, шнековых насосов или с помощью специальных пистолетов и клеевых аппаратов. После быстрого соединения поверхностей клей в течение 1–5 с остывает, твердеет и быстро схватывается. Это позволяет обеспечить большую производительность оборудования и высокую прочность склеивания. Кроме этого, клеи-расплавы не содержат в своем составе растворителей. Поэтому процесс склеивания более безопасный в санитарном и противопожарном отношении. Клеи-расплавы универсальны. Их можно использовать для соединения разнородных материалов: картона с полимерами, металлами, бумагой, тканью и т.п. В отличие от других клеев, клеи-расплавы стабильны и могут длительно храниться. Клеевые соединения имеют высокую прочность, устойчивость к влаге, химическим веществам, микроорганизмам, а также к действию низких температур. Клеи-расплавы нашли широкое применение при изготовлении коробок, банок, пакетов, пачек, лотков, ящиков, поддонов и контейнеров.

Таблица 3

Сравнительные характеристики некоторых клеев на основе ПВА

Показатели	Марка ДЭ 51/10 С по ГОСТ 18992-80	Wormalit EC 5630 «Henkel», Германия	Kestomer VPН «Kilto», Финляндия
Внешний вид	вязкая жидкость белого цвета	жидкость белого цвета	жидкость белого цвета
Массовая доля остаточного полимера, %	не более 0,48	–	0,1
Массовая доля сухого остатка, %	не менее 51	не менее 20,5	52–55
pH	4,7–6,0	6,0–7,0	4,0–5,0
Условная вязкость, сек.	11–40	10–12	19–35
Динамическая вязкость по Брукфильду, МПа/сек.	2000–6000 (20 °С)	4500 (23 °С)	4000–8000 (20 °С)
Относительная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	–	1,1	1,1



Показатели эффективности адгезии склеенных образцов тарного картона при использовании различных клеевых составов

В работе были проведены исследования влияния химической природы клеевых составов на эффективность адгезии образцов склеенного картона.

В качестве исходного целлюлозного сырья использовались образцы картона-основы марки МС-5 (с содержанием макулатуры не более 50 %).

В качестве клеевых составов рассматривались суспензии крахмального клея, силикатного клея и ПВА:

– *образец 1*: крахмальная суспензия (крахмал кукурузный 20%; резорцин – 3%; зольность – 0,2%; рН – 6,4);

– *образец 2*: силикатный клей (ГОСТ 13078-81 с добавкой кукурузного крахмала – 5%);

– *образец 3*: клей ПВА (поливинилацетат) (ГОСТ 18992-80).

Эффективность адгезии склеиваемых образцов картона оценивалась по методике «Определение сопротивления расслаиванию картона» по ГОСТ 13648.6-86 [3].

Метод заключается в определении усилия, вызывающего разрушение связи в структуре образцов склеенного картона. Характеристиками расслаивания являются сопротивление расслаиванию по площади или по кромке образца и предел прочности при расслаивании.

Полученные результаты исследования представлены на рисунке.

Полученные результаты исследований позволили установить, что клеевые составы на основе крахмала характеризуются максимальными показателями сопротивления расслаиванию и значениями предела прочности при расслаивании. Следовательно, наиболее целесообразно в технологиях получения склеенного картона в качестве клея использовать крахмальные суспензии. При этом следует отметить, что расход

и качественно-количественный состав клеевых растворов необходимо разрабатывать с учетом сорбционных свойств используемого исходного целлюлозного сырья [4–7]. В процессе исследования было установлено, что при получении образцов склеенного картона высокие показатели адгезии наблюдаются у образцов с низкими значениями впитываемости.

#### Список литературы

1. Вайсман Л.М. Структура бумаги и методы ее контроля / Л.М. Вайсман. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 152 с.
2. ГОСТ 9421-80. Картон тарный плоский склеенный. Технические условия. [Текст] – Взамен ГОСТ 9421-60; Введ. 01.01.1982. – Москва, Издательство стандартов, 1982. – 6 с.
3. ГОСТ 13525.8-86 Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод определения сопротивления продавливанию [Текст] – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 5 с.
4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Технологические решения по улучшению качества адгезии склеиваемых картонов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1. – С. 306.
5. Мишурина О.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические решения по улучшению качества упаковочного картона с улучшенными влагопрочностными свойствами // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–19. – С. 4166–4170.
6. Мишурина О.А., Жерякова К.В., Муллина Э.Р. Химические аспекты влияния гидрофильных и гидрофобных компонентов на эффективность проклейки бумаги // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–1. – С. 83–85.
7. Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Жерякова К.В., Корниенко Н.Д., Фёдорова Ю.С. Анализ влияния сорбционных свойств бумаги-основы на процесс адгезии при получении различных видов бумажной упаковки // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–2. – С. 200–202.
8. Приготовление клеящих составов [Электронный ресурс]: Строим-Домик / 2012. – Режим доступа: <http://stroimdomik.ru/sbooks/book/5/art/>
9. Производство модифицированных крахмалов [Электронный ресурс]: Основные направления применения модифицированных крахмалов – Режим доступа: [http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/06\\_syre\\_i\\_produkty\\_promyshlennosti\\_organicheskikh\\_i\\_neorganicheskikh\\_veshchestv\\_chast\\_II/5371](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5371).
10. Фляте Д.М. Технология бумаги: учеб. для вузов – М.: Лесная промышленность, 1988. – 440 с.

УДК 615.11

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИК  
КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРИ СТАНДАРТИЗАЦИИ  
ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ****Марахова А.И.***ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, e-mail: agentcat85@mail.ru*

В статье представлены обобщающие данные по методологии разработки методик количественного спектрофотометрического и потенциометрического анализа при стандартизации лекарственного растительного сырья. Рассмотрены проблемы, возникающие при анализе суммарных лекарственных растительных препаратов с позиции принципов сквозной стандартизации и присутствия соединений, составляющих метаболом растения. Представлены возможные алгоритмы выбора методик количественного анализа органических кислот в варианте доминирования алифатических или фенолкарбоновых кислот; дубильных веществ в присутствии/отсутствии значимых количеств флавоноидов и фенолкарбоновых кислот; особенности спектрофотометрического анализа флавоноидов. Идея алгоритма – рассмотреть лекарственное растительное сырье с позиции биологически активных веществ, содержащихся в нем. Возможность стандартизации лекарственного растительного сырья рассматривается с позиции одной из групп биологически активных веществ, которые условно названы целевыми.

**Ключевые слова:** стандартизация, спектрофотометрия, потенциометрия, метаболом, флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, дубильные вещества

**METHODOLOGICAL ASPECTS OF DEVELOPMENT OF TECHNIQUES  
OF QUANTITATIVE ANALYSIS IN THE STANDARDIZATION OF MEDICINAL PLANTS****Marakhova A.I.***Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, e-mail: agentcat85@mail.ru*

The paper summarizes data on the development methodology of quantitative spectrophotometric and potentiometric analysis of the standardization of medicinal plant raw materials. The problems arising in the analysis of the total medicinal plant preparations from the standpoint of the principles of standardization and through the presence of compounds that make up the plant metabolome. The algorithms selection methods of quantitative analysis of organic acids in the form of domination aliphatic or phenol carbonic acids; tannins in the presence / absence of significant amounts of flavonoids and phenol carbonic acids; especially spectrophotometric analysis of flavonoids. The idea of the algorithm – to consider herbal drugs from the perspective of biologically active substances contained in it. The possibility of standardization medicinal plants is considered from the point of one of the groups of biologically active substances which are conditionally called targeted.

**Keywords:** standardization, spectrophotometry, potentiometry, metabolome, flavonoids, phenol carboxylic acids, tannins

В 2002 г. лекарственные средства включены в список продукции, подлежащей обязательной сертификации в соответствии с Постановлением № 36 от 24.05.2002 г. «Об утверждении и введении в действие Правил проведения сертификации». Таким образом, все лекарственные средства, произведенные промышленным способом, в том числе и лекарственное растительное сырье (ЛРС), должны подвергаться сертификации, что подразумевает проведение контроля качества [4]. В литературе представлены разнообразные данные по методикам анализа растительных биологически активных веществ (БАВ) [1, 2, 5, 6, 7, 9, 10], однако они носят разрозненный характер [8].

Тем не менее повышение безопасности и качества лекарственных средств является, согласно принятым проектам развития отечественной фармации на период до 2020 года, одной из основных групп реализуемых мероприятий. Достижение постав-

ленных целей зависит от действенности требований, закладываемых в нормативную документацию, и использования рациональных методик контроля качества.

Одним из существенных недостатков настоящей нормативной документации является то, что большое количество ЛРС не стандартизируются по действующим веществам или в контроль качества заложен только один параметр стандартизации при многообразии лекарственных форм, получаемых из сырья. В фармакопейных статьях, утвержденных для включения в ГФ XIII, наметилась тенденция к исправлению сложившейся ситуации: для одного вида ЛРС предлагаются несколько параметров стандартизации в зависимости от путей использования сырья [13].

Согласно общепризнанной концепции сквозной стандартизации растительного сырья и его препаратов, разработанной профессором И.А. Самылиной и ее учениками,

основным актуальным направлением современной систематизации в стандартизации является разработка универсальных методик, позволяющих контролировать содержание действующей группы БАВ и в сырье, и в его лекарственных формах [10, 11].

Постановление Правительства в Федеральной целевой программе «Развитие медицинской промышленности в 1998–2000 годах и на период до 2005 года», заложило требования гармонизации нормативно-правовой документации в области производства и реализации медицинской продукции с аналогичной документацией стран – членов Европейского союза [4]. Однако перенос требований нормативной документации зарубежных фармакопей не целесообразен, прежде всего, из-за различий в национальных традициях применения лекарственного растительного сырья и различий в химическом составе как действующих, так и сопутствующих соединений. Подтверждением необходимости учитывать особенности химического состава ЛРС является интерес международного фармакопейного комитета к этой проблеме [4]. Так, 3–8 октября 2013 г. в Дублине прошел Юбилейный 100-летний Конгресс FIP, в рамках которого состоялось Сопровождение мировых фармакопей, посвященное стандартизации ЛРС. На совещании внимание было акцентировано на том, что химический состав растения сильно зависит от высоты, региона и страны произрастания. При разработке методики количественного определения необходимо помнить об особенностях суммарных препаратов. Отличием суммарных препаратов, каковыми являются лекарственные препараты, фармакологический эффект которых обусловлен комплексом известных БАВ, количественное содержание которых известно, а также суммарные лекарственные растительные препараты содержат комплекс известных и неизвестных БАВ, присутствующих в неизвестных концентрациях.

Основными требованиями к методикам анализа в практической фармации являются прежде всего точность, экспрессивность и экономичность. Необходимо учитывать, что при проведении серийного анализа необходимо максимально сократить время его проведения и использование дорогостоящего оборудования и реактивов. В фармакогностическом анализе в большинстве случаев необходимо определить сумму соединений, обуславливающих фармакологический эффект суммарных препаратов.

Поэтому для этих целей актуальными являются такие современные и универсальные методы, как потенциометрия и спектрофотометрия [8, 12].

В связи с вышеизложенным, целью исследования явилась разработка алгоритма унификации методик титриметрического и спектрофотометрического анализа ЛРС и обоснование параметра стандартизации.

#### Результаты исследования и их обсуждение

При использовании титриметрических методов анализа БАВ определяют сумму эквивалентов действующих веществ определенных химических групп, т.е. условные концентрации биологически активных веществ, определенные в пересчете на стандарт.

Стандартом для установления эквивалента действующего вещества может быть индивидуальное соединение с определенной известной степенью чистоты (97–99%), представитель БАВ, входящее в состав ЛРС или лекарственного растительного препарата (ЛРП) и вступающее в реакцию с титрантом по реакции, подчиняющейся требованиям к взаимодействиям, которые могут быть использованы для количественного определения [9].

В методе спектрофотометрии пользуются понятием условных концентраций БАВ. Метод условных концентраций заключается в том, что аналитический сигнал (высота или площадь пика, оптическая плотность и т.д.) всех анализируемых компонентов пересчитывается на аналитический сигнал вещества, принятого за единый стандарт, который затем пересчитывается на эквивалентную ему концентрацию единого стандарта.

Стандартом для установления условной концентрации БАВ должно быть индивидуальное соединение высокой степени чистоты (99,97%), реально присутствующее в анализе и/или имеющее схожие или идентичные спектральные характеристики с анализируемыми соединениями (соединением).

Для осуществления поставленной цели были рассмотрены классы БАВ, в анализе которых наиболее часто используется фотометрия и титриметрия. Идея алгоритма – рассмотреть ЛРС с позиции БАВ, содержащихся в нем и являющихся целевыми. В таком случае БАВ служат предметом количественного анализа, по которым рассматривается возможность стандартизации ЛРС.

Ошибки в определении целевой группы БАВ вызваны чаще всего наличием «мешающих» сопутствующих соединений, при-

существующих в значимых количествах, т.е. количествах того же порядка, что и содержание целевой группы БАВ.

**Целевая группа – органические кислоты**

Если ЛРС содержит преимущественно алифатические кислоты, то дальнейшей стратегией должно стать определение значения рН водного извлечения. В том случае, когда реакция среды водного извлечения меньше 5,6, то следует обратить внимание на интенсивность окраски извлечения и способности к пенообразованию. При слабой окраске и хорошем пенообразовании (плоды шиповника, рябины, калины) возможно алкалиметрическое титрование с использованием смеси индикаторов (по методике ГФ для плодов шиповника), можно использовать и потенциметрическое детектирование окончания титрования.

В случае получения интенсивно окрашенных и/или если пена отсутствует или неустойчива, преимущество принадлежит потенциметрии (плоды черной смородины, трава мяты перечной, Melissa, шалфея). Для видов ЛРС, рН водных извлечений которых больше 5,6–5,7, то есть в присутствии небольших количеств свободных органических кислот, рационально применять обратное окислительно-восстановительное титрование с потенциметрическим детектированием конечной точки титрования (диоскорея, донник, крапива). В этом случае стандартизацию по сумме свободных органических кислот проводить не рационально по двум причинам: во-первых, их мало; во-вторых, добавление избытка щелочи приводит к гидролизу сложных эфиров, поэтому реально этим методом определяются не только свободные, но и связанные со спиртами кислоты.

Если в ЛРС содержится большое количество фенолкарбоновых кислот (ФКК), то приоритетным методом их количественного определения является спектрофотометрия. Основная ошибка, которая возникает при анализе ФКК – это завышенный результат из-за неспецифичности длины волны поглощения – 255–295 нм. В этой же области проявляют оптическую активность флавононы (275–290 нм), флавоны (240–270 нм), флавонолы (240–270 нм), фенолоспирты (270–285 нм).

Избежать влияния фенолоспиртов возможно добавлением щелочного буфера, в этом случае максимум их поглощения сместится в сторону больших длин волн на 40–60 нм. Если в сырье в значимых количествах присутствуют флавоноиды, то

определение суммы ФКК возможно либо путем варьирования рН добавлением буферного раствора, либо отделением флавоноидов на этапе экстракции.

На основании разницы в константах кислотности фенолкарбоновых кислот и флавоноидов возможно их разделение с помощью буферных растворов или, наоборот, совместное определение (цветки пижмы и препараты). В случае совместного определения (обычно в щелочных буферах) определяемый показатель будет «содержание флавоноидов и фенолкарбоновых кислот в пересчете на...».

Если флавоноиды ФКК содержатся в небольших количествах, то их влиянием можно пренебречь. Также практически не оказывают влияние на количественное определение ФКК антоцианы (плоды малины).

Еще один вариант – содержание в ЛРС ФКК и алифатических кислот в ЛРС в равной степени. В этом случае титриметрически можно установить лишь сумму этих кислот, поскольку их константы кислотности отличаются незначительно (на порядок и больше) (мята перечная, Melissa, чабрец, душица, бессмертник и др.). Для индикации конца титрования можно использовать как потенциметрию, так и смесь индикаторов (методика ГФ). Предпочтение отдается потенциметрии как более универсальному и точному методу.

**Целевая группа – дубильные вещества**

Если ЛРС содержит значимые количества ФКК, то следует обратить внимание на значение начального окислительно-восстановительного (ОВ) потенциала водного извлечения. Водное извлечение рационально получать в связи с тем, что в него плохо переходят большинство ФКК.

Если начальный потенциал больше 700 мВ, то скачок титрования будет слабо выражен, поэтому рациональнее проводить титрование с индигосульфокислотой в качестве индикатора (ОФС «Определение дубильных веществ»). Стандартизация таких ЛРС по содержанию дубильных веществ не может быть рекомендована в связи с их низким содержанием.

В случае если исходный ОВ потенциал меньше 700 мВ, то можно применять потенциметрическое титрование. В этом случае можно получить 1 или 2 скачка титрования (гидролизуемые или гидролизуемые и конденсированные дубильные вещества). Для появления 2 скачков титрования необходимо, чтобы содержание гидролизуемых и конденсированных дубильных веществ

было сопоставимо (корневища змеевика). Можно определить и сумму конденсированных и гидролизуемых дубильных веществ сложением двух полученных величин.

В ЛРС, содержащем незначительные количества ФКК, можно использовать спектрофотометрический анализ дубильных веществ, например, после гидролиза, определив содержание кислоты галловой. Определяемый показатель – «содержание суммы дубильных веществ в пересчете на кислоту галловую». Если гидролиз не проводится, то можно определить содержание свободной кислоты галловой и сумму дубильных веществ в пересчете на танин.

Поглощение флавоноидов в коротковолновой области перекрывается с таковым у дубильных веществ, поэтому для ЛРС, содержащего значительные количества флавоноидов, наилучший выход – окислительно-восстановительное титрование дубильных веществ. Детектором конечной точки титрования может быть как индикатор, так и потенциометр, если исходный ОВ потенциал меньше 700 мВ.

Если в ЛРС содержатся незначительные количества флавоноидов и ФКК, возможно использовать как спектрофотометрию (определение свободной галловой кислоты, суммы дубильных веществ в пересчете на кислоту галловую, суммы дубильных веществ в пересчете на танин), так и титриметрию с индигосульфокислотой и потенциометрию. Потенциометрический метод является более предпочтительным, но только в случае содержания дубильных веществ.

#### **Целевая группа – флавоноиды**

Для флавоноидов наиболее точные результаты можно получить, применяя дифференциальную фотометрию. Чаще всего используют окрашенный комплекс с алюминием хлоридом. Чтобы реакция шла в соотношении 1:1, необходимо добавлять кислоту уксусную или хлористоводородную, для разрушения комплекса по кольцу В при наличии в нем двух соседствующих гидроксильных групп.

При анализе необходимо учитывать содержание кислот и полисахаридов в растении. Если рН извлечения имеет значение больше 6,5 (листья крапивы), то даже добавление кислоты не устранил диссоциацию флавоноидов и быстрый гидролиз алюминия хлорида, в результате чего образуется осадок и спектрофотометрическое определение становится недоступным. Выходом из этой ситуации может стать добавление ацетатного буфера.

При значительном содержании полисахаридов в определяемом образце (например, в водных извлечениях и препаратах на разбавленном спирте) необходима очистка крепким спиртом полисахаридов в виде осадка.

Также следует учитывать влияние ФКК, если они присутствуют в значимых количествах.

#### **Заключение**

Вопросы стандартизации и контроля качества ЛРС и лекарственных растительных препаратов, производимых в России, продолжают оставаться весьма актуальными, так как сохраняется тенденция увеличения отечественных лекарственных средств растительного происхождения. При разработке методик контроля качества суммарных лекарственных растительных препаратов необходимо следовать принципам сквозной стандартизации, а также учитывать качественный и количественный состав метаболома растения и национальные традиции применения ЛРС.

#### **Список литературы**

1. Авдеева Е.В. Изучение некоторых фенольных и три萜пеновых соединений, используемых в стандартизации лекарственных растений: дисс. канд. фарм. наук. – Самара, 1996. – 159 с.
2. Васильев Г.В. Фенолкарбоновые кислоты // Химия природных соединений. – 2008. – № 5 – С. 512–513.
3. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд., вып. 1,2 – М.: Медицина. – 1987, 1990 – 336 с. – 400 с.
4. Гризодуб А.И. Особенности фармакопейных подходов к количественному определению лекарственного растительного сырья и суммарных фитопрепаратов // Фармаком. – 2012. – № 3. – С. 7–30.
5. Гринько Е.Н. Требования Российской и Европейской Фармакопеи к методикам определения содержания дубильных веществ в лекарственном растительном // Фармация. – 2010. – № 5. – С. 49–53.
6. Куркина, А.В. Актуальные вопросы химической стандартизации лекарственных растений, содержащих флавоноиды // Фармация. – 2012. – №7. – С. 44–48.
7. Куркин В.А. Фенилпропаноиды некоторых лекарственных растений и перспективы создания препаратов на их основе: автореф. дис. д-ра фарм. наук. – Москва, 1991. – 45 с.
8. Марахова А.И. Применение физико-химических методов в анализе настоев из сырья лекарственных растений семейства Яснотковых: автореф. дис. канд. фарм. наук. – Пермь, 2009.
9. Марахова А.И. Потенциометрия в анализе лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе: монография / А.И. Марахова, А.А. Сорокина, А.В. Кузнецов, Я.М. Станишевский. – М.: Издательство РУДН-М, 2015. – 130 с.
10. Самылина И.А. Исследования по разработке фармакопейного метода определения содержания дубильных веществ в лекарственном растительном // Фармация. – 2009. – № 6. – С. 3–6.
11. Самылина И.А. Разработка методов сквозной стандартизации количественного определения суммы флавоноидов в листе малины и в сухом экстракте листа малины // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2011. – № 5. – С. 4–5.
12. Mabry T.J. The systematic identification of flavonoids / T.J. Mabry, K.R. Markham, M.B. Thomas // Springer Verlag: Berlin – Heidelberg. – New York. – 1970. – 354 p.
13. URL: <https://www.rosminzdrav.ru/ministry/61/11/materialy-po-deyatelnosti-deparatamenta/stranitsa-856/spisok-obshchih-farmakopeynih-statey>.

УДК 613.3, 543.3

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА ШУНГИТА НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Марцев А.А., Подолец А.А.

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: martsevaa@yandex.ru

В статье приводятся результаты исследования влияния щебня шунгита на такие показатели воды, как pH, общая минерализация, электропроводность, содержание катионов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Установлено, что добавление щебня шунгита в емкость с водопроводной водой достоверно существенней, по сравнению с процессом отстаивания, повышает водородный показатель воды. Одновременно происходит снижение в воде общей минерализации (что ведет к уменьшению показателя электропроводности). Данное обстоятельство вероятно, обусловлено либо выделением шунгитом в воду коагулянтов, либо его сорбционными свойствами. Было выявлено статистически значимое снижение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ , по другим катионам значительных изменений их концентраций не произошло. Что касается анионов, то по  $\text{Cl}^-$  и по  $\text{NO}_3^-$  произошло статистически достоверное увеличение их концентраций. Статистически достоверное снижение произошло по  $\text{CO}_3^{2-}$ , что с аналогичным действием по  $\text{Ca}^{2+}$  можно использовать для снижения жесткости воды.

**Ключевые слова:** вода, шунгит, pH, катионы, анионы

## INFLUENCE OF NATURAL MINERAL SHUNGITE ON SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF WATER

Martsev A.A., Podolec A.A.

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Vladimir, e-mail: martsevaa@yandex.ru

The article presents the results of investigation of rubble shungite on such indicators of water as pH, total salinity, conductivity, the content of cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) and anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ). The addition of crushed rock shungite in a container of tap water fairly substantial, compared with the process of sedimentation, the pH value of water increases. At the same time there is a decrease in water total mineralization (leading to a decrease in the electrical conductivity). This fact is probably due to a release of schungite water coagulants, or its sorption properties. Showed significant reduction in the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ , other cations by significant changes in their concentration is not occurred. With regard to anions, by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and an increase of their concentrations. A significant decrease occurred at  $\text{SO}_3^{2-}$  that the same effect on  $\text{Ca}^{2+}$  can be used to reduce water hardness.

**Keywords:** water, shungite, pH, cations, anions

Проблема качества питьевой воды затрагивает очень многие стороны жизни человеческого общества в течение всей истории его существования. Большинство примесей в водопроводной воде довольно безвредны и никаких шлаков в организме не оставляют, но любые примеси радикально ухудшают вкус воды и чрезвычайно мешают на ней готовить, поэтому улучшение качества воды становится не прихотью, а необходимостью. Вода, используемая для питьевых целей, в каждом регионе мира имеет свои химические особенности, обусловленные природными факторами данной географической зоны, так называемыми геохимическими аномалиями – избытком или недостатком того или иного химического элемента в воде и почве [3]. Для Центрального региона России одной из таких особенностей химического состава природной воды, используемой для питьевых целей, является повышенная общая жесткость.

Качество воды источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения в городах и муниципальных районах Владимирской области, по ежегодным до-

кладам администрации, различается как по микробиологическим, так и по санитарно-химическим показателям. Основную долю несоответствующих гигиеническим нормативам проб по микробиологическим показателям вносят поверхностные источники. Процент нестандартных проб по микробиологическим показателям в поверхностных источниках водоснабжения держится на высоком уровне – 89,4%, что связано с высокой антропогенной нагрузкой на данные территории. Что касается содержания тяжелых металлов в питьевой воде, то следует отметить постоянное превышение норм по железу и марганцу. Это превышение обусловлено тем, что для водных объектов Владимирской области характерно присутствие ионов железа и марганца природного происхождения [4].

В настоящее время проводятся исследования, направленные на использование щебня шунгита не только в целях очистки воды [8, 10], но и в сельском хозяйстве [2, 9], микробиологии [5, 6, 7] и даже в технологическом производстве [1].

Таким образом, всестороннее изучение свойств данного природного материала весьма актуально. Целью же нашего исследования является изучение влияния природного минерала шунгита на физико-химические показатели воды.

**Материалы и методы исследования**

В колбы с водопроводной водой (500 мл) был помещен щебень шунгита (15 г). В контроле была водопроводная вода (500 мл). В первый же день были сделаны пробы на физико-химические свойства водопроводной воды. Эксперимент длился 11 суток, в течение которых определялись свойства воды с шунгитом и контроля на 1, 4, 7 и 11 сутки. Опыт был поставлен в двух повторностях. С помощью рН-метра HI 83141 (N) фирмы «HANNA» определяли водородный показатель. С помощью микропроцессорного портативного кондуктометра-солемера HI 9835 фирмы «HANNA» определяли общую минерализацию, электропроводность и процентное содержание NaCl. Количественное содержание катионов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) определяли с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-104Т» по следующим методикам:

- ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 (для определения катионов);
- ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (для определения анионов).

Статистическую обработку проводили с помощью программы Statistica. Статистически значимую разницу между опытом и контролем определяли с помощью t-критерия для двух независимых выборок в программе Statistica.

**Результаты исследования и их обсуждение**

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в течение 11 суток водородный показатель изменяется в сторону повышения как в опыте, так и в контроле (табл. 1). Уже на первые сутки опыта в контроле наблюдается статистически значимое ( $p = 0,000308$ ) отличие показателя рН от аналогичного показателя в день забора. Между опытом и контролем статистически значимые отличия также

есть уже на 1 сутки ( $p = 0,000459$ ). Таким образом, оказалось, что процесс подщелачивания в опытных образцах происходит достоверно интенсивней.

Процесс отстаивания воды на показатель общей минерализации статистически достоверно не повлиял (между контролем в день забора и на 11 сутки  $p = 0,056544$ ). В опытных же образцах, напротив, показатель общей минерализации на 11 сутки снизился на 23,35% (на 11 сутки  $p = 0,002355$ ), а статистически значимое отличие проявилось уже на 4 сутки ( $p = 0,013606$ ). То же самое было обнаружено при анализе электропроводности, что вполне логично, т.к. эти два показателя находятся в тесной связи друг с другом. Можно предположить, что именно снижение показателя общей минерализации и привело к снижению электропроводности.

На основе полученных данных было выдвинуто предположение, что минерал шунгит, погруженный в емкости с водопроводной водой, либо выделяет коагулянты (что вполне вероятно, т.к. в процессе эксперимента в емкостях с шунгитом образовался осадок), либо проявляет себя как сорбент. Одновременно с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-104Т» нами был проанализирован катионно-анионный состав исследуемых образцов. Результаты представлены в табл. 2 и 3.

Отмечаем, что на 11 сутки в опытных образцах произошло существенное снижение концентрации ионов кальция (на 36%), при том что в контроле тот же показатель снизился на 16,8%. Стоит добавить, что статистически достоверное отличие в концентрациях  $\text{Ca}^{2+}$  между днем забора и контролем и опытом произошло на 11 и 7 сутки соответственно. Что касается динамики концентраций других катионов, то существенных изменений не произошло.

**Таблица 1**

Физико-химические показатели опытных растворов

		рН			
	День забора	1 сутки	4 сутки	7 сутки	11 сутки
контроль	7,725	8,01	8,32	8,47	8,39
опыт	7,725	8,3	8,525	8,51	8,55
		Общая минерализация (мг/л)			
	День забора	1 сутки	4 сутки	7 сутки	11 сутки
контроль	197	197	196	197	188
опыт	197	189,5	173	160,5	151
		Электропроводность (µс)			
	День забора	1 сутки	4 сутки	7 сутки	11 сутки
контроль	393,5	393	392,5	393	378
опыт	393,5	378,5	350,5	321,5	302,5

Таблица 2

Содержание катионов в опытных растворах (мг/л)

	День забора	1 сутки		4 сутки		7 сутки		11 сутки	
		Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,16	0	0,05	0,13	0	0	0	0,04	0,029
K <sup>+</sup>	2,33	1,18	1,17	1,29	1,17	1,39	1,14	2,79	1,96
Na <sup>+</sup>	10,21	9,05	9,65	9,13	9,02	9,95	9,83	9,93	9,22
Mg <sup>2+</sup>	16,69	16,79	18,035	18,05	17,53	17,9	17,16	18,13	17,37
Sr <sup>2+</sup>	0,66	0,07	0,18	0,28	0,39	0,27	0,19	0,55	0,62
Ba <sup>2+</sup>	0,14	0,13	0,16	0,16	0,17	0,15	0,15	0,14	0,13
Ca <sup>2+</sup>	57,58	53,62	59,23	61,67	54,12	59,42	43,59	47,9	36,84

Таблица 3

Содержание анионов в опытных растворах (мг/л)

	День забора	1 сутки		4 сутки		7 сутки		11 сутки	
		Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт
Cl <sup>-</sup>	12,17	12,73	13,3	13,92	13,17	13,83	13,16	15,35	14,12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,02	16,05	17,04	17,76	18,13	18,12	18,85	19,97	21,34
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,58	0,59	0,61	0,71	0,70	0,64	0,91	0,68	1,14
F <sup>-</sup>	0,24	0,25	0,13	0,19	0,22	0,01	0,15	0,12	0,20
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	180	166,6	165,75	172,6	157,3	147,2	116,9	159,8	129

Существенные изменения в контроле и опыте по сравнению с днем забора воды произошли в концентрациях следующих анионов: конц. Cl<sup>-</sup> увеличилась существенней ( $p = 0,007215$ ) в контроле (20,8% против 16% в опыте); конц. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> увеличилась статистически достоверно ( $p = 0,002894$ ) в опыте (96,5% против 17,2% в контроле); конц. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> значительней ( $p = 0,014965$ ) снизилась в опыте (28,3% против 11,2% в контроле).

### Заключение

В результате проведенного эксперимента было установлено, что при добавлении в водопроводную воду щебня шунгита статистически достоверно ускоряется процесс подщелачивания. Одновременно происходит снижение общей минерализации воды, обусловленное либо выделением шунгитом в воду коагулянтов, либо сорбционным действием шунгита по отношению к ионам Ca<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Также установлено, что присутствие щебня шунгита незначительно усиливает либо замедляет действие процесса отстаивания воды по ряду ионов.

### Список литературы

1. Абдуллин М.З. Применение шунгита в качестве наполнителя вальцеумных полиуретанов / М.З. Абдуллин, Д.И. Фазылова, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин, М.Ф. Шае-

хов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 118–123.

2. Боголюбова Н.В. Оптимизация процессов пищеварения и обмена веществ в организме овец при использовании комплекса эрготропных веществ в составе минерала шунгита / Н.В. Боголюбова, В.Н. Романов, В.А. Девяткин, Ю.К. Калинин // Ветеринария и кормление. – 2014. – № 5. – С. 88–90.

3. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды / Л.Ф. Голдовская // Лаборатория знаний. – 2007. – 295 с.

4. Ежегодный доклад «О состоянии окружающей среды и здоровья населения Владимирской области в 2014 году». Под ред. А.А. Мигачева. – Владимир, 2015.

5. Пономарев А.П. Феномен воздействия водных экстрактов шунгита на микроорганизмы / А.П. Пономарев, Л.В. Фролова // Прикладная аналитическая химия. – 2013. – Т. 4, № 1 (9). – С. 10–18.

6. Пономарев А.П. Хелатирующее воздействие водных экстрактов шунгита на микроорганизмы / А.П. Пономарев, Л.В. Фролова // Дезинфекция, Антисептика. – 2013. – Т. 4, № 1 (13). – С. 50–58.

7. Серегина Н.В. Ингибирование протеолитических и сахаролитических ферментов *Pseudomonas Aeruginosa* под действием экстракта шунгита / Н.В. Серегина, Т.В. Честнова // Вестник новых медицинских технологий. – 2008. – Т. 15, № 4. – С. 167–168.

8. Скоробогатов Г.А. Ионнообменные свойства шунгитов, контактирующих с водой / Г.А. Скоробогатов, А.В. Бахтияров, Ю.А. Ашмарова // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21, № 2. – С. 125–129.

9. Тремасова А.М. Влияние шунгита на иммунный статус телят / А.М. Тремасова, Ф.Г. Ахметов, В.П. Коростылева // Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2011. – № 2 (6). – С. 97–98.

10. Ягов В.В. Изучение сорбции высокотоксичных ионов тяжелых металлов природными шунгитами / В.В. Ягов, И.В. Ягова, О.Ю. Васильева, А.В. Бородин, А.Н. Жучков, А.С. Берлянд // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 11. – С. 41–44.

УДК 613.541.63

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ПЭГ – ЦИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА**

**Масимов Э.А., Оджажвердиева С.Я., Шахвердиев Я.Х., Багиров Т.О.**

*Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: baghirov-t@mail.ru*

Методами рефрактометрии и волюмометрии изучены бинарные водные растворы ПЭГ-6000 и цитрата натрия. Получены уравнения зависимости плотности и показателя преломления бинарных водных растворов от концентрации ПЭГ и цитрата натрия. Показано, что мольные объемы этих растворов являются линейной функцией мольной доли компонентов, что позволяет через кажущиеся мольные объемы вычислить парциальные мольные объемы ПЭГ и цитрата натрия. Установлено, что уменьшение и некоторое постоянство значения парциального мольного объема ПЭГ-6000 с увеличением содержания его в растворе должно быть связано с образованием в ней относительно стабильной пространственной структуры. Изучено влияние молекулярной массы полиэтиленгликолей, температуры и различных добавок (карбамида, тиокарбамида, этилового спирта) на фазовое расслоение в системе ПЭГ – цитрат натрия – вода.

**Ключевые слова:** двухфазные водные системы, полиэтиленгликоль, цитрат натрия, бинаodal, парциальный мольный объем

**THE INFLUENCE OF MOLECULAR MASS POLYETHYLENE GLYCOL, TEMPERATURE AND SOME ADDITIONS ON THE PHASE DIAGRAM TWO PHASE SYSTEM PEG-SODIUM CITRATE-WATER**

**Masimov E.A., Odzhagverdieva S.Y., Shahverdiev Y.H., Bagirov T.O.**

*Baku State University, Baku, e-mail: baghirov-t@mail.ru*

By the methods of refractometry and volumetry is studied the binary aqueous solutions of PEG-6000 and sodium citrate. Equalizations of dependence of closeness and index of refraction of binary water solutions from the concentration of PEG and sodium citrate are got. It is shown that, molar volumes of these solutions are the linear function of molefraction of components, that allows through seeming molar volumes to calculate the partial molar volumes of PEG and sodium citrate. It is defined that the reduction and some constancy of partial molar mass PEQ-6000 with increasing its salary in the solution must be concern with formation in its comparative stable spatial structure. The influence of molecular mass of polyethylene glycol, temperature and different additions (carbamide, tiocarbamide, ethyl alcohol) on phase stratification in the system PEQ-sodium citrate-water is studied.

**Keywords:** two-phase water systems, polyethylene glycol, sodium citrate, binodal, partial molar volume

В последние десятилетия для разделения и очистки различных веществ, в том числе и биологической природы, широко используются водные двухфазные системы на основе водорастворимых полимеров, в частности полиэтиленгликолей различных молекулярных масс и водных растворов неорганических и органических солей [1, 4, 8]. Применение для разделения и очистки веществ на промышленном уровне водных двухфазных систем вода – полимер – неорганические соли, такие как фосфаты, сульфаты и т.д., является нежелательным ибо приводит к загрязнению окружающей среды. Используя так называемые биоразлагаемые соли природных органических кислот, такие как цитраты, тартраты, сукцинаты и т.д., можно избежать этого [15]. Следует отметить, что в последнее время исследованию водных двухфазных систем полиэтиленгликоль – натриевые соли органических кислот и применению их для разделения и очистки биологических объектов посвящается достаточно много работ [5, 10,

12, 16–18, 20]. Однако механизм разделения таких систем на две водные фазы недостаточно изучен. А между тем исследования физико-химических свойств сопряженных фаз водных двухфазных систем, так и водных растворов отдельных компонентов с применением различных методов физико-химического анализа могут оказаться весьма полезными в решении указанной проблемы.

**Материалы и методы исследования**

Методами рефрактометрии и волюмометрии изучены водные растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) и лимоннокислого натрия ( $C_6H_5O_7Na_3$  – в дальнейшем цитрат натрия). В сравнительно широком интервале концентраций изучены показатель преломления ( $n_D^{20}$ ) и плотность ( $\rho^{20}$ ) водных растворов ПЭГ-6000 и цитрата натрия. Были использованы полиэтиленгликоли фирмы «Pangeas» (Испания), цитрат натрия марки ЧДА, перекристаллизованный из водных растворов, бидистиллированная вода. Показатель преломления определили на рефрактометре марки ИРФ-454Б с точностью  $\pm 0,0001$ , плотность в пикнометрах около 10 мл, объемы которых предварительно были определены с точностью  $\pm 0,005$  мл при  $20 \pm 0,02$  °С.

Были построены фазовые диаграммы двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия – вода при различных температурах (283,15; 298,15; 313,15 и 333,15 К). Бинодали были построены методами титрования и определения составов сопряженных фаз. Изучено влияние молекулярной массы ПЭГ в системах ПЭГ – цитрат натрия – вода при 298,15 К, а также различных добавок (карбамид, тиокарбамид и этиловый спирт) на фазовую диаграмму водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. Этиловый спирт был очищен по известной методике, приведенной в работе [2].

### Результаты исследования и их обсуждение

В широком интервале концентрацией ( $W_p = 0 \div 35\%$ ) определены плотность ( $\rho^{20}$ ) и показатель преломления ( $n_D^{20}$ ) водных растворов ПЭГ-6000 при 293,15 К, зависимости которых от концентраций даются следующими соотношениями:

$$\rho^{20} = 0,9982 + 1,25 \cdot 10^{-3} W_p^{1,102}, \quad (1)$$

$$n_D^{20} = 1,3330 + 1,05 \cdot 10^{-3} W_p^{1,057}, \quad (2)$$

где  $W_p$  – весовой процент ПЭГ в водном растворе.

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными из единых уравнений для полиэтиленгликолей различной молекулярной массы, предложенной в работе [6]. Некоторые расхождения данных в области высоких концентраций полиэтиленгликоля должны быть связаны с трудностями достижения равновесия в таких вязких системах.

Для водных растворов цитрата натрия получены следующие соотношения зависимости плотности и показателя преломления от концентрации соли в растворе:

$$\rho^{20} = 0,9978 + 7,60 \cdot 10^{-3} W_s, \quad (R^2 = 0,9998); \quad (3)$$

$$n_D^{20} = 1,0330 + 1,827 \cdot 10^{-3} W_s, \quad (R^2 = 0,9898), \quad (4)$$

где  $W_s$  – весовой процент цитрата натрия в растворе.

Были вычислены мольные объемы водных растворов ( $V_M^{20}$ ) указанных компонентов, которые практически являются линейными функциями состава, выраженного в мольных долях. Так, например, для водных растворов ПЭГ-6000 зависимость мольного объема ( $V_M^{20}$ ) от состава, выраженного в мольных долях ( $X_p$ ), дается следующим уравнением:

$$V_M^{20} = 18,048 + 5 \cdot 10^3 X_p \quad (5)$$

Это позволяет принять парциальный мольный объем воды ( $\bar{V}_1$ ) в этих растворах равным мольному объему чистой воды ( $V_1^0$ ) и рассчитать через кажущиеся мольные объемы парциальные мольные объемы ПЭГ-6000 ( $\bar{V}_p$ ) и соли ( $\bar{V}_s$ ) в водном растворе [6, 9]. На рис. 1 представлены зависимости парциальных мольных объемов ПЭГ-6000 (а) и цитрата натрия (б) в водных растворах.

Получены уравнения зависимости парциального мольного объема ПЭГ-6000 ( $\bar{V}_p$ ) и цитрата натрия ( $\bar{V}_s$ ) от концентрации их в водном растворе (мл/моль):

$$\bar{V}_p = 5046 + 339,4 \cdot 10^3 X_p + 184,1 \cdot 10^6 X_p^2, \quad (R^2 = 0,9866), \quad (6)$$

где  $X_p$  – мольная доля ПЭГ в растворе;

$$\bar{V}_s = 73,65 + 8,11 m_s + 5,08 m_s^2, \quad (7)$$

где  $m_s$  – моляльность соли в водном растворе.

Следует отметить, что уменьшение и некоторое постоянство значения парциального мольного объема ПЭГ-6000 с увеличением содержания его в растворе, возможно, связано с образованием в растворах относительно стабильной пространственной структуры, где молекулы полимера соединены между собой свободными молекулами воды за счет водородных связей. Образование такой пространственной структуры, сохраняющей в определенной мере кооперативность связей, по всей вероятности, служит причиной некоторого постоянства парциального мольного объема ПЭГ-6000 при повышенных концентрациях его в водном растворе. Увеличение парциального мольного объема цитрата натрия с возрастанием концентрации его в растворе, возможно, связано с наличием поворотной изомерии у цитрат иона с одной стороны и образованием водородных связей между цитрат ионами с увеличением содержания соли в растворе.

На рис. 2 представлены бинодали водных двухфазных систем, образованных ПЭГ различной молекулярной массы и цитратом натрия. Как видно из рисунка, увеличение молекулярной массы ПЭГ смещает бинодальные кривые влево, приводя к увеличению области гетерогенности. Этот экспериментальный факт можно объяснить следующим образом. Хотя при постоянной весовой концентрации полиэтиленгликоля число мономерных звеньев ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) на единицу массы водного раствора будет одинаково независимо от молекулярной массы

полимера, однако число молекул будет тем больше, чем меньше молекулярная масса ПЭГ. Вследствие того что клубкообразные молекулы ПЭГ с меньшей молекулярной массой имеют большую вероятность к более полному раскрытию и гидратации, то все это делает молекулы полимера со своим водным окружением более совместными с водно-солевым раствором. Эта совместимость должна уменьшаться по мере увеличения молекулярной массы ПЭГ, и расслоение наступит при меньшем содержании полимера в растворе.

Изучено также влияние температуры на фазовую диаграмму водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. На рис. 3 представлены бинадали указанной системы при различных температурах. Как видно, увеличение температуры также смещает бинаодальные кривые влево, увеличивая области гетерогенности системы. Влияние температуры, как и любого другого фактора, влияющего на положение равновесия, должно быть в соответствии с принципом смещения равновесия Ле Шателье – Брауна [7].

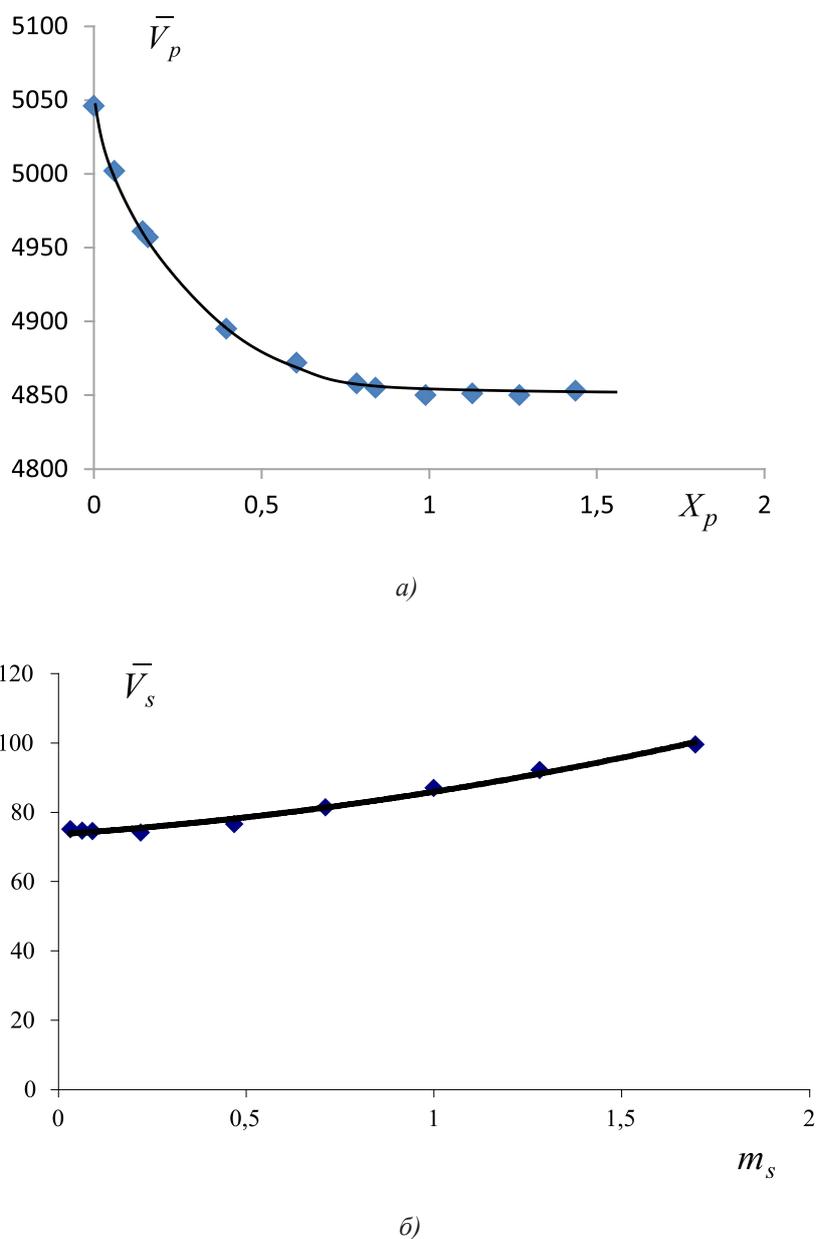


Рис. 1. Зависимость парциального мольного объема ПЭГ-6000 (а) и цитрата натрия (б) от концентрации раствора

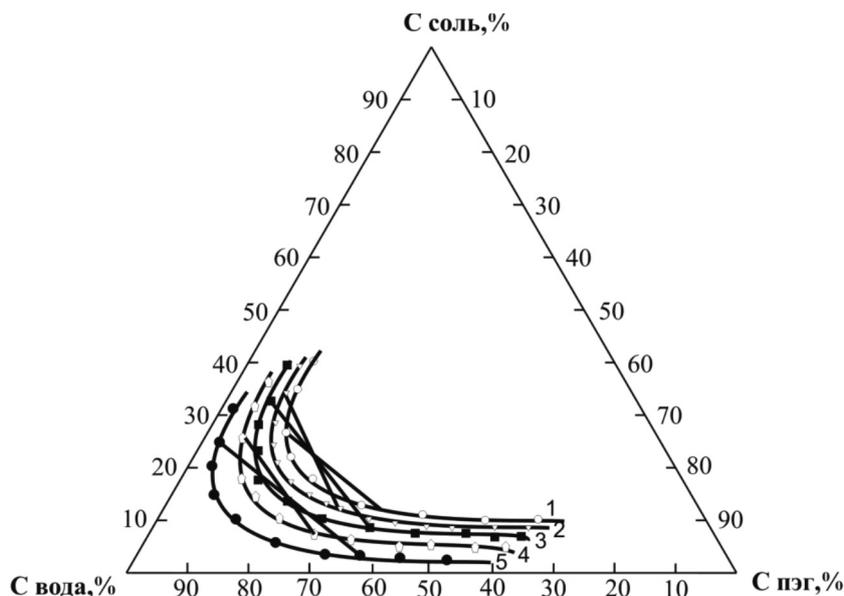


Рис. 2. Бинодальные кривые водных двухфазных систем ПЭГ –  $C_6H_5O_7Na_3$ , с различными молекулярными массами полимера ( $T = 298,15K$ ). 1 – 300, 2 – 600, 3 – 2000, 4 – 6000, 5 – 20000

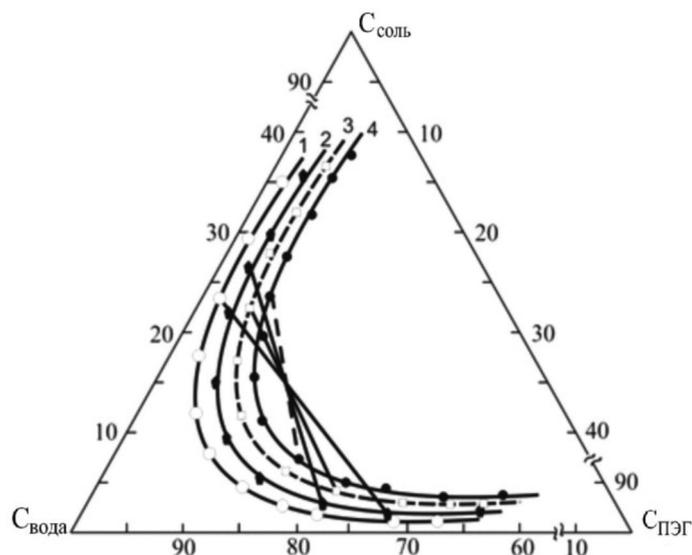


Рис. 3. Бинодали двухфазной системы ПЭГ – цитрат натрия – вода при различных температурах: 1 – 333,15 K; 2 – 313,15 K; 3 – 298,15 K; 4 – 283,15 K

В работе [3] указано, что в водных растворах полиэтиленгликолей образуются двухфазные системы с двумя критическими температурами растворения – верхней (ВКТР) и нижней (НКТР). Следовательно, тот факт, что увеличение температуры смещает бинодали указанной системы в направлении увеличения области гетерогенности системы, указывает на близость

рассматриваемого интервала температур к нижней критической температуре растворения. Кроме того, повышение температуры способствует процессу дегидратации как ионов соли, так и полиэтиленгликоля, изменяя водное окружение молекул последнего, что в итоге также приводит к уменьшению совместимости молекул ПЭГ и ионов соли, способствующее более раннему

расслоению системы на две водные фазы с отличающимися структурами.

Нами также изучено влияние карбамида, тиокарбамида и этилового спирта на фазовую диаграмму водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. Добавление карбамида заметно изменяет положение бинодали указанной системы, увеличивая при этом область гомогенности системы, т.е. фазовое расслоение имеет место при больших концентрациях фазообразующих компонентов, чем в отсутствии мочевины. Ввиду того, что добавление карбамида к воде и водным растворам сопровождается разрушением структуры воды [13, 14, 20], должно быть ясно, что увеличение доли свободных молекул воды в системе должно привести к повышению степени гидратации полиэтиленгликоля и привести к изменению ближайшего водного окружения молекулы ПЭГ, благоприятствующего совместности полиэтиленгликоля и водно-солевого раствора. Добавление в систему этилового спирта (в интервале концентраций 10–30 вес %) приводит к расслоению исследуемой системы на две фазы при более низких концентрациях фазообразующих компонентов, что находится в согласии с результатами измерения структурной температуры этих растворов [13]. Как было показано ранее [11, 14], этанол в указанном интервале концентраций структурирует воду, что должно отразиться на изменении водного окружения молекулы полиэтиленгликоля и, как следствие, на более раннем расслоении системы на две водные фазы. Добавление тиокарбамида практически не сказывается на положении бинодали водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. Ранее было показано [13, 14, 20], что тиокарбамид не влияет на состояние воды, чем и объясняется отсутствие влияния его на положение бинодали указанной системы. Полученные данные подтверждают ранее высказанное предположение [5, 20], что фазовое расслоение в водных системах ПЭГ – соль происходит вследствие возникновения в них двух различных водных структур, образующихся за счет разной ориентации молекул воды вблизи молекул фазообразующих компонентов и их ионов. Добавление к таким водным системам веществ, разрушающих структуру воды, будет препят-

ствовать возникновению таких различных водных структур, в то время как добавление веществ, структурирующих воду, должно благоприятствовать образованию двух различных не совместимых друг с другом водных структур, служащих основой водных фаз, на которые распадается система.

### Список литературы

1. Альбертсон П. Разделение клеточных частиц и макромолекул. – М.: Мир, 1974. – 381 с.
2. Вайсберг А., Проскауэр Э., Руддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. – М.: ИЛ, 1958. – 513 с.
3. Красноперова А.П., Ткаченко В.В., Южно Т.Д. Нетрадиционные экстракционные системы // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, серия «Биология, химия». – 2011. – том 24 (63), № 3. – С. 132–137.
4. Кустов Л.М., Белецкая И.П. // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – т. XLIII, № 6. – С. 3–12.
5. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – Иваново, 2008. – том 51, вып. 2. – С. 123–126.
6. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Оджаввердиева С.Я. Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11. – С. 2411–2415.
7. Семиохин И.А. Физическая химия. – М.: Изд. МГУ, 2001. – 270 с.
8. Anastas P.T., Kirshhoff M.M., Williamson T.C. // Applied Catalysis A: General, 2001. – vol. 22. – P. 3–13.
9. Bares J., Cemi C., Fried V., Pick J. // Resueil de problemes de chimie physique. Gautlet Vilars, Paris, 1966. – P. 236–238.
10. Masimov E.A., Abbasov H.F., Bagirov T.O. // J. of Qafqaz, 2009. – № 25. – P. 46–48.
11. Masimov E.A., Bagirov T.O., Zaslavsky B.Yu. // Journal of Qafqaz University, 2007. – № 19. – P. 26–29.
12. Masimov E.A., Bagirov T.O., Mammadov I.Q., Bagirov A.A., Hasanova G.Z. // V International Conference. «Modern problems of physics». – Baku, 2008. – P. 158–160.
13. Masimov E.A., Pashayev B.G., Hasanov H.Sh., Ibrahimov N.A. // News of Baku University, series of physico-mathematical sciences. – 2008. – № 1. – P. 120–125.
14. Hatti-Kaul R., Aqueous Two-Phase Systems. // New York: Humana Press., 2000. – 611 p.
15. Perez B., Malpiedi L., Tubio G., Nerli B, et al. Experimental determination and thermodynamic modeling of phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing biodegradable salts. //Journal of chemical thermodynamic, 2013. – Y-56. – P. 136–143.
16. Salabat A., Absoni M.H., Bahar A.R. // J. Chromatogr.: B, 2007. – vol. 858. – P. 234–238.
17. Yuhno G.D., Tkachenko V.V., Krasnopoyorova A.P. // Modern problems of physical chemistry: V International Conference, Donetsk, 5–8 September, 2011. – P. 201–202.
18. Zafarani-Moattar M.T., Salabat A. // Fluid Phase Equilibria, 1998. – vol. 152. – P. 57–65.
19. Zafarani-Moattar M.T., Emamian S., Hamzehzadeh S. // J. Chem. Eng. Data, 2008. – vol. 53. – P. 456–461.
20. Zaslavsky B.Yu., Bagirov T.O., Borovskaya A.A., Gasanova G.Z., Gulaeva N.D., Levin V.Yu., Masimov E.A., Mahmudov A.U., Mesteckina N.M., Miheeva L.M., Osipov N.N. and Rogozhin S.V. // J. Colloid and Polymer Science, 1986. – v. 264, № 12. – P. 1066–1071.

УДК 620.22

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Мельниченко М.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А.,  
Кадушкина М.В., Потапова Ю.С.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru

Производство полимеров – это перспективная и стремительно развивающаяся отрасль промышленности. Рост объемов производства полимеров приводит к росту их доли в отходах. Наиболее перспективным является использование этих отходов для создания композиционных материалов на основе полимеров и наполнителей неорганической и органической природы. В статье рассматривается влияние химического состава на реакционную способность дисперсных наполнителей. Показано, что химическая активность наполнителей зависит от химии их поверхности, а также от природы полимерной среды, контактирующей с наполнителем. Влияние наполнителей на полимеры проявляется в изменении физических, механических, структурных, кинетических, термодинамических и химических свойств наполненных полимеров. Сделан вывод о том, что, учитывая влияние химического состава на реакционную способность наполнителей, можно создавать композиционные материалы с определёнными физико-механическими свойствами, востребованными в определённых сферах применения инновационных материалов.

**Ключевые слова:** полимеры, полимерные отходы, наполнители, полимерные композиционные материалы, химическая активность, реакционная способность

## INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION ON REACTIONARY ABILITY OF THE DISPERSE FILLERS USED IN COMPOSITE MATERIALS

Melnichenko M.A., Chuprova L.V., Mullina E.R., Mishurina O.A.,  
Kadushkina M.V., Potapova Y.S.

Magnitogorsk sState Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

Production of polymers is a perspective and promptly developing industry. Increase in production of polymers leads to growth of their share in waste. The most perspective is use of this waste for creation of composite materials on the basis of polymers and fillers of the inorganic and organic nature. In article influence of a chemical composition on reactionary ability of disperse fillers is considered. It is shown that chemical activity of fillers depends on chemistry of their surface, and also by nature polymeric environment contacting to a filler. Influence of fillers on polymers is shown in change the fizikcheskikh, mechanical, structural, kinetic, the termodinamikcheskikh and chemical properties of the filled polymers. The conclusion that, considering influence of a chemical composition on reactionary ability of fillers is drawn, it is possible to create composite materials with the certain physicommechanical properties demanded in certain scopes of innovative materials.

**Keywords:** polymers, polymeric waste, fillers, polymeric composite materials, chemical activity, reactionary ability

В настоящее время производство полимеров – это перспективная и стремительно развивающаяся отрасль промышленности, которая насчитывает множество различных направлений, начиная от автомобильных запчастей и заканчивая обычной пищевой плёнкой.

Производимые полимерные материалы, в зависимости от областей применения, имеют разные сроки использования. Например, по статистическим данным, приведённым для стран Западной Европы, из 25 млн т потребленных пластиков:

– 9 млн т (36%) имели срок службы менее одного года – это, прежде всего, тара и упаковка;

– 7 млн т (28%) – изделия со сроком службы от 1 до 10 лет – бытовая электротехника, посуда, другие потребительские товары;

– 9 млн т (36%) эксплуатируемые более 10 лет полимерные материалы строительного назначения, детали, используемые в автомобиле-, судо-, самолетостроении [11, 14].

В целом ежегодно из общего объема произведенных и использованных полимеров до 75% материалов попадает в отходы. Значительная доля полимеров имеет очень короткий срок эксплуатации. Рост объемов производства полимеров приводит соответственно к росту их доли в отходах. По данным Союза европейских производителей пластмасс за последние 15 лет доля полимерных материалов в отходах выросла с 2 до 8–11% [1, 11].

Наиболее перспективным является использование этих отходов в качестве матрицы для создания композиционных наполненных материалов. Содержание добавок в полимерной композиции может изменять

ся в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95% [3, 5, 15].

Полимерные композиционные материалы – материалы на основе полимеров и наполнителей неорганической и органической природы. Получение таких материалов имеет принципиальное значение: оно позволяет значительно расширить круг полимерных материалов и разнообразие их свойств уже на основе созданных и выпускаемых промышленностью полимеров. Физико-химическая модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами иной природы, иной структуры – это один из перспективных путей создания материалов с новым необходимым комплексом свойств [8].

Наполненные полимеры представляют собой коллоидные дисперсные системы. Свойства этих систем определяются природой наполнителя, полимерной матрицы, а также процессами взаимодействия на границе раздела полимер – наполнитель [4, 8, 13]. Указанные процессы могут регулироваться с помощью веществ – модификаторов (компатибилизаторов). Для предотвращения агрегации частиц наполнителя и создания прочной связи между наполнителем и полимерной матрицей широко используются модифицирующие добавки. Модифицирование позволяет повысить содержание наполнителя в полимерной матрице, что в ряде случаев способствует удешевлению изделий, улучшению качества композиции и обеспечивает менее жесткие режимы ее переработки.

Химический состав является одной из основных характеристик дисперсных наполнителей, которая определяет их реакционную способность, являющуюся поверхностным свойством. Между химическим составом наполнителей и их поверхностной химической активностью существует непосредственная связь, однако невозможно предсказать поверхностные химические реакции наполнителей с полимерной средой, исходя из их химического состава. Это связано с тем, что химический состав наполнителя не определяет характер распределения других элементов в кристаллической решетке и активных групп (центров) на поверхности частиц наполнителя. Следует учитывать, что состав и свойства поверхности наполнителя далеко не всегда соответствуют составу и свойствам наполнителя в объеме. Химические

свойства поверхности наполнителей, как правило, определяют все процессы, протекающие на границе раздела полимер – наполнитель [8, 13].

В водных и других полярных средах химические свойства поверхности наполнителей связаны с поведением кислотных и основных активных центров, поверхностной проводимостью, возникновением заряда частиц, зависимостью поведения от pH среды.

В слабополярных и безводных средах химическая активность поверхности наполнителей проявляется через процессы адсорбции и хемосорбции, которые определяют в значительной мере химические свойства полимеров в граничных слоях. Химические свойства поверхности наполнителей обуславливают ряд их физико-химических свойств: способность к агрегации или флокуляции, диспергируемость в полимерных средах и др.

Влияние наполнителей на полимеры является весьма многосторонним и сложным. Оно проявляется в изменении физических, механических, структурных, кинетических, термодинамических и химических свойств наполненных полимеров.

Под структурной активностью наполнителя понимают его способность оказывать влияние на структуру полимера, которое приводит к изменениям в характеристиках надмолекулярного структурообразования (размер, форма и тип распределения по размерам) на одном или нескольких уровнях надмолекулярной организации или только в плотности упаковки (изменение соотношения между неупорядоченной и упорядоченной частями полимера). Возможно влияние наполнителя на все указанные структурные характеристики одновременно [8].

Таким образом, структурная активность наполнителя может иметь определенную направленность (форму проявления): влиять преимущественно на надмолекулярную структуру или на относительную плотность упаковки полимера.

Как правило, на структурную активность преимущественное влияние оказывают физические характеристики наполнителя (форма, размер частиц, шероховатость и т.п.) и его концентрация. Однако влияние физико-химических и химических характеристик поверхности наполнителя не может быть в этом случае исключено, так как оно может проявляться через сорбционное взаимодействие, смачиваемость поверхности наполнителя полимером. Действуя на различные уровни структурной орга-

низации полимеров, наполнители оказывают таким образом существенное влияние на другие свойства полимеров, которые чувствительны к структуре. Введение наполнителя, способствующего повышению упорядоченности или степени кристалличности полимера, будет улучшать термическую стабильность наполненной полимерной системы [8].

Известно [13], что наполнители оказывают значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц (сегментов, групп, цепи) полимера и на спектр времен его релаксации. Влияние наполнителей на подвижность кинетических единиц полимера, безусловно, сказывается на структурных, физико-химических и механических характеристиках наполненного полимера.

В сформированной наполненной полимерной системе кинетическая активность наполнителя проявляется в том, что в результате структурных изменений в полимере под влиянием наполнителя изменяется реакция полимера на воздействие внешних факторов и на продолжительность их воздействия. Это выражается в изменении стабильности во времени и стойкости к влиянию различных факторов структуры и свойств наполненного полимера по сравнению с ненаполненным.

Формирование полимера в присутствии наполнителя может способствовать его переходу как в более, так и в менее равновесное состояние по сравнению с ненаполненным полимером, сформированным в тех же условиях.

Термодинамическая активность наполнителя заключается в его способности влиять на состояние термодинамического равновесия и на значения термодинамических параметров полимера. Изменения этих параметров и их направленность в наполненной системе могут быть различными в зависимости от химической природы твердой поверхности наполнителя, природы полимера, характера взаимодействия между полимером и наполнителем, а также условий формирования наполненной системы [13].

Структурная, кинетическая и термодинамическая активности наполнителей связаны или в значительной степени зависят от химической активности наполнителей, под которой следует понимать их способность вступать в химическое взаимодействие с полимерами в процессе формирования наполненной системы.

Химическая активность наполнителей в первую очередь зависит от химии их по-

верхности, то есть от наличия поверхностных активных центров, способных взаимодействовать с полимером, а также от природы полимерной среды, контактирующей с наполнителем, т.е. от наличия у полимера групп, способных к непосредственному химическому взаимодействию с активными центрами на поверхности наполнителя. Следует отметить, что активные группы в полимерных цепях могут появляться под каталитическим влиянием химически активных наполнителей. Известно, что в присутствии некоторых наполнителей в полиолефинах, являющихся химически инертными полимерами, образуются при определенных условиях карбоксильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные группы. Эти группы возникают в первую очередь на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя и могут химически взаимодействовать с его активными центрами [12, 13].

Все химические процессы, протекающие на границе раздела, оказывают влияние на все физико-химические свойства полимеров, в том числе на их термическую и термоокислительную стабильность.

Химия поверхности наполнителей является одним из основных факторов, влияющих не только на их химическую, но и структурную, кинетическую и термодинамическую активность.

Для выбора наполнителей, обеспечивающих термическую и термоокислительную стабильность наполненных полимеров, важнейшими параметрами являются термические и химические свойства наполнителя и его поверхности, наличие сорбированной воды, модифицирующих добавок и примесей других соединений.

По активности (структурной, кинетической, термодинамической и химической) все наполнители можно условно разделить на три основные группы: химически неактивные наполнители; химически активные наполнители, повышающие термическую и термоокислительную стабильность полимеров; химически активные наполнители, снижающие термическую и термоокислительную стабильность полимеров. Введение неактивных наполнителей в полимер приводит к повышению его термической стабильности, как правило, за счет двух основных факторов: снижения тепловой подвижности полимерных цепей (влияние кинетической активности наполнителя) и более высокой теплопроводности минеральных частиц.

Термоокислительная стабильность наполненного полимера может увеличиваться

при условии, что на поверхности наполнителя нет сорбированного кислорода. В реальных полимерных системах, приготовленных в обычных условиях в воздушной среде, на поверхности наполнителей имеются сорбированный кислород и влага, которые, десорбируясь, снижают термоокислительную и термическую стабильность полимера, в первую очередь находящегося в граничном слое [10].

Условия формирования наполненных полимеров также играют существенную роль во влиянии на термическую и термоокислительную стабильность наполненных полимеров.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что введение в полимер наполнителей, не содержащих сорбированной воды и кислорода, а также других примесей, способствующих деструкции полимеров, повышает термостабильность наполненных полимеров. Направленное модифицирование поверхности наполнителей с целью создания на ней групп, обладающих способностью образовывать прочные химические связи с макромолекулами или являющимися стабилизаторами полимеров по отношению к термическим и термоокислительным процессам, также приводит к заметному улучшению стабильности наполненных полимеров.

Влияние химического состава наполнителя на свойства композиционного материала представлено в ранних работах авторов [2, 6, 7, 16]. Экспериментальная работа по созданию композитов с различными наполнителями продолжается в направлении создания материалов с заданными эксплуатационными характеристиками в зависимости от сферы применения материала и проводится на базе Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова [9].

Таким образом, учитывая влияние химического состава на реакционную способность наполнителей, можно создавать композиционные материалы с определёнными физико-механическими свойствами, востребованными в определённых сферах применения инновационных материалов.

### Список литературы

1. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов: учеб. пособие – Екатеринбург: ФГБОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», 2008.
2. Ершова О.В., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурин О.А., Бодьян Л.А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 12–3. – С. 487–491.
3. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Чупрова Л.В. Исследование возможности совместной утилизации техногенных минеральных и полимерных отходов // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – № 1. – С. 206; URL: [www.science-education.ru/115-11886](http://www.science-education.ru/115-11886) (дата обращения: 25.02.2015).
4. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Минеральные техногенные отходы как наполнитель композиционных материалов на основе полимерной матрицы // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 6–2. – С. 196–199.
5. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 4–1. – С. 14–18.
6. Ершова О.В., Чупрова Л.В. Получение композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных отходов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 5–1. – С. 9–12.
7. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных полиолефинов и золы уноса // В сборнике: *Тенденции формирования науки нового времени Сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях*. отв. редактор А.А. Сукиасян. г. Уфа, республика Башкортостан, 2014. – С. 18–24.
8. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учеб. Пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
9. Колокольцев В.М. Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. – 2014. – № 1. – С. 5–6.
10. Нестеренкова А.И., Осипчик В.С. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена [Текст] // *Пластические массы*. – 2007. – № 6. – С. 44–46.
11. Осипов П.О. Проблемы утилизации и переработки полимеров [Электронный ресурс]: Pакkermash, 2008. – Режим доступа: <http://www.pakker mash.ru/>
12. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А. В. Переработка полимерных композиционных материалов: – К.: Издательская компания «Воля», 2006. – 552 с. – ISBN 966-8329-27-9.
13. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты [Текст]: Справочник / под ред. Липатова Ю.С. – К.: Техника, 1986 – 182 с.
14. Смиранный И.Н. Другая жизнь упаковки: монография / И.Н. Смиранный, П.С. Беляев, А.С. Клинков, О.В. Ефремов. – Тамбов: Першина, 2005. – 178 с.
15. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. / Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.
16. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // In the book: *European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna*. – 2014. – P. 144–151.

УДК 676.023.1

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОТБЕЛИВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА****Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Ершова О.В., Лыгина Е.Г.,  
Корниенко Н.Д., Пинчукова К.В.***Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,  
e-mail: erm\_73@mail.ru*

В данной работе рассмотрен вопрос перспективности использования макулатурной массы при производстве бумаги и картона. Проанализированы объемы переработки макулатуры в России и за рубежом. Представлены крупнейшие переработчики макулатуры в России. Установлены причины ограничения использования вторичных волокон целлюлозы в процессе производства упаковки на основе бумаги. Рассмотрены основные реагенты, используемые в процессе отбеливания макулатурной массы. Проанализирован выбор отбеливающих реагентов для макулатурной массы, состоящей из целлюлозы, а также содержащей механическую древесную массу. Представлен механизм действия пероксида водорода и гипохлорита натрия на лигнин. Рассмотрено влияние процесса отбеливания на различные свойства целлюлозного волокна, такие как длина волокна, его пластичность и прочность. Установлено влияние химической природы окислителя на прочностные характеристики макулатурной массы.

**Ключевые слова:** макулатура, целлюлоза, облагораживание, отбеливание, лигнин, механическая древесная масса, отбеливающие реагенты, физико-механические показатели

**INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE OF THE BLEACHING REAGENTS ON PROPERTIES OF CELLULOSE FIBRE****Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Lygina E.G.,  
Kornienko N.D., Pinchukova K.V.***Magnitogorsk State Technical University G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: erm\_73@mail.ru*

In this work the question of prospects of use of waste weight is considered by production of paper and a cardboard. Volumes of processing of waste paper in Russia and abroad are analysed. The largest processors of waste paper in Russia are presented. The reasons restrictions of use of secondary fibers of cellulose in the course of production of packing on the basis of paper are set. The main reagents which are used in the course of a bleaching of waste weight are considered. The choice of the bleaching reagents for the waste weight consisting of cellulose, and also containing mechanical wood pulp is analysed. The mechanism of effect of hydrogen peroxide and hypochlorite of sodium on a lignin is presented. Influence of process of a bleaching on various properties of cellulose fiber, such as the fiber length, its plasticity and durability is considered. Influence of the chemical nature of an oxidizer on strength characteristics of waste weight is established.

**Keywords:** waste paper, cellulose, an upclassing, a bleaching, a lignin, the mechanical wood pulp, bleaching reagents, physicommechanical indicators

В настоящее время одним из основных направлений развития лесопромышленного комплекса является рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды. В связи с этим возрастает актуальность использования макулатуры в качестве волокнистого сырья при производстве бумаги и картона. Кроме того, применение макулатуры позволяет снизить остроту вопросов охраны окружающей среды за счет сокращения использования лесных ресурсов и утилизации накапливающихся бумажно-картонных отходов [3].

Объемы переработки и потребления макулатурного сырья в производстве бумаги и картона постоянно возрастают. Так, по данным ФАО в 2010 году доля использования макулатурной массы в композиции бумаги и картона составила свыше 50 % независимо от вида вырабатываемой

продукции. Во всем мире макулатурная масса используется в производстве: газетной бумаги – 12 %; контейнерного картона «тест-лайнера» и бумаги-основы для гофрирования – 29 %; коробочного картона – 19 % [1].

Крупнейшими переработчиками макулатуры в России являются ОАО «Санкт-Петербургский КПК» (входит в лесопромышленную группу ЗАО «Илим Палп Энтерпрайз», до 18 % рынка), ЗАО «Набережно-Челнинский КБК» (10,5 %), Алексинская КФ (12,1 %), ООО «Ступинский КПК» (10 %), ОАО «Картонтара» (Майкоп, 9 %), перерабатывающие более 100 тыс. т макулатуры в год каждый [2].

Использование макулатурной массы в производстве бумаги и картона позволяет снизить себестоимость готовой продукции. Однако увеличение объемов макулатурной массы ограничено ввиду значительного

снижения качества волокнистой структуры [6, 7, 10].

В связи с этим одной из актуальных задач, стоящих перед целлюлозно-бумажной промышленностью, является интенсификация процессов переработки макулатуры, направленная на улучшение прочностных характеристик и повышение белизны вторичных волокон целлюлозы. Одним из важнейших этапов переработки макулатурного сырья является процесс облагораживания, который включает диспергирование, удаление печатной краски и отбелку вторичного целлюлозного сырья [11].

Отбелка является важной операцией технологического процесса переработки макулатуры в высококачественный волокнистый полуфабрикат, которая осуществляется в том случае, когда предъявляются повышенные требования к бумагообразующим свойствам макулатурной массы и в первую очередь к белизне полуфабриката.

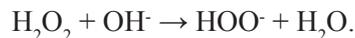
Желтый оттенок волокнам макулатурной массы придают хромофорные группы лигнина, которые образуются в результате окисления фенольных гидроксильных групп лигнина в хинонные, а также металлы переменной валентности, образующие с фенольными группами окрашенные комплексы. При оптимальных условиях отбелки реагентами, сохраняющими лигнин, можно достичь белизны макулатурной массы до 84%. Дальнейшее повышение белизны макулатурной массы затруднительно даже при увеличении расхода отбеливающих реагентов, поскольку их воздействию подвергаются только те хромофорные структуры, ко-

торые придают окрашивание волокнам. В этом случае необходимо использовать отбеливающие реагенты, удаляющие лигнин. Благодаря удалению лигнина волокно набухает более легко, и пластичность и гибкость волокна возрастают. С другой стороны происходят потери гемицеллюлоз, что приводит к снижению прочности целлюлозы [4].

Для отбелки с сохранением лигнина используются пероксид водорода, дитионит натрия, формамидин сульфеновой кислоты, а для удаления лигнина – гипохлорит натрия, диоксид хлора, кислород, озон.

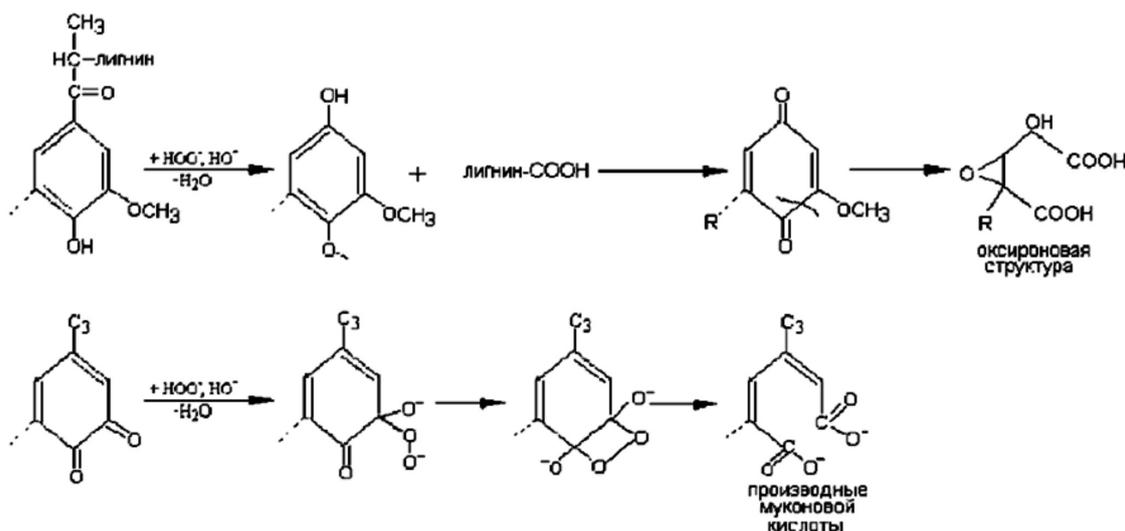
Так, отбелка макулатурной массы, состоящей преимущественно из волокон целлюлозы, производится при использовании делигнифицирующих химических реагентов, которые вступают во взаимодействие с различными хромофорными структурами волокнистого полуфабриката. А отбелку макулатуры, содержащей механическую древесную массу, осуществляют способом, при котором не происходит удаление лигнина.

Белящее действие пероксида водорода в щелочной среде основано на способности пероксида образовывать ион гидропероксида:



В кислой среде действие пероксида водорода основано на образовании иона гидроксония ( $\text{OH}^+$ ), сильного, но менее избирательного окислителя.

При воздействии щелочного раствора пероксида водорода происходит деполимеризация лигнина и образование структур, растворимых в щелочи:

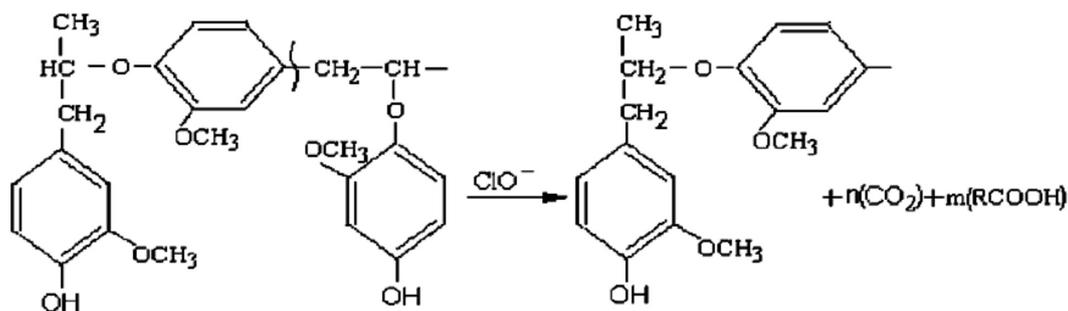


Конечным продуктом глубокой деструкции лигнина при обработках пероксидом водорода являются дикарбоновые кислоты, оксикислоты, ацетальдегид, уксусная кислота, метанол.

Этерифицированные структурные фрагменты лигнина устойчивы к действию пероксида водорода в щелочной среде, за исключением структур коричневого альдегида и других карбонилсодержащих структур. По этой причине деградация лигнина при делигнификации пероксидом водорода протекает не полностью. Основное количество пероксида водорода расходуется, как уже отмечалось, на разрушение ароматических колец со свободными фенольными гидроксильными, незначительная часть реагента идет на разрушение хромофорных групп.

При обработке целлюлозы гипохлоритом реакция гипохлорита с лигнином идет в два этапа (быстрый – начальный и заключительный – медленный). В результате этой реакции происходит окислительная деструкция лигнина, реакции хлорирования и деметилирования практически не имеют места.

Считают, что окисление лигнина гипохлоритом в щелочной среде протекает по реакции типа «reeling» путем постепенного отщепления структурных фрагментов лигнина, содержащих свободные фенольные гидроксилы, с образованием органических кислот и укороченной молекулы с новым фенольным гидроксильным [5]:



На целлюлозу гипохлорит действует как неспецифический окислитель. В основном при воздействии гипохлорита на целлюлозу окисляются спиртовые группы во втором, третьем и шестом положениях до карбонильных, а затем до карбоксильных групп. Кроме того, происходит расщепление пиранозного кольца между первым и вторым, вторым и третьим атомами углерода, а также

расщепление ацетальной связи и снижение степени полимеризации целлюлозы.

Процесс отбеливания оказывает существенное влияние на различные свойства целлюлозного волокна. Так, длина волокна при отбеливании не изменяется, но из-за потерь в выходе линейная плотность волокна снижается, что оказывает благоприятное влияние на сопротивление раздиранию. Благодаря удалению лигнина волокно набухает более легко, и пластичность и гибкость волокна возрастают. Это усиливает образование связей между волокнами при формовании. С другой стороны, слишком высокие потери гемицеллюлоз ухудшают способность к адгезии в точках контакта, что в конце концов приводит к снижению прочности целлюлозы. Прочность волокон снижается в результате разрушения целлюлозных цепей.

Изучение влияния различных отбеливающих реагентов на физико-механические показатели макулатурной массы, проведенное в данной работе, свидетельствует о том, что наиболее прочные образцы были получены при использовании состава, включающего пероксид водорода, гидроксид и силикат натрия [9].

Помимо пероксида водорода в качестве отбеливающего реагента, удаляющего лигнин, был изучен гипохлорит натрия [8]. Концентрация отбеливающих реагентов составляла 30%. После обработки полученную макулатурную массу подвергали реагентами флотации.

Так, при отбеливании макулатурной массы пероксидом водорода разрушающее усилие составляет 39,78 Н, а при отбеливании гипохлоритом натрия – 9,16 Н, что свидетельствует о том, что прочность целлюлозного волокна при отбеливании пероксидом водорода существенно выше. Помимо этого, гибкость целлюлозного волокна также выше при отбеливании пероксидом водорода: прочность при растя-

жении больше на 3,061 кН/м, а разрывная длина на – 0,971 км.

Полученные зависимости могут объясняться тем, что пероксид водорода является более мягким окислителем в сравнении с гипохлоритом натрия. Следовательно, в случае использования растворов перекиси водорода значительной деструкции целлюлозного волокна при отбелке не происходит.

Снижение прочности целлюлозы, отмечаемое при отбелке гипохлоритом, связано с уменьшением вязкости (или степени полимеризации) целлюлозы. При достижении определенного значения вязкости прочность уменьшается прямо пропорционально снижению вязкости, т.е. прочность целлюлозы определяется прочностью отдельного волокна. При значениях вязкости выше этого критического значения прочность практически не зависит от величины степени полимеризации и вязкости, т.е. определяется прочностью межволоконных связей [5].

Таким образом, наблюдающееся в настоящее время расширение объемов использования макулатурной массы при изготовлении бумаги и картона требует от производителей повышения эффективности процесса отбелки при одновременном сохранении высоких прочностных характеристик целлюлозного волокна. В связи с этим при выборе отбеливающих реагентов представляется целесообразным контролировать их влияние на физико-механические показатели вторичных волокон целлюлозы.

### Список литературы

1. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Коновалова Г.Н. Технология и оборудование для переработки макулатуры // Учеб. пособие. – 2-е изд-е, испр. и доп. – СПбГТУРП. СПб., 2011. Ч. I. – 99 с.
2. Воробьева В. Второй шанс старой бумаги: инструкция по созданию бизнеса по переработке макулатуры // Экопрогресс. Журнал об экологии и переработке. – 2012. – № 9. – С. 13–15.
3. Иванов Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы // Учебное пособие. – ГОУ ВПО СПбГТУРП. СПб., 2010. Ч. I. – 79 с.
4. Ковалева О. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Часть 12. Отбелка макулатурной массы: основные положения [Текст] // Леспроектинформ. – 2008. – № 3 (52) – С. 126–130.
5. Миловидова Л.А., Комарова Г.В., Королева Т.А. Отбелка целлюлозы // Учеб. пособие. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2005. – 130 с.
6. Мишурина О.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические решения по производству упаковочного картона с улучшенными влагонепроницаемыми свойствами // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–19. – С. 4166–4170.
7. Мишурина О.А., Тагаева К.А. Исследование влияния композиционного состава по волокну на влагонепроницаемые свойства исходного сырья при производстве картонных втулок // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. № 71. – С. 286–289.
8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.
9. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ишкуватова А.Р., Нигматуллина Л.И. Изучение влияние отбеливающих реагентов на физико-механические показатели вторичных волокон целлюлозы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–2. – С. 206–208.
10. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Нигматуллина Л.И., Ишкуватова А.Р. Влияние процесса вторичной переработки макулатуры на бумагообразующие свойства целлюлозного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 32–34.
11. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Нигматуллина Л.И., Ишкуватова А.Р. К вопросу облагораживания макулатурной массы при производстве упаковочных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 3–3. – С. 316–318.

УДК 547.379

**СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА****Мусалова М.В., Мусалов М.В., Удалова С.И., Хабибулина А.Г.,  
Потапов В.А., Амосова С.В.***Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения  
Российской академии наук, Иркутск, e-mail: musalova@irioch.irk.ru*

На основе реакций тетрахлорида и тетрабромиды теллура с аллилфениловым и аллилбензиловым эфирами разработаны эффективные хемо- и региоселективные способы получения функциональных теллурорганических соединений. Установлено, что использование в качестве растворителя четыреххлористого углерода позволяет осуществить реакции тетрахлорида теллура с аллилфениловым и аллилбензиловым эфирами хемо- и региоселективно с образованием 3-фенилокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорида и 3-бензилокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорида с выходами 95–96%. Использование в качестве растворителя метанола существенно ускоряет реакцию присоединения тетрабромиды теллура к аллилбензиловому эфиру. Реакция протекает региоселективно с введением метоксигруппы и образованием 3-бензилокси-2-метоксипропилтеллуртрибромида с выходом 97%. Восстановлением последнего с выходом 80% получен бис(3-бензилокси-2-метоксипропил)дителлурид. Полученные соединения являются перспективными продуктами для органического синтеза и потенциально биологически активными веществами.

**Ключевые слова:** аллиловые эфиры, дителлуриды, региоселективная реакция, тетрабромид теллура, тетрахлорид теллура

**SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED ORGANOTELLURIUM COMPOUNDS  
BASED ON TELLURIUM TETRAHALIDES****Musalova M.V., Musalov M.V., Udalova S.I., Khabibulina A.G.,  
Potapov V.A., Amosova S.V.***A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences,  
Irkutsk, e-mail: musalova@irioch.irk.ru*

Effective chemo- and regioselective syntheses of functionalized organotellurium compounds have been developed based on the reactions of tellurium tetrachloride and tetrabromide with allylphenyl and allylbenzyl ethers. It has been found that application of  $CCl_4$  as solvent allows to carry out the reactions of tellurium tetrachloride and tetrabromide with allylphenyl and allylbenzyl ethers chemo- and regioselectively and to obtain 3-phenoxy-2-chloropropyltelluriumtrichloride and 3-benzyloxy-2-chloropropyltelluriumtrichloride in 95–96% yields. Using methanol as solvent accelerates the reaction of tellurium tetrabromide with allylbenzyl ether. The reaction proceeds regioselectively with introduction of the methoxy group to form 3-benzyloxy-2-methoxypropyltellurium tribromide in 97% yield. Reduction of the latter led to bis(3-benzyloxy-2-methoxypropyl)ditelluride in 80% yield. The obtained compounds are prospective semi-products for organic synthesis and potential biologically active substances.

**Keywords:** allylic ethers, ditellurides, regioselective reaction, tellurium tetrabromide, tellurium tetrachloride

Теллурорганические соединения широко используются в современном органическом синтезе как полупродукты и синтоны [7]. Известны соединения теллура, обладающие высокой биологической активностью и проходящие клинические исследования [6, 8–10]. Проводятся систематические исследования по изучению свойств соединения четырехвалентного теллура, трихлор(диоксоэтилен-О,О')теллурата аммония (препарат AS-101), обладающего мощной иммуномодулирующей активностью [6, 8–10]. Установлено, что это соединение нетоксично и очень эффективно для профилактики и лечения многих заболеваний. Перспективными полупродуктами и синтонами для органического синтеза являются функциональные теллурорганические соединения, которые можно получить

на основе реакций присоединения тетрагалогенидов теллура к алкенам [7].

Продолжая исследования реакций присоединения тетрагалогенидов теллура к ненасыщенным соединениям [1–5], авторы изучили взаимодействие тетрахлорида теллура с аллилфениловым и аллилбензиловым эфирами и тетрабромиды теллура с аллилбензиловым эфиром. Целью исследования является разработка региоселективных способов получения новых функциональных теллурорганических соединений – перспективных полупродуктов и синтонов для органического синтеза с потенциальной биологической активностью.

**Материалы и методы исследования**

Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400.13,

и 100.61 МГц, соответственно) в  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112.

**3-Фенилокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорид (1).** К смеси тетрахлорида теллура (0.54 г, 2 ммоль) и 20 мл  $\text{CCl}_4$  добавили по каплям раствор аллилфенилового эфира (0.268 г, 2 ммоль) в 5 мл  $\text{CCl}_4$  и кипятили смесь с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 часов. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на ротормном испарителе, остаток сушили в вакууме. Получили 0.776 г (выход 96%) 3-фенилокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорида (1).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.35 м (4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 4.82 с (2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.96 м (1H,  $\text{CHCl}$ ), 6.81 м (3H, Ph), 7.23 м (2H, Ph).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 65.12 ( $\text{CHCl}$ ), 71.97 ( $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 77.92 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 115.17 (Ph), 121.55 (Ph), 129.97 (Ph), 158.44 (Ph).

Найдено, %: C 27.02; H 2.65; Cl 34.94; Te 32.01.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OCl}_4\text{Te}$ . Вычислено, %: C 26.78; H 2.50; Cl 35.14; Te 31.62.

**3-Бензилокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорид (2).** К смеси тетрахлорида теллура (0.54 г, 2 ммоль) и 20 мл  $\text{CCl}_4$  добавили по каплям раствор аллилбензилового эфира (0.296 г, 2 ммоль) в 5 мл  $\text{CCl}_4$  и кипятили смесь с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 часов. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на ротормном испарителе, остаток сушили в вакууме. Получили 0.794 г (выход 95%) 3-бензилокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорида (2).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.33 м (4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 4.79 с (2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.98 м (1H,  $\text{CHCl}$ ), 7.41 м (5H, Ph).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 64.31 ( $\text{CHCl}$ ), 69.20 ( $\text{PhCH}_2$ ), 73.10 ( $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 77.90 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 128.83 (Ph), 129.35 (Ph), 129.48 (Ph), 134.16 (Ph).

Найдено, %: C 29.08; H 3.08; Cl 34.15; Te 30.14.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OCl}_4\text{Te}$ . Вычислено, %: C 28.76; H 2.90; Cl 33.96; Te 30.55.

**3-Бензилокси-2-метоксипропилтеллуртрибромид (3).** К смеси тетрабромид теллура (0.894 г, 2 ммоль) и 20 мл метанола добавили по каплям раствор аллилбензилового эфира (0.296 г, 2 ммоль) в 5 мл метанола и кипятили смесь с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 часов. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на ротормном испарителе, остаток сушили

Найдено, %: C 24.56; H 2.98; Br 44.13; Te 22.89.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_3\text{Te}$ . Вычислено, %: C 24.17; H 2.77; Br 43.86; Te 23.35.

**Бис(3-бензилокси-2-метокси)дителлурид (4).** К 1.154 г 3-бензилокси-2-метоксипропилтеллуртрибромида (3) добавили 20 мл  $\text{CCl}_4$  и раствор 2 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в 15 мл воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Органическую фазу отделили, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали. Растворитель отогнали на ротормном испарителе, остаток сушили в вакууме. Получили 0.952 г (выход 80%) бис(3-бензилокси-2-метокси)дителлурида (4).

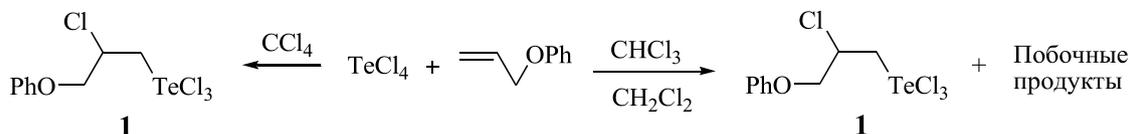
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.51 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.58 м (3H,  $\text{OCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 3.98 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.04 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.76 с (2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 6.83 м (3H, Ph), 7.02 м (2H, Ph).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 10.24 ( $\text{TeCH}_2$ ), 57.54 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 68.26 ( $\text{PhCH}_2$ ), 69.51 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 80.24 ( $\text{CHO}$ ), 114.79 (Ph), 120.46 (Ph), 129.57 (Ph), 158.12 (Ph).

Найдено, %: C 42.94; H 5.12; Te 41.23.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Te}_2$ . Вычислено, %: C 43.06; H 4.93; Te 41.59.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследование реакций тетрахлорида теллура с аллилфениловым и аллилбензиловым эфирами проводилось при использовании в качестве растворителя хлороформа, хлористого метилена и четыреххлористого углерода. Установлено, что для селективного образования моноаддукта лучшим растворителем является четыреххлористый углерод. При кипячении реагентов в четыреххлористом углероде реакция протекает региоселективно с образованием продукта присоединения по правилу Марковникова, ранее неизвестного 3-фенокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорида (1), с выходом 96%. При использовании в аналогичных условиях в качестве растворителя хлороформа или хлористого метилена реакция сопровождалась образованием ряда побочных продуктов.

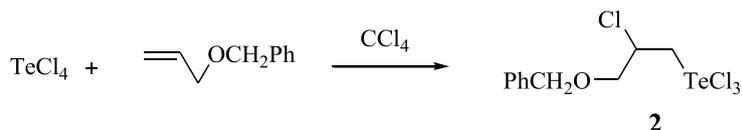


в вакууме. Получили 1.154 г (выход 97%) 3-бензилокси-2-метоксипропилтеллуртрибромида (3).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.32 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.93 м (3H,  $\text{OCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 4.26 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.52 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.78 с (2H,  $\text{PhCH}_2$ ), 6.85 м (3H, Ph), 7.24 м (2H, Ph).

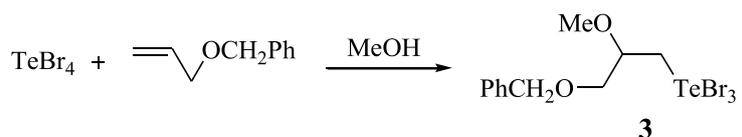
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 56.78 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 57.17 ( $\text{TeCH}_2$ ), 69.02 ( $\text{PhCH}_2$ ), 70.01 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 77.37 ( $\text{CHO}$ ), 114.89 (Ph), 121.13 (Ph), 129.57 (Ph), 158.25 (Ph).

Реакция тетрахлорида теллура с аллилбензиловым эфиром также селективно протекает при использовании в качестве растворителя четыреххлористого углерода с образованием продукта присоединения по правилу Марковникова, 3-бензилокси-2-хлорпропилтеллуртрихлорида (2), с выходом 95%.



Установлено, что при использовании в качестве растворителя хлороформа или четыреххлористого углерода в реакции тетрабромид теллура с аллилбензиловым эфиром наблюдается низкая конверсия исходных реагентов. Однако применение метанола существенно ускоряет реакцию

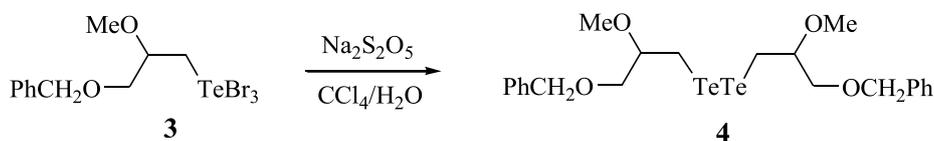
присоединения и приводит к полной конверсии аллилбензинового эфира. Реакция протекает региоселективно с внедрением метоксигруппы и образованием продукта присоединения по правилу Марковникова, ранее неизвестного 3-бензилокси-2-метоксипропилтеллуртрибромида (**3**).



Наиболее высокий выход продукта **3** (97%) получен при кипячении эквимольных количеств реагентов в метаноле с обратным холодильником в течение 8 часов. Образование бис-аддукта,  $[\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OMe})\text{CH}_2]_2\text{TeBr}_2$ , а также возможного метанолиза связи Te-Br не наблюдается.

Восстановлением продукта **3** пиросульфитом натрия в двухфазной системе  $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  с выходом 80% получен неизвестный ранее бис(3-бензилокси-2-метоксипропил)дителлурид (**4**).

Строение соединений **1–4** доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и подтверждено данными элементного анализа.



Следует отметить, что тетрабромид теллура, в отличие от  $\text{TeCl}_4$ , является легко доступным соединением, которое можно получить реакцией теллура с бромом при комнатной температуре. Доступность тетрабромида теллура, а также хемо- и региоселективность реакций этого реагента открывают новые возможности в химии теллурурганических соединений.

### Выводы

Таким образом, на основе реакций тетрахлорида и тетрабромида теллура с аллилфениловым и аллилбензиловым эфирами разработаны хемо- и региоселективные способы получения функциональных теллурурганических соединений **1–4** – новых перспективных полупродуктов и синтонов для органического синтеза с потенциальной биологической активностью.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (№ 14-13-01085).

### Список литературы

1. Мусалова М.В., Потапов В.А., Мусалов М.В., Амосова С.В. Стереоспецифический синтез E,E-бис(2-бромвинил)теллурдибромида // Изв. АН Сер. Хим. – 2012. – Т. 12. – С. 2340–2341.
2. Мусалова М.В., Потапов В.А., Мусалов М.В., Амосова С.В. Стереоспецифический синтез E-(2-бромвинил)теллуртрибромида // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 1413–1414.
3. Потапов В.А., Мусалов М.В., Мусалова М.В., Амосова С.В. Реакция тетрахлорида теллура с ацетиленом // Изв. АН Сер. Хим. – 2009. – № 11. – С. 2327–2328.
4. Потапов В.А., Мусалова М.В., Амосова С.В. Синтез E-2-хлорвинилтеллуртри-хлорида и E,E-бис(2-хлорвинил)дителлурида // Изв. АН Сер. Хим. – 2012. – № 1. – С. 201–202.
5. Потапов В.А., Хабибулина А.Г., Мусалова М.В., Амосова С.В. Реакция тетрахлорида теллура с пропаргилхлоридом // ЖОрХ. – 2012. – № 11. – С. 1506–1507.
6. Nogueira C.W., Zeni G., Rocha J.B.T. Organoselenium and organotellurium compounds: Toxicology and pharmacology // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 6255–6286.
7. Petraghani N., Stefani H.A. Tellurium in Organic Synthesis. London: Academic Press, 2007 – 763 p.
8. Sredni B., Caspi R. R., Klein A., Kalechman Y., Danziger Y., Ya'akov M. B., Tamari T., Shalit F., Albeck M. A new immunomodulating compound (AS101) with potential therapeutic application // Nature. – 1987. – Vol. 330. – P. 173–176.
9. Sredni-Kenigsbuch D., Shohat M., Shohat B., Ben-Amitai D., Chan C. C., David M. The novel tellurium immunomodulator AS101 inhibits interleukin-10 production and p38 MAPK expression in atopic dermatitis // J. Dermatol. Sci. – 2008. – Vol. 50. – P. 232–235.
10. Tiekink E.R.T. Therapeutic potential of selenium and tellurium compounds: Opportunities yet unrealized // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41 – P. 6390–6395.

УДК 613.3, 543.3

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛА КРЕМНЯ НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Подолец А.А., Марцев А.А.

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: aleksei\_podolec@mail.ru

В статье приводятся результаты исследования влияния щебня кремня на такие показатели воды, как pH, общая минерализация, электропроводность, содержание катионов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Установлено, что добавление щебня кремня в емкость с водопроводной водой достоверно существенней, по сравнению с процессом отстаивания, повышает водородный показатель воды. Одновременно происходит снижение в воде общей минерализации (что ведет к уменьшению показателя электропроводности). Данное обстоятельство, вероятно, обусловлено либо выделением кремнем в воду коагулянтов, либо его сорбционными свойствами. Было выявлено существенное повышение концентрации  $\text{K}^+$ , по другим катионам значительных изменений их концентраций не произошло. Что касается анионов, то по  $\text{F}^-$  произошло снижение концентрации. Осталось невыясненным, изменение концентраций каких ионов привело к снижению общей минерализации.

**Ключевые слова:** вода, кремль, pH, катионы, анионы

## ASSESSMENT OF INFLUENCE FLINTSTONE ON SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF WATER

Podolec A.A., Martsev A.A.

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Vladimir, e-mail: martsevaa@yandex.ru

The article presents the results of investigation of flintstone on such indicators of water as pH, total salinity, conductivity, the content of cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) and anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). The addition of flintstone container with tap water fairly substantial, compared with the process of sedimentation, the pH value of water increases. At the same time there is a decrease in water total mineralization (leading to a decrease in the electrical conductivity). This fact probably due to the release of any of flintstone in water coagulants, or its sorption properties. It revealed a significant increase in the concentration of  $\text{K}^+$  and other cations by significant changes in their concentration is not occurred. With regard to anions, then the  $\text{F}^-$  concentration decreased. It remains unclear what changes in the concentrations of ions resulting in lower total mineralization.

**Keywords:** water, flintstone, pH, cations, anions

В настоящее время проблема очистки питьевой воды является достаточно актуальной. Для этой цели в домашнем хозяйстве все чаще используются не только бытовые фильтры, но и различные природные минералы (шунгит, кремль и др.), на которых и настаивают отфильтрованную воду.

Если в интернете в поисковике вбить фразу «кремль для очистки воды», можно увидеть множество сайтов, рекламирующих, пожалуй, волшебные свойства данного минерала. Например, на сайте компании, которая осуществляет продажу помимо прочего минерализатора воды природного «Кремль», представлена следующая информация: «Употребление кремневой воды – прекрасная профилактика многих недугов: гипертонии, мочекаменной болезни, атеросклероза. Люди, постоянно и длительно принимавшие кремневую воду, отмечали улучшение самочувствия, повышение сопротивляемости организма к заболеваниям, улучшение состояния желудочно-кишечного тракта. Свои уникальные свойства кремневая вода проявляет и при наружном применении в виде полосканий, примочек,

компрессов при диатезе, юношеских угрях, псориазе, ожогах. Если при умывании заменить водопроводную воду на кремневую, то вскоре можно заметить благотворное влияние на кожу лица и состояние волос (устранение перхоти). При полоскании рта кремневой водой уменьшается кровоточивость десен. Такую воду можно рекомендовать как вспомогательное средство при пародонтозе. Полив кремневой водой улучшает рост растений (рассады, цветов и др.), повышает урожайность, сокращает сроки созревания. Кремневая вода используется при засолке овощей, т.к. долго не портится, не зацветает и делает овощи хрустящими» [6].

Действительно ли вода, настоянная на кремне, обладает уникальными свойствами? Научной литературы, посвященной изучению влияния кремня на качество воды, крайне мало [1, 2, 3, 4, 5].

Таким образом, всестороннее изучение свойств данного природного материала весьма актуально. Целью же нашего исследования является изучение влияния природного минерала кремня на физико-химические показатели воды.

### Материалы и методы исследования

В колбы с водопроводной водой (500 мл) был помещен щебень кремня (35 г). В контроле была водопроводная вода (500 мл). В первый же день были сделаны пробы на физико-химические свойства водопроводной воды. Эксперимент длился 11 суток, в течение которых определялись свойства воды с кремнем и контроля на 1, 4, 7 и 11 сутки. Опыт был поставлен в двух повторностях. С помощью pH-метра HI 83141 (N) фирмы «HANNA» определяли водородный показатель. С помощью микропроцессорного портативного кондуктометра-солемера HI 9835 фирмы «HANNA» определяли общую минерализацию, электропроводность и % содержание NaCl. Количественное содержание катионов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) определяли с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-104Т» по следующим методикам:

- ПНД Ф 14.1.2:4.167-2000 (для определения катионов);

- ПНД Ф 14.1.2:4.157-99 (для определения анионов).

Статистическую обработку проводили с помощью программы Statistica. Статистически значимую разницу между опытом и контролем определяли с помощью t-критерия для двух независимых выборок в программе Statistica.

### Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в течение 11 суток водородный показатель изменяется в сторону повышения как в опыте, так и в контроле (табл. 1). На первые сутки опыта в контроле, как и в опыте наблюдается статистически значимое (соответственно  $p = 0,000308$  и  $p = 0,016355$ ) отличие показателя pH от аналогичного показателя в день забора. Несмотря на то, что можно обнаружить визуальные различия показателей pH между опытом и контролем на всем протяжении эксперимента, статистически достоверная разница между ними проявилась лишь на 11 сутки ( $p = 0,037554$ ). Таким образом, оказалось,

что процесс подщелачивания в опытных образцах происходит достоверно интенсивней только спустя значительный интервал времени (в данном случае 11 суток).

Процесс отстаивания воды на показатель общей минерализации статистически достоверно не повлиял (между контролем в день забора и на 11 сутки  $p = 0,056544$ ). В опытных образцах, напротив, показатель общей минерализации на 11 сутки снизился на 16,01% (на 11 сутки  $p = 0,032827$ ), а статистически значимое отличие проявилось уже на 4 сутки ( $p = 0,044153$ ). То же самое было обнаружено при анализе электропроводности, что вполне логично, т.к. эти два показателя находятся в тесной связи друг с другом. Можно предположить, что именно снижение показателя общей минерализации и привело к снижению электропроводности.

На основе полученных данных было выдвинуто предположение, что минерал кремь, погруженный в емкости с водопроводной водой, либо выделяет коагулянты, либо проявляет себя как сорбент. Одновременно, с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-104Т» нами был проанализирован катионно-анионный состав исследуемых образцов. Результаты представлены в табл. 2 и 3.

Отмечаем, что на 11 сутки в опытных образцах произошло существенное снижение концентрации ионов кальция (на 20,5%), но немногим больше, чем в контроле (16,8%), и статистически достоверной разницы выявлено не было ( $p = 0,172128$ ). Стоит добавить существенное увеличение в опыте концентрации  $\text{K}^+$ , на 46,4% по сравнению с концентрацией его в день забора. Как видно из табл. 1, увеличение концентрации ионов  $\text{K}^+$  как в контроле, так и в опыте произошло на 11 сутки.

Таблица 1

Физико-химические показатели опытных растворов

		pH			
	День забора	1 сутки	4 сутки	7 сутки	11 сутки
контроль	7,725	8,01	8,32	8,47	8,39
опыт	7,725	8,19	8,51	8,52	8,54
Общая минерализация (мг/л)					
	День забора	1 сутки	4 сутки	7 сутки	11 сутки
контроль	197	197	196	197	188
опыт	197	192,5	185,5	180	165,5
Электропроводность ( $\mu\text{S}$ )					
	День забора	1 сутки	4 сутки	7 сутки	11 сутки
контроль	393,5	393	392,5	393	378
опыт	393,5	384,5	371	359,5	330,5

Таблица 2

Содержание катионов в опытных растворах (мг/л)

	День забора	1 сутки		4 сутки		7 сутки		11 сутки	
		Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,16	0	0,12	0,13	0	0	0	0,04	0,22
K <sup>+</sup>	2,33	1,18	1,37	1,29	1,23	1,39	1,37	2,79	3,41
Na <sup>+</sup>	10,21	9,05	10,34	9,13	9,29	9,95	10,22	9,93	10,78
Mg <sup>2+</sup>	16,69	16,79	18,52	18,05	17,74	17,9	17,35	18,13	17,5
Sr <sup>2+</sup>	0,66	0,07	0,35	0,28	0,30	0,27	0,355	0,55	0,48
Ba <sup>2+</sup>	0,14	0,13	0,15	0,16	0,16	0,15	0,16	0,14	0,18
Ca <sup>2+</sup>	57,58	53,62	61,855	61,67	55,535	59,42	51,295	47,9	45,74

Таблица 3

Содержание анионов в опытных растворах (мг/л)

	День забора	1 сутки		4 сутки		7 сутки		11 сутки	
		Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт	Контр.	Опыт
Cl <sup>-</sup>	12,17	12,73	14,31	13,92	13,03	13,83	13,03	15,35	15,09
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,02	16,05	16,73	17,76	17,5	18,12	14,94	19,97	18,06
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,58	0,59	0,75	0,71	0,73	0,64	0,58	0,68	0,72
F <sup>-</sup>	0,24	0,25	0,28	0,19	0,25	0,01	0,19	0,12	0,16
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	180	166,6	179	172,6	156,35	147,2	139,8	159,8	162,1

По анионам произошли следующие изменения:

- По Cl<sup>-</sup> и в контроле, и в опыте произошло увеличение концентрации на 23, 99% и 26,13% соответственно. Статистически достоверной разницы нет (p = 0,801002).

- По SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> произошло увеличение концентрации на 32, 95% и 20,24% в контроле и в опыте соответственно. Статистически достоверной разницы нет (p = 0,050545).

- По NO<sub>3</sub><sup>-</sup> произошло увеличение концентрации на 17, 24% и 24,14% в контроле и в опыте соответственно. Статистически достоверной разницы нет (p = 0,241222).

- По F<sup>-</sup> и в контроле, и в опыте концентрация снизилась на 50% и 33,33% соответственно. Присутствие в воде щебня кремня статистически достоверно замедляет эффект отстаивания по F<sup>-</sup> (p = 0,004688).

- По CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> произошло снижение концентрации на 12, 2% и 9,9% и в контроле, и в опыте соответственно. Статистически достоверной разницы нет (p = 0,070257).

### Заключение

В результате проведенного эксперимента было установлено, что при добавлении в водопроводную воду щебня кремня статистически достоверно ускоряется процесс подщелачивания, но только на 11 сутки. Одновременно происходит снижение общей минерализации воды, обусловлен-

ное либо выделением кремнем в воду коагулянтов, либо сорбционным действием кремня, однако снижение концентраций каких ионов привело к данному эффекту, осталось невыясненным. Также установлено, что присутствие щебня кремня незначительно усиливает либо замедляет действие процесса отстаивания воды по ряду ионов (K<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>).

### Список литературы

1. Гадиятов В.Г. Разработка способа обогащения питьевой воды кремнием / В.Г. Гадиятов, О.Б. Кукина, О.В. Сибирских // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2015. – № 1 (10). – С. 97–101.

2. Истомин Ю.П. Влияние кремневой воды «АКВА-ДИВ» на накопление и выведение из организма животных стронция – 89 / Ю.П. Истомин, Э.А. Жаврид, Б.Д. Шитиков // Актуальные проблемы онкологии и медицинской радиологии: Сб. научн. работ. – Минск: ГУНИИ онкологии и медрадиологии им. Н.Н. Александрова, 2001. – С. 415–421.

3. Ларионов М.В. Исследование возможностей применения инновационных методов очистки воды в условиях Нижнего и Среднего Поволжья / М.В. Ларионов, Н.В. Ларионов // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2011. – № 4. – С. 57–61.

4. Олодовский П.П., Об изменениях в молекулярной структуре воды, профильтрованной через крупнодисперсный природный минерал-кремь / П.П. Олодовский, О.В. Карпель // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 141–147.

5. Олодовский П.П. Об изменении молекулярной структуры воды, находящейся в постоянном контакте с крупнодисперсным природным минералом – кремнем / П.П. Олодовский // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 4. – С. 150–155.

6. URL: <http://sibzeo.ru/mod.price/action.show/id.630>.

УДК 547.379

**РЕАКЦИИ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА  
С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЭФИРАМИ****Потапов В.А., Мусалов М.В., Куркутов Е.О., Мусалова М.В.,  
Живетьева С.А., Амосова С.В.***Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения  
Российской академии наук, Иркутск, e-mail: v.a.potapov@mail.ru*

Изучены реакции присоединения новых электрофильных реагентов – дихлорида и дибромиды селена к виниловым эфирам: бензилвиниловому и пропилвиниловому эфирам. На основе реакций разработаны эффективные региоселективные способы получения продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-бензилокси-2-галогенэтил)селенидов и бис(2-пропокси-2-галогенэтил)селенидов. Получены данные, позволяющие предполагать, что реакции протекают через образование промежуточных продуктов присоединения против правила Марковникова (кинетические продукты), которые со временем изомеризуются в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова. Реакция изомеризации легче протекает с бромистыми аддуктами, чем с аналогичными хлорсодержащими соединениями. Реакция дигалогенидов селена с 1-пропенилфениловым эфиром приводит к образованию продуктов галогенирования по двойной связи.

**Ключевые слова:** виниловые эфиры, галогениды селена, региоселективная реакция, электрофильное присоединение

**REACTIONS OF SELENIUM DIHALIDES WITH UNSATURATED ETHERS****Potapov V.A., Musalov M.V., Kurkutov E.O., Musalova M.V.,  
Zhiveteva S.A., Amosova S.V.***A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences,  
Irkutsk, e-mail: v.a.potapov@mail.ru*

The addition reactions of new electrophilic reagents – selenium dichloride and dibromide to vinyl ethers: benzyl vinyl and propyl vinyl ethers have been studied for the first time. Effective regioselective methods for preparation of addition products according to the Markovnikov rule, bis(2-benzyloxy-2-haloethyl) selenides and bis(2-propoxy-2-haloethyl) selenides have been developed based on these reactions. Obtained data allow to suppose that reactions proceed via the formation of intermediate anti-Markovnikov products (kinetic products), which undergo isomerization to thermodynamically more stable Markovnikov products. The isomerization proceeds easier with bromo-containing adducts than with analogous chloro-containing compounds. The reaction of selenium dihalides with 1-propenyl phenyl ether led to the products of double bond halogenation.

**Keywords:** vinyl ethers, selenium halides, regioselective reaction, electrophilic addition

В последнее десятилетие интенсивно развивается химия дигалогенидов селена – новых электрофильных реагентов, недавно введенных в органический синтез [1–6, 8, 9]. Дихлорид и дибромид не могут быть выделены в индивидуальном виде [7], однако было показано, что эти реагенты могут быть получены *in situ* и немедленно вовлечены в разнообразные превращения [1–6, 8, 9]. Известно, что ряд селеноорганических соединений используются как реагенты для получения высококачественных полупроводниковых материалов [10].

Нами систематически изучаются реакции дихлорида и дибромиды селена с соединениями, содержащими двойную связь [1–6, 8, 9], в том числе с аллиловыми эфирами [1–3]. На основе реакции дигалогенидов селена с диаллиловым эфиром получены новые 6-членные гетероциклические соединения [3]. Присоединение дигалогенидов селена к дивинилсульфиду приводит к 5-галоген-2-

галогенметил-1,3-тиаселеноланам – продуктам присоединения как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положения двойных связей дивинилсульфида [5, 6, 9]. В то время как реакция дигалогенидов селена с аллиловыми эфирами и дивинилсульфидом изучена достаточно хорошо, присоединение дигалогенидов селена к бензилвиниловому и пропилвиниловому эфирам не описано в литературе.

Целью исследования является разработка эффективных региоселективных способов получения на основе реакций присоединения дигалогенидов селена к бензилвиниловому и пропилвиниловому эфирам ранее неизвестных соединений – перспективных полупродуктов для органического синтеза и реагентов для микроэлектроники.

**Материалы и методы исследования**

Дихлорид селена получен взаимодействием элементарного селена с хлористым сульфуром [3, 8]. Дибромид селена синтезирован реакцией элементарного селена с бромом [3, 8].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400.13, и 100.61 МГц, соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112.

**Типичная методика в хлороформе.** Раствор дихлорида селена [получен из элементарного селена (0.79 г, 10 ммоль) и хлористого сульфурита (1.35 г, 10 ммоль)] в 10 мл хлороформа добавили по каплям к охлажденному до  $-60^\circ\text{C}$  раствору бензилвинилового эфира (1.34 г, 10 ммоль) в 40 мл хлороформа, перемешивали 4 ч при температуре  $-60^\circ\text{C}$  и 16 ч при комнатной температуре. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

**Типичная методика в четыреххлористом углеороде.** Раствор дибромид селена [получен из элементарного селена (0.79 г, 10 ммоль) и брома (1.60 г, 10 ммоль)] в 10 мл  $\text{CCl}_4$  добавили по каплям к охлажденному до  $-20^\circ\text{C}$  раствору бензилвинилового эфира (1.34 г, 10 ммоль) в 40 мл  $\text{CCl}_4$ , перемешивали 4 ч при температуре  $-20^\circ\text{C}$  и 16 ч при комнатной температуре. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

**Бис(2-бензилокси-2-хлорэтил)селенид (3).** Выход 95%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.06 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 3.31 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 4.82 (с, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.63 (м, 2H,  $\text{OCHCl}$ ). 7.24-7.48 м (10H, Ph).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 32.79 ( $\text{SeCH}_2$ ,  $^1J_{\text{C-Se}} = 70$  Гц), 69.62 ( $\text{OCH}_2$ ), 97.47 ( $\text{OCHCl}$ ), 127.48 (Ph), 128.54 (Ph), 128.94 (Ph), 136.65 (Ph).

Найдено, %: C 51.91; H 4.95; Cl 17.34; Se 19.24.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Se}$ . Вычислено, %: C 51.69; H 4.82; Cl 16.95; Se 18.88.

**Бис(2-пропокси-2-хлорэтил)селенид (4).** Выход 90%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.92 (т, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.04 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 3.30 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 3.51 (м, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.92 (м, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.67 (м, 2H,  $\text{OCHCl}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.21 ( $\text{CH}_3$ ), 19.18 ( $\text{CH}_2$ ), 33.12 ( $\text{SeCH}_2$ ,  $^1J_{\text{C-Se}} = 70$  Гц), 70.87 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 98.21 ( $\text{OCHCl}$ ).

Найдено, %: C 37.64; H 6.42; Cl 21.78; Se 24.14.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Se}$ . Вычислено, %: C 37.29; H 6.26; Cl 22.01; Se 24.51.

**Бис(2-бензилокси-2-бромэтил)селенид (5).** Выход 96%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.08 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 3.32 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 4.81 (с, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.91 (м, 2H,  $\text{OCHBr}$ ). 7.22-7.50 м (10H, Ph).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 33.01 ( $\text{SeCH}_2$ ,  $^1J_{\text{C-Se}} = 70$  Гц), 69.84 ( $\text{OCH}_2$ ), 92.32 ( $\text{OCHBr}$ ), 127.38 (Ph), 128.58 (Ph), 128.91 (Ph), 136.25 (Ph).

Найдено, %: C 42.89; H 4.18; Br 31.87; Se 16.01.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Se}$ . Вычислено, %: C 42.63; H 3.98; Br 31.51; Se 15.57.

**Бис(2-пропокси-2-бромэтил)селенид (6).** Выход 92%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.93 (т, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.22 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 3.52 (м, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.63 (м, 2H,  $\text{SeCH}_2$ ), 3.84 (м, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.94 (м, 2H,  $\text{OCHBr}$ ).

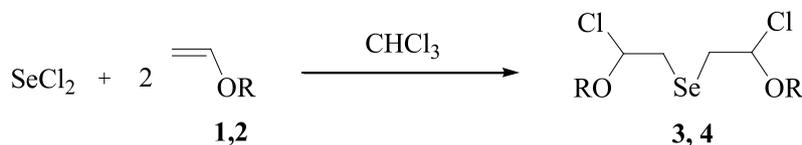
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.61 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11.98 ( $\text{CH}_3$ ), 19.32 ( $\text{CH}_2$ ), 33.62 ( $\text{SeCH}_2$ ,  $^1J_{\text{C-Se}} = 70$  Гц), 71.24 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 93.83 ( $\text{OCHBr}$ ).

Найдено, %: C 28.89; H 5.04; Br 39.24; Se 18.92.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Se}$ . Вычислено, %: C 29.22; H 4.90; Br 38.88; Se 19.21.

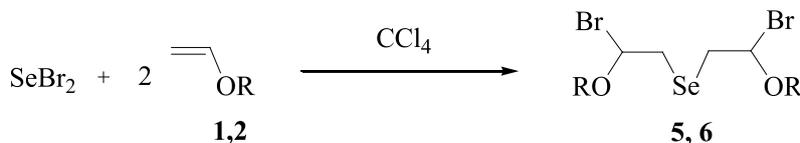
### Результаты исследования и их обсуждение

В продолжение систематических исследований реакций дихлорида и дибромид селена с ненасыщенными соединениями [1–6, 8, 9] нами изучено присоединение дихлорида и дибромид селена к бензилвинилового (1) и пропилвинилового эфирам (2). На основе этой реакции разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных бис(2-бензилокси-2-галогенэтил)селенидов (3, 5) и бис(2-пропокси-2-галогенэтил)селенидов (4, 6).

Реакции осуществлялись в среде четыреххлористого углерода или хлороформа при мольном соотношении винилового эфира и дигалогенида селена 2:1. Раствор дигалогенида селена добавляли по каплям к охлажденному раствору винилового эфира (при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в четыреххлористом углероде или  $-60^\circ\text{C}$  в хлороформе) и перемешивали при этой температуре 4 ч, затем смесь перемешивалась 16 ч при комнатной температуре.



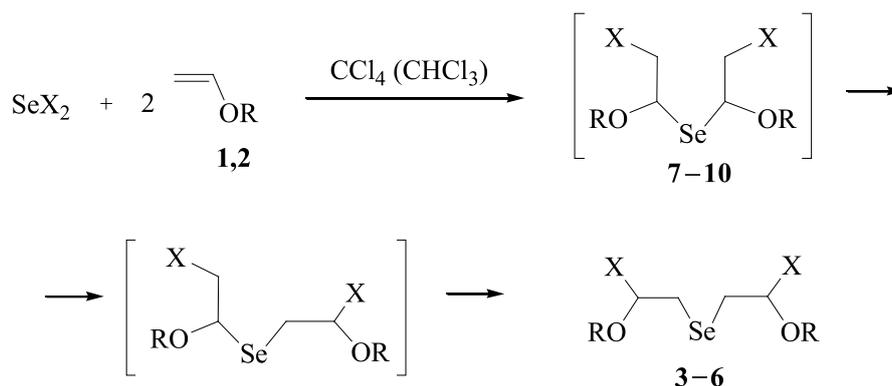
R =  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (1, 3), Pr (2, 4)



R =  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (1, 5), Pr (2, 6)

Установлено, что реакции дибромида селена с виниловыми эфирами **1, 2** региоселективно протекают в среде четыреххлористого углерода, давая селениды (**5, 6**) с выходом 92–96%, в то время как хлорсодержащие продукты (**3, 4**) селективно образуются в среде хлороформа (выход 90–95%). При проведении реакции дихлорида селена с виниловыми эфирами **1, 2** в четыреххлористом углероде, наряду с соединениями **3, 4** (выход 70–78%), наблюдается образование побочных соединений, которые, судя по данным ЯМР, являются продуктами присоединения против правила Марковникова. Можно предполагать, что реакции дигалогенидов селена с виниловыми эфирами протекают через образование промежуточных продуктов присоединения против правила Марковникова **7–10** (кинетические продукты), которые изомеризируются в термодинамически более устойчивые соединения **3–6**. Реакция изомеризации легче протекает с бромистыми продуктами **5, 6**, чем с их хлорсодержащими аналогами **3, 4**. В то же время изомеризация

быстрее идет в более полярном хлороформе, чем в неполярном четыреххлористом углероде. Таким образом, в реакции дибромида селена с эфирами **1, 2** промежуточные продукты присоединения против правила Марковникова **9, 10** переходят в соединения **5, 6** как в хлороформе, так и в  $CCl_4$ , в то время как в реакциях дихлорида селена в среде четыреххлористого углерода остаются некоторые количества продуктов присоединения против правила Марковникова **7, 8**. Однако в полярном хлороформе эти соединения практически полностью изомеризируются в термодинамические продукты **3, 4**. Подобные закономерности наблюдались нами в некоторых других реакциях, например в реакциях присоединения дигалогенидов селена по двойной связи аллилфенилового эфира, которые протекают через образование кинетических продуктов присоединения против правила Марковникова с последующей изомеризацией в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова [2].



X = Cl (**3, 5, 7, 9**), Br (**4, 6, 8, 10**); R =  $CH_2Ph$  (**1, 3, 5, 7, 8**), Pr (**2, 4, 6, 9, 10**)

Соединения **3–6** – перспективные полу-продукты и синтоны для синтеза функциональных селенорганических соединений. Их строение доказано методами ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  и подтверждено данными элементного анализа. Значение констант спин-спинового взаимодействия атома селена с атомом углерода, имеющим два протона, для соединений **3–6** составляет около 70 Гц, что соответствует прямым константам спин-спинового взаимодействия ( $^1J_{C-Se}$ ). Это указывает на присоединение атома селена к терминальному атому углерода винильной группы и образование продуктов присоединения по правилу Марковникова.

В реакции дихлорида и дибромида селена с 1-пропенилфениловым эфиром вместо селенорганических соединений наблюдалось образование продуктов галогенирования по двойной связи: 1,2-дигалогенпропилфениловых эфиров.

#### Выводы

На основе реакций дихлорида и дибромида селена к бензилвинилому и пропилвинилому эфирам разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-бензилокси-2-галогенэтил)селенидов

и бис(2-пропокси-2-галогенэтил)селенидов – перспективных синтонов для органического синтеза и реагентов для микроэлектроники.

*Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (№ 14-13-01085).*

#### Список литературы

1. Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. Реакция дихлорида селена с аллилфениловым эфиром // Журн. орган. химии. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 930–931.
2. Потапов В.А., Куркутов Е.О., Амосова С.В. Реакция дигалогенидов селена с аллилбензиловым эфиром // Журн. орган. химии. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1854–1856.
3. Потапов В.А., Мусалов М.В., Абрамова Е.В., Мусалова М.В., Русаков Ю.Ю., Амосова С.В. Эффективный метод синтеза 3,5-бис(галогенметил)-1,4-оксаселенанов и их производных // Химия гетероцикл. соед. – 2013. – № 12. – С. 1965–1971.
4. Accurso A.A., Cho S.-H., Amin A., Potapov V.A., Amosova S.V., Finn M.G. Thia-, Aza-, and Selena[3.3.1]Bicy-

clonane Dichlorides: Rates vs. Internal Nucleophile in Anchimeric Assistance // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76, № 11. – P. 4392–4395.

5. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. Addition of selenium dibromide to divinyl sulfide: spontaneous rearrangement of 2,6-dibromo-1,4-thiaselenane to 5-bromo-2-bromomethyl-1,3-thiaselenolane // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50, № 3. – P. 306–308.

6. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. The reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide // J. Organometal. Chem. – 2009. – Vol. 694, № 20. – P. 3369–3372.

7. Lamoureux M., Milne J. Selenium chloride and bromide equilibria in aprotic solvents; a <sup>77</sup>Se NMR study // Polyhedron. – 1990. – Vol. 9, № 4. – P. 589–595.

8. Musalov M.V., Potapov V.A., Musalova M.V., Amosova S.V. Stereoselective synthesis of (*E,E*)-bis(2-halovinyl) selenides and its derivatives based on selenium halides and acetylene // Tetrahedron. – 2012. – Vol. 68, № 51. – P. 10567–10572.

9. Potapov V.A., Shagun V.A., Penzik M.V., Amosova S.V. Quantum chemical studies of the reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide and comparison with experimental results // J. Organometal. Chem. – 2010. – Vol. 695, № 10–11. – P. 1603–1608.

10. Wirth T. Organoselenium Chemistry. Synthesis and Reactions; Wiley-VCH: Weinheim, 2011. – 412 p.

УДК 615.074:543.544

## КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА С ПОЗИЦИИ ВАЛИДАЦИИ МЕТОДИК НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СПИРТЕ ЭТИЛОВОМ

<sup>1</sup>Свечкар В.П., <sup>2</sup>Григорьева И.В., <sup>1</sup>Крючкова Л.К., <sup>3</sup>Гаврилов А.Н.<sup>1</sup>ГБУ РО «Центр по сертификации и контролю качества лекарственных средств»,  
Рязань, e-mail: fcentr@gmail.com;<sup>2</sup>ГБОУ ВПО РязГМУ Минздрава России, Рязань, e-mail: i.grigorieva62@mail.ru;<sup>3</sup>ФГБОУ ВПО РГРТУ, Рязань, e-mail: alnigavr@yandex.ru

В статье освещены вопросы контроля стабильности результатов определения объемной доли метилового спирта в образце спирта этилового 95% методом газовой хроматографии с применением контрольных карт Шухарта в условиях Испытательной контрольно-аналитической лаборатории ГБУ РО «Центр по сертификации и контролю качества лекарственных средств». Приведены формулы расчета критерия Кохрена, стандартного отклонения промежуточной прецизионности, контрольных цифр для построения карт. Даны пояснения по их расчету, по построению и использованию контрольных карт Шухарта. Доказана стабильность результатов при использовании методики оценки качества спирта этилового 95% в соответствии с требованиями нормативных документов. Результаты проведенных анализов являются основой для разработки Стандартной операционной процедуры «Валидация газохроматографического метода испытаний спирта этилового 95%».

**Ключевые слова:** валидация, промежуточная прецизионность, спирт этиловый, контрольные карты Шухарта

## CONTROL OF STABILITY ANALYSIS RESULTS FROM THE VALIDATION METHODS ON THE EXAMPLE OF DETERMINATION OF IMPURITIES IN ETHYL ALCOHOL

<sup>1</sup>Svechkar V.P., <sup>2</sup>Grigoreva I.V., <sup>1</sup>Kryuchkova L.K., <sup>3</sup>Gavrilov A.N.<sup>1</sup>Center for certification and quality control of medicines, Ryazan, e-mail: fcentr@gmail.com;<sup>2</sup>Ryazan State Medical University named after academician I.P. Pavlov,  
Ryazan, e-mail: i.grigorieva62@mail.ru;<sup>3</sup>Ryazan State Radio Engineering University, Ryazan, e-mail: alnigavr@yandex.ru

The article presents the verification of stability analysis results the volume fraction of methyl alcohol in the sample of 95% ethyl alcohol by gas chromatography with the use of control charts Shewhart in a measurement control-analytical laboratory of State budgetary institution of the Ryazan region "Center of certification and quality control of drugs". Is given formulas for calculating a criterion of Cochran, standard deviation intermediate precision, control digit for the construction of maps. Is explained their calculation, construction and use of Shewhart charts. Proven stability results when using methods for the assessment of quality of 95% ethyl alcohol in accordance with the requirements of normative documents. The results of these analyzes are the basis for developing a Standard operating procedure «Validation of gas chromatographic method of test of 95% ethyl alcohol».

**Keywords:** validation, intermediate precision, ethyl alcohol, control charts Shewhart

Валидация аналитической методики – это экспериментальное доказательство того, что методика пригодна для решения предполагаемых задач. Валидации подлежат методики количественного определения, в том числе методики определения примесей и методики определения предела содержания действующих веществ. Каждую полученную по исследуемой методике аналитическую характеристику необходимо подкрепить экспериментальными данными. Заключительным документом при валидации аналитических методик являются Стандартные операционные процедуры (СОП), представляющие собой «документированные процедуры, содержащие описание процессов проведения испытаний» [5], подроб-

но описывающие пошаговое выполнение определенной методики.

В продолжение темы валидации методик контроля качества и разработки СОП на примере анализа спирта этилового на содержание в нем спирта метилового и других токсических примесей в условиях Испытательной контрольно-аналитической лаборатории ГБУ РО «Центр по сертификации и контролю качества лекарственных средств» [9], в данной работе акцентируется внимание на контроле стабильности результатов анализа.

ГОСТ 30536-2013 [3] и ГОСТ 5962-2013 [4] регламентируют содержание токсичных микропримесей в спирте этиловом, наиболее опасными из которых являются:

метанол – вызывает слепоту, в больших дозах летальный исход, и сивушные масла (смесь амилового, изоамилового, изобутилового, пропилового, изопропилового и др. спиртов) – вызывают кардио-, нефро- и гепатотоксический эффект, раздражающее действие, нервные расстройства, в ряде случаев кому. Этим примесям уделяется особое внимание при анализе спирта этилового.

Контроль стабильности результатов определения объемной доли метилового спирта в образце спирта этилового 95% в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 [2]. При этом используется метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности и контроля стабильности показателей правильности с применением контрольных карт Шухарта (R-диаграмм, карт пределов). Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть предусмотрены в Руководстве по качеству лаборатории.

На практике принято устанавливать один контролируемый период в квартал с продолжительностью 20–30 дней с ежедневными измерениями. Получают не менее 20 результатов контрольных измерений для построения карт Шухарта. При неудовлетворительных результатах контроля, например при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют и устраняют причины этих отклонений.

Рекомендуется проводить проверку стабильности по результатам анализа образцов на содержание метилового спирта и пропанола-2. При одновременном контроле в лаборатории спирта и водки построение карт Шухарта проводят только для одного из этих продуктов [3].

Контрольные карты применяются [6] для контроля стабильности процесса измерений и выявления ситуаций выхода этого процесса из статистически контролируемого состояния. Они представляют собой графики, на которых по горизонтальной оси откладывают порядковый номер подгруппы, а по вертикальной – результаты измерения какого-либо показателя качества исследований. На эти карты наносятся в виде горизонтальных прямых «пределы», и выход результата за эти пределы свидетельствует о нестабильности процесса измерений. Результаты измерений не считаются стабильными, если имеется одна

точка выше «предела действия» и пара последовательных точек выше «предела предупреждения».

Важным условием использования контрольных карт является то, что при переходе от одной подгруппы к другой должны меняться одни и те же условия. В химическом анализе могут изменяться факторы «время», «калибровка», «оператор» и «оборудование». В нашем случае от подгруппы к подгруппе изменяются факторы «время» и «оператор».

Прежде чем приступить к планированию эксперимента, необходимо убедиться в том, что опыты воспроизводимы. Надо отметить, что математические методы все больше используются в фармации [7]. Предварительно проверяют однородность дисперсии результатов анализа по критерию Кохрена [8,10], который используется для оценки однородности дисперсий результатов анализа. Однородность дисперсий означает, что среди всех дисперсий нет таких, которые бы значительно превышали остальные. Проводят несколько серий параллельных опытов в рассматриваемой области изменения влияющих факторов. Находят средние значения для каждой подгруппы:

$$\bar{\phi}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \phi_{ij}, \quad j = \overline{1, N}, \quad (1)$$

где  $\phi_{ij}$  – результат  $i$ -ого анализа в  $j$ -ой подгруппе,

$j$  – номер подгруппы,

$i$  – номер опыта в каждой подгруппе,

$k$  – количество опытов в каждой подгруппе, проведенных при одинаковых условиях.

Далее вычисляют расхождение (оценку дисперсии) для каждой подгруппы:

$$S_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (\phi_{ij} - \bar{\phi}_j)^2, \quad j = \overline{1, N}. \quad (2)$$

Для проверки воспроизводимости опытов, т.е. степени близости независимых результатов друг к другу, находят отношение наибольшей из оценок дисперсий к сумме всех оценок дисперсий:

$$G_{\max} = \frac{\max S_j^2}{\sum_{j=1}^N S_j^2}, \quad (3)$$

где  $G_{\max}$  – расчетное значение критерия Кохрена, которое сравнивается с критическим значением  $G_{кр}$  этого критерия, как правило, при доверительной вероятности  $p = 0,95$ .

Результаты анализа образца этилового спирта 95 % на содержание метилового спирта для оценки стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности  $\sigma_{I(TO)}$

Номер под- группы ( $j = 1, 2, \dots, N$ )	Результат определе- ния объемной доли метанола, %		$\Delta\phi =  \phi_1 - \phi_2 $	$\bar{\phi} = (\phi_1 + \phi_2)/2$	$S_{отн.} = \frac{\Delta\phi}{\bar{\phi}} \cdot 100(\%)$	$S_{отн.}^2$
	$\phi_1$	$\phi_2$				
1	0,00172	0,00172	0	0,00172	0	0
2	0,00171	0,00170	0,00001	0,00171	0,59	0,36
3	0,00167	0,00172	0,00005	0,00170	2,94	8,65
4	0,00165	0,00170	0,00005	0,00167	2,99	8,95
5	0,00167	0,00166	0,00001	0,00167	0,6	0,36
6	0,00165	0,00170	0,00005	0,00168	2,98	8,87
7	0,00177	0,00165	0,00012	0,00171	7,02	49,26
8	0,00178	0,00173	0,00005	0,00176	2,84	8,07
9	0,00170	0,00176	0,00006	0,00173	3,47	12,03
10	0,00163	0,00172	0,00009	0,00168	5,36	28,71
11	0,00162	0,00177	0,00015	0,00170	8,82	77,82
12	0,00174	0,00180	0,00006	0,00177	3,39	11,49
13	0,00175	0,00174	0,00001	0,00175	0,57	0,33
14	0,00174	0,00181	0,00007	0,00178	3,93	15,46
15	0,00180	0,00178	0,00002	0,00179	1,12	1,25
16	0,00176	0,00167	0,00009	0,00172	5,23	27,35
17	0,00164	0,00164	0	0,00164	0	0
18	0,00169	0,00176	0,00007	0,00173	4,05	16,4
19	0,00176	0,00172	0,00004	0,00174	2,3	5,3
20	0,00173	0,00174	0,00001	0,00174	0,57	0,33

Если  $G_{\max} \leq G_{кр}$ , то проверяемую величину не считают выбросом и оставляют для дальнейшей статистической обработки. В противном случае проверяемое значение считают выбросом и исключают из дальнейших расчетов.

Рассмотрим методику проверки воспроизводимости опытов на примере анализа спирта этилового. Анализ спирта этилового осуществляется в соответствии с ГОСТ [3].

Испытания одного и того же образца проводились двумя провизорами-аналитиками в одной и той же лаборатории на одном и том же приборе. Образец спирта этилового 95 % подвергался анализу сначала одним провизором-аналитиком ( $\phi_1$ ), затем анализировался повторно другим провизором-аналитиком на следующий день ( $\phi_2$ ), и результаты испытаний ежедневно сравнивались. Для следующей подгруппы аналитиками аналогичным образом проверялся другой образец спирта. Таким образом, было проверено 20 подгрупп. Расхождения рассчитывались для  $N = 20$  подгрупп, каждая из которых содержит две пробы.

Для рассматриваемого случая двух измерений ( $k = 2$ ) в подгруппе соотношения (1)–(2) принимают следующий вид:

$$\bar{\phi}_j = \frac{1}{2}(\phi_{1j} + \phi_{2j}), \quad j = \overline{1, 20}, \quad (4)$$

$$S_j^2 = \frac{1}{2}(\Delta\phi_j)^2, \quad j = \overline{1, 20}, \quad (5)$$

где  $\Delta\phi_j = \phi_{1j} - \phi_{2j}$ .

Здесь переменные величины несут следующую смысловую нагрузку:

$\phi_{1j}, \phi_{2j}$  – значения объемной доли метилового спирта в каждой подгруппе,

$\bar{\phi}_j$  – среднее значение объемной доли метилового спирта в каждой подгруппе,

$\Delta\phi_j$  – абсолютное значение расхождения результатов анализа по каждой подгруппе.

Согласно ГОСТ [2] для сопоставления результатов определения объемной доли спирта метилового в спирте этиловом рассчитывают относительное расхождение в процентах  $S_{j, отн.} = (\Delta\phi_j / \bar{\phi}_j) \cdot 100(\%)$  по каждой подгруппе, квадрат относительного расхождения и сумму квадратов относительного расхождения по всем подгруппам  $\sum_{j=1}^N S_{j, отн.}^2$ .

При этом формула расчета критерия Кохрена приобретает следующий вид:

$$G_{\max} = \frac{\max S_{j,\text{отн}}^2}{\sum_{j=1}^{20} S_{j,\text{отн}}^2}. \quad (6)$$

Подставляя значения из таблицы в формулу (6), получаем значение критерия Кохрена:

$$G_{\max} = \frac{\max S_{j,\text{отн}}^2}{\sum_{j=1}^{20} S_{j,\text{отн}}^2} = \frac{77,82}{281,01} = 0,277,$$

где  $\sum_{j=1}^N S_{j,\text{отн}}^2$  – сумма среднеквадратичных отклонений для заданного  $N$ .

$\max \sum_{j=1}^N S_{j,\text{отн}}^2$  – максимальное значение их среднеквадратичных отклонений для заданного  $N$ .

Для рассматриваемых условий эксперимента при доверительной вероятности  $p = 0,95$  критическое значение критерия  $G_{\text{кр}} = 0,389$  [2]. Как видим, в этом случае  $G_{\max} < G_{\text{кр}}$ . Следовательно, признается однородность дисперсий, а значит, и воспроизводимость опытов.

Применяя метод контрольных карт Шухарта к результатам измерений, представленным в таблице, после подтверждения однородности дисперсии по расхождениям  $S_{j,\text{отн}}$  проверяют стабильность этих результатов измерений и оценивают стандартное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор».

Мерой «промежуточной прецизионности» является дисперсия  $\sigma_{1(\text{ТО})}^2$  промежуточной прецизионности или стандартное отклонение  $\sigma_{1(\text{ТО})}$  промежуточной прецизионности, рассчитываемое по формуле

$$\sigma_{1(\text{ТО})} = \sqrt{\frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N S_{j,\text{отн}}^2}, \quad (7)$$

где  $N$  – количество подгрупп.

Для расчета параметров контрольной карты Шухарта используют стандартное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор», которое устанавливают до начала первого контрольного периода (контрольный период – период проведения внутрилабораторного контроля качества измерений). На основании значения  $\sigma_{1(\text{ТО})}$  рассчитывают параметры контрольной карты Шухарта с использованием соответствующих коэффициентов. При расчете

средней линии и верхних контрольных пределов UCL (Upper Confidence Limit) используют коэффициенты, приведенные в ГОСТ Р 50779.42 [1] (1,128; 3,686; 2,834 при числе наблюдений в подгруппе, равном 2) по формулам:

а) средняя линия

$$L = 1,128 \cdot \sigma_{1(\text{ТО})} = 1,128 \cdot 2,65 = 2,99,$$

где 1,128 – коэффициент для средней линии;

б) пределы действия

$$UCL_d = 3,686 \cdot \sigma_{1(\text{ТО})} = 3,686 \cdot 2,65 \approx 9,77,$$

где 3,686 – коэффициент для предела действия;

в) пределы предупреждения

$$UCL_{\text{пр}} = 2,834 \cdot \sigma_{1(\text{ТО})} \approx 2,834 \cdot 2,65 \approx 7,51,$$

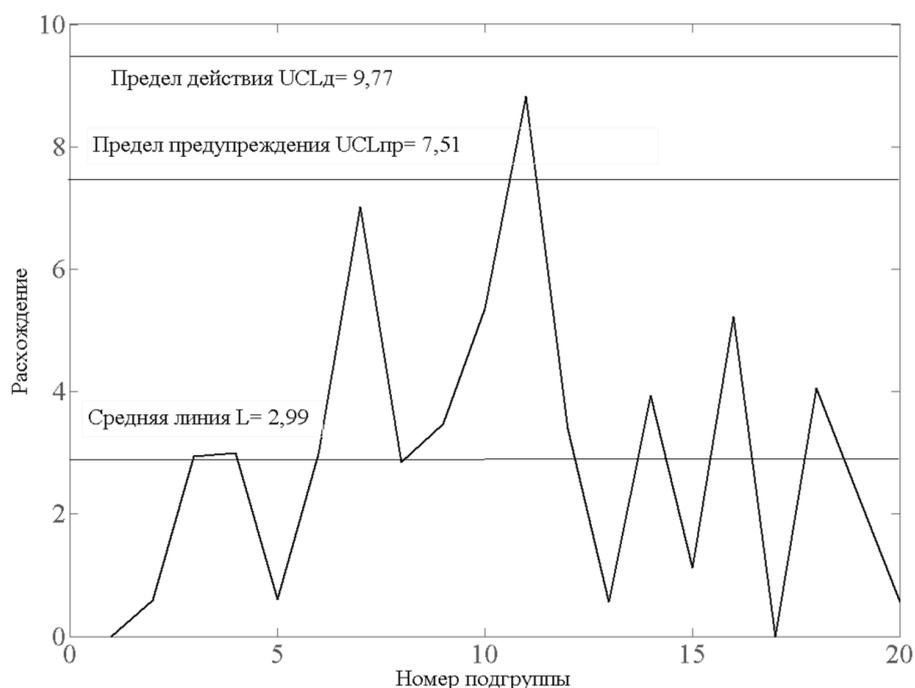
где 2,834 – коэффициент для числа предупреждения.

Полученные значения используют для построения карты пределов (рисунок).

В данном случае превышение предела действия отсутствует, а превышение предела предупреждения носит нерегулярный, однократный, случайный характер. Карта пределов для содержания метанола (объемные %), полученных в условиях повторяемости, приведенная на рисунке, свидетельствует, что результаты являются стабильными и методика может использоваться. В рассматриваемом случае стандартное отклонение  $\sigma_{1(\text{ТО})}$  промежуточной прецизионности равно

$$\begin{aligned} \sigma_{1(\text{ТО})} &= \sqrt{\frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N S_{j,\text{отн}}^2} = \sqrt{281,01/40} = \\ &= \sqrt{7,025} = 2,65. \end{aligned}$$

При нестабильных результатах измерений вычисляют значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности после исключения подгруппы с расхождением, превышающим предел действия. Допускается исключать не более двух подгрупп, при большем их количестве анализируют и устраняют причины нестабильности, проводят новый набор (больше 20 пар  $\phi_1$  и  $\phi_2$ ) и рассчитывают новые значения стандартного отклонения  $\sigma_{1(\text{ТО})}$ . Доказав, что результаты получаются стабильными, оценку стандартного отклонения промежуточной прецизионности можно в дальнейшем использовать для расчета параметров контрольных карт переделов для следующего контрольного периода.



*Контрольная карта Шухарта при контроле стабильности результатов определения объемной доли метилового спирта в образце спирта этилового 95% с изменяющимися факторами «время» и «оператор»*

Таким образом, доказана стабильность результатов при использовании методики оценки качества спирта этилового 95% в соответствии с требованиями нормативных документов в условиях Испытательной контрольно-аналитической лаборатории ГУЗ «Центр сертификации и контроля качества лекарственных средств Рязанской области» с использованием контрольных карт Шухарта. Результаты проведенных анализов могут быть использованы при разработке Стандартной операционной процедуры «Валидация газохроматографического метода испытаний спирта этилового 95%».

#### Список литературы

1. ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта. – М., 2000.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 ч.1-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – М., 2002.
3. ГОСТ 30536-2013 Водка и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей. – М.: Стандартинформ, 2014.
4. ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификационный для пищевого сырья. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014.
5. ГОСТ 33044-2014 Принципы надлежащей лабораторной практик. – М.: Стандартинформ, 2015.
6. Дворкин В.И. Внутривлабораторный контроль точности результатов измерений по стандартам ГОСТ Р ИСО 5725-1 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 // Партнеры и конкуренты. – 2003. – № 1. – С. 26–39.
7. Кузнецов Д.А. Техничко-технологические аспекты фармацевтической экономической безопасности // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. – 2012. – № 3. – С. 142–147.
8. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе веществ. – М.: Физ-мат. литература. – 1960. – С. 166–167.
9. Свечкарь В.П./ В.П. Свечкарь, Н.А. Буданова, И.В. Григорьева, И.М. Пирогова Валидация и ее использование в фармацевтической практике на примере определения примесей в спирте этиловом // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 7 (часть 2). – С. 263–267.
10. Тарасик В.П. Математическое моделирование технических систем / В.П. Тарасик. – Мн.: ДизайнПРО, 2004. – С. 495–496.

УДК 577.112/4

## ФРАКТАЛЬНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ. I ФРАКТАЛЬНОСТЬ БИОПОЛИМЕРОВ

Симонян Г.С., Симонян А.Г.

*Ереванский государственный университет, Ереван, e-mail: Sim-gev@mail.ru*

Обсуждаются особенности фрактальных структур биополимеров, таких как полисахариды гликоген и хитозан, белки, ДНК и лигнин. Показано, что строение гликогена дендритное. Установлено, что в присутствии бензойной кислоты хитозан образует пленку, кластеры которого имеют фрактальную размерность от 1,55 до 1,9. Показано, что белковая поверхность проявляет двухуровневую организацию. Фрактальная размерность микроуровня колеблется около 2,1, а макроуровня для разных белковых семейств – от 2,2 до 2,8. Установлено, что ДНК образует складчатую фрактальную глобулу, в которой цепь ни разу не завязывается в узел. Показано, что макромолекулы лигнина являются фрактальными агрегатами, фрактальная размерность которых равна ~ 2,5 в случае роста по механизму кластер – частица и ~ 1,8 по механизму кластер–кластер. Установлено, что в концентрированных растворах искусственного лигнина – дегидрогенизованного полимера, полученного из кониферилового спирта, в ДМСО лигнин находится в виде фрактальной глобулы.

**Ключевые слова:** фрактал, дендрит, биополимер, гликоген, хитозан, белки, ДНК, лигнин

## FRACTALITY OF BIOLOGICAL SYSTEMS. I FRACTALITY OF BIOPOLYMERS

Simonyan G.S., Simonyan A.G.

*Yerevan State University, Yerevan, e-mail: Sim-gev@mail.ru*

The features of fractal structural biopolymers-polysaccharides, glycogen and chitosan, proteins, DNA and lignin, are discussed. It is shown that the structure of glycogen is dendritic. It is established that in the presence of benzoic acid chitosan forms film, the clusters which have fractal size from 1,55 to 1,9. It is shown that the surface of proteins has two-level organization. The fractal size of microlevel is about 2,1 and for macrolevel of different proteins family- from 2,2 to 2,8. It is established DNA forms a folded fractal globule in which the chain never tied in a knot. It is shown the macromolecules of lignin are fractal aggregates, the fractal size of which is ~ 2,5 in the case of cluster- particle growing mechanism and ~ 1,8 in the case of cluster-cluster growing mechanism. It is established in the concentric solutions of artificial lignin-dehydrogenated polymer, which was been derived from coniferyl alcohol, in DMSO, the polymer is exist in the form of fractal globule.

**Keywords:** fractal, dendrite, biopolymer, glycogen, chitosan, proteins, DNA, lignin

Исследования хаоса и фракталов в биологии постепенно охватывают все уровни организации живого, от молекул до экосистем [5, 12]. Концепция структурных уровней живых организмов позволяет расположить их в иерархическом соподчинении. Согласно критерию масштабности, биологический уровень включает подуровни: уровень макромолекул, клеточный уровень (одноклеточные организмы), органов и тканей организмов в целом, популяционный, биоценозный и биосферный. Так, на молекулярном уровне это изучение структуры полисахаридов, белков ДНК, РНК, других макромолекул и их комплексов. На субклеточном и клеточном уровне исследуются фрактальные свойства пространственной организации мембран, цитоплазмы, ядер, морфология различных клеток и их ассоциаций. На уровне органов и организма изучается фрактальная организация дыхательной, сосудистой и других систем животных и растений, множество физиологических и поведенческих реакций организма в норме и патологии. Тканевый уровень фрактальных исследований включает морфологическую организацию и разнообразные

гистогенезы в норме и патологии, особенно при онкогенезе [5, 10]. В работе [12] нами с помощью энтропийного индекса проведен структурный анализ состояния биологических систем на уровне белков, РНК и клетки. Показано, что в ряду: белок → РНК → клетка хаос уменьшается, в структуре системы преобладает порядок. Целью данной работы является обсуждение особенности фрактальных структур биополимеров, таких как полисахариды гликоген и хитозан, лигнин, белок и ДНК.

### Фрактальные и дендритные структуры. Фрактальная размерность

Фрактальными объектами называются те объекты, которые обладают свойствами самоподобия, или масштабной инвариантности. Самоподобными могут быть некоторые фрагменты системы, структуры которых повторяются при разных масштабах. Понятие фрактала введено в научный обиход Бенуа Мандельбротом [9, 16]. Простейшие фракталы, такие как «канторова пыль», «снежинка Коха», «ковёр и губка Серпинского», «кривые дракона» и «кривые Пеано и Гильберта», обладают регулярной, геометрически

правильной, структурой. Каждый фрагмент такого геометрически правильного фрактала в точности повторяет всю конструкцию системы в целом. Оказалось, что даже простейшие из фракталов – геометрически самоподобные фракталы – обладают непривычными свойствами. Например, «снежинка Коха» обладает периметром бесконечной длины, хотя ограничивает конечную площадь. Кроме того, она такая «колючая», что ни в одной точке контура к ней нельзя провести касательную. Примерами случайных фракталов могут служить береговые линии, очертания некоторых государственных границ, поры в хлебе и зрелых сырах, границы доменов и зерен в кристаллах и так далее. Принято различать регулярные и нерегулярные фракталы, из которых первые являются плодом воображения, подобным кривой Коха, а вторые – продуктом природы или деятельности человека. Нерегулярные фракталы в отличие от регулярных сохраняют способность к самоподобию в ограниченных пределах, определяемых реальными размерами системы. До появления термина «фракталы» в минералогии, а потом и в химии употребляли термин «дендрит» и «дендритные формы». Дендриты (от греч.: δένδρον – дерево) – сложнокристаллические образования древовидной ветвящейся структуры. Дендриты, как специфический продукт кристаллизации из растворов, несомненно, обладают фрактальными свойствами [3].

Для характеристики фрактальных структур принято использовать термин «фрактальная размерность». Фрактальная размерность ( $D$ ) – дробная размерность (от лат.: *fragere* – ломать, разбивать, раздроблять), являющаяся характеристикой

неустойчивого, хаотического поведения систем (сред). Такая размерность была введена Ф. Хаусдорфом. Последняя показывает степень заполненности пространства объектом или структурой. Чтобы произвести такую оценку, объект следует разбить на элементы, число которых  $N$  будет тем больше, чем меньше размер каждого элемента ( $n$ ). В общем случае справедливо уравнение  $N = (1/n)^D$ . В отличие от обычных геометрических образов – точка, линия, квадрат, куб, имеющих целочисленную размерность (0, 1, 2 и 3 соответственно), фрактальные структуры имеют нецелочисленную размерность. Фрактальная размерность «канторовой пыли» – фрактала, образующегося при дроблении линии до совокупности точек –  $0 < D < 1$ . Фрактальная размерность «толстой линии» – фрактала, образующегося при дроблении отрезка, описывается соотношением  $1 < D < 2$ . Фрактальная размерность «толстой плоскости» –  $2 < D < 3$ . Фрактальная размерность объекта, образующегося при фрактальном преобразовании объемных структур, –  $3 < D < 4$  [5, 13]. Так, для кривой Коха  $D = \lg 4 / \lg 3 = 1,2618$ . Фрактальная размерность снежинки равна 1,71, то есть, как и кривая Коха, она занимает промежуточное положение между одно- и двумерными объектами.

### Фрактальность биополимеров

При образовании живых организмов особую роль играют следующие классы мономеров: моносахариды, аминокислоты и нуклеотиды. Это те «кирпичики», из которых затем строятся полимерные макромолекулы – полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты.

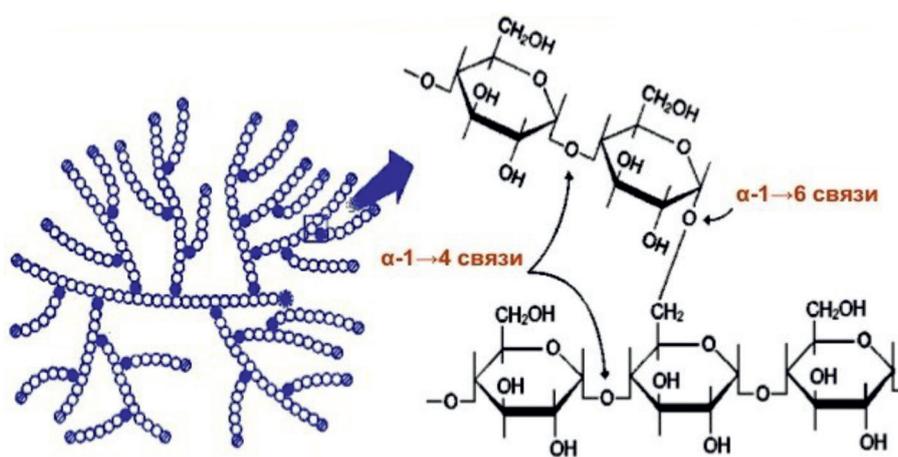


Рис. 1. Структура гликогена

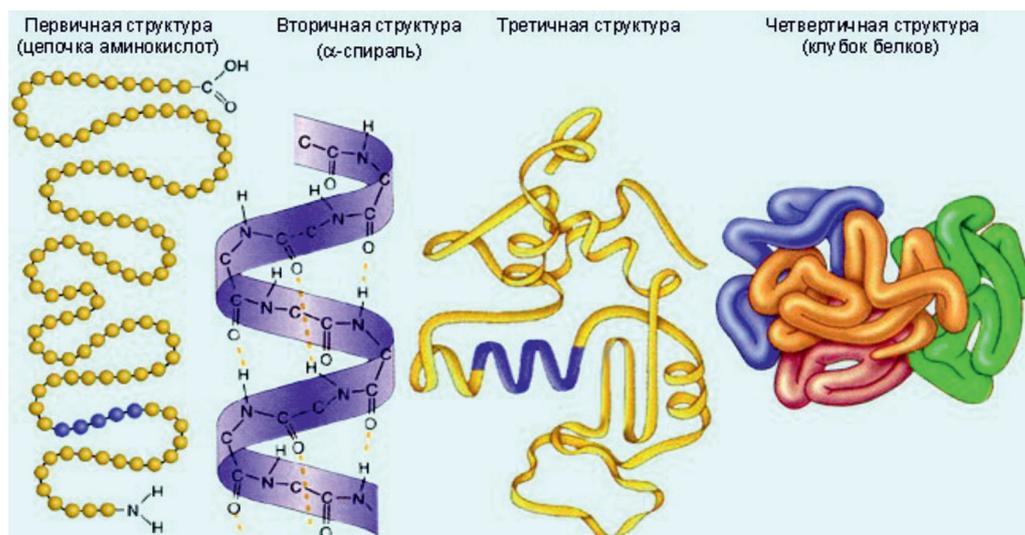


Рис. 2. Структура белка

**Гликоген** –  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , полисахарид, образованный остатками глюкозы, связанными  $\alpha$ -1→4 связями и  $\alpha$ -1→6 в местах разветвления. Гликоген является основной формой хранения глюкозы в животных клетках [10, 11] и откладывается в виде гранул в цитоплазме во многих типах клеток (главным образом – печени и мышц). На рис. 1 приведено дендритное строение молекулы гликогена.

**Хитозан** – аминсахар, производное линейного полисахарида хитина. Макромолекулы хитозана состоят из случайно-связанных  $\beta$ -(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамина. Источники получения хитозана – панцири ракообразных и шкурки насекомых и грибов [14].

В патенте [18] Фаустом и Майером в присутствии гидрофильного органического растворителя и при концентрации поверхностно-активного вещества ниже критической концентрации мицеллообразования получен модифицированный хитозановый продукт, имеющий нейтральный показатель pH и пластичную структуру частиц хитозана с размером нанопластов не менее 1,0 нм и не более 5000 нм. Наночастицы хитозана обладают рядом интересных особенностей. Нанохитозан проявляет высокую антимикробную активность. Особенно эффективным антимикробным средством оказался нанохитозан, связанный с ионами меди. И, наконец, частицы хитозана снижают активность ферментов, разрушающих межклеточное вещество дермы, благодаря чему они могут быть полезны в антиво-

растных средствах. В работе [14] показано, что фрактальная размерность кластеров, образующихся в пленках хитозана в присутствии бензойной кислоты, при различных условиях имеет величину от 1,55 до 1,9. В широком диапазоне условий в пленке формируется весьма развитая фрактальная структура. Одной из наиболее ярких особенностей получения таких пленок явилась сильная зависимость структуры пленки от скорости сушки и концентрации хитозана. Так, фрактальная размерность кластеров в пленках, полученных из этих растворов, меньше в случае высокой скорости высушивания. При низких скоростях высушивания увеличение содержания хитозана приводит вначале к росту от 1,6 до 1,9, а затем снижается до 1,8.

Белки – это органические соединения, входящие в состав всех живых организмов, состоящие из большого числа мономеров. В состав белков входят 20 стандартных аминокислот. Свойства белков определяются пространственной трехмерной структурой их цепей (рис. 2). Огромное разнообразие живых организмов на нашей планете определяется различиями в составе и пространственной форме составляющих их белков [10]. М.В. Авдеевым на основе анализа фрактальных свойств поверхности различных белковых семейств, включая глобулярные белки, ДНК-связывающие белки, однодоменные и двудоменные тРНК-связывающие белки, показано, что белковая поверхность проявляет двухуровневую организацию. Показано, что

макро- и микроуровни поверхности обла- дают разными фрактальными размерно- стями. Установлено, что фрактальная органи- зация микроуровня белковой поверхности независимо от их принадлежности тому или другому семейству одинакова для всех белков. Фрактальная размерность микро- уровня колеблется около 2,1. Показано, что макроуровень поверхности белков проявляет заметные различия для разных белковых семейств. Его фрактальная размерность больше 2,2 и в случае ДНК-связывающих белков достигает 2,8. Предложено объяс- нение двухуровневой организации белко- вой поверхности на основе связи структу- ры поверхности с фрактальной структурой полипептидной цепи белка. В рамках этого объяснения фрактальная структура поверх- ности белка есть результат конкуренции двух свойств белка: компактности и площа- ди взаимодействия. Белок является плот- ноупакованной системой, а необходимая площадь взаимодействия с другими объек- тами достигается посредством фрактальной структуры его полипептидной цепи, выхо- дящей на поверхность [1].

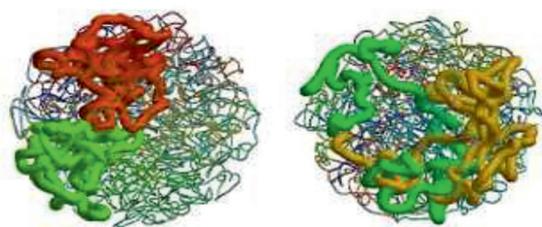


Рис. 3. Складчатая фрактальная глобула ДНК

Нуклеотиды – это мономерные звенья цепи нуклеиновых кислот. Они представля- ют собой химические соединения остатков трех веществ: азотистого основания, угле- вода и фосфорной кислоты. Оказалось, что молекула ДНК состоит из двух мономерных цепей, идущих в противоположных направ- лениях и спирально закрученных одна во- круг другой. ДНК всего органического мира образованы соединением четырех видов нуклеотидов – это аденин (А), гуанин (Г), цитозин (С) и тимин (Т), их расположение в молекуле ДНК дает указание молекуле РНК, как надо строить белок [10]. ДНК со- держит генетическую информацию о после- довательности аминокислот в полипептид- ных цепях и определяет структуру белков. Таким образом, генетическая информация

живых существ закодирована в ДНК. У орга- низмов, обладающих ядром, ДНК хранится именно там. Отдельные нити ДНК соеди- нены с определенными белками и образуют хромосомы. Большую часть времени хромо- сомы в ядре присутствуют не как отдельные тела: ДНК частично раскручена и может простираться на значительные расстояния. Как именно расположены в ядре такие петли ДНК, исследователям до конца не ясно. Оче- видно, что упаковка не является случайной, так как в этом случае нити неизбежно запу- тывались бы. Существует несколько гипотез, объясняющих пространственную организа- цию ДНК в ядре. Александр Гросберг с со- авторами высказал гипотезу, что складчатая глобула может иметь отношение к упаковке ДНК в хромосомах [15]. Теоретическое обо- снование существования фрактальной глобу- лы было обосновано Сергеем Нечаевым [17].

Надо отметить, что фрактальная глобу- ла – это комок ДНК, в котором цепь ни разу не завязалась в узел, она просто свернулась множество раз, так, чтобы ни одна петля вокруг другой не запуталась (рис. 3). Такая структура представляет собой множество свободных петель разного размера – потя- ни ее за два конца, и она легко распутает- ся. Как и во всех фракталах, формы мелких и крупных петель повторяются на малых и больших масштабах.

Лигнин (от лат. *lignum* – дерево, древе- сина) – вещество, характеризующее оде- ревеневшие стенки растительных клеток. Лигнин – это органический гетероцепной кислородосодержащий полимер, но в отли- чие от полисахаридов, относящихся к по- лиацеталам, у лигнина отсутствует единый тип связи между мономерными звеньями. В структурных единицах лигнина содер- жатся различные полярные группы и в том числе способные к ионизации (кислые) фе- нольные гидроксилы и в небольшом чис- ле карбоксильные группы, вследствие чего лигнин является полярным полимером, про- являющим свойства полиэлектролита [6–8]. Размер гранул лигнина в слое S2 варьиру- ет от 25 до 75 нм и в среднем составляет 38 нм, чаще они расположены нерегулярно. Выделяют также слои лигнинных частиц, взаимосвязанных и ориентированных в на- правлении оси клетки [4]. Мономерные звенья макромолекулы лигнина называют фенолпропановыми единицами, поскольку эти структурные единицы являются произ- водными фенолпропана. Макромолекулы лигнина, выделенного из древесины пих- ты, сосны, ели, лиственницы, относятся

к одному и тому же классу хаотически разветвленных полимеров [6–8]. При этом макромолекулы различной молекулярной массы имеют форму, которую с точки зрения геометрии принято называть самоподобной или фрактальной. Макромолекулы лигнина являются фрактальными агрегатами. Фрактальная размерность равна  $\sim 2,5$  в случае роста по механизму кластер – частица и  $\sim 1,8$  по механизму кластер – кластер. Молекулы лигнина в водной среде могут состоять из разного числа фенилпропановых звеньев. Нами исследованы плотности раствора дегидрогенизационного полимера (ДГП) или искусственного лигнина, полученного из кониферилового спирта по методике, приведенной в работе [2]. Показано, что при разбавлении раствора искусственного лигнина в ДМСО плотность уменьшается. Это объясняется тем, что в концентрированных растворах ДГП находится в виде фрактальной глобулы комка, а в разбавленных растворах ДГП имеет более открытое строение.

#### Выводы

1. Показано, что гликоген имеет дендритное строение.
2. Установлено, что в присутствии бензойной кислоты хитозан образует пленку, кластеры которого имеют фрактальную размерность от 1,55 до 1,9.
3. На основе анализа фрактальных свойств поверхности различных белковых семейств, например глобулярные белки, ДНК-связывающие, показано что белковая поверхность проявляет двухуровневую организацию. Показано, что макро- и микроуровни поверхности обладают разными фрактальными размерностями. Фрактальные размерности микроуровня колеблются около 2,1, а макроуровня для разных белковых семейств – от 2, 2 до 2,8.
4. Установлено, что ДНК образует складчатую фрактальную глобулу, в которой цепь просто свертывается множество раз и ни разу не завязывается в узел.
5. Показано, что макромолекулы лигнина являются фрактальными агрегатами, фрактальная размерность которых равна  $\sim 2,5$  в случае роста по механизму кластер – частица и  $\sim 1,8$  по механизму кластер – кластер.

6. Установлено, что при разбавлении раствора искусственного лигнина в ДМСО плотность уменьшается. Это объясняется тем, что в разбавленных растворах ДГП имеет более открытое строение, а в концентрированных растворах ДГП находится в виде фрактальной глобулы.

#### Список литературы

1. Авдеев М.В. Изучение фрактальных свойств поверхности белков : диссертация ... канд. Физ.-мат. Наук. – Дубна, 2002. – 102 с.
2. Амбарцумян А.Ж. Исследование спектроскопических свойств лигнина УФ- и флюоресцентным методами. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология. – 2012. – № 2. – С. 3–7.
3. Григорьев Д. П. О различии минералогических терминов: скелет, дендрит и пойкилит // Изв. Вузов, геол. и разв. – 1965. – № 8. – С. 145–147.
4. Зарипов Ш.Г. Физико-механические основы разрушения древесины лиственницы в процессе конвективной сушки, Сиб. гос. технол. ун-т, Лесосибирский филиал. – Новосибирск: СО РАН, 2009. – 110 с.
5. Исаева В.В., Каретин Ю.А., Чернышев А.В., Шкурагов Д.Ю. Фракталы и хаос в биологическом морфогенезе. – Владивосток: Институт биологии моря ДВО РАН, 2004. – 128 с.
6. Карманов А. П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. – Екатеринбург, УрО РАН, 2004. – 269 с.
7. Карманов А. П. Лигнин. Структурная организация и самоорганизация // Химия растительного сырья. – 1999. – № 1. – С. 65–74.
8. Карманов А. П., Беляев В. Ю., Кочева Л. С. Лигнины древесных растений сосновые (Pinaceae). Структура и свойства макромолекул семейства // Материалы IV международной конференции физикохимия растительных полимеров. – Архангельск, 2011. – С. 21–24.
9. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.
10. Николаев А.Я. Биологическая химия. – М.: МИА, 2001. – 496 с.
11. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. – М.: Высш.школа, 1981. – 592 с.
12. Симонян Г.С., Симонян А.Г. Энтропийный подход к оценке хаоса и порядка биологических систем // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 9. – С. 100–104.
13. Симонян Г.С. Фрактальность нефтяных залежей и нефти // Технология нефти и газа. – 2015. – № 3. – С. 24–31.
14. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Использование фрактальной геометрии для описания особенностей пленкообразования хитозана в присутствии бензойной кислоты. Прикладная механика и технологии машиностроения. Сб. науч. тр. – Н. Новгород: Интелсервис, 2009. – № 1(14). – С. 107–114.
15. Grosberg A., Rabin Y., Havlin S., Neer A. Crumpled Globule Model of the Three-Dimensional Structure of DNA. // Europhysics Letters. – 1993. – V. 23. № 5. – P. 273–278.
16. Mandelbrot B. B. Les Objects Fractals: Forme, Hasard et Dimension. – Paris: Flammarion, 1975. – 192 p.
17. Nechaev S., Vasilyev O. On topological correlations in trivial knots: from brownian bridges to crumpled globules // J. Knot Theory Ramifications. – 2005. – V. 14. Iss. 2. – P. 243–264.
18. Pat. 2007018452 A2 (WO).

УДК 615.1:54+615.9

## РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИК АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ И ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Чекулаева Г.Ю., Громова З.Ф.

ГБОУ ВПО «Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Рязань, e-mail: farmhim2014@mail.ru

В статье представлены материалы по разработке методики анализа производного изоникотиновой кислоты – изониазида – спектрометрическим методом в фармацевтической субстанции, лекарственных формах и биологической жидкости. Описана аналитическая процедура для экспрессного определения изониазида в моче. Предлагаемая методика позволяет косвенно определить активность N-ацетилтрансферазы с целью индивидуализации дозы лекарственных препаратов. Диапазон количественного определения от 0,0012 г/мл до 0,0027 г/мл. Валидация методики показала, что данная методика не содержит грубой и системной ошибки, позволяет получить воспроизводимые результаты и может быть использована как в фармацевтических, так и в фармакокинетических исследованиях.

**Ключевые слова:** изониазид, методы анализа, спектрофотометрия в видимой области, экспресс-анализ, химико-токсикологический анализ биологической жидкости

## THE DESIGNING AND IMPROVEMENT OF THE METHODS OF ISONICOTINIC ACID CERTAIN DERIVATIVES ANALYSIS IN THE PHARMACEUTICAL AND CHEMICAL-TOXICOLOGICAL STUDIES

Chekulaeva G.Y., Gromova Z.F.

I.P. Pavlov Ryazan State Medical University, Ryazan, e-mail: farmhim2014@mail.ru

The development of a methodology for analyzing derivative of isonicotinic acid – isoniazid spectrophotometry in pharmaceutical substance, dosage forms and biological fluids is present in the article. The authors describe the analytical procedure for the rapid detection of isoniazide in urine. The suggested methods give it possible to determine the activity of N-acetyltransferase indirectly individualize the dose of medicine. The quantitative determination is possible in a concentration range from 0,0012 g/ml up to 0,0027 g/ml. The Validation of the methods showed, that the given methods doesn't contain any rude of systemic mistake and allows to get reproducible results and may be used in pharmaceutical as well as pharmacokinetic investigations.

**Keywords:** isoniazid, methods of analysis, spectrophotometry in the visible area, express-analysis, chemical-toxicological analysis of biological fluid

В настоящее время увеличивается число людей, страдающих туберкулезом с множественной лекарственной устойчивостью. По данным ВОЗ ежедневно около 1000 человек в европейском регионе заражаются туберкулезом, в том числе мультирезистентным, и только 50% из них удается успешно вылечить. Ситуация требует расширения доступа к безопасным и эффективным препаратам, а также инновационного подхода к экспресс-диагностике и лечению туберкулеза, исходя из каждого индивидуального случая [6].

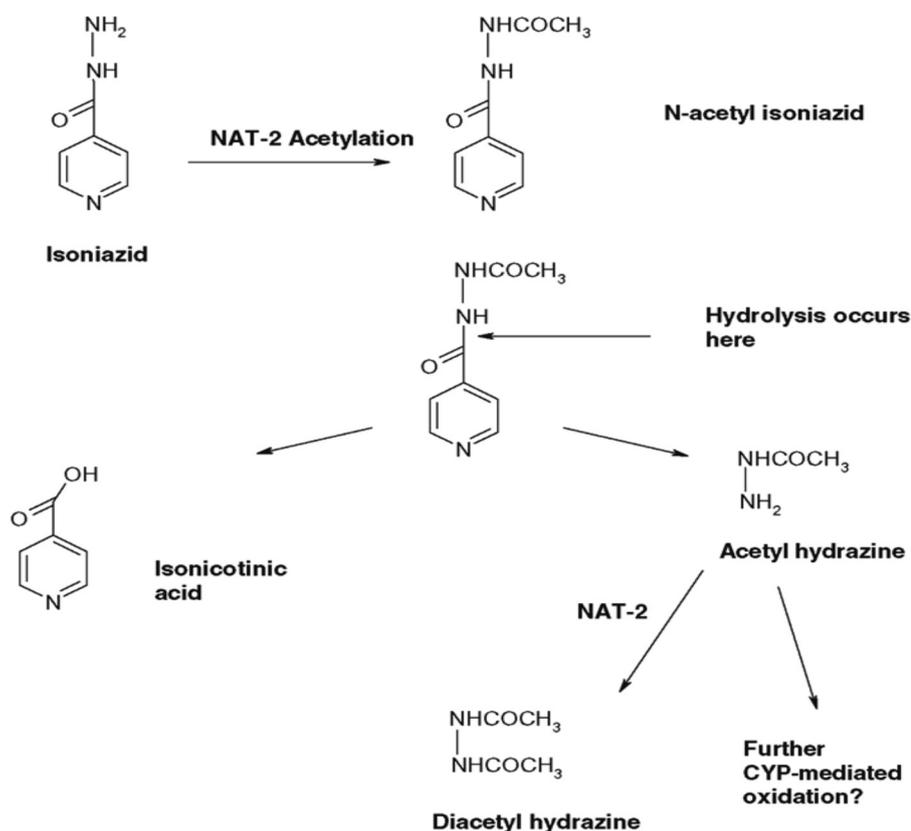
Современная фармакотерапия туберкулеза предусматривает комплексное использование специфических антибактериальных препаратов и лекарственных средств разных фармакологических групп (иммуномодуляторов, гормональных препаратов, муколитических средств и др.). К препаратам I ряда, являющимся основными химиотерапевтическими средствами для лечения различных форм туберкулеза,

относятся изониазид, его производные, антибиотики, пара-аминосалициловая кислота и ее производные. Основные препараты, особенно в виде комбинаций, применяют преимущественно при впервые выявленном туберкулезе. Курс лечения составляет от 3-х до 6-ти месяцев. Вместе с тем необходимо учитывать, что действие противотуберкулезных препаратов сопровождается обычными побочными эффектами, выраженность которых может возрастать при их одновременном применении [3].

Изучение фармакокинетики химиотерапевтических препаратов особенно важно в процессе химиотерапии туберкулеза, так как для достижения эффекта необходимо длительное лечение, что может привести к повышению чувствительности к применяемым лекарственным веществам. Кроме того, процесс лечения требует постоянного контроля за содержанием противотуберкулезных препаратов в крови, распределением их в организме и выведением для пре-

дотвращения передозировки. Это особенно актуально при нарушении функции почек, так как в этих случаях может наблюдаться задержка выведения противотуберкулезных средств и их кумуляция. Во многих случаях необходимо индивидуализировать дозы лекарственных препаратов с учетом их растворимости, всасываемости, интенсивности инактивации, скорости выведения, что зависит от активности фермента N-ацетилтрансферазы (NAT). Под действием фермента происходит биотрансформация (в частности, процесс ацетилирования) противотуберкулезных лекарственных средств, что приводит к увеличению растворимости получаемых метаболитов в воде и ускоренному выведению из организма почками.

Метаболизм изониазида представлен на схеме:



NAT можно определить косвенным методом по исследованию фармакокинетики тест-препарата ацетилирования – изониазида.

Для количественного определения изониазида в субстанции ГФ XII издания рекомендует объемный метод кислотно-основного титрования в неводных средах, используя его основные свойства. Навеску лекарственного средства титруют хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида [2]. Метод связан с достаточно большими временными затратами, с необходимостью использования летучих агрессивных реактивов, а также имеются ограничения его применения для токсико-кинетических исследований.

На сегодняшний день существуют другие способы детектирования содержания тест-препарата ацетилирования – изониазида

Следует отметить, что активность NAT у разных людей генетически отличается, поэтому метаболизм может быть или быстрым или медленным. Знание относительной индивидуальной активности NAT может позволить оптимизировать режимы дозирования противотуберкулезных лекарственных средств и оценить риск их воздействия на организм. Активность фермента

методами масс-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, флуориметрии. Однако эти методы имеют ряд существенных недостатков, таких как высокая стоимость, методическая сложность и длительность проведения исследования [4, 5].

Таким образом, актуальной является разработка экспрессной методики ко-

личественного определения данного лекарственного средства в субстанции, обладающей высокой чувствительностью. Она позволит провести количественное определение изониазида не только в лекарственных формах, но и в биологических жидкостях организма человека (моча), что необходимо при фармакокинетических исследованиях с целью определения активности фермента NAT.

Целью нашего исследования является разработка простой в использовании, экспрессной и валидизированной методики количественного определения изониазида не только в фармацевтических субстанциях, но и в биологических объектах.

В основе спектрофотометрического метода количественного определения в видимой области спектра, была использована реакция изониазида с метаванадатом аммония в среде хлороводородной кислоты. Реакция основана на способности соединений ванадия (V) образовывать окрашенные комплексы с органическими лигандами, имеющими в своей структуре определенные функциональные группы, содержащие атомы азота и кислорода (гидразидная группа).

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи:

1. Осуществить выбор рабочей длины волны.
2. Определить линейную зависимость между концентрацией фармацевтической субстанции к оптической плотности продукта реакции с аммония ванадатом.
3. Установить время устойчивости окраски.
4. Определить чувствительность реакции с целью возможности использования её при химико-токсикологических исследованиях.
5. Определить диапазон подчинения продукта реакции основному закону светопоглощения.
6. Провести количественное определение изониазида в фармацевтической субстанции, лекарственной форме и биологической жидкости (моче).

#### Материалы и методы исследования

Все исследования проводили на фотометре КФК-3 в кюветках с толщиной оптического слоя 10 мм при комнатной температуре. В анализе использовали рабочий стандартный образец (PCO) изониазида (ФС 42-0236-07). Приготовление стандартного рабочего раствора: 0,12 г изониазида (точная навеска) помещали в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяли в воде, доводили водой до метки, тщательно перемешивали. 25 мл полученного раствора переносили в мерную колбу емкостью 100 мл, доводили водой до метки, тщательно перемешивали.

Статистическую обработку экспериментальных данных исследований ( $p = 95\%$ ) проводили с помощью программ StatSoft Statistica 6,0, Microsoft Excel с вычислением граничных значений доверительного интервала среднего результата и определением ошибки единичного определения [1].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для выбора рабочей длины волны готовили раствор изониазида с концентрацией 0,0003 г/мл. По истечении 5 минут измеряли оптическую плотность окрашенного продукта реакции при разных длинах волн, относящихся к видимой области спектра (380 нм – 780 нм).

Спектр поглощения раствора изониазида в видимой области имеет максимум при длине волны 430 нм. При той же длине волны проводили измерения оптической плотности испытуемых растворов и растворов сравнения.

Результаты определения устойчивости окраски во времени представлены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что в течение 30 минут окраска оставалась устойчивой.

Для выявления линейной зависимости между концентрацией фармацевтической субстанции изониазида и оптической плотностью продукта его реакции с метаванадатом аммония готовили ряд разведений в широком диапазоне концентраций – от 0,0012 г/мл до 0,0027 г/мл. Проведенные исследования позволяют сделать заключение, что в выбранном интервале концентраций изониазида наблюдается подчинение закону Бугера – Ламберта – Бера.

Относительная погрешность определения находилась в пределах точности спектрофотометрического анализа.

Минимальная концентрация изониазида, определяемая по этой методике, составляет 0,0012 г/мл, что свидетельствует о возможности ее применения не только для анализа фармацевтических препаратов, но и для определения изониазида в биологических объектах.

Следующим этапом исследования явилось определение содержания изониазида в фармацевтической субстанции и лекарственной форме. Определение проводили в сравнительном аспекте с раствором стандартного образца, поскольку данный метод определения является более точным, надежным и отвечает требованиям Государственной Фармакопеи XII издания. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как следует из приведенных в таблице данных, полученные результаты укладываются в нормы допустимых отклонений.

**Таблица 1**

Зависимость оптической плотности окрашенного комплекса от времени

Объем раствора изониазида и его концентрация, г/мл	Длина волны, нм	Оптическая плотность					
		5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	25 мин	30 мин
6 мл; 0,0018 г/мл	430	0,458	0,458	0,457	0,457	0,456	0,455

**Таблица 2**

Результаты определения изониазида в фармацевтической субстанции и лекарственной форме

№ опыта	Объект исследования	Найдено	Нормы допустимых отклонений	Метрологическая характеристика
1 2 3 4 5	Фармацевтическая субстанция изониазида	99,98 100,20 99,96 99,98 99,98	Не менее 99,9%, не более 101,0%	$X_{cp} = 100,02$ $S = 0,1009$ $Sx_{cp} = 0,4512$ $E = 0,0125$ $\epsilon_a = 100,02 \pm 1,25$
1 2 3 4 5	Таблетки изониазида по 0,3 г	0,292 0,299 0,300 0,292 0,299	[0,285÷0,315]	$X_{cp} = 0,297$ $S = 0,0041$ $Sx_{cp} = 0,0018$ $E = 0,017$ $\epsilon_a = 0,297 \pm 0,017$

Валидация методики показала, что данная методика не отягощена грубой и системной ошибкой, является правильной и позволяет получить воспроизводимые результаты.

Разработанная методика была применена в химико-токсикологическом исследовании изониазида в моче в качестве биологической жидкости.

Для приготовления модельной смеси использовали образец мочи, полученный от здорового добровольца. При этом в течение месяца до отбора проб человек не принимал лекарств. Модельные смеси мочи готовили путем добавления к ней определенного объема стандартного раствора изониазида с концентрацией 0,0003 г/мл. Приготовленные смеси выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре.

Изучено влияние окраски реактива метаванадата аммония и мочи на величину молярного коэффициента поглощения комплекса изониазида с метаванадатом аммония. Для этого были получены спектры метаванадата аммония, смеси метаванадата аммония с мочой и образца мочи. Как показали исследования, при длине волны, равной 430 нм, влияние реагента незначительно и его можно нивелировать, если включить все компоненты в раствор сравнения при спектрофотометрическом определении в видимой области спектра. Количественное определение изониазида в моче проводили спектрофотометрическим мето-

дом по методике, разработанной для фармацевтической субстанции исследуемого лекарственного средства. Определение изониазида в моче оценивалось методом «введено – найдено». Предел обнаружения изониазида при указанных условиях спектрофотометрического определения – 0,6 мг/мл.

### Выводы

Разработана методика количественного определения изониазида в фармацевтической субстанции, лекарственной форме и биологической жидкости спектрофотометрическим методом в видимой области спектра. Показана возможность использования данной методики в дальнейших химико-токсикологических исследованиях.

### Список литературы

1. Государственная фармакопея XI издания. – М.: Медицина, 1987. – Вып. 1. – 334 с.
2. Государственная фармакопея Российской Федерации. – 12-е изд. – М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2008. – 704 с.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства / М.Д. Машковский. – 15-е изд., перераб., испр. и доп. – М.: РИА «Новая волна». 2007. – 1206 с.
4. Мелентьев А.Б. Определение изониазида в трупной крови и плазме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором. / А.Б. Мелентьев, А.В. Лаврентьева. – Суд.мед. экспертиза. – 2011. – № 4. – С. 23–27.
5. Фартушный А.Ф. Хроматоспектрофотометрическое определение производных изоникотиновой кислоты в биологическом материале. / А.Ф. Фартушный. – Суд.мед. экспертиза. – 1981. – № 4. – С. 42–44.
6. Электрон.дан. – Режим доступа: [http://slon/biz/1037105\\_ammo\\_1\\_livejournal.com](http://slon/biz/1037105_ammo_1_livejournal.com).

УДК 678.028

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОЛИМЕРОМ

Чупрова Л.В., Мельниченко М.А., Ершова О.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А.  
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
Магнитогорск, e-mail: ovyr\_58@mail.ru

Увеличение доли использования полимеров актуализирует проблему утилизации отходов, появляющихся в результате их использования. Решением проблемы является их вторичная переработка – создание композиционных материалов. В работе представлены результаты исследования воздействия химической природы и концентрации дисперсных частиц минерального наполнителя на свойства получаемых композиций с полимером. Проведено экспериментальное определение степени воздействия неорганического наполнителя на относительное удлинение при разрыве композиционного полимерного материала. Для проведения эксперимента использовали тальконаполненные и мелонаполненные композиции на основе вторичного полиэтилена высокого давления были получены на одношнековом экструдере. Для облегчения переработки и предотвращения деструкции в композицию вводили 0,25% термостабилизатора и смазки. На основании полученных данных сделан вывод, что относительное удлинение при разрыве достигает минимума при максимальном наполнении минеральным порошком. Это свидетельствует о том, что у наполненного полиэтилена высокого давления повышается жесткость, улучшается формуемость, происходит снижение усадки и деформации при формовании, что улучшает эксплуатационные характеристики конечного продукта.

**Ключевые слова:** вторичный полиэтилен высокого давления, минеральный тонкодисперсный наполнитель, тальк, мел, полимерные композиционные материалы, тальконаполненные композиции, мелонаполненные композиции

## STUDYING OF INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE AND CONCENTRATION OF DISPERSE PARTICLES OF THE MINERAL FILLER ON PROPERTIES OF THE RECEIVED COMPOSITIONS WITH POLYMER

Chuprova L.V., Melnichenko M.A., Ershova O.V., Mullina E.R., Mishurina O.A.  
Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: ovyr\_58@mail.ru

The increase in a share of use of polymers staticizes a problem of recycling, appearing as a result of their use by the Solution their secondary processing – creation is. In work results of research of a vozkdeystviye of the chemical nature and concentration of disperse particles of a minekralny filler on properties of the received kompozitsionnyy with polymer are presented. Experimental definition of extent of impact of an inorganic filler on relative lengthening at a rupture of composite polymeric material is executed. For carrying out experiment used talkonapolnenny and melonapolnenny compositions on the basis of secondary polyethylene of a high pressure with various concentration of a filler. Compositions on the basis of secondary PEVD were received on an odnoшнеkovyy extruder. For simplification of processing and prevention of destruction entered 0,25% of a termostabilizator into composition and greasing. On the basis of the obtained data the conclusion is drawn that relative lengthening at a gap reaches a minimum at the maximum filling by mineral powder. It testifies that at nakpolnenny PEVD rigidity increases, the formuyekmost improves, there is a decrease in shrinkage and deformation at formation that improves operational characteristics of the final product.

**Keywords:** secondary high-pressure polyethylene, mineral fine filler, talc, chalk, polymer composite materials, talc-filled compositions, chalk-filled compositions

Широкое применение полимерных материалов объясняется их экономичностью и набором ценнейших физико-механических свойств. В связи с этим возникает проблема утилизации отходов, появляющихся в результате использования продукции полимерной промышленности [14, 15]. Упаковка из синтетических полимеров, составляющая 40% бытового мусора, практически «вечна» – она не подвергается разложению. Все виды пластмассовых отходов, теряя некоторые показатели по сравнению с товарными продуктами, сохраняют в достаточной степени комплекс

исходных физико-механических свойств, благодаря чему они могут найти применение в композициях с другими материалами, наполнителями (тальк, мел, волокна и другие), то есть возможна их вторичная переработка – рециклинг.

Достоинством рециклинга является получение дополнительного количества полезных продуктов для различных отраслей народного хозяйства. Рециклинг является не только экономически целесообразным, но и экологически предпочтительным решением проблемы использования полимерных отходов [14, 16].

Подсчитано, что ежегодно рециклингу подвергается только незначительная часть полимерных отходов (в том числе полиэтиленовых). Поэтому обоснованным будет использование этих отходов в качестве матрицы для создания композиционных наполненных материалов [7, 8]. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95% [12].

Композиционные материалы (композиты) (от лат. *compositio* – составление) – многокомпонентные материалы, состоящие из двух или более компонентов, количественное соотношение которых должно быть сопоставимым. Компоненты существенно отличаются по свойствам, а их сочетание должно давать некий синергический эффект, который трудно предусмотреть заранее [1, 10, 15].

Состояние и развитие промышленности пластмасс, в частности полиолефинов (полиэтилена, полипропилена и др.), в настоящее время во многом определяется уровнем развития технологии производства композиционных материалов, мировой выпуск которых составляет более 10% от общего выпуска полимеров, значительная часть – это наполненные полимеры, содержащие мелкодисперсные или коротковолокнистые наполнители.

Химическая природа наполнителей может быть разнообразна: мел, тальк, слюда, оксиды металлов, стеклосферы, углерод в виде сажи или фуллеренов, аэросил, чешуйки стекла или глины (монтмориллонит), каучукоподобные включения [2, 5, 13, 15].

Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные композиционные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы) значительно расширяет возможности регулирования свойств композитов [1].

Возможности создания композитов практически неисчерпаемы, поскольку велико число сочетаний, которое можно сделать из огромного количества компонентов, пригодных для их получения. Их разнообразие определяется химической природой, размерами, формой и количеством дисперсной фазы, а также характером взаимодействия фаз на границе раздела. Дисперсная фаза в полимерном композиционном материале может быть твердой (в

виде порошка или волокон), жидкой или газообразной. Существуют полимерные композиты, представляющие собой смеси термодинамически несовместимых полимеров [12].

Причем это количество сочетаний следует еще умножить на число различных структур компонентов, которые можно получить, управляя их формированием путем изменения технологии изготовления материалов.

Исследование проводилось с целью изучения воздействия химической природы и концентрации дисперсных частиц минерального наполнителя на свойства получаемых композиций с полимером.

Для достижения поставленной цели выполнено экспериментальное определение степени воздействия неорганического наполнителя на относительное удлинение при разрыве композиционного полимерного материала.

Для проведения эксперимента использовали тальконаполненные и мелонаполненные композиции на основе вторичного полиэтилена высокого давления с концентрацией наполнителя 25%, 50% и 75%.

Композиции на основе вторичного ПЭВД получали на одношнековом экструдере. Для облегчения переработки и предотвращения деструкции в композицию вводили 0,25% термостабилизатора и смазки.

Метод определения относительного удлинения при разрыве стандартизован ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Методы испытания на растяжение». Метод основан на растяжении испытуемого образца с установленной скоростью деформирования. Стандарт не распространяется на ячеистые пластмассы и пленки толщиной до 0,1 мм [3].

Испытание проводилось на машине (рис. 1), которая при растяжении образца обеспечивала измерение нагрузки с погрешностью не более 1% от измеряемой величины и постоянную скорость раздвижения зажимов в пределах, требуемых стандартом.

Перед испытанием на образцы наносили необходимые метки. Метки не должны ухудшать качество образцов или вызывать разрыв образцов в местах меток. Толщину и ширину образцов измеряли в трех местах, в середине и на расстоянии 5 мм от меток. Из полученных значений вычисляли среднее арифметическое значение.

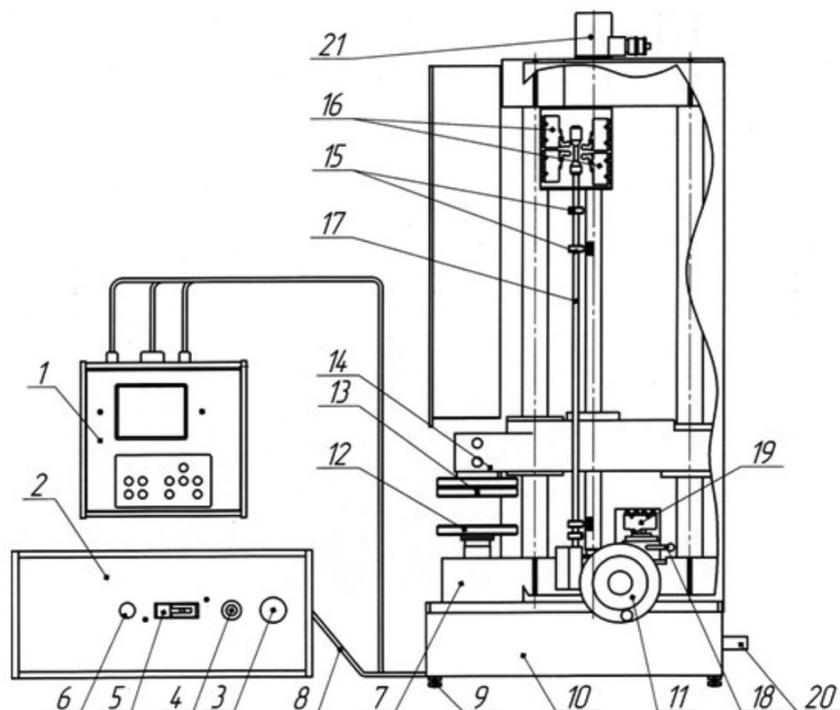


Рис. 1. Общий вид испытательной машины РМУ – 0,05 – 1. 1 – пульт оператора; 2 – блок силовой; 3 – кнопка «СТОП»; 4 – кнопка «ПУСК»; 5 – выключатель автоматический; 6 – лампочка «СЕТЬ»; 7 – установка испытательная; 8 – устройство соединительное; 9 – опора; 10 – основание; 11 – маховик; 12 – опора нижняя; 13 – опора верхняя; 14 – траверса подвижная; 15 – упоры; 16 – выключатели конечные; 17 – шток; 18 – рукоятка; 19 – выключатель конечный; 20 – болт заземления; 21 – датчик перемещения

Таблица 1

Относительное удлинение при разрыве мелонаполненного ПЭВД

Состав композиции	ПЭВД (втор)	ПЭВД (втор) + 25% мел	ПЭВД (втор) + 50% мел	ПЭВД (втор) + 75% мел
Относительное удлинение при разрыве, %	500	200	50	20

Таблица 2

Относительное удлинение при разрыве тальконаполненного ПЭВД

Состав композиции	ПЭВД (втор)	ПЭВД (втор) + 25% тальк	ПЭВД (втор) + 50% тальк	ПЭВД (втор) + 75% тальк
Относительное удлинение при разрыве, %	500	190	50	20

Образцы закреплялись в зажимы испытательной машины по меткам. Зажимы равномерно затягивались, чтобы исключить скольжение образца в процессе испытания, но при этом не происходило его разрушения в месте закрепления. Испытание проводили при комнатной температуре и при скорости раздвижения зажимов испытательной машины, предусмотренной в нормативно-технической документации на материал.

При испытании измеряли нагрузку и удлинение образца непрерывно или в момент его разрушения. Допускается определение удлинения образца по изменению расстояния между зажимами. Результаты эксперимента представлены в табл. 1 и 2.

Изменение относительного удлинения при разрыве от массового содержания талька и мела в композиционных материалах представлено на рис. 2.

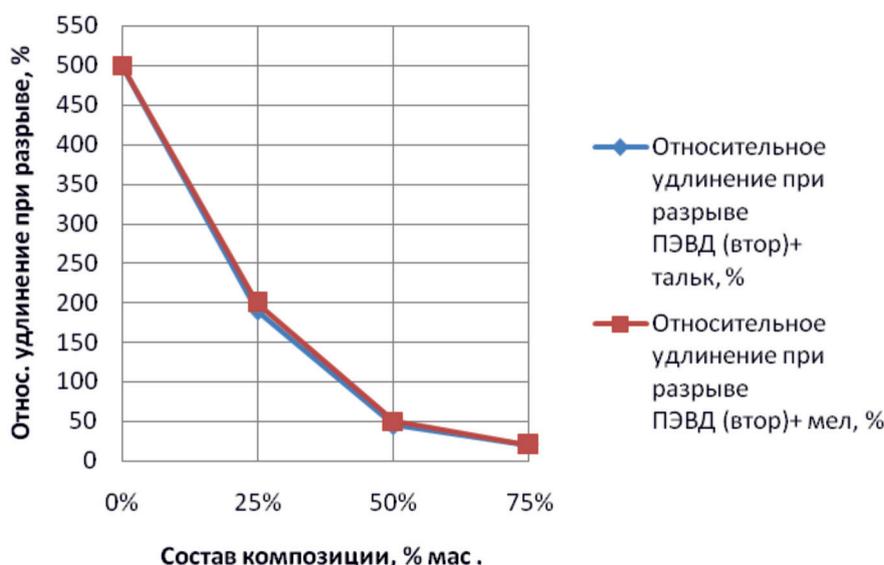


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве минералонаполненных композиций вторичного ПЭВД от содержания наполнителя

Относительное удлинение при разрыве достигает минимума при максимальном наполнении минеральным порошком. Это свидетельствует о том, что у наполненного ПЭВД повышается жесткость, улучшается формуемость, происходит снижение усадки и деформации при формовании.

Исследования физико-химических свойств минералонаполненных композитов (показатель текучести расплава, плотность и стойкость к действию химических сред) отражены в работе [4]. Все эксперименты проводились на кафедре химии Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова [11].

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что минералонаполненная композиция с лучшими механическими показателями – композиция с концентрацией наполнителя 75%, но переработка такой композиции требует особых режимов и дополнительного введения модификаторов, которые улучшают смачиваемость наполнителя расплавом полимера и способствуют меньшему износу оборудования при производстве изделий, поэтому считаем, что тальконаполненные и мелонаполненные композиции с количеством наполнителя 50% будут оптимальными, что показано в работах авторов [4, 6, 9, 17]. Таким образом, композиция с содержанием наполнителя 50% имеет более высокий экономический эффект по сравнению с ком-

позициями, в которых концентрация талька и мела 25% и 75%.

#### Список литературы

1. Барашков Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение [Текст] – М.: Наука, 1984. – 128 с.
2. Волков А.М., Рыжикова И.Г., Агафонова А.И., Днепропровский С.Н. Минералонаполненные композиции полипропилена. Возможности совершенствования свойств малыми добавками полимерных компатибилизаторов [Текст] // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 22–26.
3. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Введ. 21.10.80. – Москва: Издательство стандартов, 1981. – 12 с.
4. Ершова О.В., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Бодьян Л.А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12–3. – С. 487–491.
5. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Чупрова Л.В. Исследование возможности совместной утилизации техногенных минеральных и полимерных отходов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – С. 206; URL: www.science-education.ru/115-11886 (дата обращения: 05.11.2015).
6. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Минеральные техногенные отходы как наполнитель композиционных материалов на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–2. – С. 196–199.
7. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 14–18.
8. Ершова О.В., Чупрова Л.В. Получение композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных отходов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 5–1. – С. 9–12.
9. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных

полиолефинов и золы уноса // В сборнике: Тенденции формирования науки нового времени Сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. г. –Уфа, республика Башкортостан, 2014. – С. 18–24.

10. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учеб. Пособие / Под ред. А.А. Берлина – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

11. Колокольцев В.М. Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2014. – № 1. – С. 5–6.

12. Макаров В.Г., Помещиков В.И., Синельникова Р.М. Свойства полипропилена, наполненного тальком [Текст] // Пластические массы. – 2000. – № 12. – С. 32–34.

13. Нестеренкова А.И., Осипчик В.С. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена [Текст]// Пластические массы. – 2007. – № 6. – С. 44–46.

14. Осипов П.О. Проблемы утилизации и переработки полимеров [Электронный ресурс]: Pakkermash, 2008. – Режим доступа: <http://www.pakkermash.ru/>

15. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты [Текст]: Справочник / под ред. Липатова Ю.С. – К.: Техника, 1986 – 182 с.

16. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика./ Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.

17. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties// В сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna. – 2014. – P. 144–151.

УДК 635.9:582.998.2

## ДЕКОРАТИВНЫЕ СОРТА *CENTAUREA CYANUS* КАК ИСТОЧНИК АНТОЦИАНОВ

<sup>1</sup>Баяндина И.И., <sup>2</sup>Загурская Ю.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный аграрный университет», Новосибирск,  
e-mail: bayandina@ngs.ru;

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт экологии человека» Сибирского отделения Российской академии наук,  
Кемерово, e-mail: syjil@mail.ru

Декоративные сорта василька синего *Centaurea cyanus* L. могут являться источником лекарственного растительного сырья, содержащего антоцианы. Выявлен сорт, являющийся новым перспективным источником лекарственного сырья, богатого антоцианами. Выращивание декоративных сортов с темной окраской краевых цветков василька синего перспективно для использования в качестве лекарственного сырья, так как чем интенсивнее окраска соцветий, тем больше в них содержится антоцианов.

**Ключевые слова:** антоцианы, спектр поглощения экстрактов, василек синий, *Centaurea cyanus* L., декоративные сорта

## ORNAMENTAL CULTIVARS *CENTAUREA CYANUS* AS A SOURCE OF ANTHOCYANINS

<sup>1</sup>Bayandina I.I., <sup>2</sup>Zagurskaya Y.V.

<sup>1</sup>Federal State Educational Institution of Higher Education «Novosibirsk State Agrarian University»,  
Novosibirsk, e-mail: bayandina@ngs.ru;

<sup>2</sup>Institute of Human Ecology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences Kemerovo,  
e-mail: syjil@mail.ru

Ornamental cultivars of cornflower *Centaurea cyanus* L. can be a source of medicinal plant raw materials containing anthocyanins. One cultivar has shown that is a new and promising source of medicinal raw material rich in anthocyanins. The cultivation of ornamental cultivars with dark color of the flowers of cornflower is promising for use as a medicinal raw material, since the more intense the color of the inflorescence, the more they contain anthocyanins.

**Keywords:** anthocyanins, the absorption spectra of the extracts, cornflower, *Centaurea cyanus* L., ornamental varieties

*Centaurea cyanus* L. (Asteraceae) од-  
нолетнее травянистое растение. *Flores*  
*Centaureae cyani* – цветки василька синего,  
собранные в период цветения, применяются  
в официальной медицине в качестве моче-  
гонного средства при нефритах, цисти-  
тах, уретритах [2, 6]. Сбор, состоящий из  
цветков василька синего, травы пастушьей  
сумки, листьев и молодых побегов почеч-  
ного чая, листьев расторопши, листьев  
черной смородины и травы хвоща полево-  
го, по диуретическому действию превос-  
ходит гипотиазид в 1,93 раза [4]. Василек  
также применяется как желчегонное при  
заболеваниях печени и желчных путей,  
для улучшения функции пищеварения, на-  
ружно в виде глазных капель и примочек,  
как противовоспалительное при конъюн-  
ктивитах и блефаритах [6]. Заготавливают  
полностью распустившиеся соцветия –  
корзинки с большим количеством широко-  
трубчатых цветков, выщипывают из них  
краевые воронковидные синие цветки, ста-  
раясь не захватить внутренних трубчатых  
(чем меньше трубчатых цветков, тем каче-

ственнее сырье). Сушат в теплом затенен-  
ном помещении [1].

Для оценки качества сырья применяют  
микроскопические признаки, числовые по-  
казатели: влажность не более 14%; золы  
общей не более 8%; золы, нерастворимой  
в 10% растворе кислоты хлористоводород-  
ной, не более 1%; цветочных корзинок не  
более 1%; содержание цветков, утратив-  
ших естественную окраску, не более 10%;  
допускается не более 0,5% органической  
и 0,5% минеральной примесей. Кроме  
того, определяют содержание антоцианов  
спектрофотометрическим методом, кото-  
рое должно составлять не менее 0,6% в пе-  
ресчете на цианидин-3,5-дигликозид [2, 6].  
В последнее время антоцианам уделяется  
повышенное внимание не только в качестве  
потенциальных лекарственных средств  
с широким спектром физиологических  
функций, таких как улучшение ночного  
видения, противоопухолевая активность,  
антиоксидантная активность и антидиабе-  
тическое действие, но и в качестве пище-  
вых красителей [7].

*Centaurea cyanus* – преимущественно европейский вид, широко распространенный как сорняк на территории европейской части России, в Западной Сибири проникает лишь в южные районы. Потребность в цветках василька синего в фармацевтической промышленности полностью не удовлетворяется, так как сейчас он почти не выращивается как лекарственное растение. К настоящему времени выведено огромное количество декоративных сортов *Centaurea cyanus*, различающихся по форме, размеру и окраске соцветий, которые используются в одиночных и групповых посадках, миксбордерах и бордюрах.

Цель работы: изучить особенности состава и содержания антоцианов у нескольких декоративных сортов *Centaurea cyanus*. Задачи: определить содержание антоцианов в краевых цветках сортов Братец Иванушка, Бенефис и Темно-бордовый; охарактеризовать спектры поглощения экстрактов из цветков различных сортов и окраски в УФ и видимой области; изучить зависимость содержания антоцианов от окраски цветков василька синего.

#### Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись три сорта василька синего: Бенефис (агрофирма «Аэлита»), высота растений 60 см, диаметр соцветий 4 см, окраска соцветий – от белой до темно-розовой, стебель прямостоячий, ветвистый, в молодом возрасте с беловойлочным опушением; Братец Иванушка (агрофирма «Поиск»), высота растений 80–100 см, центр цветка темный, окраска соцветий – от белой до темно-фиолетовой, лепестки двухцветные: края темные, к центру светлее; Темно-бордовый (селекционно-семеноводческая фирма «Гавриш»), растения высотой 60–80 см, соцветия махровые 4–5 см в диаметре, темно-бордовой окраски.

Полевые опыты закладывали на делянках с учетной площадью 3,15 м<sup>2</sup> в саду Мичуринцев Новосибирского ГАУ и д. Нижний Баган Новосибирской области в 2014 г. Семена сеяли рядами через 0,7 м, длина ряда 1,5 м. Один сорт выращивали в трех рядах в трехкратной повторности. В ряду в среднем было по 7–8 растений. Сбор сырья проводили еженедельно по мере распускания цветков. Первый сбор сырья – 23 июля, последний – 27 августа 2014 г. Цветки, собранные с одной повторности одного сорта, высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, взвешивали и объединяли для определения антоцианов спектрофотометрическим методом, модифицированным В.А. Куркиным с соавторами специально для цветков *Centaurea cyanus*. Этот метод основан на измерении разницы оптической плотности исследуемых образцов при pH 1,0 и 4,5 [3, 8].

Спектры поглощения и оптическую плотность анализируемых растворов изучали с помощью сканирующего спектрофотометра СПЕКС ССП-705 в Институте экологии человека СО РАН (Кемерово).

Полученные экспериментальные данные обрабатывались методом дисперсионного анализа с использованием программы СНЕДЕКОР [5].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Максимальная урожайность воздушно-сухих краевых цветков – 5,7 ц/га – была получена у сорта василька синего Братец Иванушка, наименьшая урожайность у сорта Темно-бордовый – 2,9 ц/га. Урожайность сорта Бенефис составила 3,4 ц/га.

Сорт Братец Иванушка представляет собой смесь различных окрасок. Мы разделили собранные соцветия по цветам и определили характеристики УФ и видимого спектра экстрактов из цветков с различной окраской, а также содержание в них антоцианов (рис. 1, таблица).

Основными действующими веществами цветков *Centaurea cyanus* являются антоцианы: цианин-диглюкозид цианидина, гликозиды пеларгонидина; флавоноиды, представленные производными апигенина, лютеолина, кверцетина и кемпферола. Кроме того, присутствуют кумарины (цикорнин); дубильные вещества; немного эфирного масла. Сырье аккумулирует Cu, Se, Zn [6]. Известно, что в некоторых синих цветках цвет лепестков обусловлен супрамолекулярными пигментами. Супрамолекулы являются стехиометрическими самособирающимися комплексами, состоящими из антоцианов, флавоноидов и ионов металлов, связанных слабыми нековалентными связями. Супрамолекулы имеют повышенную растворимость в воде и уменьшающуюся растворимость в спиртах, поэтому стехиометрический самособирающийся комплекс может быть легко выделен, так как выпадает в осадок после добавления этанола. Супрамолекулы в синих цветках были найдены только у пяти растений: *Commelina communis*, *Salvia patens*, *Salvia uliginosa*, *Nemophila menziesii* и *Centaurea cyanus* [10]. Супрамолекулярным синим пигментом из *Centaurea cyanus* является процианин, состоящий из цианидин-3O(6O-сукцинилгликозид)5O-гликозида, апигенин-7O-глюкуронид-4'O(6O-малонилгликозида) и ионов металлов: Fe, Mg, Ca [10], а из розовых цветков *Centaurea cyanus* был выделен антоцианин, идентифицированный как пеларгонидин-3(6"-сукцинилгликозид)5-гликозид [9]. При способе экстракции, который применяется в использованных нами методиках (этиловым спиртом, содержащим 1% хлороводородной кислоты), супрамолекулы разрушаются.

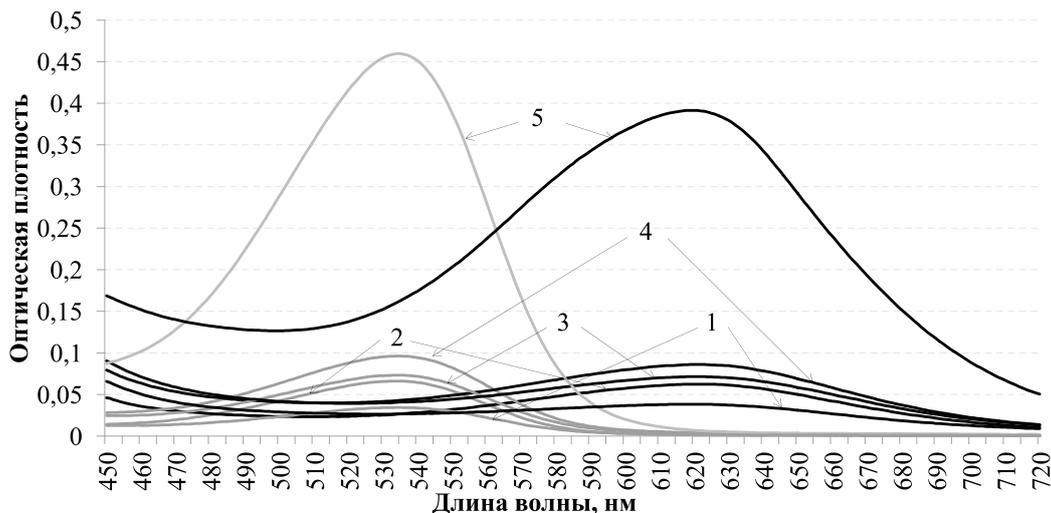


Рис. 1. Спектр поглощения экстрактов цветков василька синего различной окраски в видимой области (450–720 нм): белой – 1, розовой – 2, синей – 3, голубой – 4, фиолетовой – 5; контроль (рН = 1,0) – серый, опыт (рН = 4,5) – черный

Содержание антоцианов в краевых цветках различной окраски сортов *Centaurea cyanus*

Сорт	Окраска цветков	Содержание антоцианов, %
Братец Иванушка	смесь	0,29 ± 0,04
	белый	0,13 ± 0,04
	голубой	0,42 ± 0,04
	синий	0,44 ± 0,05
	розовый	0,69 ± 0,06
	фиолетовый	1,88 ± 0,03
Бенефис	смесь	0,64 ± 0,01
Темно-бордовый	темно-бордовый	5,72 ± 0,41

Спиртовые растворы экстрактов (в концентрации 0,08%) демонстрировали пики в видимом диапазоне спектра, характерные для антоцианов: в кислой среде максимум поглощения приходился на  $535 \pm 5$  нм, а после восстановления раствором аммиака смещался на  $622 \pm 2$  нм. Образцы цветков разной окраски отличаются по оптической плотности: наименьшая она для экстрактов из белых цветков, а наибольшая – для темно-фиолетовых. Значительных различий по характеру спектра в этой области не обнаружено, сортовые отличия также связаны с окраской цветков и её интенсивностью. Наибольшая разность между контрольным и опытным образцами приходится на длину волны  $614 \pm 2$  нм, но это существенно только при высоком содержании антоцианов (сорт Темно-бордовый и фиолетовые цветки сорта Братец Иванушка), для большинства образцов характерен достаточно пологий пик с вершиной от 610 до 625 нм.

Максимальным содержанием антоцианов отличаются цветки сорта Темно-бор-

довый (5,72%), а самым низким – смесь цветков всех окрасок сорта Братец Иванушка (0,29%). Содержание антоцианов у сорта Бенефис – 0,64%. Наиболее высокое их содержание в цветках фиолетового цвета (1,88%), то есть чем интенсивнее окраска цветков, тем больше в них содержится антоцианов (таблица). Однако даже в белых цветках найдено небольшое количество антоцианов (0,13%). При выращивании василька синего сорта Братец Иванушка в разных районах Новосибирской области содержание антоцианов несколько отличается: от 0,33% до 0,44%, но это различие недостоверно на 95%-ном уровне значимости.

При изучении спектров поглощения подкисленных спиртовых экстрактов цветков *Centaurea cyanus* в области 270–450 нм обнаружено, что добавление раствора аммиака приводит к смещению максимума поглощения в длинноволновую область (батохромный сдвиг).

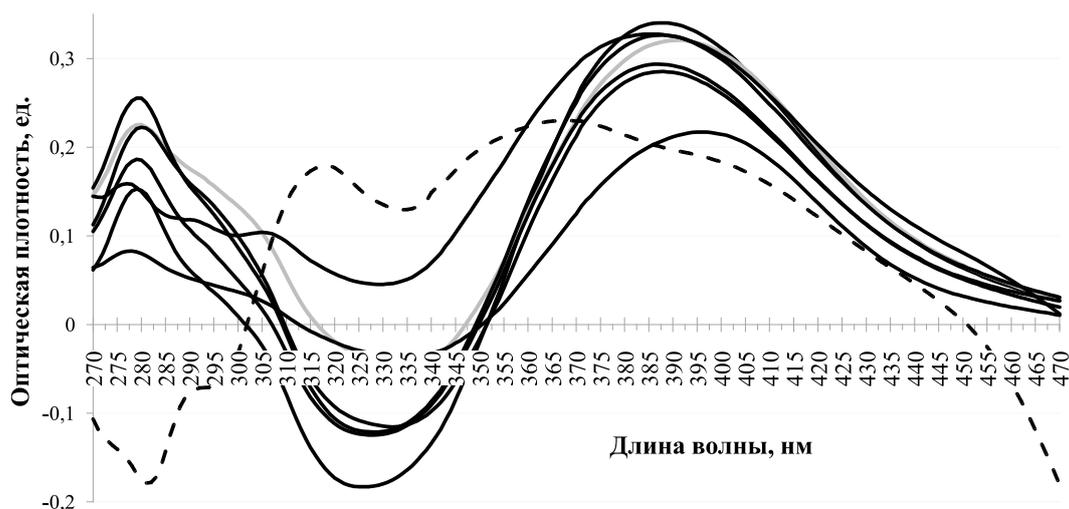


Рис. 2. Спектр поглощения экстрактов краевых цветков *Centaurea cyanus* с раствором аммиака ( $pH = 4,5$ ) на фоне экстрактов ( $pH = 1,0$ ): сорт Бенефис – серая линия, сорт Братец Иванушка с различной окраской цветков – черная линия, сорт Темно-бордовый – пунктирная линия

Для смеси цветков сорта Бенефис, в которой преобладали лепестки с розовой окраской, и розовых цветков сорта Братец Иванушка максимум поглощения наблюдался при длине волны  $395 \pm 3$  нм, для остальных образцов сорта Братец Иванушка пик приходился на  $385 \pm 3$  нм (рис. 2). Спектр экстрактов цветков сорта Темно-бордовый в области 270–450 нм значительно отличается от других исследованных сортов, для него отмечен батохромный сдвиг с  $280 \pm 2$  до  $317 \pm 2$  нм, а максимальная разница по сравнению с контролем приходится на  $317 \pm 2$  и  $365 \pm 5$  нм.

### Заключение

Максимальное содержание антоцианов (5,72%) обнаружено для сорта Темно-бордовый. Для дальнейшего изучения перспективности выращивания *Centaurea cyanus* в Новосибирской области с целью получения лекарственного растительного сырья могут быть рекомендованы сорта с махровыми соцветиями темных окрасок: фиолетовых или бордовых. Чем интенсивнее окраска краевых цветков, тем больше в них содержится антоцианов, существенных различий по характеру спектра поглощения в области 460–720 нм (основные максимумы поглощения антоцианов) между ними нет. Для цветков с розовой окраской при добавлении раствора аммиака отмечен пик, приходящийся на длину волны  $395 \pm 3$  нм,

для синих и голубых максимум приходился на  $385 \pm 3$  нм. Наибольшие отличия УФ и видимых спектров изученных экстрактов обнаружены у образца сорта Темно-бордовый при длинах волн от 270 до 390 нм.

### Список литературы

1. Выращивание лекарственных растений в саду. – Новосибирск: Новосиб. кн. изд-во, 1992. – С. 17–19.
2. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. – 11-е изд. – М., 1990. – 400 с.
3. Куркин В.А., Рязанова Т.К., Куркина А.В., Егорова А.В. Разработка методики определения антоцианов в лекарственном растительном сырье // Фармация. – 2014. – № 4. – С. 17–20.
4. Самура Б.А., Добра Е.А. Диуретическая активность растительных сборов с васильком синим // Запорожский медицинский журнал. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 92–95.
5. Сорокин О.В. Прикладная статистика на компьютере. – Новосибирск, 2004. – 162 с.
6. Фармакогнозия. Лекарственное сырье растительного и животного происхождения: учебное пособие / под ред. Г.П. Яковлева. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: СпецЛит, 2010. – 863 с.
7. Asada T., Koi Y., Arakawa R., Zhu F., Sadaoka M., Tamura H. Isolation techniques for anthocyanidin 3,5-diglucosides and their related chemicals using supramolecules technique, and twosolid-phase extraction cartridges // Journal of Chromatogr. A. – 2014. – Vol. 1351. – P. 21–28.
8. Giusti M. M., Wrolstad R. E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy // Current Protocols in Food Analyt. Chem. – 2001. – F1.2.1–F1.2.13.
9. Takeda K., Kumegawa C., Harborne J.B., Self R. Pelargonidin 3(6''succinylglucoside)5glucoside from pink *Centaurea cyanus* flowers // Phytochem. – 1988. – Vol. 27, № 4. – P. 1228–1229.
10. Takeda K., Osakabe A., Saito S., Furuyama D., Tomita A., Kojima Y., Yamadera M., Sakuta M. Components of protoyanin, a blue pigment from the blue flowers of *Centaurea cyanus* // Phytochem. – 2005. – Vol. 66, № 13. – P. 1607–1613.

УДК 504.53.054+628.516:628.355

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭКОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ

<sup>1</sup>Лобачева Г.К., <sup>2</sup>Карпов А.В., <sup>1</sup>Кайргалиев Д.В.

<sup>1</sup>ФГКОУ ВО «Волгоградская академия Министерства внутренних дел Российской Федерации»,  
Волгоград, e-mail: volakdm@va-mvd.ru;

<sup>1</sup>ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка, Волгоград, e-mail: lobachevagalina@mail.ru

В данной публикации представлены результаты разработки новой технологии экоремедиации нефтезагрязненных земель территории размещения полигона твердых промышленных отходов. Разработана технология экоремедиации техногенно-нарушенных земель зоны воздействия ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», включающая два этапа биоремедиации: вермикулит и перлит и фиторемедиации почв (сахарное сорго). Авторами осуществлена апробация новой технологии экологической ремедиации техногенно-нарушенных земель, отличающихся применяемыми препаратами, один на основе вермикулита, другой – перлита, выявлено, что технология экоремедиации земель с применением препарата на основе вермикулита (биоремедиационный этап) и сахарного сорго (фиторемедиационный этап) более эффективна на всех участках с разным уровнем загрязнения углеводородами. Представлены результаты применения компьютерной программы «PTC Mathcaol 14.0», моделирования процесса биоремедиации и фиторемедиации техногенно-нарушенных земель. Представлены функции прогнозирования поведения экосистемы при реализации технологии экологической ремедиации нефтезагрязненных земель. Реализация разработанной технологии экологической ремедиации земель, загрязненных нефтепродуктами, территории размещения полигона ТПО, включающей этап биоремедиации (препарат на основе вермикулита) и фиторемедиации (сахарное сорго), позволит получить эколого-экономический эффект в размере 262 661 660 рублей (1220,66 рублей на 1 м<sup>2</sup> площади).

**Ключевые слова:** экоремедиация, нефть, нефтепродукты, полигон, компьютерная программа, математическое моделирование, эколого-экономический эффект

## APPLICATION OF TECHNOLOGY ECOREMEDIATION CONTAMINATED LANDS

<sup>1</sup>Lobacheva G.K., <sup>2</sup>Karpov A.V., <sup>1</sup>Kayrgaliev D.V.

<sup>1</sup>Federal State Public Education Establishment of Higher Training «Volgograd Academy of the Ministry of the Interior of the Russian Federation», Volgograd, e-mail: volakdm@va-mvd.ru;

<sup>2</sup>LUKOIL-Volgogradneftepererabotka, Volgograd, e-mail: lobachevagalina@mail.ru

This publication presents the results of development new technology ecoremediation contaminated lands territory placement of industrial solid waste landfill. Developed technology ecoremediation technogenically disturbed land footprint ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», includes two stages of bioremediation: vermiculite and perlite phytoremediation of soils (sweet sorghum). Performed testing new technology. The authors have carried out testing of the new technology of environmental remediation of technogenic disturbed lands, other than to use the drug, one on the basis of vermiculite, another – perlite, revealed that the technology ecoremediation land using the drug on the basis of vermiculite (bioremediation stage) and sweet sorghum (phytoremediation stage) is more effective in all areas with different levels of hydrocarbon pollution. The results of application of the computer program «PTC Mathcaol 14.0», modeling process bioremediation and phytoremediation technogenically disturbed lands. Presented forecasting functions behavior of ecosystems in the implementation of technology environmental remediation of contaminated lands. Implementation of the technology of environmental remediation of land contaminated by petroleum products, placement of the landfill site ТПО, comprising the steps of bioremediation (preparation based on vermiculite) and phytoremediation (sweet sorghum), will provide ecological and economic benefits in the amount of 262,661,660 rubles (1220.66 rubles per 1 m<sup>2</sup>).

**Keywords:** ecoremediation, oil, petroleum products, polygon, computer software, mathematic modeling, ecological and economic effect

Биоремедиация земель, загрязненных нефтепродуктами, территории размещения полигона твердых промышленных отходов также осуществлялась по методу *in situ*, содержание нефтепродуктов в них соответствует 2-ому уровню загрязнения земель (низкий), но превышает ПДК вещества в почве [1, 2].

В табл. 1 и 2 представлены результаты физико-химических анализов проб почвы контрольной зоны и территории размещения полигона твердых промышленных отходов ТПО в течение проводимых исследований.

Проанализировав экспериментальные данные процесса биоремедиации нефтезагрязненных земель территории размещения полигона ТПО, на которых применялись препараты на основе вермикулита и перлита, авторы выбрали в качестве функции, аппроксимирующей изменение концентрации нефтепродуктов в почве по времени, функцию

$$C(t) = \frac{a}{1 + b \cdot t}, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии, которые далее были получены в *Mathcad* с использованием функции *genfit*.

Таблица 1

Результаты физико-химического анализа проб почвы контрольной зоны

Сутки	рН	Влажность, %	Концентрация нефтепродуктов в почве, мг/кг
0	8,6	1,1	208,3
1	–	–	187
24	8,2	1,1	189

Таблица 2

Результаты процесса биоремедиации земель, загрязненных нефтепродуктами, территории размещения полигона твердых промышленных отходов

Препарат	Сутки	Концентрация нефтепродуктов в почве, мг/кг	рН	Влажность, %
на основе вермикулита	0	1559,3	8,3	1,06
	1	802	–	–
	6	496		
	12	172,6		
	18	68,6		
	24	57,3	8,1	1,03
на основе перлита	0	1559,3	8,3	1,06
	1	880	–	–
	6	498,3		
	12	252		
	18	129,3		
	24	106,3	8,19	1,04

Таблица 3

Параметры регрессии для процесса биоремедиации нефтезагрязненных земель территории размещения полигона ТПО

Препарат	a	b	R
на основе вермикулита	1528	0,677	0,98
на основе перлита	1528	0,677	0,99

Предложенная функция (1) достаточно хорошо коррелирует со всеми данными – коэффициент корреляции  $R \geq 0,98$ . В табл. 3 представлены значения найденных параметров для территории размещения полигона ТПО, где применялись препараты на основе природных минералов [1–7].

Параметр  $a$  непосредственно связан с начальной концентрацией нефтепродуктов в почве, а параметр  $b$  характеризует скорость биоремедиации земель. В представленных результатах можно отметить некоторую особенность: наибольшая скорость биоремедиации наблюдается на территории размещения полигона ТПО, где начальная скорость загрязненности больше, чем на территории размещения СЗЗ, но гораздо меньше, чем на территории размещения комплекса очистных сооружений. Этот факт

можно объяснить существованием наиболее оптимальных экологических условий на территории размещения полигона ТПО для нефтеокисляющих микроорганизмов, присутствующих в разработанных препаратах.

На рис. 1 представлены результаты измерений и аппроксимирующие функции в различных вариантах.

$$C(t) = \frac{1528}{1 + 0,667 \cdot t} \quad (2)$$

$$C(t) = \frac{1528}{1 + 0,667 \cdot t} \quad (3)$$

На территории размещения полигона ТПО мы получили полное совпадение функций (рис. 1), описывающих изменение концентрации нефтепродуктов в почве

и при использовании препарата на основе вермикулита, и на основе перлита, что следует из равенства соответствующих коэффициентов (см. табл. 3).

Экспериментальные данные свидетельствуют о большей эффективности препарата на основе вермикулита, применяемого при осуществлении биоремедиационного этапа технологии экологической ремедиации нарушенных земель. Скорости процессов биоремедиации нефтезагрязненных земель совпадают на участках, где применялись два вида препарата.

*Этап фиторемедиации техногенно-нарушенных земель [1–10].*

Для оценки эффективности биоремедиационного этапа технологии экологической ремедиации техногенно-нарушенных земель применялся метод биотестирования. В качестве тест-культур использовано сахарное сорго (*Sorghum saccharatum*).

В случае фиторемедиации, когда в качестве растения для очистки почвы использовалось сахарное сорго (*Sorghum*

*saccharatum*), по результатам проведенных измерений и после регрессионного анализа, в качестве функции, аппроксимирующей зависимость высоты стебля от времени, мы выбрали степенную функцию

$$H(t) = at^b. \quad (4)$$

Кроме того, выбор обусловлен и тем, что коэффициент корреляции  $r \geq 0,96$ . Как и в опыте биоремедиации, коэффициенты  $a$  и  $b$  были найдены в *Mathcad*.

Далее представлен график данных измерений и аппроксимирующих функций территории размещения полигона ТПО, где применялись препараты (на основе вермикулита, перлита и контрольная зона – территория без внесения препаратов) (рис. 2).

$$H(t) = 0,2 \cdot t^{1,24}$$

(препарат на основе вермикулита), (5)

$$H(t) = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot t^{4,2}$$

(препарат на основе перлита). (6)

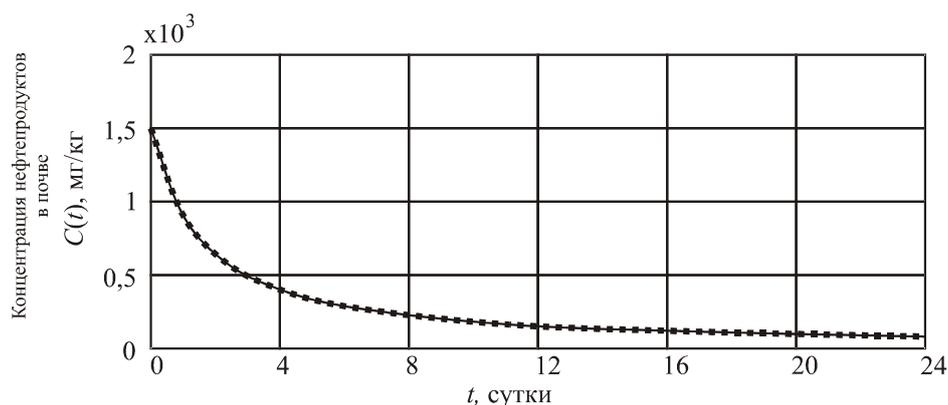


Рис. 1. Влияние препаратов на концентрацию нефтепродуктов в почве территории размещения полигона ТПО (сплошная линия – препарат на основе вермикулита, точки – препарат на основе перлита)

Таблица 4

Усредненные значения физиологических показателей исследуемой культуры

Физиологические показатели сахарного сорго	Сутки	Контрольная зона	Территория размещения полигона ТПО	
			применение препарата на основе вермикулита	применение препарата на основе перлита
Высота стебля, см	1	0,23	0,5	0,3
	5	1,1	2,1	0,5
	10	1,73	3,6	1,7
	15	3,73	4,5	1,46
	20	5,7	8,73	7,0
Вегетационная биомасса, г	25	2,0	4	2,5
Длина корня, см	30	3,2	8,5	3,76

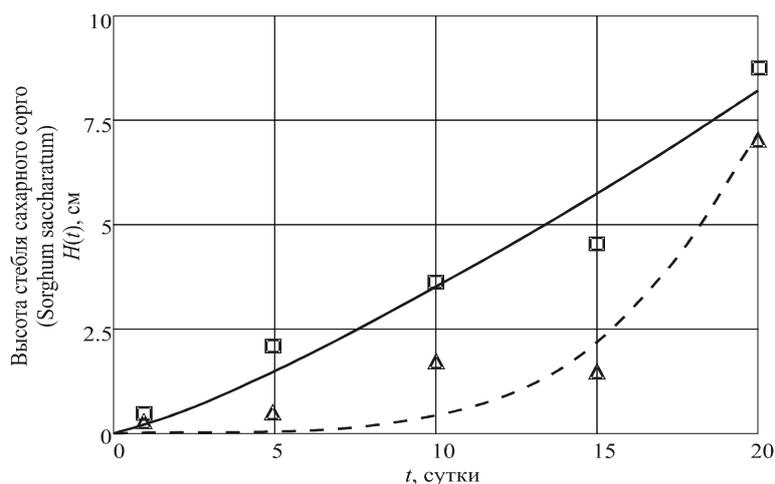


Рис. 2. Данные измерений и аппроксимирующие функции процесса фиторемедиации нефтезагрязненных земель территории размещения полигона ТПО с внесенными препаратами на основе вермикулита – (□ и сплошная линия) и перлита – (Δ и пунктирная линия)

Проанализировав представленные данные, можно сделать вывод, коэффициент  $b > 1$ , что характеризует *постоянный рост* (увеличение ежедневного прироста) культуры.

Сахарное сорго (*Sorghum saccharatum*), выбранная нами тест-культура, действительно, подтвердила эффективность применения препарата на основе вермикулита для биоремедиации нефтезагрязненных земель. Свидетельством этого являются данные из табл. 4, из которой следует, что высота стебля достигла максимального значения 8,73 см на участке с применением препарата на основе вермикулита. На рис. 2 виден реальный рост сахарного сорго (*Sorghum saccharatum*), а не угнетение культуры. Данные свидетельствуют об эффективности фиторемедиационного этапа технологии экологической ремедиации нефтезагрязненных земель территории размещения полигона ТПО. Технология экологической ремедиации земель, загрязненных нефтепродуктами, позволила со 2-го (низкого) уровня загрязнения почв снизить концентрацию нефтепродуктов до 1-го (допустимого) уровня загрязнения, т.е. проведена детоксикация техногенно-нарушенных земель.

Ремедиатор [10] относится к охране окружающей среды и может быть использован для ремедиации нефтешламов, для очистки почвогрунта от загрязнений нефтепродуктами во всех областях промышленности, связанных с переработкой, транспортировкой или хранением нефти и нефтепродуктов, а также при ликвидации

последствий аварий или катастроф, в работе правоохранительных органов – экологической полиции – при расследовании хищений нефтепродуктов и разливов нефти.

В настоящее время в технологиях ремедиации нефтезагрязненных почвогрунтов (НЗП) использование ремедиаторов биостимуляции является более предпочтительным по ряду обстоятельств, в первую очередь экономических, а в некоторых случаях, единственно возможным. Важным этапом при этом является подбор ремедиаторов для идентификации функциональной активности природных микробных ценозов и особенно группы углеокисляющих микроорганизмов (УОМ).

Наиболее близким, взятым нами за прототип, является препарат для биологической очистки грунта нефтешламов, жидких отходов и сточных вод от органических соединений и нефтепродуктов и способ его применения (Патент № 2367530 МПК ВО9С 1/10 CO2F3/34, CO2F1/28 опубл. 20.09.2009.).

Препарат содержит глауконитсодержащее вещество – 88,98–93,45%, биологически активный ил – 1–1,5 мас.%, стимулятор роста – янтарную кислоту – 0,01–0,05 мас.% и воду – 10,1 мас.%. Способ детоксикации загрязненного грунта, нефтешламов, сточных вод и жидких отходов включает внесение препарата и обеспечение условий жизнедеятельности микрофлоры при температуре 16–35°C. Недостатком описанного препарата для биологической очистки грунта нефтешламов является большой расход природного глауконитсодержащего вещества,

50–500 г на 1 кг нефтешлама, стоимость которого очень высока – более 500 руб. за кг, низкая сорбционная способность препарата.

Технический результат – повышение эффективности очистки нефтезагрязненных грунтов путем увеличения активирующей способности за счет увеличения пористости грунта и повышения гумфикации грунта, то есть увеличения гумуса в почве. Указанный технический результат достигается тем, что в качестве ремедиатора для очистки нефтезагрязненных почвогрунтов на основе биологически активного ила используется органоминеральный комплекс – носитель углерода, азота и фосфора в соотношении 100:1:3, представляющего собой минерально-органическую матрицу многомерной ячеистой структуры с размером ячеек 60–200 нм в виде сыпучего порошка, полученного механической, овицидной и реагентной обработкой осадков сточных вод и активного ила, содержащего бактериальную микрофлору.

Ремедиатор для очистки нефтезагрязненных грунтов успешно прошел испытания на площадках нефтеперерабатывающего завода «Лукойл-Волгограднефтепереработка», рекомендован для внедрения в производство для решения экологических проблем самого завода для очистки шламо-накопителя и успешного решения утилизации отходов Водоканала, после их специальной обработки.

Реализация разработанной технологии экологической ремедиации земель, загрязненных нефтепродуктами, территории размещения комплекса очистных сооружений, включающей этап биоремедиации (препарат на основе вермикулита) и фиторемедиации (сахарное сорго), позволит получить эколого-экономический эффект в размере 277 619 750 рублей (334,48 рублей на 1 м<sup>2</sup> площади).

Реализация разработанной технологии экологической ремедиации земель, загрязненных нефтепродуктами, территории раз-

мещения полигона ТПО, включающей этап биоремедиации (препарат на основе вермикулита) и фиторемедиации (сахарное сорго), позволит получить эколого-экономический эффект в размере 262 661 660 рублей (1220,66 рублей на 1 м<sup>2</sup> площади).

#### Список литературы

1. Заявка на изобретение № 2013153524 от 03.12.2013 г. Ремедиатор для очистки нефтезагрязненных почвогрунтов на основе биологически активного ила / Г.К. Лобачева, Т.Ю. Клопова, О.П. Чадов, Н.В. Павличенко, Р.Р. Вартанов, А.А. Курин, А.В. Карпов.
2. Карпов А.В. Природные геохимические барьеры – факторы предотвращения химического загрязнения подземных вод / А.В. Карпов, Г.К. Лобачева, Н.В. Колодницкая // Вода: химия и экология. – 2012. – № 11. – С. 3–9.
3. Колодницкая Н.В. Экологическая оценка состояния почвенного покрова на территории размещения комплекса очистных сооружений Волгоградского нефтеперерабатывающего завода / Н.В. Колодницкая, А.С. Овчинников, А.В. Карпов // Экология России: на пути к инновациям. – 2012. – № 6. – С. 164–166.
4. Колодницкая Н.В. Новая технология биологической очистки загрязненной почвы – усиленное биовосстановление на месте (in situ) препаратом на основе природного сорбента / Н.В. Колодницкая, Г.К. Лобачева // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2010. – № 6(27). – С. 190–194.
5. Лобачева Г.К. Рекультивация техногенно-нарушенных земель и инженерно-мелиоративные подходы к формированию озеленительных территорий для оздоровления окружающей среды / Г.К. Лобачева, И.А. Заикин, А.В. Карпов [и др.]. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2012. – С. 390.
6. Лобачева Г.К. Способ создания биохимических барьеров путем рекультивации земель, загрязненных продуктами нефтепереработки / Г.К. Лобачева, [и др.]. // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012. – № 6. – С. 119–133.
7. Лобачева Г.К. Способ создания биохимических барьеров путем рекультивации земель, загрязненных продуктами нефтепереработки / Г.К. Лобачева, А.В. Карпов, Н.В. Колодницкая // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012. – № 6. – С. 119–133.
8. Лобачева Г.К. Эколого-геохимическая оценка урбандолиндов г. Волгограда / Г.К. Лобачева, И.Ж. Гучанова, А.П. Фоменко // Вестник ВолГУ. – 2008. – Серия 3. – № 1 (12).
9. Лобачева Г.К. Биопрепарат: оздоровление почв, эффективное применение в сельском хозяйстве / Г.К. Лобачева, Н.В. Колодницкая // Проблемы мелиорации земель и воспроизводства почвенного плодородия: матер. III междунар. науч.-практ. конф. / Кубанский гос. ун-т. Краснодар, 2010. – С. 151–153.
10. Патент РФ №2556062 от 04.02.2014. Состав для очистки и рекультивации почвы от нефтяных загрязнений / Лобачева Г.К. и др.

УДК 579.64

## ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА НА КОЛИЧЕСТВО ЕСТЕСТВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПОЧВАХ И НА УРОЖАЙНОСТЬ ПШЕНИЦЫ

Смирнова Д.Б., Ивахнова Д.А., Блинова Е.В., Апрытина К.В.,  
Синицына Ю.В., Смирнова Л.А.

ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,  
Нижний Новгород, e-mail: keltical3@mail.ru

Исследовали влияние различных соединений селена: коллоидного (красного) селена, селенита натрия – на жизнеспособность естественных почвенных организмов. Поскольку раствор коллоидного селена был стабилизирован хитозаном, в качестве сравнения использовали вариант с обработкой почвы или семян раствором хитозана. Контролем служил вариант без добавок. Учёт микроорганизмов производился путём подсчёта общей численности почвенных микроорганизмов. Количество микроорганизмов почвы во всех исследованных вариантах колебалось соответственно сезонной изменчивости. Показано, что коллоидный селен в концентрации 5 мг/л и раствор хитозана являлись не только безопасными, но, напротив, стимулировали рост почвенных микроорганизмов на 15–40% по сравнению с контролем; следовательно, возможно их применение в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Селенит натрия в концентрации 5 мг/л (по селену), напротив, угнетал рост почвенных микроорганизмов – снижал их численность более чем на 40%. Применение растворов хитозана и коллоидного селена привело к увеличению урожайности пшеницы на 17% и 22% соответственно.

**Ключевые слова:** селен, хитозан, селенит натрия, общее микробное число, микроорганизмы, урожайность, масса тысячи зёрен

## INFLUENCE OF SELENIUM COMPOUNDS ON QUANTITY OF NATURAL MICROORGANISMS IN AGRICULTURAL SOILS AND ON CROP YIELD OF WHEAT

Smirnova D.B., Ivakhnova D.A., Blinova E.V., Apryatina K.V.,  
Sinitsyna Y.V., Smirnova L.A.

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, e-mail: keltical3@mail.ru

The effect of different selenium compounds: colloid (red) selenium, sodium selenite – on the viability of natural soil organisms was investigated. As colloid selenium solution was stabilized with chitosan the variant of chitosan handled for seeds and soil treatment was used for comparison. The variant without any treatments was control. In every treatment total microbe amount was counted. Dynamics of soil microorganisms quantity was conformed to the seasonal variability in all of the experiment variants. It was demonstrated that colloid selenium (5 mg/l) and chitosan solutions were not only safe but stimulating of soil microorganisms growth up to 15–40% compared with control, so these solutions can be used in agriculture as fertilizers. In contrast to them sodium selenite (5 mg/l calculated on selenium) suppressed soil microorganisms growth more than 40%. Colloid selenium and chitosan solutions led to increase in wheat crop yield up to 17% and 22% respectively.

**Keywords:** selenium, chitosan, sodium selenite, total microbe amount, microorganisms, crop yield, mass of a thousand seeds

В настоящее время существует значительная проблема снижения урожайности, основная причина которой – истощение сельскохозяйственных угодий. Одной из важных составляющих естественного плодородия почвы являются природные микроорганизмы, населяющие почву: различные микроскопические грибы, бактерии, беспозвоночные и пр. Уменьшение их количества обусловлено многими причинами, одна из которых – избыточное внесение минеральных удобрений, а также использование удобрений, токсичных для микроорганизмов даже в малых концентрациях.

Было выяснено, что некоторые соединения в малых дозах благотворно влияют на рост почвенных микроорганизмов. На-

пример, в настоящее время появились данные о коллоидной форме красного селена, которая в исследованиях на животных проявляла меньшую токсичность и большую реакционную способность [3], в то время, как другие соединения селена: селениды, селениты и селенаты – являются в высокой степени токсичными.

Проведенные нами ранее лабораторные исследования на микромицете *Trichoderma virens* (ВКМ F-1117) и 2 штаммах *Azotobacter chroococcum*, выделенных из естественных условий в Нижегородской области, показали, что их удельная скорость роста, рассчитанная по уравнению Иерусалимского [1], не ингибировалась растворами коллоидного селена в концентрациях до 5 мг/л питательной среды, напротив, был обнаружен акти-

вирующий эффект при более низких концентрациях: 0,5; 3 и 4 мг/л для *Azotobacter* и 0,1 и 0,5 мг/л для *Trichoderma* [5]. На основании полученных результатов для дальнейшей работы с почвенными образцами была выбрана концентрация растворов 5 мг/л в пересчете на селен.

**Цель.** Исследование влияния некоторых форм селена на количество естественных почвенных микроорганизмов.

#### Материалы и методы исследования

На первом этапе работы на промытом и прокаленном песке выращивались растения пшеницы в четырёх вариантах по три повторности каждый. Растения росли в течение трёх недель при регулярном поливе раствором Хогланда – Арнона, растения были разделены на следующие группы: в первом варианте был добавлен хитозан, во втором – коллоидный селен, в третьем – селенит натрия, четвёртый вариант – контрольный, без добавок. В конце вегетационного периода растений из горшков с песком были взяты средние пробы субстрата для посева на общее микробное число.

Собранные образцы субстрата высушивались, после чего готовилась серия разведений на стерильной водопроводной воде: 1:10, 1:100, 1:1000. Так как прокаленный песок изначально беден микроорганизмами, разведение 1:10000 было исключено из опыта. Раствор разведений 1:100 и 1:10000 объёмом 100 мкл разливался в стерильные чашки Петри с почвенным агаром в двух повторностях каждый, при этом жидкость равномерно распределялась по поверхности агара с помощью шпателя. В течение 72 часов чашки Петри находились в затемнённом месте при температуре 30 °С, после чего проводился подсчёт выросших колоний в каждой чашке. Среди всех результатов выбиралось разведение, посев которого даёт от 30 до 200 колоний в одной чашке. Для учёта результата количество колоний на обеих чашках суммировали, делили на два и умножали на степень разведения. Результат выражали числом колониеобразующих единиц (КОЕ в 1 г почвы) [2].

Следующим этапом стали полевые исследования. Был поставлен мелкоделяночный опыт по выращиванию пшеницы на почве с добавлением раствора хитозана, коллоидного селена и селенита натрия. 22 мая на делянках площадью 4 м<sup>2</sup> была посеяна пшеница, обработанная растворами хитозана, коллоидного селена и селенита натрия с расходом 100 мл раствора на кг семян, а также заложен контрольный опыт (без добавок). Количество делянок для каждого варианта – 3. Начиная с 11-го дня после посева каждые 10 дней со всех четырёх участков брались средние пробы почвы для проведения дальнейшего исследования. Всего было сделано 11 замеров.

Собранная почва так же, как и в опыте с песчаными образцами, высушивалась до воздушно-сухого состояния, после чего готовилась серия разведений на стерильной водопроводной воде: 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10000. Изначальная обсеменённость сельскохозяйственной почвы различными микроорганизмами достаточно велика, поэтому для посева и последующих измерений брался раствор трёх последних разведений: 1:100, 1:1000, 1:10000. Результаты выражали в КОЕ на 1 г почвы.

После созревания пшеницы были сняты средние пробы колосьев, измерена масса 1000 зерен и произведён расчёт урожайности в ц/га по формуле

$$У = К*З*А/10000,$$

где У – урожайность, К – количество колосьев на м<sup>2</sup>, З – среднее количество зёрен в колосе, А – абсолютная масса зерна (масса 1000 зёрен) [4].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Проведённые исследования выявили коррелирующую зависимость результатов лабораторных и полевых опытов. Раствор хитозана при добавлении его в песчаную среду вызвал увеличение количества микроорганизмов на 39,6% по сравнению с контролем. Данный рост показателей ОМЧ обусловлен высокой пищевой ценностью хитозана по отношению к некоторым микроорганизмам. Общее микробное число в образцах с добавлением коллоидного селена на 12,5% ниже, чем в образцах с хитозаном, но выше, чем в контроле. В свою очередь, добавление селенита натрия привело к уменьшению количества микроорганизмов в пробе на 10,5% по сравнению с контрольным образцом (рис. 1).

В ходе полевых исследований была обнаружена чёткая сезонная изменчивость количества микроорганизмов в почве в течение вегетационного периода зерновой культуры, выращиваемой на опытном участке. Своего максимума общая численность почвенных микроорганизмов, или общее микробное число (ОМЧ), во всех пробах достигла в июле-августе (с 41-го по 82-й день вегетации пшеницы).

Резкое уменьшение количества почвенных микроорганизмов, пришедшееся на 21-й день после посева, связано с засушливыми погодными условиями. Снижение показателей ОМЧ после 92-го дня вегетации пшеницы обусловлено естественными причинами – окончанием летнего периода, сопровождающимся понижением температуры, а также малым количеством осадков (рис. 2).

При учёте средних результатов количество почвенных микроорганизмов в пробах с добавлением селенита натрия на 42,9% (± 4%) ниже, чем в контрольных пробах. При этом ОМЧ в пробах с добавлением раствора хитозана на 14,8% (± 1,0%) выше, чем в контрольных образцах. Так как хитозан является компонентом-стабилизатором коллоидного селена и в свою очередь может действовать на количество микроорганизмов, то учёт результатов по коллоидному селену был произведён по отношению к про-

бам с добавлением хитозана. Показатели ОМЧ в пробах почвы с добавлением коллоидного селена являются самыми высокими, на 23,7% ( $\pm 6,9\%$ ) выше, чем аналогичные

показатели в пробах почвы с добавлением хитозана; или на 42,5% ( $\pm 12,0\%$ ) выше, чем количество почвенных микроорганизмов в контрольных образцах (рис. 3).

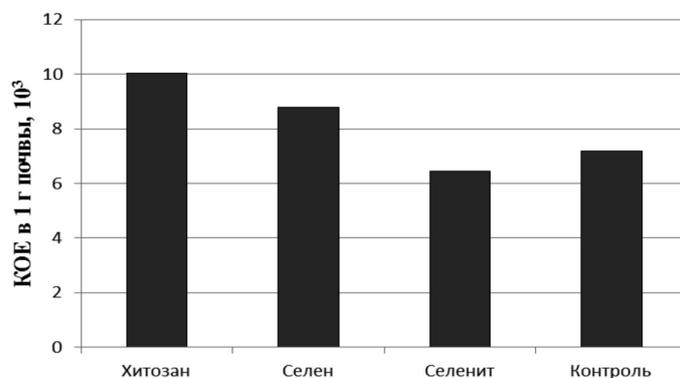


Рис. 1. График изменения общего количества почвенных микроорганизмов при добавлении в среду (песок) раствора хитозана, коллоидного селена и селенита натрия

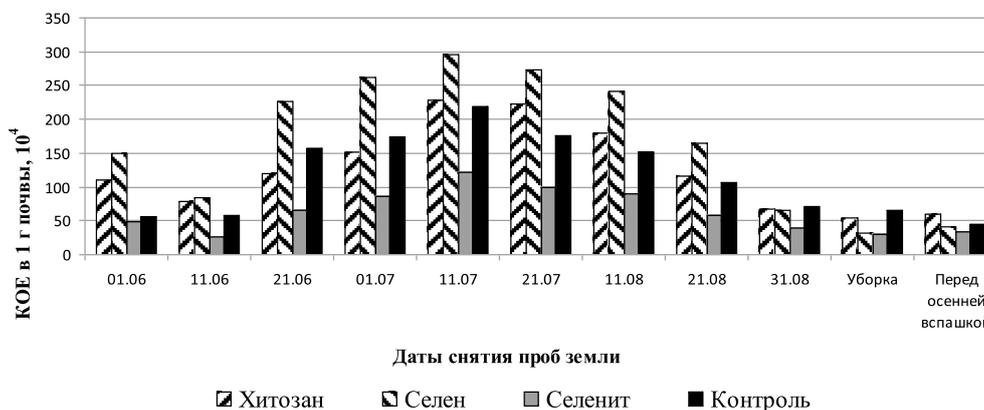


Рис. 2. График сезонного изменения общего количества почвенных микроорганизмов при обработке семян пшеницы растворами хитозана, коллоидного селена и селенита натрия

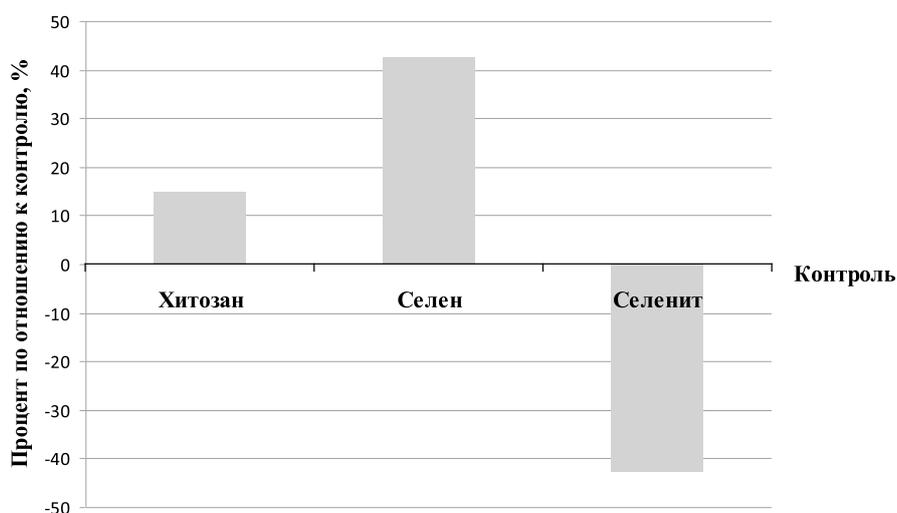


Рис. 3. График усреднённого сезонного процентного показателя количества почвенных микроорганизмов по сравнению с контролем (ось OY)

По истечении срока вегетации пшеницы был снят урожай и по некоторым параметрам проведён анализ. Масса тысячи зёрен в разных вариантах составила: хитозан – 33,0 г, коллоидный селен – 34,37 г, селенит натрия – 32,97, контроль – 33, 70 г. По этим данным был произведён расчёт урожайности: хитозан – 39,5 ц/га, коллоидный селен 41,3 ц/га, селенит натрия – 29,6 ц/га, контроль – 33, 8 ц/га. Таким образом, предпосевная обработка пшеницы раствором хитозана привела к увеличению урожайности на 16,9% по отношению к контролю; зёрна, обработанные раствором коллоидного селена, дали урожай на 4,6% больше, чем зёрна, обработанные хитозаном, и на 22,3% больше, чем контрольный образец. В свою очередь, обработка семян селенитом натрия привела к снижению урожайности на 12,5%.

#### Заключение

Таким образом, при проведении полевого эксперимента были получены результаты, подтверждающие первоначальные лабораторные исследования. Выявлено активизирующее влияние коллоидного селена на рост количества почвенных микроорганизмов, что положительно влияет на почвенную биоту и косвенно на общее состояние сельскохозяйственных угодий в целом.

В свою очередь, использование селенита натрия на исследуемом участке вызвало уменьшение количества почвенных микроорганизмов почти на половину по сравнению с образцами контрольной делянки. Кроме того, использование раствора хитозана и в особенности коллоидного селена, стабилизированного хитозаном, в качестве удобрения приводило к увеличению урожайности пшеницы на 10–20%.

*Работа поддержана проектом № 5108ГУ1/2014 Фонда содействия инновациям УМНИК.*

#### Список литературы

1. Евдокимов Е.В. Динамика популяций в задачах и решениях. Учебное пособие. Томск: Томский государственный университет, 2001. – 72 с.
2. Методы микробиологического контроля почвы. Методические рекомендации. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.bestpravo.ru/rossijskoje/hw-praktika/14o.htm>.
3. Мирошниченко М.В. Изучение закономерностей синтеза и разработка технологии концентрата наночастиц нульвалентного селена для новых профилактических продуктов. Автореф. дис. канд. техн. наук.: 05.18.04. Ставрополь, 2013. – 24 с.
4. Свободин В.А. Интенсификация и эффективность сельскохозяйственного производства. – М.: Росагропромиздат, 1998. – С. 77–79.
5. Смирнова Д.Б., Ивахнова Д.А., Апрятина К.В., Синецкая Ю.В. Изменение скорости роста естественных почвенных микроорганизмов при добавлении в среду различных концентраций коллоидного селена. / Д.Б. Смирнова, Д.А. Ивахнова, К.В. Апрятина, Ю.В. Синецкая // Потенциал современной науки. – 2014. – № 6. – С. 23–27.

УДК 663.88

## ХАРАКТЕРИСТИКА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ БИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ФИТОСЫРЬЯ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Чугунова О.В., Пастушкова Е.В., Крюкова Е.В.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет», Екатеринбург,  
e-mail: pas-ekaterina@yandex.ru

В статье рассматривается потенциальная возможность использования фитосырья в производстве пищевых продуктов, обладающих биопротекторными свойствами. Проведен анализ состояния и использования земель Свердловской области. На территории Уральского региона и СО, в том числе произрастает большое количество различных видов культивируемых и дикорастущих плодов, ягод и лекарственного растительного сырья, которые подлежат промышленному сбору и заготовке. Известно, что пищевая ценность лекарственно-технического и плодово-ягодного сырья возрастает во много раз благодаря тому, что присутствующие в сырье вещества образуют биологические комплексы, проявляющие синергетический эффект. Исследованы биологические свойства полифенолов, содержащихся в исследуемом фитосырье. Анализ полученных данных показал, что полифенолы более отчетливо проявляются в присутствии витамина С, а также являются естественными стабилизаторами витамина С, так как образуют с аскорбиновой кислотой стабильные соединения.

**Ключевые слова:** фитосырье, плодово-ягодное сырье, полифенолы, биопротекторные свойства

## CHARACTERISTICS AND POSSIBLE USE IN THE MANUFACTURE PRODUCTS BIOPROTECTORS PROPERTIES FITO RAW MATERIALS GROWING ON THE TERRITORY OF SVERDLOVSK REGION

Chugunova O.V., Pastushkova E.V., Kryukova E.V.

The Ural State University of Economics, Ekaterinburg, e-mail: pas-ekaterina@yandex.ru

The article discusses the potential use fitosyrya in food products with bioprotektornymi properties. The analysis of land use and the Sverdlovsk region. On the territory of the Ural region and JL, including grow many different kinds of cultivated and wild fruits, berries and medicinal plants, which are subject to the industrial collection and harvesting. It is known that the nutritional value of the drug, technical and fruit raw material increases many times because the raw materials present in biological substances form complexes that exhibit a synergistic effect. The biological properties of the polyphenols contained in the test fitosyre. Analysis of the data showed that the polyphenols more apparent in the presence of vitamin C, as well as stabilizers are natural vitamin C as ascorbic acid to form a stable compound

**Keywords:** fitosyre, fruit and berry raw materials, polyphenols, bioprotektornye properties

В настоящее время необходимость и целесообразность промышленной переработки местных сырьевых ресурсов у специалистов пищевой промышленности всего мира не вызывают сомнений. Задача состоит в том, как это практически осуществить с наименьшими затратами. Рациональное использование продуктов переработки плодово-ягодного сырья является не менее актуальной и значимой проблемой, чем промышленная переработка. К сожалению, ей уделяется, в том числе переработчиками, потребителями и инвесторами, недостаточное внимание [5].

Уральский регион относится к числу районов перспективных с точки зрения произрастания многих видов растений. Здесь в большом количестве сосредоточены ягодники брусники, клюквы, малины и многое другое. Земельный фонд Свердловской области (СО) на 01.01.2015 г. составляет 16 млн 850 тыс. гектаров, в том

числе земли сельскохозяйственного назначения – 9 млн 71 тыс. гектаров (21,1%). В СО работают 1944 крестьянских (фермерских) хозяйства, за ними закреплено 120,8 тыс. гектаров. В среднем на хозяйство приходится 66,9 гектара земель. Для садоводства представлено 450,9 тыс. земельных участков на площади 37,0 тыс. гектаров, из них 57% находятся в собственности граждан, 201,4 тыс. домохозяйств на площади 13,5 тыс. гектаров выращивают картофель и овощи [5].

При переходе к рынку изменились экономические взаимоотношения сельскохозяйственных товаропроизводителей и предприятий перерабатывающей промышленности, резко снизилась роль стандартов, система контроля качества, нормативная база и оценочные показатели.

В сложившихся условиях в системе мер по стабилизации агропромышленного комплекса необходимы кардинальные

меры, обеспечивающие изменение условий и механизмов формирования и функционирования рынка плодов и ягод страны и ее отдельных регионов, учитывающие их специфические природные и социально-экономические условия [7].

Эти проблемы актуальны и для СО, которая в пореформенный период значительно снизила объемы производства и реализации плодов и ягод, уступив свое место в ходе конкурентной борьбы на рынке плодов и ягод другим регионам и странам ближнего и дальнего зарубежья. Тем более что в СО основные площади плодово-ягодных насаждений сосредоточены в хозяйствах населения, которые и обуславливают основную валовой сбор продукции.

Общая площадь плодово-ягодных насаждений в СО в хозяйствах всех категорий в 2015 г. составила 15,5 тыс. га, из которых 63,4% занимают семечковые культуры, 23,8% – косточковые и 12,8% – ягодники. За последние 10 лет площади сократились почти на 15%. Средняя урожайность плодов и ягод в области в хозяйствах населения в среднем составляет 3,36 т/га, что почти в 3 раза превышает данный показатель в сельскохозяйственных организациях, где средняя урожайность лишь 1,37 т/га [5].

При анализе динамики распределения площадей плодово-ягодных культур по категориям хозяйств СО фиксируется обратнo-противоположная направленность изменений в сельскохозяйственных организациях и личных подсобных хозяйствах населения (рис. 1) [6].

сведения о фитосырье, исследования которого будут проводиться в данной работе.

Анализ публикаций, касающихся комплекса проблем увеличения объемов производства продовольствия и повышения его качества, показывает, что мировой прогресс в этом направлении затрагивает широкий круг вопросов, связанных с организацией рационального природопользования, освоением нетрадиционных источников сырья, выпуском новых форм пищевых продуктов, повышением социально-экономической эффективности их производства, рационализацией структуры питания населения и др. [7].

Вместе с тем из опыта зарубежных стран с высоко развитой индустрией производства продовольственного сырья и пищевых продуктов видно, что не только в условиях недостатка продуктов питания, но и при абсолютном удовлетворении в них поддержание адекватного гомеостаза является главным условием, обеспечивающим трудоспособность и нормальное состояние здоровья всех групп населения [4, 6]. В частности, для развитых стран нерациональное потребление белка и других эссенциальных пищевых веществ привело к широкому распространению так называемых болезней цивилизации: сердечно-сосудистой, онкологической, алиментарной анемии, гипертонии, сахарного диабета, ожирения. Все это обусловило прогрессирующее старение наций при незначительном увеличении продолжительности жизни.

Одним из подходов в политике питания населения является использование местных

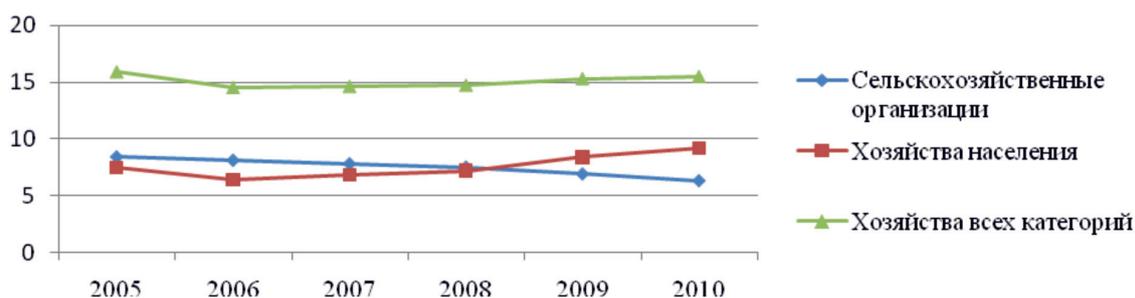


Рис. 1. Динамика площадей плодово-ягодных насаждений в Свердловской области по категориям хозяйств [6, 7]

Таким образом, на территории Уральского региона и СО в том числе произрастает большое количество различных видов культивируемых и дикорастущих плодов, ягод и лекарственного растительного сырья, которые подлежат промышленному сбору и заготовке. Ниже приведены краткие

сырьевых ресурсов регионов, где проживают потребители [1]. Это способствует повышению экономической эффективности пищевых производств, снижению их себестоимости и обогащению рациона населения необходимыми макро- и микроэлементами, витаминами и другими веществами

несинтетического происхождения, недостаток которых зарегистрирован в конкретных регионах. В России, как и в других странах, отмечается устойчивая тенденция повышения интереса к потреблению пищевых продуктов с использованием культивируемого и дикорастущего фитосырья.

Проблема внедрения в производство комплексной технологии переработки растительного сырья и продуктов на его основе особенно актуальна для многих регионов страны, в том числе для СО с развитой промышленной инфраструктурой и выраженной экологической напряженностью.

Современные возможности выявления и выведения новых сортов плодовоовощного сырья с заданными биохимическими и технологическими показателями позволяют в дальнейшем создавать рецептуры и технологические схемы по производству новых продуктов питания с использованием лучших культур с повышенным содержанием биологически активных веществ [1].

В работе исследован химический состав растительного сырья СО. В качестве объектов исследования были выбраны яблоки уральской селекции ранних и поздних сроков созревания; плоды красноплодной рябины обыкновенной и садовой.

Основные критерии, обусловившие выбор растительного сырья, представлены на рис. 2.

нового, более высокого уровня их качества, при несвойственной сортам из других регионов зимостойкости. В ведении Свердловской селекционной станции садоводства находятся около 25 тысяч гектаров садов, которые обеспечивают большинство населения города и области плодами и фруктами, качественный, количественный и витаминный состав которых более полный по сравнению с продукцией, привозимой с юга и из-за рубежа [1].

На протяжении нескольких десятилетий уральскими селекционерами ведутся исследования по селекции и сортоизучению яблонь. Учитывая исключительно большую значимость создания сортов яблонь, которые не уступали бы южным по своим потребительским характеристикам (внешнему виду, вкусовым качествам, устойчивости к болезням и вредителям), ими были проведены значительные работы по созданию новых перспективных сортов. Хотя климатические условия выращивания яблок на Урале, к сожалению, не позволяют им конкурировать с яблоками южных сортов по привлекательности, зато по содержанию биологических веществ (пектиновых, минеральных, витаминов, органических кислот) яблоки сортов, выведенных уральскими селекционерами, намного превосходят южные сорта [2].

Одной из важнейших характеристик качества плодовоовощного и растительного

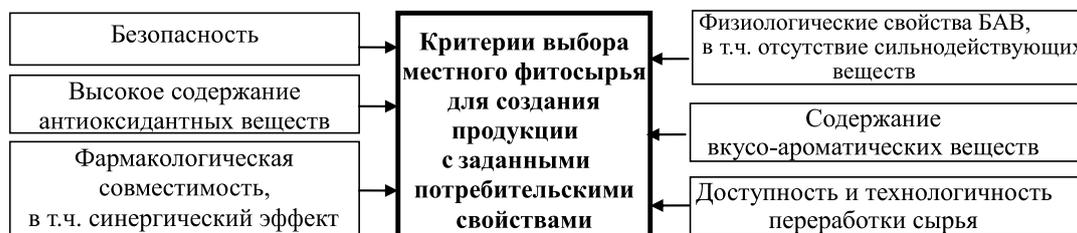


Рис. 2. Критерии выбора местного фитосырья для создания продукции с заданными потребительскими свойствами

Основной базой для проведения исследований, а также предоставления растительного сырья была Свердловская селекционная станция садоводства. Свердловская селекционная станция садоводства (СССС) – ведущее в своей отрасли научное учреждение на Среднем Урале. Станция создана в 1935 году. Основное направление исследовательской и практической работы – постоянное совершенствование сортимента плодовых и ягодных культур, достижение

сырья, а также продуктов их переработки является пищевая ценность. Определяющими свойствами данной продукции являются низкая энергетическая ценность и высокая пищевая плотность, а также органолептические свойства, формирующие потребительские предпочтения.

Номенклатура регламентируемых нормативными документами показателей, используемых для экспертизы плодово-ягодного сырья, включает в основном орга-

нолептические характеристики: внешний вид, величину или размеры, наличие дефектов допустимых и критических, в том числе поражение микробиологическими и физиологическими заболеваниями. В отдельных случаях регламентируются вкус и запах. Четкие критерии оценки этих показателей отсутствуют, что затрудняет идентификацию.

Основополагающее значение при прогнозировании пищевой ценности имеет химический состав фитосырья и продуктов его переработки. Исследованию подвергалось свежее плодово-ягодное сырье сразу после сбора, урожаяв 1998–1999 и 2006–2009 гг. Сбор сырья осуществляли с учетом индивидуальных особенностей каждого вида, в период наибольшего содержания биологически активных веществ и оптимального соотношения вкусо-ароматических свойств.

Органолептическая ценность свежего плодово-ягодного сырья обусловлена красивым внешним видом: изящной формой, разнообразной основной и покровной окрасками, глянцевой или матовой поверхностью, неповторимым, специфичным для каждого вида, а порой и сорта вкусом и ароматом, нежной сочной или плотной хрустящей консистенцией, характерным внутренним строением. Указанные органолептические показатели одновременно выполняют функцию идентифицирующих вид и сорт признаков плодов и ягод, а также обуславливают пищевую ценность.

Созревание плодово-ягодного сырья характеризуется непрерывным изменени-

ем строения и химического состава растительной ткани, формы и размера. В процессе созревания в плодах появляются и развиваются семена, накапливаются красящие и ароматические вещества, ткань становится менее грубой, более сочной. При перезревании ткань становится дряблой, снижаются вкусовые свойства. Поэтому степень зрелости – важный технологический показатель, который определяет консистенцию плодово-ягодной продукции, выход и органолептические характеристики. Различают зрелость биологическую (определяемую наличием зрелых семян), потребительскую (при которой сырье наиболее пригодно для непосредственного употребления в пищу) и техническую (обеспечивающую наилучшее качество для переработки).

Исследуемое сырье собирали вручную в сухую погоду в период технической зрелости, чтобы избежать увлажнения и последующей порчи продукции. Для наилучшего качества растительного сырья в процессе его сбора проводились одновременно сортировка и освобождение от примесей.

Физиологическая ценность плодов и ягод во многом определяется наличием в них витаминов и витаминоподобных веществ (табл. 1–2).

Установлено, что содержание витаминов в исследуемом плодово-ягодном сырье достаточно высокое. Причем все исследованные витамины являются естественными антиоксидантами.

Таблица 1

Содержание БАВ в свежих яблоках уральской селекции, n = 6

Показатели	Срок созревания, сорт				
	ранние		поздние		
	Папировка	Серебряное копытце	Самоцвет	Марина	Уралец
Аскорбиновая кислота, мг/ 100 г	19,2 ± 1,3	21,4 ± 1,1	22,8 ± 1,2	16,7 ± 1,4	18,7 ± 1,3
P – активные вещества, мг/ 100 г, в т.ч.	358,9 ± 56,1	307,7 ± 62,5	348,9 ± 64,1	508,8 ± 54,6	569,1 ± 52,8
катехины	246,2 ± 11,7	112,2 ± 8,4	176,1 ± 29,1	320,0 ± 46,2	352,8 ± 52,1
антоцианы	следы	34,1 ± 2,2	28,2 ± 1,7	30,4 ± 2,5	40,3 ± 2,5
лейкоантоцианы	112,7 ± 12,8	161,4 ± 17,0	144,6 ± 14,2	158,4 ± 16,2	176,0 ± 18,6
β каротин, мг/ 100 г	0,3 ± 0,01	0,5 ± 0,05	0,3 ± 0,02	0,7 ± 0,05	0,6 ± 0,04
Зола, %	0,5 ± 0,01	0,6 ± 0,01	0,6 ± 0,01	0,6 ± 0,01	0,6 ± 0,01
Микроэлементы, мг/кг					
Железо	2,1 ± 0,01	2,3 ± 0,02	2,4 ± 0,02	2,5 ± 0,02	2,4 ± 0,01
Марганец	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01
Медь	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01
Цинк	0,2 ± 0,01	0,2 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01

Таблица 2

Содержание БАВ в свежей рябине обыкновенной и садовой, n = 6

Показатели	Рябина обыкновенная	Рябина садовая «Алая крупная»	Рябина садовая «Бусинка»
Аскорбиновая кислота, мг/100 г	96,0 ± 1,6	95,0 ± 1,4	104,0 ± 1,4
P – активные вещества, мг/100 г, в т.ч.	720,4 ± 23,6	784,1 ± 44,6	760,4 ± 36,2
– катехины	124,0 ± 14,6	143,2 ± 15,6	138,7 ± 14,2
– антоцианы	410,8 ± 21,5	460,1 ± 35,2	440,2 ± 32,8
– лейкоантоцианы	185,6 ± 10,2	180,8 ± 24,1	181,5 ± 21,2
β каротин, мг/100 г	13,4 ± 0,6	11,0 ± 0,4	12,7 ± 0,5
Зола, %	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Микроэлементы, мг/кг			
Железо	0,36 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,35 ± 0,02
Марганец	0,8 ± 0,04	0,6 ± 0,02	0,6 ± 0,02
Медь	0,12 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,10 ± 0,01
Цинк	0,40 ± 0,05	0,56 ± 0,02	0,48 ± 0,01

Накопление аскорбиновой кислоты тесно связано с погодными условиями и стадией зрелости плодов и ягод. У незрелых плодов и ягод С-витаминность максимальная, при хранении, перезревании и переработке она уменьшается. Экономному и более эффективному расходованию витамина С способствует наличие Р-активных веществ.

Витамин С принимает активное участие во всех видах обмена веществ как в плодах и ягодах, так и в организме человека. Он проявляет антиоксидантное действие, обеспечивает нормальную проницаемость стенок капилляров, повышает их прочность и эластичность.

Оценивая полезные свойства фитосырья, необходимо заметить, что ценность их возрастает во много раз благодаря тому, что присутствующие в плодово-ягодном сырье вещества образуют биологические комплексы, проявляющие синергетический эффект. Биологические свойства полифенолов более отчетливо проявляются в присутствии витамина С; полифенолы также являются естественными стабилизаторами витамина С, так как образуют с аскорбиновой кислотой стабильные соединения [4]. Из данных табл. 1 и 2 видно, что яблоки и рябина уральской селекции отличаются достаточно высоким содержанием полифенолов.

Полифенолы обладают широким диапазоном фармакологического действия. Они могут с успехом применяться в качестве сердечно-сосудистых, спазматических, противовоспалительных, диуретических, антимикробных средств, обладают способностью активизировать окислительные процессы в тканях и капилляроукрепляющим действием, повышают эластичность

сосудов, проявляют мощное антиоксидантное и антиаллергическое действие, задерживают рост новообразований.

От полифенолов зависят многие потребительские свойства плодов и ягод: цвет, вкус, лежкоспособность. В процессе созревания содержание катехинов уменьшается. Окраска плодов и ягод от красного до пурпурного цвета обусловлена присутствием антоцианов, которые играют защитную роль в жизни растений.

Витамин А нехарактерен для рассматриваемых плодов, только рябина накапливает высокое содержание каротиноидов, в том числе β-каротина, наиболее эффективно превращающегося в организме человека в витамин А. В организме человека из β-каротина синтезируется витамин А, который проявляет антиоксидантный эффект, способствует снижению риска развития онкологических заболеваний и заболеваний, возникающих с повышенной экологической нагрузкой и т.д. Каротиноиды предупреждают тканевую гипоксию, участвуют в формировании гормона надпочечников, зрительного пигмента.

Показано, что по содержанию β-каротина исследуемые плоды рябины превосходят многие плодово-ягодные растения, однако исследуемые плоды нельзя рассматривать как источники основного поступления этого микронутриента (содержание β-каротина в плодах рябины на уровне 11,0–13,4 мг/100 г, в яблоках – 0,3–0,7 мг/100 г).

Таким образом, проведенная серия экспериментов позволила подтвердить возможность практического применения для дальнейшей переработки яблок позднего срока созревания «Самоцвет» и «Уралец». Эти

яблоки в сравнении с другими имеют повышенное содержание пектиновых веществ, органических кислот, а сорт «Уралец» содержит достаточно много Р-активных веществ. Сорта яблок «Папировка», «Серебряное копытце», «Марина» не уступают по витаминной ценности сортам поздних сроков созревания, но по своим потребительским свойствам отличаются десертным назначением, что не исключает их использования в качестве дополнительного местного сырья для перерабатывающей промышленности.

Анализ сортов рябины, районированных в Свердловской области, позволяет рекомендовать для дальнейшего использования сорт рябины садовой «Бусинка», так как этот сорт обладает повышенными потребительскими достоинствами: имеет ровные шарообразные плоды, с чистой, гладкой поверхностью, хорошего кисло-сладкого вкуса, без терпкости и горечи, не поврежденные вредителями и болезнями. По химическому составу этот сорт отличается высоким содержанием сахаров, пектиновых веществ, а также содержит достаточно высокое количество Р-активных веществ.

### Список литературы

1. Азин Д.Л. Формирование качества продовольственных товаров, обогащенных местным растительным сырьем: автореферат диссертации на соискание степени доктора технических наук. – Кемерово, 2006 – 32 с.
2. Дружинин Р.В. Повышение эффективности производства и переработки плодово-ягодной продукции (на материалах Пензенской области): автореферат диссертации на соискание степени кандидата экономических наук. – Пенза, 2006 – 18 с.
3. Лейберова Н.В. Разработка рецептур и оценка качества безглютеновых мучных кондитерских изделий [Текст] / Лейберова Н.В. // Автореферат на соиск. канд техн. наук / Кемеровский технологический институт пищевых производств. – Кемерово, 2012. – С. 18.
4. Макаров В.Г. Изучение механизма антиоксидантного действия витаминов и флавоноидов / В.Г. Макаров, М.Н. Макарова, А.И. Селезнёва // Вопросы питания. – 2005. – № 1. – С. 10–13.
5. Приложение к Докладу о состоянии и использовании земель Свердловской области в 2014 году/ Управление Федеральной службы государственной регистрации, кадастра и картографии по Свердловской области (Управление Росреестра по Свердловской области). – Екатеринбург, 2015 – 19 с.
6. Чугунова О.В. Функционально-физиологические свойства сырья при моделировании продуктов // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. – 2011. – № 3. – С. 34–39.
7. Чугунова О.В. Теоретическое обоснование и практическое использование дескрипторно-профильного метода при разработке продуктов с заданными потребительскими свойствами [Текст] / Чугунова О.В. // Автореферат на соиск. доктора техн. наук / Кемеровский технологический институт пищевых производств. – Кемерово, 2012. – С. 34.

УДК 669.054.8:669.053.4

## ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ГЕОРЕСУРСОВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА МЕДНОКОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Чупрова Л.В.**

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,  
e-mail: moa\_1973@mail.ru*

Статья посвящена актуальному вопросу переработки гидротехногенных образований, формирующихся на территории ГОКов медноколчеданных месторождений. Дана характеристика объекта исследований – гидротехногенных георесурсов ГОКов медноколчеданных месторождений. Представлен анализ условий формирования жидких георесурсов в условиях техногенеза медноколчеданных месторождений. Рассмотрены основные факторы, формирующие химический состав исследуемых объектов. Дан анализ схем сбора техногенных вод на горнорудных предприятиях Южного Урала. Обоснована целесообразность вовлечения в переработку кислых рудничных вод медноколчеданного комплекса Южного Урала с целью извлечения ценных компонентов. Установлено, что содержание Mn (II) и объемы образующихся кислых стоков на территории ГОКов Южного Урала позволяют классифицировать данные воды как «жидкое» техногенное марганецсодержащее сырье. Проведен анализ существующих методов извлечения марганца из техногенных водоемов. Представлены основные достоинства и недостатки существующих методов переработки марганецсодержащего гидротехногенного сырья. Предложен эффективный метод извлечения марганца из техногенных вод горных предприятий медноколчеданного комплекса.

**Ключевые слова:** техногенные ресурсы, условия формирования, переработка, извлечение, марганец

## FORMING GIDROTEKHNOGENNYKH MANGANIFEROUS GEORESURSOV IN THE CONDITIONS OF TECHNOGENESIS OF MEDNOKOLCHEDANNYKH OF DEPOSITS

**Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V., Chuprova L.V.**

*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: moa\_1973@mail.ru*

The article is devoted the pressing question of processing of gidrotekhnogenykh educations, formed on territory of GOKov of mednokolchedannykh deposits. Is description of object of researches given – gidrotekhnogenykh georesursovs GOKov of mednokolchedannykh deposits. The analysis of terms of forming of liquid georesursovs is presented in the conditions of technogenesis of copper-muffle deposits. Basic factors, formings chemical composition of the probed objects, are considered. The analysis of charts of collection of technogenic waters is given on the mining enterprises of South Ural. Expediency of involvement in processing of acidic miner waters of a chalcopyrite complex of South Ural for the purpose of extraction of valuable components is proved. It is established that the maintenance of Mn (II) and volumes of the formed sour drains in the territory of GOKov South Ural allow classifying these waters as «liquid» technogenic manganets-soderzhashchy raw materials. The analysis of the existing methods of extraction of manganese from technogenic reservoirs is carried out. The main merits and demerits of the existing methods of processing of manganets-soderzhashchy hydrotechnogenic raw materials are presented. The effective method of extraction manganese from technogenic waters of the mountain enterprises of a chalcopyrite complex is offered.

**Keywords:** man-made resources, conditions of formation, processing, retrieval, manganese

Проведенный анализ условий формирования гидротехногенных металлсодержащих георесурсов горнорудных предприятий медноколчеданного комплекса Южного Урала показал, что [1, 2, 5, 8]:

– на медноколчеданных месторождениях Уральского региона под действием природных условий независимо от влияния техногенных факторов формируются кислые сульфатные воды, концентрация меди, железа, цинка и марганца в которых зависит от климатических явлений, от морфолого-тектонических факторов, литолого-минералогического состава рудных тел и вмещающих пород;

– максимальная концентрация металлов характерна для кислых вод зоны окисления

сульфидных месторождений, в которых катионы мигрируют преимущественно в виде растворимых форм;

– исходя из особенностей формирования кислых рудничных вод на территории горнорудных предприятий, а также учитывая климатические условия региона и возможные формы существования меди, марганца, цинка и железа в водах, технологический процесс по переработке техногенных стоков более целесообразно применять с апреля по октябрь;

– вовлечение в переработку кислых техногенных вод медноколчеданного комплекса Южного Урала с целью извлечения ценных компонентов даст возможность, с одной стороны, более полно использовать

природные минеральные ресурсы, а с другой – позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

Проведенные аналитические исследования кислых рудничных вод ГОКов Южного Урала показали, что данные воды характеризуются высоким содержанием ионов  $Mn^{2+}$  (до 400 мг/дм<sup>3</sup>) [3, 4, 6]. Это позволяет, учитывая объемы гидротехногенных образований, классифицировать данные воды как «жидкое» техногенное марганецсодержащее сырье [2, 3].

Рассмотрение вопроса переработки гидротехногенных марганецсодержащих ресурсов с экономической точки зрения достаточно целесообразно, т.к., основными промышленными предприятиями Уральского региона являются предприятия черной металлургии, которые эффективно используют различные соединения марганца при выплавке сталей всех марок. На сегодняшний день запасы марганцевых руд в России невелики и их разработка осуществляется лишь в незначительных количествах, поэтому сегодня марганец в России стал одним из остродефицитных компонентов сталеплавильного производства. Создавшаяся ситуация связана с тем, что на территории России находятся преимущественно месторождения бедных по марганцу, труднообогатимых фосфористых руд, переработка которых технологически и экономически малоэффективна. Поэтому значительное количество качественного марганцевого сырья приобретает в странах ближнего и дальнего зарубежья (Казахстан, Украина, Австралия, ЮАР и др.) [5].

Анализ схемы сбора техногенных вод на большинстве горнорудных предприятий Южного Урала показал, что все стоки собираются в общий водосборник – хвостохранилище или пруды-отстойники, что приводит к разубоживанию концентрированных марганецсодержащих вод. При этом следует учитывать, что всякий компонент извлекать из какого-либо раствора тем проще, чем выше в нем его содержание. Это связано с изменением механизма процесса удаления примеси при изменении ее содержания в растворе. Системы с малым содержанием компонентов отличаются большей индивидуальностью, лиофильностью и требуют специфических методов извлечения. Следовательно, разделение образующихся техногенных потоков на высококонцентрированные и условно чистые позволит более эффективно и экономически целесообразно

извлекать металлы и другие ценные компоненты из водных систем [8].

Для разработки эффективного способа извлечения марганца и других ценных компонентов из сточных вод необходимо всегда иметь четкое представление о химических формах, в которых они находятся в водных растворах. Поскольку химическое поведение каждого металла имеет свои особенности, то необходимо эти особенности учитывать в каждом конкретном случае.

Катионы металлов, попадая в водный раствор, претерпевают различные превращения вследствие гидратации и комплексообразования и образуют ассоциаты различного состава и знака. Так, например, медь в исследуемых сточных водах находится в зависимости от pH стока и в катионной форме  $[Cu(OH)_4]^{2+}$ , и в анионных формах  $[CuCl_4]^{2-}$ ,  $[CuCl_3(OH_2)]^-$ . Марганец также в зависимости от pH и матричного состава вод может находиться в виде анионов  $MnO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ , в виде катиона  $Mn^{2+}$  и в виде дисперсной фазы:  $Mn(OH)_3$  и  $Mn(OH)_4$  [2, 5].

Таким образом, разнообразие форм существования металлов в растворах техногенных вод существенно усложняет задачу концентрирования и селективного извлечения даже одного и того же металла. Сегодня на ГОКах Урала для доочистки сточных вод от катионов металлов, которые в несколько раз превышают ПДК их в растворе, в основном используется метод известкования. Данный метод не дает возможности селективно разделять исследуемые поликатионные растворы, т.к. pH среды раствора, при котором начинается процесс осаждения вышеуказанных металлов, лежит в достаточно близких пределах [6]. Поэтому для селективного извлечения ионов марганца и других металлов необходимо применение других более эффективных методов.

Для извлечения марганца из техногенных вод используются следующие методы: сорбции; ионной флотации; аэрации; катионирования; окислительно-восстановительного осаждения [1, 7, 9].

*Метод сорбции.* В настоящее время широко применяются сорбционные методы очистки с применением природных сорбентов. Среди таких сорбентов наибольшее применение нашли дисперсные кремнеземы, слоистые и слоисто-ленточные силикаты, каркасные силикаты (цеолиты), а также перлиты, асбесты, бокситы, магнезиты, доломиты, торф, магниевые минералы силикатных и карбонатных пород. Результаты проведенных экспериментов по изучению

сорбционной активности минералов показали, что степень извлечения примесей марганца сильно разнится, в зависимости от строения минерала.

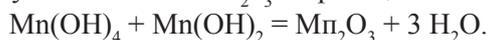
Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к примесям марганца обладают магниевые минералы силикатных и карбонатных пород. Изучение состава и структуры выбранных пород показало, что их образцы имеют относительно развитую поверхность и не содержат канцерогенных примесей, а также токсичных веществ, препятствующих применению минералов в качестве сорбентов в процессах очистки сточных вод.

*Метод ионной флотации.* Одним из эффективных методов концентрирования ионов тяжелых металлов из растворов является метод ионной флотации. Для извлечения малых количеств марганца (10–20 мг/дм<sup>3</sup>) из водных растворов в пенную фракцию на практике в качестве собирателя используется анионное поверхностно-активное вещество – сульфол. Взаимодействие анионоактивных ПАВ с микроколичествами катионов носит ионообменный характер.

Ограниченность применения флотационных методов в процессах переработки техногенных вод объясняется тем, что используемые собиратели обладают токсическими свойствами и нормируются по токсикологическому и санитарному лимитирующему показателю вредности (ЛПВ).

*Метод аэрации.* Сущность метода аэрации заключается в том, что при аэрации воды удаляется часть углекислоты и происходит насыщение воды кислородом воздуха. При удалении углекислоты значение pH воды возрастает, что способствует ускорению процессов окисления и гидролиза марганца с образованием гидроксида марганца Mn(OH)<sub>4</sub> с последующей его коагуляцией.

Двухвалентный марганец медленно окисляется в трех- и четырехвалентный растворенным в воде кислородом воздуха. При значениях pH ~ 9 образующаяся гидроокись марганца выпадает в осадок в виде Mn(OH)<sub>3</sub> и Mn(OH)<sub>4</sub>. При фильтровании содержащей марганец аэрированной и подщелоченной воды через песчаный фильтр на поверхности зерен песка выпадает отрицательно заряженный осадок Mn(OH)<sub>4</sub>, который адсорбирует положительно заряженные ионы Mn<sup>2+</sup> из раствора. Эти ионы гидролизуются и реагируют с ранее выпавшим осадком, образуя постепенно Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции



Далее оксид марганца (III) легко окисляется растворенным в воде кислородом по реакции



Образующийся гидрат окиси четырехвалентного марганца далее участвует в процессе, выступая катализатором в процессе окисления марганца.

При pH < 7,5 даже в присутствии катализатора марганец растворенным в воде кислородом воздуха практически не окисляется, поэтому при использовании в качестве окислителя кислорода воздуха (образующегося в процессе аэрации) для полного окисления марганца необходимо увеличение pH среды. Для коррекции pH рекомендуют использовать известь, соду или едкий натр. Катализаторами, используемыми в процессе окисления Mn<sup>2+</sup>, являются высшие окислы марганца.

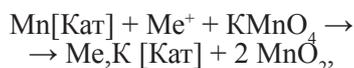
Для извлечения ионов марганца (II) из сточных вод на сегодняшний день находит широкое применение метод аэрирования с последующим фильтрованием образующихся взвесей через контактный фильтр, загруженный природным пиролюзитом или кварцевым песком с предварительно нанесенным диоксидом марганца (черный песок). В некоторых технологиях взамен кварцевого песка рекомендуется использовать зеленый песок (глауконит) или цеолиты с нанесенным диоксидом марганца, последний играет не только роль катализатора, но и сорбента – поглотителя соединений марганца.

*Метод катионирования.* В качестве катионитов, для очистки сточных вод от ионов марганца (II) перспективно использовать высококремнеземистые цеолиты: шабазит, эрионит, клиноптилолит с предварительно нанесенной на них пленкой диоксида марганца.

Способ нанесения диоксида марганца на зерна фильтрующего материала сильно влияет на полноту очистки сточных вод от ионов марганца. При непосредственной обработке вышеуказанных катионитов суспензией MnO<sub>2</sub> не происходит прочной адгезии дисперсных частиц диоксида марганца к зернам фильтрующего материала. Наиболее прочно адгезированные частицы диоксида марганца на поверхности зерен фильтрующих материалов можно сформировать, если их сначала обработать раствором хлорида марганца (II), а затем перманганатом калия.

В результате обработки раствором хлористого марганца на поверхности природного минерала образуется форма катионита,

которая в результате воздействия второго раствора (перманганата калия) переходит в преимущественно калиевый катионит с осаждением на его поверхности высокодисперсного  $MnO_2$  по схеме:

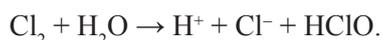


где  $Me^+$  – катион натрия или калия

При извлечении соединений марганца (II) из сточных вод с применением марганцевого катионита происходит окисление их при контакте с более высокими оксидами марганца на поверхности природного минерала.

*Метод окислительно-восстановительного осаждения, с использованием реагентов-окислителей.* В качестве реагентов для окислительно-восстановительного извлечения марганца из сточных вод на практике широко используются следующие окислители: хлор, озон, двуокись хлора, а также перманганат калия.

При взаимодействии хлора с водой протекает его гидролиз с образованием хлорноватистой кислоты по схеме



Скорость окисления  $Mn$  молекулярным хлором зависит от рН воды. При рН = 7 хлор окисляет  $Mn^{2+}$  за 60–90 минут всего на 50%. При повышении рН воды до 8 путем подщелачивания ее известью процесс окисления  $Mn^{2+}$  хлором проходит более глубоко и за 60–90 минут завершается полностью [1].

*Метод фильтрации.* В качестве фильтрующего материала используют дробленый базальт и базальтовый гравий, кварцевый песок, доломит, карбонат кальция, мрамор, оксид марганца, антрацит, полимерные изделия.

Применение базальта позволяет получить высокое качество очистки воды, поскольку он обладает щелочными свойствами и способствует улучшению процессов окисления марганца. Фильтрация через зернистые фильтры (загрузки) находит широкое применение при очистке сточных вод.

Существуют многоступенчатые фильтры, где вторая ступень очистки воды от растворенного марганца – окислительный фильтр, основное назначение которого – снижение ионов  $Mn$  (II) до требуемой концентрации. В данном случае деманганация сточных вод происходит по схеме



В качестве фильтрующей загрузки широко используется марганцевая руда карбонат-

ного типа, термически модифицированная при 400–600 °С в течение не менее 30 мин, которая одновременно выступает и в качестве катализатора процесса окисления марганца до малорастворимого диоксида марганца. В данном случае обеспечивается упрощение и удешевление очистки воды от марганца за счет исключения операции возобновления каталитических свойств фильтрующей загрузки химическими реагентами.

### Выводы

1. Гидротехногенные образования горнорудных предприятий медноколчеданного комплекса Южного Урала характеризуются высоким содержанием ионов  $Mn^{2+}$  в сточных водах, что позволяет рассматривать их в качестве техногенного сырья для получения различных соединений марганца в виде товарного продукта.

2. Сравнительный анализ существующих способов извлечения ионов  $Mn^{2+}$  показал, что исходя из химических особенностей техногенных образований, наиболее эффективно извлекать марганец методом окислительно-восстановительного осаждения до нерастворимых форм  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , с последующим концентрированием и отделением образующихся осадков из раствора.

### Список литературы

1. Волкова Е.А. Совершенствование способа очистки низкоконцентрированных сточных вод медноколчеданных месторождений с попутным извлечением ценных компонентов – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2008.
2. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Урал. университета, 1991. – 256 с.
3. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72–74.
4. Мишурина О.А. Химические закономерности переработки техногенных вод с целью извлечения меди, марганца и железа // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 12–4. – С. 393–395.
5. Мишурина О.А., Медяник Н.Л. Комплексные исследования и технологические решения по извлечению марганца из гидротехногенных ресурсов ГОКов Южного Урала // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – № 8. – С. 198–203.
6. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.
7. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 84–86.
8. Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Смирнова Т.П., Колчина А.А., Волкова Е.А., Александрова Н.Н. Условия формирования состава сточных вод крупного горно-обогатительного комбината // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14, № 5. – С. 28–30.
9. Серова А.А., Волкова Е.А. Сравнительная характеристика методов очистки сточных вод от тяжелых металлов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2014. – Т. 1, № 1. – С. 277–278.

УДК 622.765

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ершова О.В.

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,  
e-mail: erm\_73@mail.ru*

В данной работе представлен анализ запасов углей различной стадии метаморфизма в России. Показано, что наиболее перспективным направлением развития угольной промышленности является совершенствование методов обогащения. Указано, что наиболее эффективным способом обогащения тонких угольных шламов является флотация. Отмечено, что интенсификация процесса флотации возможна с использованием реагентов-модификаторов. Изучено влияние органических реагентов-модификаторов на электрохимические свойства угольной поверхности. Полученные данные свидетельствуют, что увеличение длины углеводородного радикала приводит к уменьшению концентрации, позволяющей достичь максимального изменения электрокинетического потенциала угольной поверхности. А применение сложных эфиров изомерного строения дает более высокие значения этого показателя при меньших концентрациях по сравнению со сложными эфирами нормального строения с тем же числом углеродных атомов.

**Ключевые слова:** обогащение, флотация, реагенты-модификаторы, электрокинетический потенциал, сложные эфиры линейного строения, угольные дисперсии

## STUDYING OF INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF REAGENTS MODIFIERS ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE COAL SURFACE

Mullina E.R., Mishurina O.A., Ershova O.V.

*Magnitogorsk state technical University G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: erm\_73@mail.ru*

In this work the analysis of reserves of coals of various stage of a metamorphism in Russia is submitted. It is shown that the most perspective direction of development of the coal industry is improvement of methods of enrichment. It is specified that the most effective way of enrichment of thin coal slimes is flotation. It is noted that the intensification of process of flotation is possible with use of reagents modifiers. Influence of organic reagents modifiers on electrochemical properties of a coal surface is studied. The obtained data testify that the increase in length of the hydrocarbonic radical leads to reduction of the concentration allowing to reach the maximum change of electrokinetic potential of a coal surface. And use of esters of an isomeric structure gives higher values of this indicator at smaller concentration in comparison with esters of a normal structure with the same number of carbon atoms.

**Keywords:** enrichment, flotation, reagents modifiers, electrokinetic potential, esters of a linear structure, coal dispersions

Россия является одним из мировых лидеров по производству угля. В ее недрах сосредоточена треть мировых ресурсов угля и пятая часть разведанных запасов – 193,3 млрд т. Из них 101,2 млрд т бурого угля, 85,3 млрд т каменного угля (в том числе 39,8 млрд т коксующегося) и 6,8 млрд т антрацитов. Промышленные запасы действующих предприятий составляют почти 19 млрд т, в том числе коксующихся углей – около 4 млрд т. При существующем уровне добычи угля его запасов хватит более чем на 550 лет [10].

Однако наблюдающееся в последнее время ухудшение качества добываемых углей, обусловленное развитием механизации и увеличением объемов добычи, приводит к тому, что совершенствование процесса обогащения представляется основным направлением развития производственного потенциала угольных бассейнов. Увеличение содержания угольной мелочи в добываемых углях делает флотацию одним из самых перспективных методов обогащения.

В настоящее время особую актуальность приобретают такие пути интенсификации флотационного процесса, реализация которых технически проста и доступна, не требует больших капиталовложений и достаточно надежна в обеспечении высокой технологической эффективности. Совершенствование технико-экономических показателей флотации углей во многом определяются применяемым реагентным режимом. Многочисленные исследования флотации труднообогатимых углей в основном связаны с улучшением эффективности и селективности этого процесса благодаря использованию новых реагентных режимов [4].

Интенсификация процесса флотации возможна, в частности, на основе использования дополнительных реагентов – модификаторов угольной поверхности, которые позволяют повысить извлечение ценного компонента в концентрат и сократить время флотации [8, 9, 11]. В качестве реагентов-модификаторов в настоящее время в про-

цесс флотации вовлекаются новые селективнодействующие химические соединения как органического, так и неорганического происхождения [2, 6].

Анализ исследований по флотации углей низкой стадии метаморфизма показал, что наиболее флотоактивными по отношению к энергонасыщенной поверхности газовых углей являются гетерополярные реагенты, содержащие в своей структуре атомы кислорода. Это обусловлено тем, что наличие в составе флотационных реагентов органических соединений, в которых атом кислорода структурно связан с углеродным скелетом двойной связью, приводит к увеличению прочности закрепления и избирательности действия реагентов при флотации углей. К соединениям данного типа относятся и изучаемые в настоящей работе сложные эфиры линейного строения.

На протяжении ряда лет труды ведущих исследователей флотационного процесса были направлены на разработку основных положений процесса взаимодействия минералов с реагентами как надежной базы совершенствования флотационной технологии.

Одной из главных причин отсутствия общей теории флотации углей (качественной и количественной) является сложность процесса взаимодействия поверхности угольных частиц с флотореагентами, обусловленная поликомпонентностью углей и реагентов и исключительным многообразием физических, химических и электрохимических, гомогенных и гетерогенных процессов, имеющих место при флотации, взаимосвязанных между собой и оказы-

вающих частное и суммарное влияние на эффект отделения горючей массы от сопутствующих минералов.

Для создания единой теории флотации необходима достаточно достоверная информация о состоянии поверхности разделяемых минералов при различных условиях, формах нахождения всех применяемых при флотации реагентов в воде и водных растворах, характере процессов, протекающих в объемах фаз и на поверхности раздела, механизме взаимодействия различных видов реагентов с минералами.

В связи с этим представляется целесообразным изучение влияния реагентов-модификаторов на электрохимические свойства угольной поверхности, поскольку взаимодействие молекул флотационных реагентов с поверхностью углей осуществляется в пределах двойного электрического слоя, величина которого определяется их электрическим состоянием.

Измерение величины электрокинетического потенциала как основной количественной характеристики двойного электрического слоя в процессе закрепления молекул органических соединений на угольной поверхности свидетельствует о высокой сорбционной активности газовых углей по отношению к сложным эфирам линейного строения. Для установления механизма действия исследуемых органических соединений на поверхности кузнецких и донецких углей в данной работе было изучено влияние концентрации сложных эфиров на  $\xi$ -потенциал угольных дисперсий кузнецких и донецких газовых углей (рис. 1, 2).

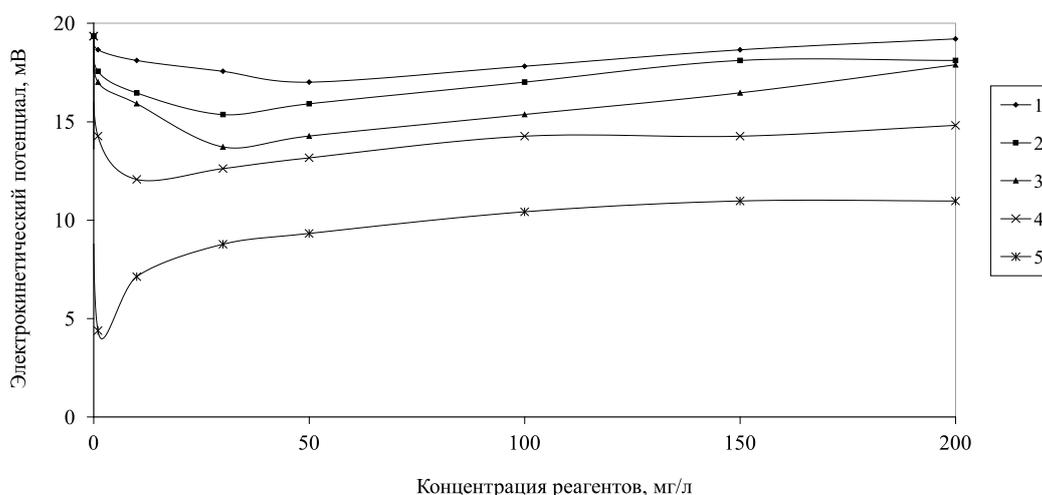


Рис. 1. Влияние концентрации сложных эфиров на изменение дзета-потенциала угольных дисперсий кузнецких газовых углей: 1 – бутилформиат; 2 – изобутилформиат; 3 – бутилбутират; 4 – изобутилизобутират; 5 – изоамилизобутират

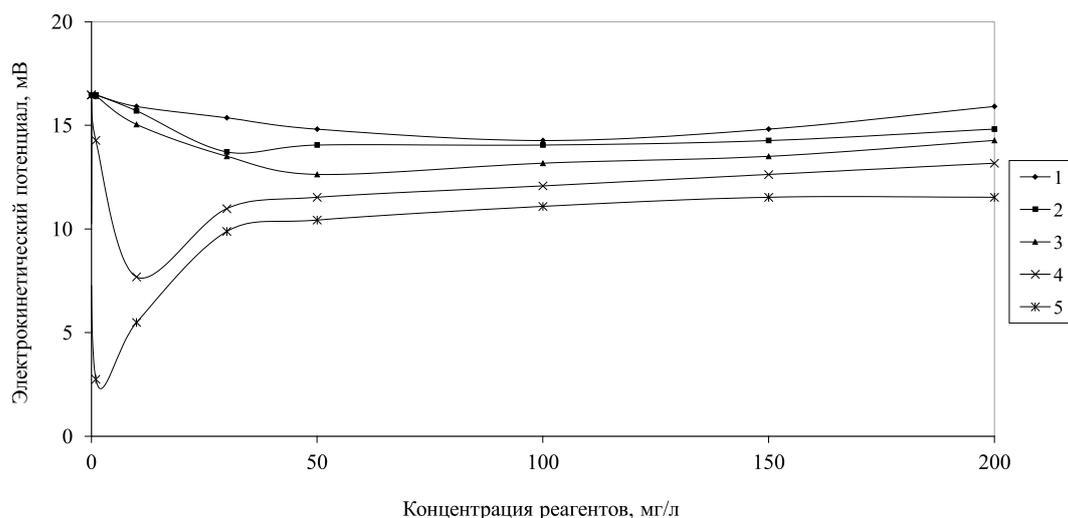


Рис. 2. Влияние концентрации сложных эфиров на изменение дзета-потенциала угольных дисперсий донецких газовых углей: 1 – бутилформиат; 2 – изобутилформиат; 3 – бутилбутират; 4 – изобутилизобутират; 5 – изоамилизобутират

Установлено, что для всех исследуемых соединений с увеличением концентрации до определенного значения вначале происходит уменьшение  $\xi$ -потенциала вследствие их адсорбции на угле. Это может указывать на образование молекулярного слоя гетерополярных соединений на поверхности угольных зерен при указанной концентрации [12].

Полученные данные свидетельствуют о том, что для всех исследуемых веществ с увеличением длины углеводородной цепи молекул веществ концентрация вещества, соответствующая максимальному уменьшению  $\xi$ -потенциала ( $\Delta\xi_{\max}$ ) угольных дисперсий, уменьшается. Так, концентрация бутилформиата, соответствующая  $\xi_{\max}$ , составляет для кузнецких – 100 мг/л, концентрация бутилбутирата составляет – 30 мг/л и 50 мг/л для кузнецких и донецких газовых углей соответственно. При этом максимальное изменение электрокинетического потенциала ( $\Delta\xi_{\max}$ ) возрастает в следующем ряду: бутилформиат – изобутилформиат – бутилбутират – изобутилизобутират – изоамилизобутират.

Следует отметить, что более значительное уменьшение  $\xi$ -потенциала на поверхности кузнецких газовых углей обусловлено, по-видимому, их значительной энергетической ненасыщенностью, вследствие содержания большего количества таких сорбционных центров, как «активный» кислород, по сравнению донецкими газовыми углями [7].

Полученные результаты количественно подтверждают повышенную активность поверхности газовых углей и то обстоятельство,

что эта активность в наибольшей мере снижается сложными эфирами линейного строения, углеводородная часть которых содержит восемь и более атомов углерода.

Важно отметить тот факт, что использование сложных эфиров изомерного строения дает более высокие значения  $\Delta\xi_{\max}$  и при меньших концентрациях по сравнению со сложными эфирами нормального строения с тем же числом углеродных атомов. Так, например, использование бутилформиата для кузнецких газовых углей дает  $\Delta\xi_{\max}$  2,33 мВ при концентрации 50 мг/л, а при использовании изобутилформиата эта величина составляет 3,98 мВ при концентрации 30 мг/л, использование бутилбутирата позволяет достичь значения  $\Delta\xi_{\max}$  5,63 мВ при концентрации 30 мг/л, в то время как при использовании изобутилизобутирата величина  $\Delta\xi_{\max}$  составляет 7,27 мВ при концентрации 10 мг/л. Это обстоятельство обусловлено тем, что для сжатия двойного электрического слоя молекулам реагента необходимо максимально приблизиться к поверхности углей, и в этом случае одним из решающих становится структурный фактор, так как наличие разветвленности углеводородной цепи позволяет молекулам реагента глубже внедриться в гидратную оболочку угольной частицы.

По мере дальнейшего возрастания концентрации всех исследуемых сложных эфиров наблюдается возрастание электрокинетического потенциала, свидетельствующее о частичной гидрофиллизации угольной поверхности вследствие образования на

отдельных ее участках полислоистых покрытий, что, по мнению В.И. Классена [5] и Г.А. Хана [12], приводит к индуцированию в объеме разных по знаку диффузных слоев. Наиболее резкое возрастание значений  $\xi$ -потенциала наблюдается для бутилформиата от 50 до 100 мг/л для кузнецких газовых углей и от 100 до 150 мг/л для донецких углей, для изобутилформиата и бутилбутирата эта область лежит в пределах от 30 до 100 мг/л, для изобутилизобутирата – от 10 до 100 мг/л и для изоамилизобутирата от 1 до 50 мг/л. Затем происходит незначительное увеличение значений  $\xi$ -потенциала [1].

Анализ результатов изучения влияния сложных эфиров линейного строения на электрокинетические характеристики газовых углей позволяет сделать заключение о том, что наиболее резкое уменьшение  $\xi$ -потенциала достигается введением в водную часть угольных дисперсий изоамилизобутирата. Согласно экспериментальным данным присутствие в растворе изоамилизобутирата даже в небольшой концентрации (1 мг/л) способствует снижению  $\xi$ -потенциала угольных дисперсий кузнецких углей на 14,96 мВ, а донецких – на 13,72 мВ по сравнению со значениями  $\xi$ -потенциала угольных дисперсий без реагентов [3].

Таким образом, интенсификация процесса флотации возможна благодаря использованию реагентов-модификаторов, позволяющих снизить гидратированность угольной поверхности, что, в свою очередь, создает благоприятные условия для эффективного закрепления реагента-собирателя.

### Список литературы

1. Аглямова Э.Р. Повышение селективности флотации газовых углей с применением органических и неорганических соединений // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Магнитогорск, 2002.
2. Аглямова Э.Р., Медяник Н.Л., Орехова Н.Н. Влияние неорганических серосодержащих солей на флотацию газовых углей // Вестник МГТУ. – 2003. – № 3. – С. 69–72.
3. Аглямова Э.Р., Савинчук Л.Г. Способ флотации угля // патент на изобретение RUS 2165799. 23.11.1999.
4. Батушкин А.Н., Байченко А.А. Разработка новых технологических режимов флотации углей Кузнецкого бассейна // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2006. – № 2. – С. 30–31.
5. Классен В.И. Флотация углей. Гос. науч.-тех. изд-во лит-ры по горному делу. – М., 1963. – 379с.
6. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. Изучение влияния неорганических солей на извлечение серосодержащих примесей при флотации углей низкой стадии метаморфизма // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – № 22. – С. 64–69.
7. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В. К вопросу повышения селективности флотационного обогащения углей с применением неорганических реагентов-модификаторов // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 8. – С. 41–44.
8. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Исследование влияния сложных эфиров линейного строения на флотацию газовых углей // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2. – С. 183. URL: [www.science-education.ru/122-20619](http://www.science-education.ru/122-20619) (дата обращения: 05.11.2015).
9. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А. Исследование влияния химических соединений различного состава на процесс флотации газовых углей // Сборник научных трудов Sworld. – 2013. – Т. 12, № 3. – С. 4–8.
10. Таразанов И. Итоги работы угольной промышленности России за январь – март 2013 года // Уголь. – 2013. – № 6. – С. 40–52.
11. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Влияние органических и неорганических соединений на флотацию углей низкой стадии метаморфизма // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4. – С. 24. URL: <http://www.science-education.ru/110-9663> (дата обращения: 05.11.2015).
12. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986. – 271с.

УДК 551.52

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ И ВЕТРА НА ТЕРРИТОРИИ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

<sup>1</sup>Невидимова О.Г., <sup>2</sup>Янкович Е.П.

<sup>1</sup>*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск,  
e-mail: olga-nevidimova@mail.ru;*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет, Томск, e-mail: yankovich@tpu.ru*

В статье обсуждаются вопросы оценки пространственно-временного распределения характеристик солнечной радиации и ветра на территории Томской области в контексте их энергетического потенциала. В качестве основных показателей рассматриваются суммарная солнечная радиация, продолжительность солнечного сияния, количество ясных дней, скорость ветра. На основе многолетних данных для Томской области исследована их сезонная и территориальная изменчивость. В результате проведенного анализа были раскрыты некоторые особенности поступления солнечной энергии, годового хода и пространственного распределения повторяемости ветра по градациям скорости и направлению. Выполненное районирование исследуемой области с использованием платформы ARCGis 10.2 на основе обобщения актинометрической и метеорологической информации позволило дифференцировать территорию по особенностям радиационного и ветрового режима. Сделан вывод о том, что Томская область имеет удовлетворительные ресурсы солнечной и ветровой энергии, несмотря на их существенную пространственную и временную неоднородность.

**Ключевые слова:** солнечная энергия, суммарная солнечная радиация, продолжительность солнечного сияния, ветровой режим, Томская область

## ENERGY RESOURCES OF SOLAR RADIATION AND WIND ON THE TERRITORY OF TOMSK REGION

<sup>1</sup>Nevidimova O.G., <sup>2</sup>Yankovich E.P.

<sup>1</sup>*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk,  
e-mail: olga-nevidimova@mail.ru;*

<sup>2</sup>*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: yankovich@tpu.ru*

The article discusses the evaluation of spatio-temporal distribution characteristics of solar radiation and wind on the territory of the Tomsk region in the context of their energy potential. The main indicators are considered total solar radiation, duration of sunshine, the number of clear days, wind speed. Based on long-term data for Tomsk region, studied their seasonal and spatial variability. The analysis revealed some peculiarities of the income of solar energy, energy of wind in the region. Complete zoning study area using the ARCGis platform on the basis of generalization meteorological information allowed differentiating the territory for the characteristics of regime of radiation and of wind. Concluded that the Tomsk Region has satisfactory resources solar and wind power, despite their significant spatial and temporal heterogeneity.

**Keywords:** solar energy, total solar radiation, duration of sunshine, wind regime, Tomsk region

Априорная лимитированность энергетических ресурсов, которые традиционно используются человечеством, предопределяет постоянный интерес к проблеме практического применения возобновляемых источников энергии, в том числе энергии солнца и ветра. На пути широкого использования возобновляемых энергетических ресурсов всегда стояла ограниченная возможность человека эффективно извлекать и консервировать энергию из этих энергоресурсов. Современная динамическая экспансия инновационных разработок на технологические процессы производства компонентов солнечных электростанций и развитие принципиально новых безлопастных технологий в ветроэнергетике обуславливают необходимость корректировки возможностей и целесообразности активного потребления ресурсов солнечной и ветровой энергии. Для Томской области с ее

обширной территорией и высокой концентрацией традиционных энергетических источников оценка солнечного и ветроэнергоресурса актуальна прежде всего с точки зрения их доступности. Применение ветро- и гелиоустановок позволило бы повысить энергообеспеченность области собственными ресурсами, диверсифицировав их.

Важным условием эффективного использования этих ресурсов является объективная и детальная оценка их пространственной и временной изменчивости. Целью данного исследования является анализ пространственно-временного распределения характеристик солнечной радиации и ветра на территории Томской области в контексте их энергетического потенциала.

### Материалы и методы исследования

Конечным результатом аргументированной оценки гелио- и ветроэнергоресурса является набор объ-

активных количественных характеристик, который отражает изменение режима каждого вида энергии и ограничивает их возможные вариации во времени и пространстве.

В качестве таких характеристик для оценки поступающей на территорию солнечной радиации используются показатели: суммы прямой и суммарной радиации, их изменчивость в разные временные интервалы в условиях ясного и пасмурного неба; продолжительность солнечного сияния, его изменчивость; непрерывная продолжительность солнечного сияния выше указанного уровня; число дней без солнца; повторяемость облачности разных градаций [2, 3, 4]. На основе этих показателей получают максимальную (при условии ясного неба) и фактическую (средние условия облачности) плотность солнечной энергии; потенциальные гелиоресурсы, принципиально доступные для практического использования; оптимальные углы наклона, которые обеспечивают максимальный поток солнечного излучения на принимающую поверхность гелиоустановки; показатели непрерывной продолжительности солнечного сияния (более 6 часов), обеспечивающие эффективную работу гелиоустановки.

На территории Томской области крайне ограничено количество метеостанций, ведущих многолетние наблюдения непосредственно за актинометрической ситуацией. В настоящее время существует только одна актинометрическая станция, на севере области: Александровское. Поэтому информация о потоках солнечной радиации была получена аналитически, то есть необходимые параметры для конкретной географической точки определялись расчетным путем на основе данных гелиографа и общей облачности [5, 6]. Для исследования использовались метеорологические данные 17 метеостанций, данные по продолжительности солнечного сияния 7 метеостанций и непосредственно актинометрическая информация 5 метеостанций территории Томской области и соседних областей.

Для решения практических задач оценки ветроэнергетических ресурсов необходимы данные о повторяемости различных скоростей ветра, о скоростях ветра различных градаций по румбам, амплитуда суточного хода скорости ветра по сезонам, вертикальный профиль средней скорости ветра, плотность воздуха; на основе этих показателей получают удельную мощность ветрового потока – теоретический потенциал энергии ветра [1, 4]. Для анализа ветроэнергетического потенциала использовались многолетние данные 20 метеостанций Томской области и соседних областей.

На следующем этапе на основе обобщения актинометрической и метеорологической информации проводилось районирование территории с использованием платформы ARCGIS 10.2. Это позволило дифференцировать территорию Томской области по особенностям радиационного и ветрового режима.

### Результаты исследования и их обсуждение

Распределение солнечной энергии при ясном небе по территории Томской области имеет выраженную широтность. Региональные особенности формирования облачности, прозрачности атмосферы, от-

ражательной способности подстилающей поверхности нарушают широтную зональность; особенно ярко это выражено в летний период. Годовой приход суммарной радиации при реальных условиях облачности изменяется от 3850 МДж/м<sup>2</sup> на севере области до 4193 МДж/м<sup>2</sup> на юге (рис. 1). Максимум приходится на июль и составляет от 618 МДж/м<sup>2</sup> до 690 МДж/м<sup>2</sup>. Наименьшая суммарная радиация в декабре на севере области составляет всего 25 МДж/м<sup>2</sup>. Как и для прямой радиации, для суммарной радиации характерно резкое возрастание значений от января к февралю (увеличение в 3 раза) и от февраля к марту (увеличение в 2,5 раза), а также резкое уменьшение их от августа до ноября (уменьшение в 2 раза каждый месяц).

Важным показателем режима излучения является продолжительность солнечного сияния (рис. 2). Увеличение продолжительности солнечного сияния в пределах Томской области происходит с северо-востока на юго-запад и характерно для всех месяцев года. Если на северо-востоке продолжительность солнечного сияния за год составляет 1743 часа, то на юго-западе – 1958 часов. Такой относительно небольшой разброс значений между севером и югом области в годовом выражении объясняется как существенным увеличением продолжительности светового дня на севере, так и особенностью формирования облачности в зимний и летний периоды. Средняя продолжительность солнечного сияния увеличивается от зимы к лету и в июле она наибольшая. Резкое возрастание числа часов с солнечным сиянием наблюдается в период от января к марту, что связано с увеличением продолжительности дня и с уменьшением повторяемости пасмурного состояния неба по общей облачности.

Большое значение для практических задач имеет оценка непрерывной продолжительности солнечного сияния 6 и более часов в сутки. Наибольшая повторяемость такой продолжительности солнечного сияния отмечается с марта по июнь (56–51 % от общего числа случаев). В декабре и январе в Томской области повторяемость непрерывной продолжительности солнечного сияния 6 и более часов составляет 1–8 %.

Используя все указанные характеристики, были получены прикладные индикаторы ресурсов солнечной энергии. Так, определена возможная продолжительность работы гелиоустановки в месяц при определенных значениях суммарной радиации. Для уста-

новки, которая расположена в Александровском и начинает работать при количестве суммарной радиации в 12 МДж/м<sup>2</sup>, продолжительность работы варьируется от 8 дней в августе до 20 дней в июне, в целом же за период апрель – август – 84 дней. На юге области эта цифра возрастает до 130 дней.

Анализ ветрового режима Томской области показал, что на территории области наибольшую повторяемость имеют ветры южного и юго-западного направления.

Север же области чаще находится в зоне действия ветров северо-западного направления. В годовом ходе четко прослеживается увеличение северных ветров на юге области с мая по август. Вообще в летние месяцы сложно выделить доминирующие направления ветров. Так, например, вероятность в период июнь – август северного и северо-западного направления вместе составляет 29–30% для Колпашево и 20–22% для Томска.

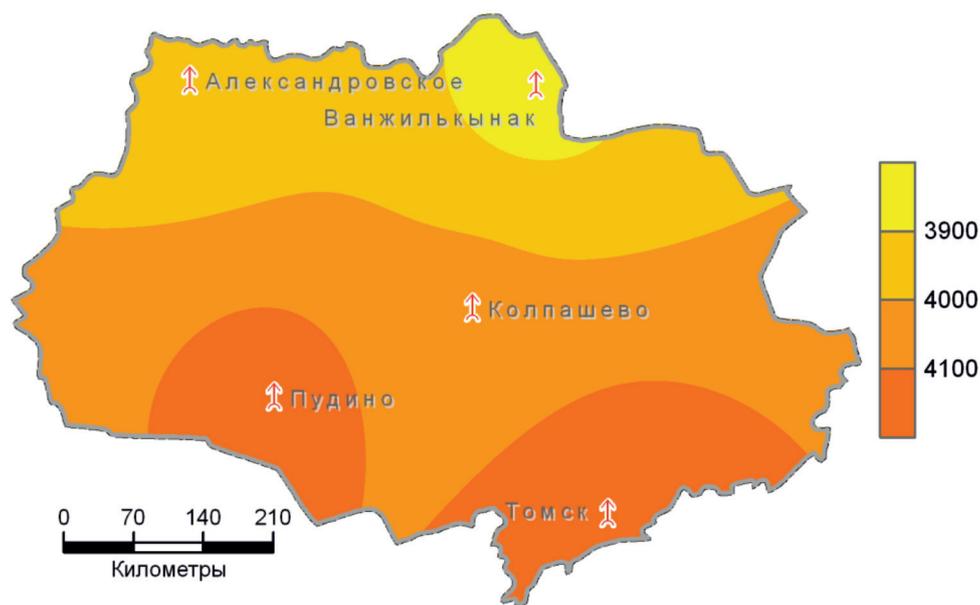


Рис. 1. Суммарная радиация (год/МДж/м<sup>2</sup>)

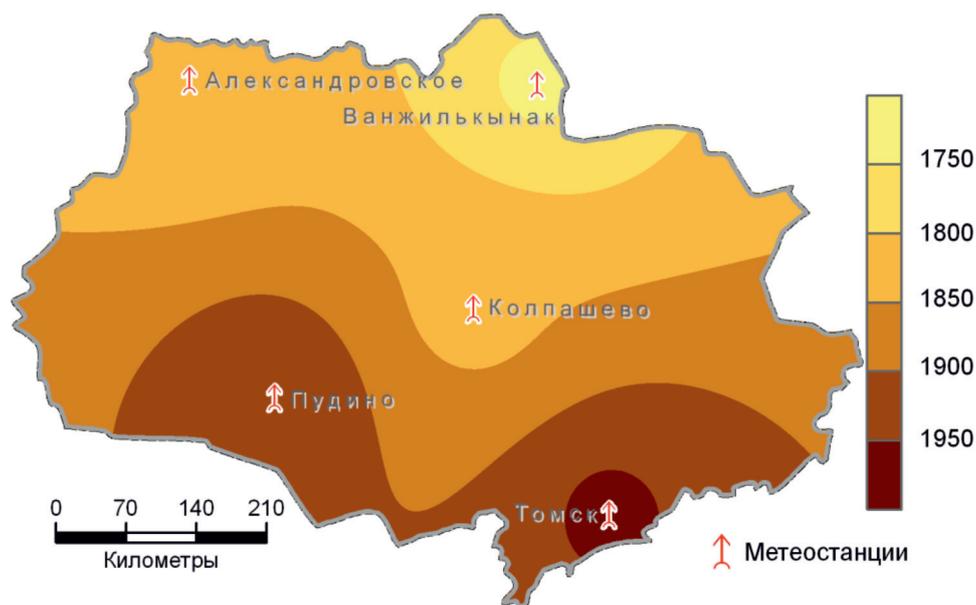


Рис. 2. Продолжительность солнечного сияния (часов/год)

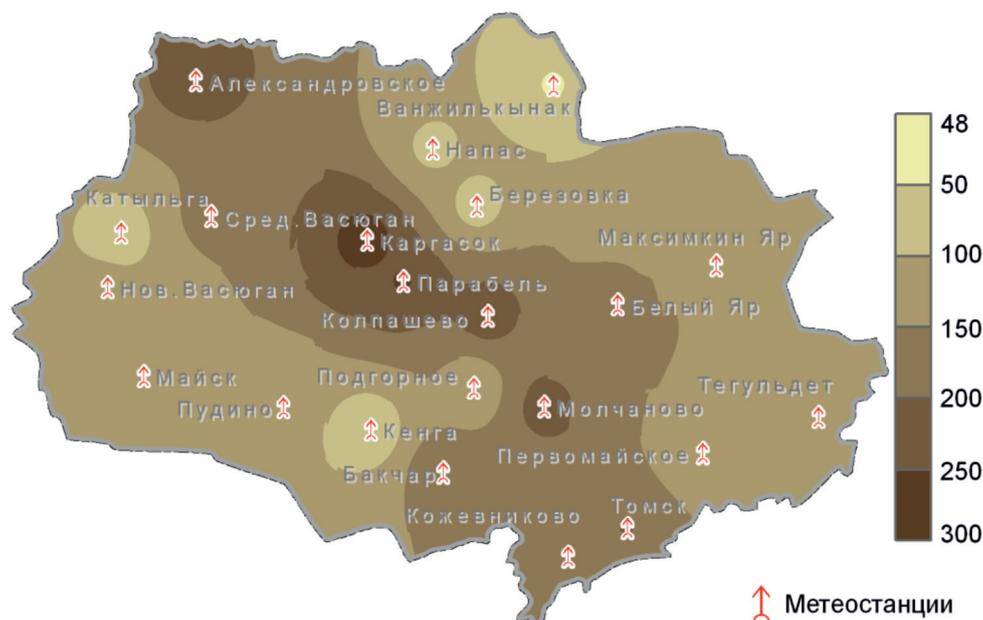


Рис. 3. Удельная мощность ветрового потока весной (Вт/м<sup>2</sup>)

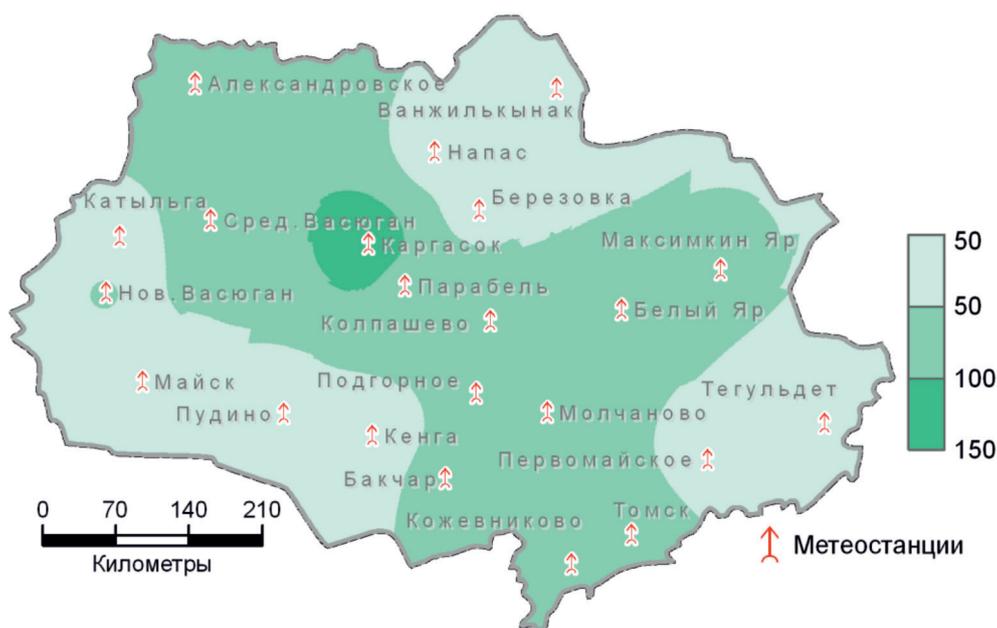


Рис. 4. Удельная мощность ветрового потока летом (Вт/м<sup>2</sup>)

На всей территории области четко определяется годовой ход скорости ветра. Наибольшие скорости ветра наблюдаются в сезон весна-осень. Среднегодовые скорости изменяются от 4,2 до 2,1 м/с. Различие в полях скоростей за дневной и ночной сроки выражено только для теплого периода. Весной дневные скорости ветра больше ночных в среднем на 1,5 м/с.

Для решения практических задач ветроэнергетики необходимы данные о вероятности различных скоростей ветра. Проведенный анализ показал на преобладание в регионе ветров со скоростями от 1–2 до 5–6 м/с, которые составляют в среднем 85% всех возможных скоростей в год. Скорости ветра 10–12 м/с наблюдаются довольно редко, повторяемость их составля-

ет не более 5 %, а более 16 м/с – единичные случаи.

Рассчитанная удельная мощность ветрового потока позволила выделить районы с различным режимом ветра в различные сезоны. Максимумы удельной мощности соответствуют переходным сезонам – осень и весна (рис. 3). Наибольшие ресурсы ветрового потока сосредоточены вдоль реки Обь в районе Каргаска, Парабели и Колпашево. Здесь они достигают 300 Вт/м<sup>2</sup>, несколько меньше на юге области – 200 Вт/м<sup>2</sup>. Осенью максимумы также сконцентрированы в центральной части области, худшие условия для развития ветроэнергетики – это северо-восток и западные части области.

В летний сезон большая часть Томской области характеризуется удельной мощностью от 50 до 100 Вт/м<sup>2</sup>, распределена мощность по территории относительно равномерно.

Летом также выделяются области с максимальными значениями удельного потенциала. Это те же самые центральные районы вдоль Оби с удельной мощностью до 150 Вт/м<sup>2</sup> (рис. 4).

Таким образом, годовой ход мощности ветра имеет четко выраженную сезонность. В суточном ходе максимум мощности достигается после полудня. Амплитуда суточного хода в летние месяцы не превышает 75 Вт/м<sup>2</sup>. Стоит также отметить, что приведенные оценки актуальны для открытых ровных площадей, на возвышенностях мощность будет больше.

### Заклучение

Для оценки возможностей расположения и эксплуатации объектов солнечной и ветровой энергетики следует рассмотреть, прежде всего, особенности пространственного и временного распределения энергии солнца и ветра в конкретном месте и определить необходимые условия и характери-

стики оптимального режима функционирования энергетических устройств.

По результатам проведенного исследования установлено, что Томская область имеет удовлетворительные ресурсы солнечной и ветровой энергии. Так, теоретический потенциал солнечной энергетики в области составляет более 1300 кВт ч/м<sup>2</sup>. В то же время из-за географического расположения территории уровень солнечной радиации варьируется. Так, энергетическая освещенность поверхности при ясном небе за летние месяцы в крайне северных районах не превышает 550 Вт/м<sup>2</sup>, а на юге региона достигает 800 Вт/м<sup>2</sup>. Существенны также и сезонные колебания. На территории области наиболее перспективны для солнечной энергетики юго-западные районы. В центральной части существует потенциальная возможность для применения небольших установок, рассчитанных на выполнение локальных задач. Наибольшие ветроэнергетические ресурсы сосредоточены вдоль реки Обь в районе Каргаска, удельная мощность ветрового потока здесь 300 Вт/м<sup>2</sup> весной и 220 Вт/м<sup>2</sup> зимой. С увеличением высоты, на возвышенностях, условия для ветроэнергетических устройств улучшаются.

### Список литературы

1. Дробышев А.Д. Косвенные способы расчета режимных характеристик скорости ветра и ее непрерывной продолжительности // Тр. ЗапСибНИИ Госкомгидромета. – 1984. – Вып. 66. – С. 59–74.
2. Кондратьев К.Я. Актинометрия. – Л.: Гидрометеоздат, 1965. – 690 с.
3. Пивоварова З.И. Радиационные характеристики климата СССР. – Л.: Гидрометеоздат, 1977. – 335 с.
4. Рекомендации по расчету специализированных климатических характеристик. – Л., Гидрометеоздат, 1997. – 76 с.
5. Сивков С.И. Методы расчёта характеристик солнечной радиации. – Л., 1968. – 323 с.
6. Савинов С.И. Соотношение между облачностью, продолжительностью солнечного сияния и суммами прямой и рассеянной солнечной радиации // Метеорологический вестник. – М., 1931. – Т. 39, № 1. – С. 1–7.