

ISSN 2521-6317

Volume 3
Number 2
2019

Journal of Baku Engineering University

**CHEMISTRY and
BIOLOGY**

Journal is published twice a year
Number -1. June, Number - 2. December

An International Journal

<http://journal.beu.edu.az>

Founder
Havar Mammadov

Editor-in-chief
Elchin Suleymanov

Co - Editors
Ramil Rzayev
Hasanaga Mayilov

Editorial advisory board

Ahmed Haciyev (Institute of Physiology, Azerbaijan)
Asif Manafov (Institute of Zoology, Azerbaijan)
Etibar Ismaiyllov (Institute of Petrochemical Process)
Khudaverdi Gambarov (Baku State University, Azerbaijan)
Niyaz Safarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)
Nagi Musayev (Baku State University, Azerbaijan)
Penah Muradov (Institute of Microbiology, Azerbaijan)

Ralfred Hasanov (Baku State University, Azerbaijan)
Ramin Bayramli (Azerbaijan Medical University, Azerbaijan)
Rufat Agalarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)
Ulviyya Hasanova (Baku State University, Azerbaijan)
Yashar Feyziyev (Institute of Botany, Azerbaijan)
Yusif Abdullayev (Baku Engineering University, Azerbaijan)
Gulshan Agayeva (Baku State University, Azerbaijan)

International Advisory board

Abel Maharramov (Baku State University, Azerbaijan)
Aneli Nedelcheva (Sofia University "St. Kliment Ohridski", Bulgaria)
Atta-ur- Rahman (University of Karachi, Pakistan)
Alexey Shaytan (Russian, Moscow State University)
Garib Murshudov (York Academy, London, UK)
Ismayil Aliyev (BSU, Azerbaijan)
Memmed Babanli (Baku State University, Azerbaijan)
Metin Balci (METU, Turkey)
M. Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)
Nurettin Shahin (Mugla University, Turkey)

Suleyman Allahverdiyev (Russian Academy of Sciences, Russia)
Taleh Yusifov (University of California, USA)
Vagif Abbasov (Institute of Petrochemical Process, Azerbaijan)
Valida Ali-zade (Institute of Botany, Azerbaijan)
Valentin Ananikov (Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia)
Valeri I. Bukhtiyarov (Boreskov Institute of Catalysis, Russia)
Vladimir Pashchenko (Moscow State University, Russia)
Yunus Dogan (Ege University, Turkey)
Elshad Gurbanov (Baku State University, Azerbaijan)
Svetlana Demuxamedova (Baku State University, Azerbaijan)

Executive Editors

Shafag Alizade

Assistant Editors

Gulnara Akhverdiyeva
Rana Abbasli

Design

Ilham Aliyev

Contact address

Journal of Baku Engineering University
AZ0101, Khirdalan city, Hasan Aliyev str. 120, Absheron, Baku, Azerbaijan
Tel: 00 994 12 - 349 99 95 **Fax:** 00 994 12 349-99-90/91
e-mail: chemistrybiology@beu.edu.az, jurnal@beu.edu.az
web: <http://journal.beu.edu.az>
facebook: [Journal Of Baku Engineering University](#)

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317



Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY AND
BIOLOGY

Baku - AZERBAIJAN

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY AND BIOLOGY

2019. Volume 3, Number 2

CONTENTS

ADSORPTION STUDY OF Fe (III) IONS BY SYNTHETIC ADSORBENT: ADSORPTIONISOTHERMS

Eyyubova E.J., Kh.J.Nagiyev, Chiragov F.M. _____ 87

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИОННО-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ДИСТИЛЛЯТА ОТ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И ПРИРОДЫ ЭКСТРАГЕНТА

M.Д. Ибрагимова, С.А.Сеидова, С.Г.Алиева, Х.А.Абдулаева _____ 95

MULTI-ELEMENT ANALYSIS OF DIFFERENT SPECIES OF CHOCOLATE BARS IN THE INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY AND ESTIMATION OF HACCP/LCA OF CHOCOLATE PRODUCTION AND CONSUMPTION

Maltam Shamilowa _____ 101

PHOTOINHIBITION IN VIVO OF SOME GRAIN CROPS AT LOW POSITIVE AND HIGH CRITICAL TEMPERATURES

Ali Bashirzadeh, Rufat Agalarov, Ralpheed Gasanov _____ 110

ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ ОТ ХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ (ПХБ)

З.И. Ис kennедерова _____ 122

3 ARPA SORTUNUN QURQLIQ STRESİNƏ DAVAMLILĞININ FOTOSINTETİK PIQMENTLƏR VƏ ENZİM OLMIYAN ANTOOKSIDANTLARIN MIQDARINA GÖRƏ QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

G.S. Məcidova, I.S. Abdullayeva, S.Q. Həsənova, Ç.I. Əhmədzadə _____ 135

SYNTHESIS OF 1-BENZYL-2,5-DI(TIOPHEN-2-YL)-1H-PYRROLE UNDER MICROWAVE IRRADIATION

A.S. Safarova _____ 140

S-(КАРБАМИЛОКСИ)МЕТИЛ-N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТ- ПЛАСТИФИКАТОР ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Арзу Оруджева _____ 144

CHOROLOGICAL STRUCTURE OF THE FLORA OF MIL STEPPE

Kamala Asadova _____ 149

РАДИОЗАЩИТНЫЙ ЭФФЕКТ МЕМБРАНОАКТИВНЫХ МАКРОЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гасимова Вафа Халиловна _____ 154

POLYISOPRENE COMPOSITES

Sabina Rahimova _____ 159

UDC 544.72

ADSORPTION STUDY OF Fe (III) IONS BY SYNTHETIC ADSORBENT: ADSORPTIONISOTHERMS

¹Eyyubova E.J., ¹Kh.J.Nagiyev, ¹Chiragov F.M.

¹Baku State University,
Az 1148, Z.Khalilov str., 23
esmira024@yahoo.com

ABSTRACT

This article is devoted to the study of the adsorption of ferric (III) ions by a chelating synthetic sorbent. Based on the copolymer of styrene with maleic anhydride and benzidine, a new polymer chelating sorbent was synthesized and the sorption characteristics of this sorbent with respect to Fe (III) ions were studied. Sorption characteristics of the sorbent with respect to Fe(III) ions have been studied. Various parameters influencing sorption, in particular, the value of the optimal pH, the effect of ionic strength, the time necessary for establishing complete sorption equilibrium, the effect of the initial concentration of metal ions were studied during the studies. Studies have shown that the maximum sorption capacity of the sorbent with respect to ferric ions is 277.2 mg / g at pH = 5. Several adsorption isotherm and kinetic models have been studied.

Keywords: Sorption, Fe (III), chelate-forming sorbent, preconcentration.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ FE(III) СИНТЕТИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ: ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ АННОТАЦИЯ

Данная статья посвящена изучению адсорбции ионов трехвалентного железа (III) хелатным синтетическим сорбентом. На основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом и бензидином синтезирован новый полимерный хелатный сорбент и изучены сорбционные характеристики этого сорбента по отношению к ионам Fe (III). Изучены сорбционные характеристики сорбента по отношению к ионам Fe (III). В ходе исследований были изучены различные параметры, влияющие на сорбцию, в частности, значение оптимального pH, влияние ионной силы, время, необходимое для установления полного сорбционного равновесия, влияние начальной концентрации ионов металлов. Исследования показали, что максимальная сорбционная емкость сорбента по отношению к ионам трехвалентного железа составляет 277,2 мг / г при pH = 5. Изучено несколько изотермических и кинетических моделей адсорбции.

Ключевые слова: сорбция, Fe (III), хелатообразующий сорбент, концентрирование.

FE(III)-ÜN SİNTETİK SORBNETLƏ SORBSIYASININ ÖYRƏNİLMƏSİ: ADSORBSIYA İZOTERMLƏRİ XÜLASƏ

Məqalə dəmir (III) ionlarının xelatəmələgətirici sintetik sorbent tərəfindən adsorbsiyasının öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Malein anhidridin sterol ilə birgə sopolimeri və benzidinəsasında yeni polimer xelatəmələ gətiricisorbent sintez edilmiş və bu sorbentin Fe (III) ionlarına qarşı sorbsion xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Tədqiqat zamanı sorbsiyaya təsir edən müxtəlif parametrlər, xüsusilə, optimal pH, ion qüvvəsinin təsiri, zamandan asılılıq, metal ionlarının ilkin qatlılığının təsiri öyrənilmişdir. Araşdırmaqlar göstərir ki, maksimum sorbsiya tutmumühitin pH=5 qiymətində 277.25 mq/qtəşkil edir. Tədqiqat zamanı bəzi sorbsiya izotermələri və kinetikası öyrənilmişdir.

Açar sözlər: Sorbsiya, Fe (III), xelatəmələgətirici sorbent, qatlaşdırılma.

Introduction

Iron is found in chemical wastewater, metallurgical, machine-building, metalworking, petrochemical, textile, chemical-pharmaceutical and other industries. When the iron content

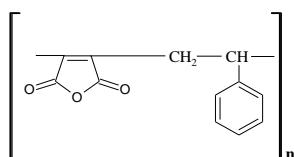
is more than 1 mg/l, the water becomes brown. In connection with the growth of industrial production, there is an increase in the consumption of natural water and, as a result, an increase in generated wastewater. Insufficiently treated wastewater is the main source of pollution and clogging of natural reservoirs, lead to significant physicochemical changes in the properties and composition of water, making it unsuitable for household and household use. The most common toxic impurities of wastewater are heavy metals. Sources of these impurities are waters of textile, leather, electroplating, chemical and machine-building enterprises, as well as ore and mine enterprises production [4,5].

The aim of this work is to study the sorption of Fe (III) ions from its aqueous solutions by a polymeric chelating-forming sorbent based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and benzidine [2,6-8]. Various sorption characteristics, in particular the effect of pH, time, ionic strength, initial concentration of the metal ion, were studied during the studies. The process of desorption was also studied and the optimum eluent was established. Several adsorption isotherm and kinetic models have been studied [9].

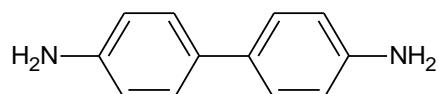
Research method and research

Preparation of solutions. The initial metal solution of Fe (III) ions with concentration of 10^{-2} mol·L⁻¹ was prepared by using 10⁻¹ M FeCl₃ solution, prepared by dissolving reduced iron in HCl and HNO₃. The equilibrium concentrations of Fe (III) ions in the solution were determined with the help of the corresponding reagent 2,2' - ([1,1'-biphenyl] -4,4'-diilbis(diazen-2,1-diyl)bis(benzene-1,3,5-triol)C₁₈H₁₈O₆N₄ (R)[3]. Optical densities of the solutions were measured on KFK-2 and optimal pH = 5 and $\lambda = 490$ nm were established.

Buffer solutions from 1 to 5 were prepared on the basis of 0.1 N solutions of CH₃COOH and NH₃·H₂O. To study the effect of ionic strength on the sorption capacity of the sorbent, 2 mol·L⁻¹KCl solution was used, as well as 2 mol·L⁻¹KOH solution to study the desorption process. For the synthesis of the sorbent, a styrene maleic anhydride copolymer and benzidine were used.

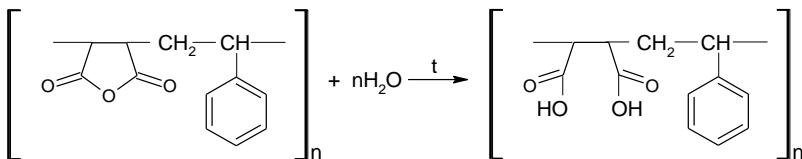


Scheme 1. Molecular structure of a copolymer of styrene with maleic anhydride

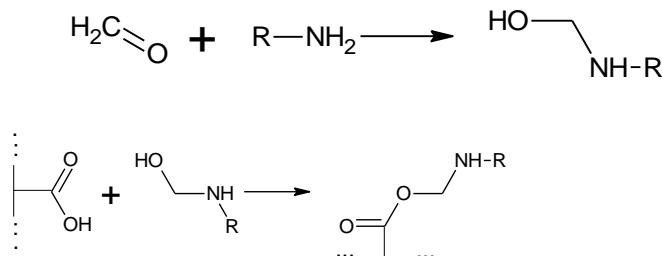


Scheme 2. Molecular structure of benzidine

Synthesis of sorbent. Synthesis of the sorbent was carried out according to a known technique [1]. As the polymer matrix for the synthesis of the sorbent, a styrene maleic anhydride copolymer and benzidine were used. For that purpose, 3 g of polymer were added to the round bottom flask. Subsequently, the appropriate amount of benzidine was weighed, dissolved in water and added to the original contents of the flask. The synthesis was carried out in the presence of formalin, as a cross-linking agent. The reaction was carried out at a temperature of 60-70°C, for 30-40 minutes. During the reaction, the following transformations were observed:



Since the process is carried out in an aqueous medium, the anhydride groups of the polymer undergo hydrolysis.



Scheme 3. The mechanism of the sorption process

As a result of the mutual influence of formaldehyde and amine, an unstable carbonylamine is formed. The resulting carbonylamine interacts with the carboxyl groups of the macromolecule and thus the amine is introduced into the macromolecule.

At the end, the resulting synthesis product is passed through a filter paper, washed, dried, ground and used for further research.

Preconcentration. Sorption studies of Fe (III) ions were carried out at room temperature. For each experiment, 2 ml of a solution of a metal ion with a known concentration (10^{-2} mol·L⁻¹) was added to 50 ml conical flasks. In each flask, 30 mg of sorbent and corresponding pH were added. The pH of the solutions was monitored using a pH meter Ionomer-130. The resulting mixture was kept for 24 hours. The contents of the flask were then passed through a filter paper and the liquid phase was separated from the solid phase.

Subsequently, 1 ml samples were taken from each flask, diluted with a buffer solution of pH 5, and final concentrations of Fe (III) ions were measured with the reagent 2,2' - ([1,1'-biphenyl] -4,4'-diilbis(diazen-2,1-diyl)bis(benzene-1,3,5-triol)C₁₈H₁₈O₆N₄ (R) on the photoelectrocolorimeter KFK-2 at $\lambda=490$ nm.

The degree of metal ion extraction was calculated by the following formulas:

$$R, \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (2)$$

where C_0 is the initial concentration of the metal ion (mol·L⁻¹), C_e is the equilibrium concentration of the metal ion (mol·L⁻¹), V is the volume of the solution (L), and m is the sorbent mass (mg).

The desorption process. Desorption studies were carried out using different inorganic acids of the same concentration, namely: 0.5 mol·L⁻¹ solutions of HNO₃, HCl, H₂SO₄ and CH₃COOH acids. To carry out the experiment, 30 mg of sorbent were weighed into 4 flasks, 2 ml of a 10^{-2} mol·L⁻¹ Fe (III) solution and 18 ml of pH 5.0 were added and left for 24 hours.

Subsequently, the solid portion of the solution was separated from the liquid by filtration. To the filtered portion was added 20 ml of 0.5 mol·L⁻¹ solutions of HNO₃, HCl, H₂SO₄ and CH₃COOH acids.

Tightly closed and left for 24 hours. At the end of the day, the liquid portion of the solution was again separated from the solid. 1 ml was then taken from the homogeneous solution, 1-2 ml of a 2 mol·L⁻¹ solution of KOH was added, diluted with a buffer solution of pH 5.0, and final concentrations of Fe (III) ions were determined with (R) on KFK-2 [5].

Equipment. The optical densities of the solutions were measured on photoelectrocalorimeter KFK-2 in a cuvette with a layer thickness $l = 1$. pH values measured on the pH meter IonomerI-130. The IR spectrum of the sorbent was taken on a Varian 3600 Fourier spectrometer in the region from 400 to 4000 cm⁻¹.

Discussion of research method and its results

Sorbent structure. The result of studying the structure of the sorbent is shown in Figure 1:

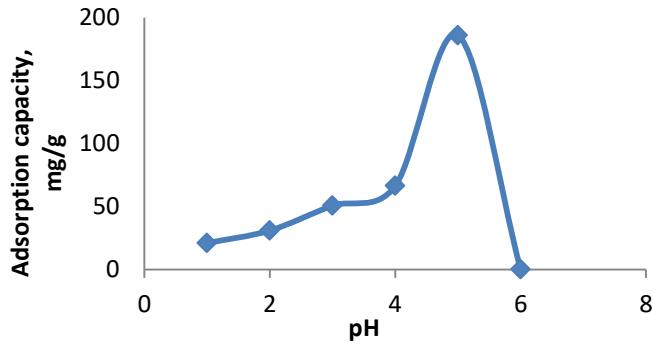


Fig.1. IR spectra of adsorbent

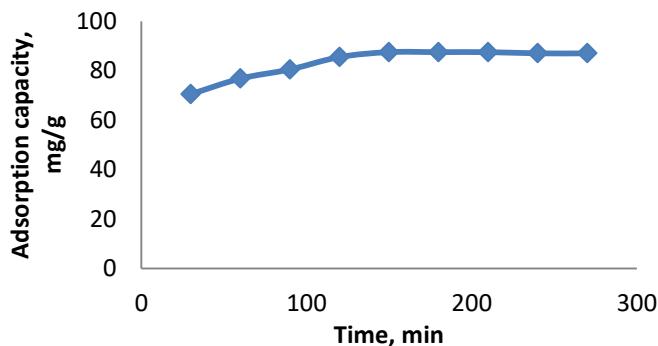
As can be seen from Fig. 1, the following functional groups are present in the structure of the sorbent. The vibrational frequencies are observed in IR spectra of sorbent: at 3600-3100 cm⁻¹ [valence oscillations of the -OH group in the carboxyl group, the covalent vibrations of the group -NH (3400-3200 cm⁻¹)], 1780-1750 cm⁻¹ (valence oscillations of the -C = O group of the carboxyl group), 1570 -1540 cm⁻¹ (the valence oscillations of the C-N group and the deformation vibrations of the N-H group), 725-675 cm⁻¹ (deformation vibrations of the C-C group in the benzene ring)

Effect of pH on the degree of extraction of Fe (III). One of the most important parameters that affect the degree of sorption is pH, so studying the effect of this parameter is an important task. For this purpose, 30 mg of sorbent was weighed and added to the flask. Further, 2 ml of a 10⁻²mol·L⁻¹ metal ion solution and 18 ml of an appropriate pH of 1 to 5 were added. The contents of the flask were stored for 24 hours.

After a day, the solid portion of the solution was separated from the liquid and the optical densities of the homogeneous solutions were measured on a KFK-2 photoelectrocalorimeter with a buffer solution pH 5.0 at a wavelength 490 nm. The results of the studies showed that the greatest metal recovery is observed at a pH value 5.0. Further sorption experiments were carried out at a given pH value 5.0. A graphic representation of the data is shown in Figure 2:

**Fig. 2.** Effect of pH on adsorption capacity $m_{\text{sorb.}} = 30 \text{ mg}$, $V_{\text{gen.}} = 20 \text{ ml}$, $C_{\text{Me}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

The influence of time on the degree of extraction of the metal ion. The effect of time on the sorption capacity of the Fe (III) metal ion is shown in Figure 3. In order to study this parameter, measurements were made in the range from 0 to 270 minutes. The equilibrium concentrations of metal ions in the sample were determined at the appropriate time intervals at KFK-2 and $\lambda = 490 \text{ nm}$.

**Fig. 3.** Effect of time on adsorption capacity $m_{\text{sorb.}} = 30 \text{ mg}$, $V_{\text{gen.}} = 20 \text{ ml}$, $C_{\text{Me}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

As can be seen from Figure 3, in the period from 0 to 120 minutes, the degree of sorption gradually increases, and from 150 minutes remains constant. This indicates the attainment of complete sorption equilibrium.

Effect of ionic strength on the sorption capacity of the sorbent. In the course of this work, the influence of ionic strength on the degree of extraction of the Fe (III) ion was investigated. For these purposes, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ potassium chloride KCl solution was used.

Studies have shown that within the range of $\mu = 0.2\text{--}1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the presence of K^+ and Cl^- ions has a negligible effect on the extraction of metal ion and practically does not affect the adsorption capacity of the adsorbent.

Effect of the initial concentration of Fe (III) ions on the adsorption capacity. In the course of the experiment, the effect of the initial metal ion concentration on the degree of adsorption by the synthesized sorbent was studied. For this purpose, the concentration range of Fe (III) ions was used from $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $10.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. For this, 30 mg of sorbent were weighed, the corresponding volumes of the metal ion solution and pH 5.0 were added. After 150 minutes, the optical densities of the homogeneous solutions on KFK-2 were measured

with a buffer solution pH 5.0 at $\lambda = 490$ nm. The degree of extraction of the metal ion by the adsorbent was calculated using the well-known formula (1). The results are graphically depicted in Figure 4 and Table 1.

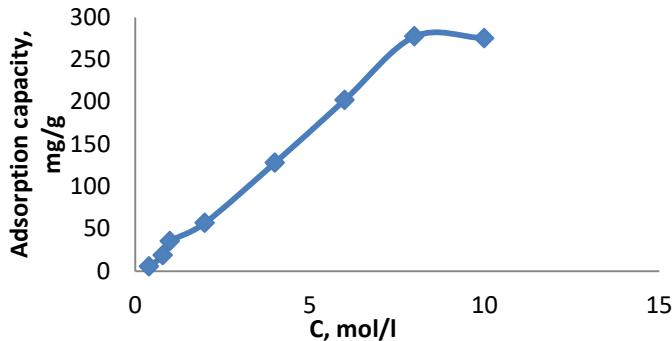


Fig.4. Effect of initial metal ion concentration on the adsorption capacity

$$m_{\text{sorb.}}=30 \text{ mg}, V_{\text{gen.}}=20 \text{ ml}, C_{\text{Me}}=10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

The results of the studies showed that the greatest sorption capacity is observed at a Fe(III) concentration of $8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1. Extraction degree of Fe (III) ions by a synthesized sorbent

$C_{\text{Me}}, x \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,2	0,4	0,8	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
R, %	44	55	69	75	82	85	89	91	90

The desorption process. This work also involves studying the reverse process—desorption. The presence of the necessary eluents for desorbing the metal ion is an important task. In our article, this process is carried out by using different inorganic acids with the same concentration, in particular $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ solutions of HNO_3 , HCl , H_2SO_4 and CH_3COOH acids. The results of the studies have shown that maximum desorption ability over Fe(III) ions shows $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ solution of HNO_3 .

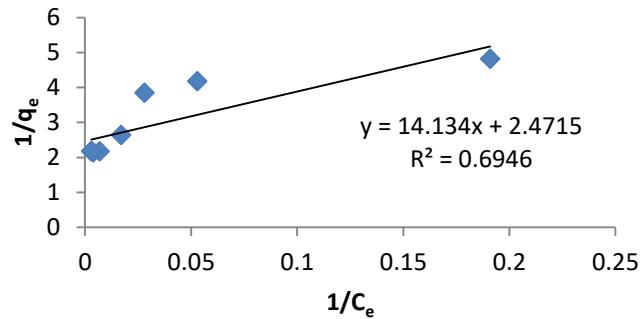
Langmuir isotherm

Langmuir model can be described using the following equation [Langmuir 1918]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

where C_e ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) is concentration of adsorbate in the aqueous phase at equilibrium, q_e ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) is the equilibrium adsorption capacity, q_m is equal to q_e for the complete monolayer and K_L ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$) is the Langmuir isotherm constant.

Linear plot of dependence of $1/q_e$ versus $1/C_e$ is shown in **Figure 5**. The values of the q_{max} and K_L were calculated from the slope and the intercept of the plot, respectively.

**Fig.5.** Langmuir isotherm model

The essential characteristic of the Langmuir isotherm can be represented by a separation factor called equilibrium parameter (R_L) and has the following form:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2)$$

Where b is the Langmuir constant ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$), C_0 is the initial concentration of adsorbate ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). The value R_L indicates the isotherm type. A value between 0 and 1 shows favorable adsorption process.

Results show that R_L lies between 0 and 1 and is equal to 0.99, which shows that adsorption is favorable under the specified experimental conditions by Langmuir model. Also the value of the coefficient of regression $R^2=0.694$ indicates that isotherm model fits good with experimental adsorption data.

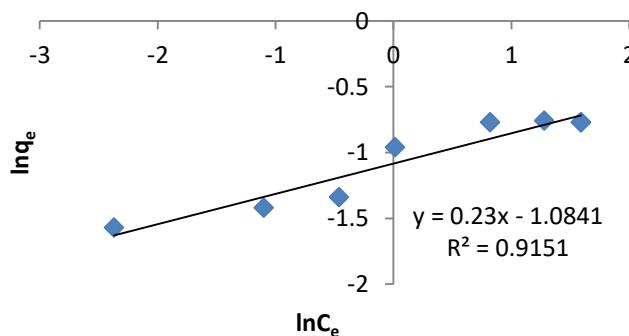
Freundlich isotherm

The Freundlich model is described by the following equation [Freundlich 1906]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

where C_e ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) is adsorbate concentration at equilibrium, q_e ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) is the equilibrium adsorption capacity, K_F is the Freundlich constant and $1/n$ the heterogeneity factor.

The plot of dependence of $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ is shown in **Figure 6**. The values of K_F and $1/n$ were calculated from the slope and intercept of the plot, respectively.

**Fig.6.** Freundlich isotherm model

K_F indicates capacity of adsorption process (mg/g), n provides an approximation of adsorption intensity. A favourable adsorption is estimated when the value of n is 1-10. Results show that the value of n is almost equal to 1 for, which indicates favorable adsorption process. On the other hand $1/n$ is considered as a function of adsorption strength. If value of $1/n$ is lower than 1 it means a normal adsorption, if $1/n > 1$ it shows cooperative adsorption. In our case $1/n = 0.23$, which indicates to normal adsorption process.

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm parameters

Adsorbent	Langmuir				Freundlich		
	(q_{max} , mg·g ⁻¹)	(K_L , L·mg ⁻¹)	(R_L)	(R^2)	(K_F , mg·g ⁻¹)	($1/n$)	(R^2)
S	0.4	0.176	0.99	0.69	0.33	0.23	0.915

Conclusion

The results of the investigations are quite high, in particular, when studying the effect of the initial concentration of metal ions on the sorption capacity of the sorbent, the maximum sorption capacity of the sorbent is 277.2 mg / g. The foregoing allows us to assume the possibility of using the synthesized sorbent, based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and m-aminophenol, for extracting Fe (III) ions from various natural and industrial objects.

Acknowledgement

This work has been performed with the support of Internal University Grant of Baku State University "50+50".

REFERENCES

1. O.N.Akbarov, E.O. Akbarov. *Workshop on High-Molecular Chemistry*. Baku, 231 p., 2002 (Russian)
2. A.F. Alieva, E.J. Eyyubova, F.E. Huseynov, N.T. Shamilov, F.M. Chiragov. *Adsorption study of some sorbents based on maleic anhydride styrene copolymer and sulfodimezine and triazine as linkable amines*, Jomard Publishing, New materials, compounds and applications, Vol.1, No. 1, 27-35, 2017
3. M.I. Bulatov, I.P. Kalikin. *Practical Book on Photometric and Spectrometric Methods of Analysis*. L. Chemistry, 407 p., 1972 (Russian)
4. D. Jun, F.L. Ren, Ch.Y. Tao. *Adsorption Behavior of Fe(II) and Fe(III) Ions on Thiourea Cross-Linked Chitosan with Fe(III) as Template*, Molecules, Vol.17, p.4388-4399, 2012
5. M.H.Kh. Mostafa, K.Z. Al-Wakeel, S.S. Abd El Rehim, H. Abd El Monem. *Adsorption of Fe(III) from Aqueous Medium onto Glycine-Modified Chitosan Resin: Equilibrium and Kinetic Studies*, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol.35, No.12, p.1691-1698, 2014
6. N.A. Oztaş, A. Karabakan, Ö. Topal. *Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples*. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.111, No.1, p.200-205, 2008
7. A.R.F.I. Purnaratrie. *Comparative Adsorption of Fe(II) and Cd(II) Ions on Glutaraldehyde Crosslinked Chitosan Coated Cristobalite*, *Oriental Journal of Chemistry*, Vol.31, p. 2071-2076, 2015
8. D. Rongdong, H. Yuan, K. Jiangang, W. Zuo. *Adsorption of Fe(III) on smithsonite surfaces and implications for flotation*. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.8, No.12, p.542-555, 2017
9. H. Sukpreabprom, O. Arquero, W. Naksata, P. Soosamiti, S. Janhom. *Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cd(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions onto Bottom Ash*, *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 5, No.2, p.165-170, 2014

УДК 665.541.48-143:542.61

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИОННО-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ДИСТИЛЛЯТА ОТ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И ПРИРОДЫ ЭКСТРАГЕНТА

М.Д. ИБРАГИМОВА, С.А.СЕИДОВА, С.Г.АЛИЕВА, Х.А.АБДУЛЛАЕВА

Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана,

пр. Ходжалы 30, Баку, AZ1025 Азербайджан

e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

РЕЗЮМЕ

Представлены результаты экстракционной очистки прямогонного и гидроочищенного дизельных дистиллятов с использованием в качестве экстрагента ионных жидкостей, состоящих из органического катиона – морфолиния и N-метилпирролидония и органического аниона – формиата и ацетата. Показано, что степень очистки исследуемых дизельных фракций от нежелательных компонентов зависит как от природы ионной жидкости, т.е. анионно-катионного состава, так и от фракционного состава используемого дистиллята. Установлена сопоставимая экстрагирующая способность N-метипириодониумацетатной и морфолиниумформиатной ионной жидкости в процессе экстракционной очистки прямогонного дизельного дистиллята, а также сравнительно высокая экстрагирующая способность N-метипириодониумацетата в процессе избирательной очистке гидроочищенного дизельного дистиллята, полученного гидроочисткой смеси прямогонной дизельной фракции и легкого газоляя коксования.

Ключевые слова: рафинат, экстрагент, дизельная фракция, N- метилпирролидон, ионная жидкость

DEPENDENCE OF EFFECTIVENESS OF THE PROCESS OF ION-LIQUID EXTRACTION CLEANING OF DIESEL DISTILLATE ON THE COMPOSITION OF DIESEL FRACTION AND THE NATURE OF THE EXTRACTANT

ABSTRACT

The presented are the results of extraction purification of straight-run and hydrotreated diesel distillates using ionic liquids consisting of an organic cation – morpholinium and N-methylpyrrolidonium and an organic anion – formate and acetate. It was shown that the degree of purification of the studied diesel fractions depends both on the nature of the ionic liquid, i.e. anionic-cationic composition and the fractional composition of the distillate used. The established was a comparable extracting ability of both ionic liquids N-metipyroidonium acetate and morpholinium formate in the process of extraction purification of straight-run diesel distillate, as well as a relatively high extracting ability of N-metipyroidonium acetate in the process of selective purification of hydrotreated diesel distillate obtained by hydrotreating a mixture straight run diesel fraction and light gas oil coking.

Key words: raffinate, extractant, diesel fraction, N-methylpyrrolidone, ionic liquid

**DİZEL DİSTİLLATİNİN İON-MAYE EKSTRAKSİYA ÜSULU İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ PROSESİNİN
EFFEKTİVLİYİNİN DİZEL FRAKSİYASININ TƏRKİBİNDƏN VƏ EKSTRAGENTİN TƏBİƏTİNDƏN
ASILILIĞI
XÜLASƏ**

Təqdim edilmiş materialda birbaşa qovulmuş və hidrotəmizlənmiş dizel distillatlarının- morfoliniy və N-metilpirrolidoni tipli üzvi kation və formiat və asetat tipli üzvi aniondan təşkil olunmuş ion maye tərkiblərdən ekstragent kimi istifadə seçici təmizlənməsinin nəticələri verilmişdir. Tədqiq olunan dizel distillatlarının fraksiyalarının lazımsız komponentlərdən təmizlənmə dərəcəsinin ion mayesinin təbətiindən, yəni anion-kation tərkibindən və istifadə olunan distillatın fraksiya tərkibindən asılılığımıəyyən edilmişdir. Birbaşa qovulmuş dizel distillatının ekstraksiya üsulu ilə təmizlənməsi prosesində N-metilpirrolidoniumasetat və morfoliniumformiat tərkibli ion mayelerinin müqayisə oluna bilən ekstraksiya qabiliyyətləri və N-metipyroidoniyumasetatin

birbaşa qovulmuş dizel fraksiyası və kokslaşmanın yüngül qazoylundan alınmış hidrotəmizlənmiş dizel distillatının seçici təmizlənmə prosesində nisbətən yüksək ekstraksiya qabiliyyəti aşkarlanmışdır.

Açar sözlər: rafinat, ekstraqent, dizel fraksiyası, N-metilpirrolidon, ion mayesi.

Из нефтепродуктов дизельное топливо является важным источником энергии, так как считается многоцелевым нефтяным топливом в легковых и грузовых автомобилях, морских судах, самолетах, железнодорожных локомотивах, сельскохозяйственных средствах, строительной технике и т.д. Дизельное топливо представляет сложную смесь углеводородов (парафинов, наftenов и ароматических соединений) при сгорании которой в атмосферу выделяются выхлопные газы (SO_x , NO_x , CO , CO_2), которые являются опасными для здоровья живых организмов. С учетом этого необходимо удаление из состава топлива нежелательных компонентов, в частности ароматических углеводородов и серосодержащих соединений.

С этой целью наряду с традиционными, гидрогенизационными методами очистки применяются и альтернативные методы (адсорбционные, окислительные, экстракционные, комбинированные методы), среди которых метод жидкостной экстракции занимает особое место [1-5]. Основным преимуществом процесса экстракционной очистки является возможность одновременного удаления при мягких условиях, как сернистых соединений, так и ароматических углеводородов. Помимо этого, экстракция считается безотходным процессом, так как экстракт получаемый наряду с целевым продуктом, рафинатом находит применение в различных отраслях промышленности (в производстве технического углерода, суперпластификатор для бетонных смесей, для получения лаков, красок, ароматических растворителей типа Нефрас, в процессах абсорбции бензолльных углеводородов из коксового газа и т.д.) [6,7].

Экстракция основана на различной растворимости компонентов нефтяного сырья в применяемых избирательных растворителях - экстрагентах и эффективность процесса зависит от многих факторов – селективности экстрагента, состава дизельной фракции, условий экстракции. С использованием в качестве экстрагента ионных жидкостей – растворителей, обладающих комплексов уникальных физико-химических свойств и подчиняющихся принципам зеленой химии возможности процесса экстракции расширились.

Результаты систематических исследований, проводимых в ИНХП НАНА по экстракционной очистке нефтяных фракций различного назначения, указывают на целесообразность применения ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот в качестве избирательного растворителя [8,9]. В частности, исследованием экстракционной очистки гидроочищенной дизельной фракции (ГДФ), содержащей 16% масс ароматических углеводородов и 311 ppm серосодержащих соединений рядом ионных жидкостей, синтезированных на основе уксусной и муравьиной кислот, установлено высокая избирательность N-метилпирролидониумацетата. При найденных оптимальных условиях с использованием в качестве экстрагента N-метилпирролидониумацетата (соотношение ионной жидкости к сырью – 2:1, температура экстракции 20-25°C, время контакта компонентов 1 час) наблюдается практически полная деароматизация исходного сырья [10].

В случае экстракционной очистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ), содержащей 12% масс ароматических углеводородов и 983 ppm серосодержащих соединений N-метилпирролидониумацетатом процесс экстракции осуществлён как в одну стадию, так и поэтапно при вышеуказанных условиях- соотношения ионная жидкость: экстрагент 2:1 весовых, температура- 20-25°C и времени контакта компонентов- 1 час. на каждом этапе. Показано, что при этом после двухэтапной экстракционной очистки ПДФ остаточное содержание ароматических углеводородов полученном рафинате составляет 4% масс (табл.) [11].

В данной статье приведены сравнительные результаты экстракционной очистки вышеуказанных дизельных фракций (ПДФ и ГДФ) ионно-жидкостными составами- N-метилпирролидониумацетатом и морфолиниумформиатом с целью установления степени очистки, как от состава используемого сырья, так и от природы применяемого экстрагента. Процесс экстракции проводился в трехгорлой колбе снабженной механической мешалкой и термометром. По окончании процесса экстракции рафинатная фаза отделялась от экстрактного раствора отстаиванием в течение 30 мин. Верхнюю рафинатную фазу отделяли слиянием нижней экстрактной фазы.

Проводимым циклом исследований установлено, что при экстракционной очистке ПДФ с использованием в качестве избирательного растворителя морфолинформиатной ионной жидкости наблюдаются сопоставимые результаты. Так, при двухэтапной очистке ПДФ с использованием на каждом этапе равного массового количества морфолиниумформиатной ионной жидкости по отношению к сырью, при температуре 20-25 °C и времени контакта компонентов 1 час остаточное содержание ароматики составляет 5 %масс, серосодержащих соединений 483 ppm против 4 %масс и 470 ppm соответственно в случае экстракционной очистке с N-метилпирролидониумацетатом (табл.).

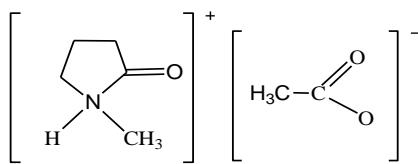
Как видно, наблюдаемая экстрагирующая способность морфолиниумформиата и N-метилпирролидониумацетата в процессе экстракционной очистки ПДФ практически одинакова. Однако в случае очистки ГДФ указанными ионно-жидкостными составами наблюдается значительна высокая степень извлечения нежелательных компонентов из состава сырья с N-метилпирролидониумацетатом, чем с морфолинформиатом. В частности, в аналогичных условиях экстракционной очистки (при двухкратном избытке экстрагента к сырью, температуре 20-25 °C и времени контакта компонентов один час) морфолиниумформиатной ионной жидкостью содержание ароматических соединений снижается всего на 4% масс и их остаточное содержание составляет 12 % масс, когда в случае N-метилпирролидониумацетатной ионной жидкости наблюдается практически полная деароматизация (табл.).

Таблица. Результаты экстракционной очистки прямогонной и гидроочищенной дизельных фракций N-метилпирролидониумацетатной и морфолиниумформиатной ионными жидкостями

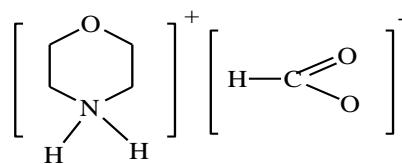
		Температура выпаривания, °C	Выход рафината, % масс	Содержание ароматических углеводородов, % масс	Содержание сернистых соединений, ppm	Показатель предломления, n_D^{20}	Плотность при 20°C, кг/м³	Кинематическая вязкость, мм²/с при 20°C
ПДФ		191-350	-	12	983	1,4629	852,3	6,47
рафинат, полученный одностадийной экстракционной очисткой ПДФ с	морфолиниум-формиатом	-	92,6	6	553	1,4594	833,9	5,94
	N-метил-пирролидониум-ацетатом	-	78,83	8	577	1,4606	834,4	6,02
рафинат, полученный двухстадийной экстракционной очисткой ПДФ с	морфолиниум-формиатом	-	87,5	5	483	1,4579	833,2	5,83
	N-метилпирролидониум-ацетатом	-	84,08	4	470	1,4568	832,7	5,69
ГДФ		185-364	-	16	311	1,4698	845,7	6,03
рафинат, полученный односта-дийной экстракционной очисткой ГДФ с	морфолиниумформиатом	-	92,5	12	161	1,4663	833	5,47
	N-метилпирролидониум-ацетатом	-	80,5	0	130	1,4616	831	5,34

Для разъяснения наблюдаемого факта в первую очередь следует обратить внимание на фракционный состав исследуемых дизельных фракций – ПДФ и ГДФ. Как отмечено, содержание ароматических углеводородов в составе ГДФ в отличие от ПДФ несколько выше и составляет 16% масс. Это связано с тем, что в настоящее время в Азербайджане, как и в других странах мира с целью увеличения объема производства дизельного топлива к гидроочистке подвергается смесь прямогонной дизельной фракции и продуктов вторичной переработки нефти, содержащей высокое количество тяжелых ароматических углеводородов, сернистых и смелообразных соединений. И при гидроочистке смесевого дизельного дистиллята ароматические углеводороды гидрируются лишь частично, а пространственно затрудненные ароматические углеводороды из-за трудного доступа водорода к двойным связям ароматического кольца практически не гидрируются.

С учетом того, что природа растворителя также влияет на эффективность экстракции необходимо просмотреть и структуру используемых в процессе экстракционной очистки ионных жидкостей.



N-метилпирролидониумацетат



Морфолиниумформиат

В N-метилпирролидониумацетате атомы водорода, находящиеся в α - положении по отношению к карбонильной группе, являются подвижными, и могут мигрироваться к кислороду карбонильной группы, образуя енольную форму и миграция кислого водорода, находящегося у атома азота при этом наиболее высокая. Следовательно, с повышением кислотности протонов в α - положении к карбонильной группе содержание енольной формы возрастает. В енольной форме вместо связей N-H, N-C и C=O имеются связи N=C, C-O и O-H, и, следовательно, N-метилпирролидониумацетат в енольной форме является более реакционноспособной. В связи с этим енолы считаются наилучшими экстрагентами. Кроме того, за счет CH₃ группы у атома азота положительный заряд его частично гасится и благодаря чему катионный фрагмент N-метилпирролидониумацетата более стабильный. Анионный фрагмент- N-метилпирролидониумацетата по сравнению с анионным фрагментом морфолиниумформиата считается более сильным основанием, так как муравьиная кислота сильнее уксусной кислоты и сильной кислоте всегда соответствует слабое основание - формиат.

Наряду с этим катионный фрагмент N-метилпирролидониумацетатной ионной жидкости по сравнению морфолиниумформиатной имеет более ассиметричную структуру с положительно заряженным азотом. С увеличением ассиметричности катиона в составе ионной жидкости ослабевает кулоновское взаимодействие, приводящее к слабой координации между ионами, что также является преимуществом N-метилпирролидониумацетатной ионной жидкости в качестве экстрагента.

Как было отмечено выше, эффективность процесса экстракции определяется сродством компонентов очищаемого сырья к выбранному в качестве экстрагента растворителю, так как подобные вещества лучше растворяются друг в друге, чем в веществах другой структуры. При этом понятие подобия не должно быть рассмотрено в буквальном смысле, часто уже достаточно присутствия в молекулах одинаковых или сходных по поведению групп. Учитывая этот факт можно сказать, что присутствие в молекуле N-метилпирролидониумацетата метильной группы способствует экстрагированию из состава ГДФ ряда ароматических соединений стерически затрудненных метиленовыми группами. Необходимо также отметить то, что увеличение длины алкильной цепи катиона приводит к увеличению вязкости и ионной ассоциации в результате роста вандерваальсовых сил.

Итак, из представленного материала следует, что экстракция — это сложный физико-химический процесс и выход, а также качество рафината, полученного в процессе экстракционной очистки дизельного дистиллята зависит не только от условий процесса экстракции (температуры, соотношения экстрагента к сырью, времени контакта компонентов), но и от состава ионной жидкости и дизельной фракции. Таким образом к каждому составу дизельного дистиллята необходимо подбирать соответствующий ему ионно-жидкостной экстрагент, так как ионная жидкость эффективная в процессе экстракционной очистки дизельного дистиллята одного фракционного состава может быть не столь эффективной для дистиллята другого состава. Это суждение относится не только к ионно-жидкостным экстрагентам, но и к целому числу экстрагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиева С.Г., Исмаилов Э.Г., Гусейнова С.Ш. и др. Получение сверхмалосернистых дизельных топлив на наноструктурированных катализаторах // Экологический Вестник России, 2011, №6, с.8-10
2. Мамедова Т.А., Сафарли И.С., Аббасов В.М., Тейобов Х.Ш., Аббасов М.М., Мамедханова С.А. Использование активированного угля для деароматизации дизельных фракций под воздействием магнитного поля. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, № 5, с.42-46.
3. Гайле А.А. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива: монография А.А. Гайле, Б.М. Сайфидинов спб.: спбгти(ТУ). 2009. 112с.
4. Камешков А.В., Гайле А.А., Смирнова Д.А., Кузичкин Н.В., Семенова О.И. Комбинированные экстракционно-гидрогенизационные процессы получения дизельных и судовых топлив. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018, №5, с.3-6
5. Бухтиярова Г.А., Власова Е.Н., Александров П.В. и др. Гидрооблагораживание смесей прямогональной дизельной фракции с легким газоильем катализитического крекинга с использованием сульфидного NIMO катализатора на цеолитсодержащем носителе // Катализ в промышленности, 2016, № 6, с. 23-32
6. Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В. Получение компонента дизельного топлива экстракционной очисткой лёгкого газоиля замедленного коксования // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 3. С.7-10.
7. [Swapnil A., Dharaskar K.L.,Wasewar M.N.](#) Extractive Desulfurization of Liquid Fuels by Energy Efficient Green Thiazolium based Ionic Liquids. // Industrial & Engineering Chemistry. 2014. 53(51). P.19845–19854
8. Ibrahimova M.J., Aliyeva S.G., Seidova S.A., Huseynov H.D., Naghiyev V.A., Khalilov A.B., Ahmadbayova S.F., Huseynova S.Sh. Extraction ennoblement of diesel fuel and the close- cut fractions on its basis // Azerbaijan Chemical Journal, 2018, № 4, p. 60-68
9. Ibrahimova M.J., Abbasov V.M., Aliyeva S.G., Khalilov A.B., Guseinov G.Dzh., Nagiyev V.A., Alizada A.E., Seidova S.A. Selective purification of the oil fractions with use of ionic liquid as extractant on the basis of n-methylpyrrolidone // Process of petrochemistry and oil refining 2018, № 3, с. 302-314
10. Ibragimova M.D., Aliyeva S.G., Guseinov G.Dj., Abbasov V.M., Nagiyev V.A. Improvement of quality of the hydropurified diesel fuel by ion-liquid extraction, International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS), 2018, V. 4, Is. 5, pp. 91-95
11. Ibrahimova M.J., Aliyeva S.G., Huseynov H.D., Naghiyev V.A., Khalilov A.B., Ahmadbayova S.F., Huseynova S.Sh. Extraction ennoblement of diesel fuel and the close- cut fractions on its basis. Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2018, № 4, pp. 60-68

UDC:502.3/.7:543.6:546.3

MULTI-ELEMENT ANALYSIS OF DIFFERENT SPECIES OF CHOCOLATE BARS IN THE INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY AND ESTIMATION OF HACCP/LCA OF CHOCOLATE PRODUCTION AND CONSUMPTION

MALTAM SHAMILOWA

Baku State University, Faculty Ecology and Soil Science

Zahid Khalilov st.23, AZ 1148 Baku, Azerbaijan

meltemshamilova@gmail.com

ABSTRACT

This study was directed to determine of metal contents of different species chocolate bars samples which were bought from local markets. Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES) with ultrasonic nebulization technology was used to determine metals such as arsenic(As), selenium (Se), molybdenum (Mo), zinc (Zn), antimony (Sb), lead (Pb), cobalt (Co), cadmium (Cd), nickel (Ni), barium (Ba), iron (Fe), manganese (Mn), chromium (Cr), magnesium (Mg), beryllium (Be), calcium (Ca), copper (Cu), lithium (Li) and potassium (K). According to the results of ICP-OES, hazard analysis and critical control points (HACCP) and life cycle assessment (LCA) were connected and estimated the environmental aspects of chocolate production and consumption through non-organic concept.

Key words: Chocolate bars samples, metal contents, critical control points, environmental impacts, life cycle assessment

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ШОКОЛАДНЫХ БРУСОВ В ИНДУКТИВНО-СМЕШАННОЙ ПЛАЗМЕННО-ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ХАССП/ОЖЦ ОЦЕНКЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ШОКОЛАДА

АННОТАЦИЯ

Это исследование было направлено на определение содержания металлов в образцах шоколадных батончиков различных видов, которые закупались на местных рынках. Индуктивно связанная плазма - оптическая эмиссионная спектрометрия (ИСП-ОЭС) с ультразвуковой технологией пульверизации была использована для определения металлов, таких как мышьяк (As), селен (Se), молибден (Mo), цинк (Zn), сурьмы (Sb), свинец (Pb), кобальт (Co), кадмий (Cd), никель (Ni), бария (Ba), железо (Fe), марганец (Mn), хром (Cr), магний (Mg), бериллий (Be), кальций (Ca), медь (Cu), литий (Li) и калия (K). По результатам ИСП-ОЭС, анализа рисков и критических контрольных точек (ХАССП) и оценки жизненного цикла (ОЖЦ) были связаны и оценены экологические аспекты шоколадного производства и потребления через неорганической концепции.

Ключевые слова: образцы шоколадных батончиков, содержание металлов, критические контрольные точки (ХАССП), воздействие на окружающую среду, оценка жизненного цикла (ОЖЦ)

MÜXTƏLİF NÖV ŞOKOLAD MƏHSULLARININ METAL TƏRKİBİNİN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY ANALİZİ VƏ ŞOKOLAD İSTEHSALININ VƏ İSTEHLAKININ HACCP/LCA QİYMƏTLƏNDİRİMƏSİ

ABSTRACT

Tədqiqatlar yerli bazarlardan alınmış müxtəlif şokolad nümunələrində metalların miqdalarının təyininə yönəlmüşdür. Arsen (As), selen (Se), molibden (Mo), sink (Zn), stibium (Sb), qurğuşun (Pb), kobalt (Co), kadmium (Cd), nikel (Ni), barium (Ba), dəmir (Fe), manqan (Mn), xrom (Cr), maqnezium (Mg), berillium (Be), kalsium (Ca), mis (Cu), litium (Li) və kalium (K) metalları Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) ultrasəs səpələmənin texnologiyasından istifadə etməklə nümunələrdə təyin olunmuşdur. ICP-OES

näticaları əsasında risklərin təhlili və kritik nəzarət nöqtələri (HACCP) və həyat dövrünün qiymətləndirilməsi (LCA) konseptiyaları bir –biri ilə əlaqələndirilmiş və şokolad istehsalının və istehlakının ekoloji aspektləri qeyri-üzvi tərkib nöqtəyi nəzərindən qiymətləndirilmişdir.

Açar sözlər: şokolad nümunələri, metal tərkibi, kritik nəzarət nöqtələri (CCP), ətraf mühitə təsiri, həyat dövrünün qiymətləndirilməsi (LCA)

INTRODUCTION

Chocolate consists of sugar, cocoa liqueur and cocoa butter with additives such as vanilla and emulsifiers [1]. Beside polyphenols and procyandins as the oligomeric and polymeric catechins, chocolate and cocoa powder, also contain metals with a wide range of concentration [12]. The effects of metal to the human organism were determined by several investigators' analysis [2,3,4,5] and the roles of inorganic content in human organism was divided as positive and negative impacts. Trace elements are naturally occurring inorganic substance required in humans in amounts <100 mg/day [2]. Heavy metal is considered as the density of metal greater than 5 g/mL and classified as toxic such as arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), mercury(Hg) and lead (Pb), is likely essential such as nickel (Ni) and as essential such as copper (Cu) and zinc (Zn) and they are harmful at trace levels in any sample [6] Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES) is an effective technique to evaluate of inorganic elements content in wide range of analytical samples. It is sensitive technique and has been the possibility of multielement detection with precisely [8]. Moreover, it is an important and difficult task, to choose the operating condition and the aim of optimization in ICP-OES [13], compromise condition are usually determined beforehand. Rafaella et al., had analyzed the 15 samples of chocolate drink powder by using the optimized operation condition and were observed the highest concentration Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, and Zn in a diat product, the highest concentration of Mg in a light prodect, the highest concentration of P was found in soy based product [13]. The evaluation of Al, Cd, Ba, Ni, V, As and Co were determined by Rafaella et al., and the results according to the concentration of Mg, P, Cd, Zn were similar with those analyzed by Pedro et al., but the concentration of Fe,Mo and Cr were differentiated between these analyzes [13, 14]. The determination of element content of dark chocolate samples were evaluated by the analytical ICP OES method which is simple, rapid, accurate(D>93%) and precise (CV<8%) for the determined analyte level and from macro elements, the most abundant is K, followed by Mg, Na and Ca, from the essential element is Fe, followed by the Zn, Mn and Cu, from the toxic elements Cd and Pb concentrations are below the U.S. FDA and FAO/WHO recommended level [12]. Seven metals (Mn, Cu, Zn, Cd, Cr, Fe, and Pb) were determined in 17 different samples of chocolate and commonly consumed cocoa products using atomic absorption spectrometry, flame technique (F-AAS) by wet digestion with concentrated nitric acid and except Cr, Pb and Cd, were found the highest concentrations of metals Mn, Fe, Cu and Zn in cocoa powder and dark chocolate with a high content of cocoa, concentrations of Cu, Cd and Pb were found lower than the permissible levels prescribed by national Regulation of maximum permitted quantities of certain contaminants in food B&H in all samples [15]. To use acid extraction method by Villa et al. (2015) had done determination of essential element such as Ca, Na, K, P and Mg, by ICP OES , and trace elements such as Cu, Zn, Mn, by ICP-MS in chocolate bars.

The aim of this work was the assessment of metal contents of different species of chocolate bars within microwave digestion and inductively coupled plasma - optical emission spectro-

metry (ICP-OES) method, to estimate results byhazard analysis and critical control points (HACCP) and life cycle assessment (LCA)during chocolate production and consumption.

MATERIALS AND METHOD

The measurements were carried out by ICP-OES, Model Optima 2100 DV (Perkin-Elmer, USA, Software WINLAB-32).CCD detector allows to collect a complete simultaneous analyte spectrum at speeds that far exceed conventional systems. Outstanding spectrometer design for superior results, detection limits and precision. Automatic dual viewing (DV) ensures the lowest detection limits and the widest working ranges. Custom-designed solid-state detector, the solid-state RF power supply and the sealed optical system provide both superior performance and enhanced reliability. Computer-controlled gas flows and mass flow of the nebulizer gas ensure day-to-day reproducibility [9]. The Digestion were carried out by Berghof Speed Wave MWS-3 + Microwave Digestion System [10]. ICP multi element standard solution of $\sim 20.00 \pm 0.10 \text{ mg/L}$ was used as a stock solution for calibration. The plastic container used for storing the samples had been cleaned to avoid contamination of the samples with trace of any metals. Container had been treated with 20% nitric acid and washed with deionized water. Nitric acid (65%) and hydrogen peroxide (30%) are in analytical grade. Samples was received from the local marteks.

Procedure

The experiments were carried out to examine the amount of As, Se, Mo, Zn, Sb, Pb, Co, Cd, Ni, Ba, Fe, Mn, Cr, Mg, Be, Ca, Cu, Li and K in the chocolate samples which had bought from the local markets in Baku. According to the Microwave digestion procedures [20] it offers many advantages over conventional digestion in food analysis with nitric acid, because of reduce acid consumption and contamination to use in closed polytetrafluoroethylene (PTFE) lined vessel at temperatures above the boiling point of nitric acid and within 1 hour [20]. Initially, around 0.243 mg of each chocolate samples were put into vessels, which were prepared from the beforehand to analyze [10]. Then, 6mL concentrated (65%) nitric acid (HNO_3) with 2mL (3 %) hydrogen peroxide (H_2O_2) were mixed and waited around 10-15 minutes to avoid pressure. After that, the samples were settled into Speed Wave MWS. Temperature and pressure was less than 215 °C and 40bar. After 15-20 minutes from analyzes digested samples were filtered and transferred to a 50mL volumetric flask which was filled up with de-ionized water. Next step was placed the samples into plastic containers and kept them in the refrigerator until the analysis. Samples preparation was followed in triplicate. The amount of multi element determination was evaluated by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES).

The operating condition of ICP-OES

To obtain reliable result it is important to set right operating condition, includes RF power, nebulizer gas flow rate, torch gas flow rate, viewing height, sample introduction [12]. In current study, ICP was 27.12 MHz, RF power was 750 W-1350 W, flush pumprate was 50 rpm, analysis pump rate was 50 rpm, nebulizer gas flow rate was 0.7 L/min, coolant gas flow rate was 12 L/min, auxiliary gas flow rate was 0.5L/min, dual (axial/radial) viewed plasma mode and sample uptake delay was 30s. The analitical wavelengths (nm) chosen were as follows: As (193.696), Se (196.026), Mo (202.031), Zn (202.548), Sb (206.836), Pb (220.353), Co (228.616), Cd (228.802), Ni (231.604), Ba (233.527), Fe (238.204), Mn (259.372), Cr (267.716), Mg (285.213), Be (313.107), Ca (317.933), Cu (327.393), Li (610.362), K (766.490).

Macro and Micro elements in chocolate samples

The contents of 19 elements were determined in 4 chocolate samples. The results, expressed as mg/kg, are shown in Table 1. K, Ca, P, Mg, and Na are macro elements. Trace element were considered according to World Health Organization Experts Committee on trace elements in Human Nutrients [16] and have been collected itself 3 groups deal with their nutritional importance in humans, from them Zn, Fe, Se, Cu, Mo, Cr are essential elements, Mn, Si, Ni, Co, B, V are probably essential elements, and Pb, Cd, Al, Li, Sr, Ba, As, Sb, Sn, Hg are potentially toxic elements [6,16]. This study has not covered the contents of P and Na from macro elements, Si, B, V, Al, Sr and Sn from micro elements.

According to our results among all macro elements K, Ca, and Mg were analyzed and had been calculated from 815.637 mg/kg to 9594.65 mg/kg for K, from 1282.1 mg/kg to 6246.9 mg/kg for Ca, from 2382.7 mg/kg to 2748.97 mg/kg for Mg, respectively.

As trace essential elements, Zn was changed from 30.4526mg/kg to 75.7202 mg/kg, Fe 129.01 mg/kg to 161.11 mg/kg, Se from 1.4403mg/kg from 2.26337mg/kg, Cu from 24.074 mg/kg to 28.6008 mg/kg, Mo from 0.20576 mg/kg to 2.0576mg/kg, Cr from 0.20576mg/kg to 1.0288mg/kg.

According to World Health Organization Experts Committee on trace elements in Human Nutrients [16] from probably essential elements (except Si, V and B), Mn were estimated from 12.7572 mg/kg to 42.3868 mg/kg, Ni 27.1605 mg/kg and 27.572mg/kg (only for III and IV), Co from 0.823mg/kg to 1.0288mg/kg, respectively. As potentially toxic elements (except As, Hg, Al,Sr,Sn,Sb elements), Pb were calculated from 1.02881 mg/kg to 1.2345mg/kg, Cd were expressed 0.20576mg/kg for all samples, Ba were shown from 9.05349 mg/kg to 48.148mg/kg. Li were expressed by 21.811 mg/kg and 24.2798 mg/kg respectively (only for III and IV).

Table 1. Metal contents in chocolates samples

Elements	Wavelength (nm)	Plasma View mode	Samples							
			I		II		III		IV	
			Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %
As	193.696	axial	-	8.02	-	8.28	-	19.19	-	21.01
Se	196.026	axial	1.64609	14.73	1.4403	24.13	2.26337	6.30	1.4403	5.14
Mo	202.031	axial	0.20576	13.20	2.0576	5.47	-	48.32	2.0576	6.15
Zn	202.548	axial	30.4526	0.29	47.325	0.68	59.2593	0.14	75.7202	0.42
Sb	206.836	axial	-	7.63	-	14.45	-	22.64	-	23.66
Pb	220.353	axial	1.0288	2.25	1.2345	6.15	1.02881	6.41	1.0288	7.76
Co	228.616	axial	0.82305	3.28	1.0288	2.03	0.823	3.91	0.823	3.80
Cd	228.802	axial	0.20576	4.29	0.20576	5.19	0.20576	4.29	0.20576	5.19
Ni	231.604	axial	-	2.23	-	2.61	27.1605	0.22	27.572	0.28
Ba	233.527	axial	46.5021	0.71	48.148	1.69	19.023	0.71	9.05349	1.60
Fe	238.204	axial	129.01	0.43	160.9	1.65	129.012	0.43	161.11	0.52
Mn	259.372	axial	12.7572	0.45	13.1687	1.89	42.18	0.15	42.3868	0.92
Cr	267.716	axial	0.20576	0.75	1.0288	1.11	0.20576	1.01	1.0288	1.10
Mg	285.213	radial	2382.7	2.01	2662.55	1.09	2456.79	2.02	2748.97	0.94
Be	313.107	axial	-	30.49	-	6.85	-	5.73	-	6.85
Ca	317.933	radial	6246.9	1.72	1282.3	2.58	6246.9	1.72	1282.1	2.58
Cu	327.393	axial	24.074	2.41	28.189	0.37	24.07	2.41	28.6008	0.42
Li	610.362	axial	-	2.00	-	2.76	21.811	0.72	24.2798	0.62
K	766.490	radial	815.637	0.54	953.7	0.17	8205.76	0.54	9594.65	0.17

DISCUSSION

The results of Se were more than previous research paper [12] for all samples. Mo contents were stable in all samples and were found in previous research [11]. Zn content was completely different in all samples. Zn content of I and II were expressed near to previous researchers' results [11, 12]. Pb, content was almost the same in all samples and is available within literature data [18]. Co content was almost near each other and suitable results [19]. Cd content was the same in all samples and is available within literature data [11, 17]. Ni content was almost the same in samples III and IV and is not available within literature data in such quantity. Ba content was completely different in all samples within high quantity and only the content of Ba in IV is available within literature data. According to recent researchers, Fe content was one of suitable quantity [11, 12]. Mn content of I and II were almost the same and is available content [11,19]. Mn content of III and IV were almost the same and is available content [21]. Cr content of I and III were the same and is not available within literature data. Cr content of II and IV were the same and is available within literature data. [11,17]. Mg content was high quantity in all samples within near contents and are not available within literature data.Ca content of I and III were the same and is not available within literature data. Ca content of II and IV were the same and is available within literature data. [11,17,19]. Cu content of all samples were almost near each other and is available within literature data [11]. Li content of III and IV were almost near each other, but are not available within literature data in such quantity. I and II carried out near quantity of K, but are not available within literature data. III and IV carried out near quantity of K, and are available within literature data [12].

As usual, the essential metal content of chocolate product varies and dependent on the soil, where raw material, especially cocoa is grown. As known, milk is source of Ca, cocoa solid is richer by Fe, Cu, Mg [22]. According to the results of noted these elements contents, I and III were compatible to milk chocolate, II and IV to dark chocolates. As a further matter, Cr was shown the same compatibility (Table 1).That is why, the proportion of cocoa powder and milk in the final product determine the mineral content of chocolate. The biggest food safety hazards are taken into account during producing and using cocoa and confectionery products. According to ISO22000:2005, there are biological, chemical and physical agents in condition of food, which can be adverse health effect. Biological hazards are mainly considered incoming of raw materials and improper handling [24, 25]; Physical hazards are hard and/or sharp foreign bodies [22, 24]; Chemical hazards are divided the intrinsic contamination of incoming raw materials, and contamination that may occur during production [22,24]. The high doses of metal inside confectionery products can cause toxicity to the consumer. It is obviously, the environmental contaminants formulate of the origin of raw materials. For instance, as heavy metal Cd exists in low concentrations and is absorbed from the soil by plants. So, the content of Cd into confectionery products depends on the type of soil, where raw materials grow up. As usual, soil of volcanic origin is known as high Cd content [22]. According to Cd content in the current research, if the result was considered at the point of view of cocoa composition (Table 1), then cocoa kernels compatible to the Venezuela and Ecuador origin where soil is volcanic and contain 0.18-1.5 mg/kg [26]. This regulation is confirmed itself in the Sanitary-epidemiological rules and regulations of Azerbaijan Republic [27]. Due to the natural and anthropogenic impacts, Pb is present in the environment. In general, the raw material may become contaminated by Pb during growth,

cultivation, storage, or manufacture. If the cocoa liquor is source of Pb in chocolate, then the content of Pb dark chocolate was higher than milk chocolate. According to the results, the content of Pb was in I, III, and IV samples less than II (Table 1).

According to the analysis of the different species of chocolate samples in the ICP-OES, the connection between ISO 22000 and Hazard analysis and critical control points (HACCP) are important to estimate environmental aspects production and consumption. So that, chemical hazard, such as heavy metals contamination is critical control point and is available in the bean reception (CCP1) of chocolate manufacture. Moreover, the raw materials, chocolate production and packaging are the major hotspots across all impact categories, and help to make decisions towards sustainable production and consumption of chocolate product through evaluation environmental impacts of chocolate production and consumption [28]. According to results, which had shown on Table 1 [28], life cycle assessment can estimate the impacts of chocolate by ISO 14040/14044 guidelines [31,32], GaBi V6.4 software [33] and ReCiPe midpoint method [34].

Table 2. Connection of environmental impacts to the metal contents of chocolate samples

Environmental impacts	Hotspots	Metal contents
Global warming potential (GWP)	Raw materials- ingredients, production, packaging, transport	
Primary energy demand (PED)	Raw materials, production, packaging, ingredients ,	
Ozone depletion (OD)	Raw materials- ingredients, production, transport, packaging	-
Fossil fuel depletion (FFD)	Raw materials- ingredients, production, packaging, transport	-
Freshwater eutrophication (FE)	Raw materials- ingredients, production, packaging	K
Marine eutrophication (ME)	Raw materials- ingredients	-
Human toxicity (HT)	Raw materials- ingredients, production, packaging, transport	Mn, Zn
Terrestrial ecotoxicity (TET)	Raw materials- ingredients, transport	Cu
Freshwater ecotoxicity (FET)	Raw materials- ingredients, production, packaging, transport	Cu, Zn
Marine ecotoxicity (MET)	Raw materials- ingredients, production, packaging, transport	Cu, Zn
Terrestrial acidification (TA)	Raw materials- ingredients,	-
Agricultural land occupation (ALO)	Raw materials- ingredients,packaging	-
Urban land occupation (ULO)	Raw materials- ingredients, production, packaging, transport	
Natural land transformation(NLT)	Raw materials- ingredients	
Photochemical oxidant formation (POF)	Raw materials-ingredients, packaging, production, transport	-
Mineral depletion (MD)	Raw materials- ingredients, production, packaging, transport	Cr, Cu, Fe, Ni
Volumetric water consumption (VWC)	Raw materials- ingredients, production, packaging	-
Water footprint (WF)	Raw materials-ingredients, production, packaging,	-

According to the Table 2, the metal content of samples can be connect to environmental impacts and analyzes depicted interaction between them to HACCP. This interaction shows

hotspots of production and consumption. In addition to the connection between metal content with the environmental factors are important to evaluation of ecological problems of chocolate production and consumption [25,28].

To keep under control of environmental impacts and hotspots make attempt to avoid hazards. In other words, CCP is equivalent to the hotspots [24, 30].

CONCLUSION

The metal contents of the different species of chocolate samples were estimated by ICP-OES. Besides the metal content analyze, evaluation were carried out to implement of HACCP and LCA of chocolate production and consumption. According to the results, the concentration of various metals depend of the origin of chocolate bars samples. Zn, Ni, Ba, Li, and K content were depicted within different and changeable high concentration in some samples and can considerate to deal with other nutrients chemical structure. As, Sb, and Be content were not inflected in the results of ICP-OES of any samples. Fe, Cu, Ca, Mg, and Cr content were expressed by symmetry. In relation of the origin of cocoa solid, Cd was in the same content in each sample. Se, Mo, Pb, and Co was followed in all samples and considerate to be suitable to the regulations.

The connection among the metal contents of chocolate samples within HACCP and LCA expresses itself in the production stages. According to the results of ICO-OES, it provides to make connection between HACCP and LCA. Chemical hazards of chocolate production are based on raw materials-ingredients origin and reception of beans. Furthermore, non-organic content of chocolate samples connect to the environmental impacts such as freshwater eutrophication (FE), human toxicity (HT), terrestrial ecotoxicity (TET), freshwater ecotoxicity (FET), marine ecotoxicity (MET), mineral depletion (MD), which are expressed the concentration of K, Fe, Cu, Zn, Cr.

In this article, the results of chocolate samples in ICP-OES were implemented by HACCP and LCA, hotspots of LCA and CCP of hazards analyses were connected and it enhances to provide of food sustainability and prevent ecological problems of production of consumption of chocolate.

ACKNOWLEDGEMENT

I am thankful for support to my colleagues Gulshan Humbatova and Fargana Hasanova in the Forensic Sciences Centre the Ministry of Justice of the Azerbaijan Republic.

REFERENCES

- [1] Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. *Trends in Food Science & Technology* Vol.18, Iss.6, p.290-298, 2007
- [2] Falah S. A., Saja N. M., Essential Trace Elements and Their Vital Roles in Human Body *Indian Journal of Advances in Chemical Science* 5(3) (2017) 127-136
- [3] AliasgharpourM., Rahnamaye, F. M., Trace Elements in Human Nutrition: A Review *Int j med invest.* Vol.2, No.3, p.115-128, 2013
- [4] Lingamaneni, P., Kiran, K. K., Ravi, T.C., Venkat, R. R. B., Lingamaneni K. P., A review on role of essential trace elements in health and disease, *Journal of Dr NTR University of Health Sciences* Vol.4, Iss.2, p.75-85, 2015
- [5] Edward J. C., Andrew T. C., Carol S., Trace elements and Public health, *Ann. Rev. Public Health.* Vol.6, p.131-46, 1985.

- [6] Yasin A., Erdal K.Determination of some heavy metals by ICPOES in the dark chocolate. Int. J. of Advances in Sci. Eng. and Tech. Vol. 4, Iss. 4, Spl. Issue.1, 2016
- [7] Villa, J. E.L. , Pereira .C., D., CadoreS, A novel, rapid and simple acid extraction for multielemental determination in chocolate barsMicrochemicalJournal Vol.121, p.199-204, 2015
- [8] Steve J. Hill*Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*; Sheffield Academic Press:Sheffield, U.K.,1998.
- [9] <http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-Inc/Optima-2100-DV-.i185>
- [10] http://www.tsadijkstra.nl/download/Berghof/Manual_Speedwave_four_EN_Version1.pdf
- [11] Sager, M. Chocolate and cocoa products as a source of essential elements in nutrition. Nutrition and Food Sciences, Vol.2, p.123-129, 2012,
- [12] Jelena, M.M., Aleksandra, N.P., Jovana, N. K., Snezana, S. M., Snezana B. T., Milan, B.S., Ruzica, J.M., Miodrag, S.D. Multielement quantification in dark chocolate by ICP OES J. Food Composition and Analysis, 2018
- [13] Rafaella, R.A.P.; Andrea, O.; Solange, C. Multielemental determinations in chocolate drink powder using multivariate optimization and ICP OES. J. Agric. Food Chem. Vol.60, p.8117-8122, 2012
- [14] Pedro, N.A. R.; Oliveira, E.; Cadore, S. Study of the mineral content of chocolate flavoured beverages. Food Chem. Vol.95, p.94-100, 2006
- [15] Alagić, N., Huremović, J. Determination of metal contents in various chocolate samples.Bulletin of the Chemists and Technologistsof Bosnia and Herzegovina, Vol.45, p.39-42, 2015
- [16] Trace elementsin human nutritionandhealthWorld Health OrganizationGeneva1996
- [17] Yanus, R. L., Sela, H., Borojovich , E.J.C., Zakon, Y., Saphier, M., Nikolski, A., Gutflais, E., Lorber, A.,Karpas, Z. Trace element in cocoa solids and chocolate: An İCPMS study. Talanta, Vol.119, p.1-4, 2014
- [18] Rehman, S., Husnain , S.M. Assessment of trace metalcontent in chocolate samples by atomic absorption spectrometry. Trace Element Analysis, Vol.1, p.1-11, 2012
- [19] Iwegbue, C.M.A., Concentration of selected metals in candies and chocolates consumed in southern Nigeria. Food Additives&Contaminants, B4, p.22-27, 2011
- [20] Microwave Samples Preparation System Application Manual. CEM Corporation, Matthews, NC, U.S.A, 2001
- [21] Da Silva, E.G.P., Santos, A.C.d.N., Costa, A.C.S., Fortunato, D.M.d.N.; Jose, N.M., Korn, M.G.A., dos Santos, W.N.L.,Ferreira, S.L.C., Determination of manganese and zinc in powdered chocolate samples by slurrysampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. Microchemical Journal, Vol.82, p.159-162, 2006
- [22] Steve T. Beckett (Editor), Mark S. Fowler (Editor), Gregory R. Ziegler (Editor)Beckett's Industrial Chocolate Manufacture and Use, 5th Edition Chapter 25 Food safety in chocolate manufacture and processing, 598F.Burndred&Liz Peace, Wiley-Blackwell 800 p, May 2017
- [23] ISO 22000:2018 Food safety management systems — Requirements for any organization in the food chain. International Organization for Standardization.
- [24] Application of ISO 22000 in comparison with HACCP on industrial processing of milk chocolate. International Food Research Journal Vol.20, No.4,p.1771-1781, 2013
- [25] L.Cordier, HACCP in the chocolate industry, Food Control Vol.5, Issue 3, , p.171-175, 1994
- [26] ICCO (2006) International Cocoa Organisation website – Questions and Answers.www.icco.org. What is the Situation Regarding Cadmium, Lead and Copper in CocoaBeans, January 2001; What Type of Packaging is Used to Transport the Cocoa Beans, December 1999.
- [27] Azərbaycan Respublikası Səhiyyə Nazirliyi. Qida məhsullarının təhlükəsizliyinə və qida dəyərliliyinə gigiyenik tələblər, Sanitariya-epidemioloji qaydalar və normativlər, Bakı – 2010,
http://www.sehiyye.gov.az/files/pdf/qida_mehsullari_tehlukesizlik.pdf
- [28] Konstantas A., Jeswani HK., Stamford L., Azapagic A. Environmental impacts of chocolate production and consumption in the UK. Food Res Int. Vol.106, p.1012-1025, 2018 doi: 10.1016/j.foodres.2018.02.042.
- [30] Recanati, F., Marveggio, D., & Dotelli, G. From beans to bar: A life cycle assessment towards sustainable chocolate supply chain. Science of the Total Environment, Vol.613–614, p.1013–1023, 2018

- [31] ISO (2006a). Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines EN ISO 14044: 2006. London: BSI.
- [32] ISO (2006b). Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework,EN ISO 14040: 2006. London: BSI
- [33] Thinkstep, A. G. (2016). Gabi V6.115 version software and database. www.thinkstep.com
- [34] Mark Goedkoop, Reinout Heijungs , Mark Huijbregts, An De Schryver , Jaap Struijs, Rosalie van Zelm. ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicatorsat the midpoint and the endpoint level First edition, 2009

UDC 577.34

PHOTOINHIBITION IN VIVO OF SOME GRAIN CROPS AT LOW POSITIVE AND HIGH CRITIC TEMPERATURES

ALI BASHIRZADEH*, RUFAT AGALAROV**

RALPHREED GASANOV**

*Department of Agriculture, Islamic Azad University, Astara branch, Iran

Biotechnology Laboratory, Faculty of Biology, Baku State University, Baku, Azerbaijan

ra38hasan@gmail.com

ABSTRACT

The sites of photosystem II (PSII) damage was revealed under the influence of temperature stress and also, the photoinhibition sites have been studied in light of temperature stress. The sites have been determined through investigation and analysis of induction curves of the development of delayed light emission (ms-DF) chlorophyll α in millisecond range. The action sites of high critic temperature and low positive temperature are presented in line with high light intensities in electron transport reactions of photosystem II (PSII) evaluated by ms range delayed light emission (ms-DF) of chlorophyll α in *Zea mays* and *Hordeum vulgare* seedlings. The main targets for these stress factors action have been accepted as Yz and CaMn₄O₅ -cluster on the donor site of PSII in case of simultaneous action of different temperatures and high light illumination, and between Q_A and Q_B on the acceptor site of PSII in case of low positive temperature influence only. High critic temperatures and low positive temperatures considerably change the nature of development of photoinhibition process. Low temperatures increase the development of photoinhibition process in photosystem II on the basis of delayed product forming presented in recombinative irradiation reactions of chlorophyll α leading to ms-DF. It is likely that reduced temperature may also interrupt the balance in the speed of the process in D₁ protein synthesis of PSII de novo degrading it on the basis of intensive irradiation influence.

Key words: Photoinhibition, Delayed Fluorescence, Photosystem II, temperature stress.

ФОТОИНГИБИЦИЯ IN VIVO НЕКОТОРЫХ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

РЕЗЮМЕ

Были обнаружены и изучены повреждаемые участки фотосистемы II (ФСII), а также сайты фотоингибиции при температурном стрессе. Участки были определены путем исследования и анализа индукционных кривых замедленной флюоресценции хлорофилла α (ms-DF) в миллисекундном диапазоне. Участки воздействия критических высоких и низких положительных температур представлены в соответствии с высокой интенсивностью света в реакциях переноса электронов ФСII, оцененной по замедленной флюоресценции хлорофилла α в проростках *Zea mays* и *Hordeum vulgare*. Основными участками повреждений, при одновременном воздействии различных температур и высокой освещенности, были определены тирозин Yz и CaMn₄O₅ - кластер на донорной стороне ФСII. В случае низких положительных температур участки повреждений находились между Q_A и Q_B на акцепторной стороне ФСII. Высокие критические температуры и низкие положительные температуры значительно меняют характер развития процесса фотоингибиции. Низкие температуры увеличивают развитие процесса фотоингибиции в ФСII на основе замедленного образования продукта, представленного в реакциях рекомбинационного облучения хлорофилла, приводящих к замедленной флюоресценции в мс диапазоне. Вероятно, что пониженная температура может также нарушить баланс в скорости процесса синтеза белка D₁ ФСII *de novo*, разрушая его в следствии интенсивного облучения.

Ключевые слова: фотоингибирирование, задержанная флуоресценция, фотосистема II, температурный стресс.

**ZƏIF VƏ YÜKSƏK TƏNQIDI TEMPERATURLarda BƏZİ TAXIL BITKİLƏRİNİN VIVO-DAKİ
FOTOHIBITION
XÜLASƏ**

Fotosistem II (PSII) ziyan yerləri, temperatur stresinin təsiri altında aşkar edildi, həmçinin fotoinhibisiya sahələri temperatur stresinin işığında araşdırıldı. Saytlar gecikmiş işıq emissiyasının (ms-DF) xlorofillinin millisaniyə aralığında inkişaf induksiya əyrilərinin tədqiqi və təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir. Yüksək tənqid temperaturu və aşağı müsbət temperaturun təsir zonaları Zea və Hordeum vulgare a xlorofill a ms sira gecikmiş işıq yayılması (ms-DF) tərəfindən qiymətləndirilən PSII elektron nəqliyyat reaksiyalarında yüksək işıq intensivliyinə uyğun olaraq təqdim edilmişdir. fidan. Bu stres amilləri fəaliyyətinin əsas hədəfləri müxtəlif temperatur və yüksək işıq işıqlarının eyni vaxtda hərəkət etməsi halında PSII-nin donor yerində Yz və CaMn4O5 - və PSI-nin qəbuləldici yerində Q_A və Q_B arasında qəbul edilmişdir. yalnız aşağı müsbət temperatur təsiri. Yüksək tənqid temperaturu və aşağı müsbət temperatur, fotoinhibition prosesinin inkişaf təbiətini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Aşağı temperatur, ms-DF-ə aparan xlorofillin rekombinativ şüalanma reaksiyalarında təqdim olunan gecikmiş məhsul əmələ gəlməsi əsasında fotosistem II-də fotoinhibition prosesinin inkişafını artırır. Güman olunur ki, azaldılmış temperatur, intensiv şüalanma təsiri əsasında onu pozan PSII *de novo* D₁ protein sintezində prosesin sürətindəki tarazlığı poza bilər.

Açar sözlər: Photoinhibition, Gecikmiş fluoressensiya, Fotosistem II, temperatur stresi.

INTRODUCTION

In natural conditions, photosynthesizing organisms together with photo damage simultaneously are also affected by the influence of other unfavorable factors as high and low temperatures, salinity and other stress factors [1,2]. It was identified that photosystem II (PS II) is most sensitive to environmental changes and it falls to a larger extent under the influence of these unfavorable factors of PSII activity than the activities of other physiological processes [3, 4, 5, 6, 7]. In earlier investigations, the major attention was given to the explanation of PSII problems in vitro of damage mechanisms under the influence of various stress factors [8, 9, 10]. It was determined that high temperature inactivates the chloroplasts and at first, the reactions connect with oxygen evolution. Oxygen evolution is inactivated under the incubation of chloroplast thylakoids at 42-45°C within several minutes, which is followed by the solubilisation of 33,24 and 17 kDa peripheral protein oxygen evolving complex, and Mn ions are lost, causing thermal treatment of thylakoids and as a rule, thermo inactivation of oxygen evolution [11]. So, Rasheed [12] showed that higher concentrations of sucrose increase the thermo stability of oxygen evolution as a result of stabilization of 33 kDa protein connection with the PSII nucleus [13, 14, 15, 16, 17].

PSII reactions are one of the stages of photosynthesis subject to the impacts of different stresses like low temperature (0-14°C) or high light intensity. Species sensitive to low temperatures have a tendency to display photoinhibition of PS II when they are exposed to high light intensity under low temperatures [18, 19, 20].

On the other hand, species that adapt to cooling process are less sensitive to photoinhibition [21]. It was shown that photoinhibition of F_v/F_m took place under freezing temperature in different leaves of tree seedlings [22, 23]. Why is PSII more sensitive to photoinhibition than other stress factors like low and high temperatures? There are few hypothesis to explain these phenomena: low temperature can reduce photosynthetic capacity of photosystem II (turnover reactions at low temperatures are diminished) and low temperature can reduce capacity of the reactive oxygen species scavengers, which can provide protection against photoinhibition in vivo [24]. Arising mainly from in vitro studies,

two mechanisms of photoinhibition of PSII have been proposed: acceptor-side and donor-side photoinhibition [25, 26, 27, 28, 29, 30]. The studies on two entirely different systems (in vitro and in vivo) which differ from each other to a great extent are proposed and different interpretations of photoinhibition mechanism have been given.

Based on those sites of thermo inactivation in vivo photosynthesis, the damage sites of PSII haven't been tested practically on plant organisms, PSII activity and whole plants under the interaction of various stress types.

In this regard, the experimental data related with the investigation of the damage sites of PSII under the simultaneous influence of high and low positive temperatures and excess have been presented for normal percolation of photosynthesis and illumination two types of cultured plants – barley and maize – differing in their thermophilic degrees.

Materials and Methods

Barley (*Hordeum vulgare L. cv. Makooi Barle*) and maize (*Zea mays L. cv. Var.540*) seedlings grown from seeds and soaked at 25°C for 7 days under white light (600 μmol photons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ within 16 h by 8 hourly dark time interval) were used.

Excessive Illumination Temperature Treatment

Leaves of barley and maize seedlings were treated through different stresses a laboratory with a specially designed chamber for regulation of temperature, air and humidity conditions [31]. They were intervened through selected low or high temperatures and illumination with white lights (3200 μmol photons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) for 5 - 60 minutes in a chamber.

Prior to photoinhibitory treatment, millisecond-delayed fluorescence (ms-DF) induction curve of the leaf were measured in range of 4°-45°C in cooling conditions or high temperature. Photoinhibitory treatment was carried out at selected temperature after 20 min. pre-treatment was done at different temperature.

ms-DF Measurement

The kinetics of 3.3 ms-DF phases were measured using a phosphoroscope where the sample of leaves were irradiated with white light passing through holes of the rotating wheel of the phosphoroscope (three holes, 120° apart). In such way, 0.3 ms of excitation was followed by 1.25 ms of dark and 0.3 ms of DF three cycles of excitation. The delayed light was measured with a photomultiplier via red glass cut-off filter (>680 nm). The signal is passing through amplifier are recorded by electrical potential recorder. The analysis was conducted in 3-replications for each variant of measurement on 4-6 standard leaflets. Fast phase (FP) – reflects reduction of the first acceptors and transition of reaction centers (RC II) to the closed state and in general, to the state of reaction centers of PSII; Slow phase (SP) – reflects change of electron transport rate from water to P680⁺ and in general, to the state of donor side of PS II. Thus, the state of PSII leave seedlings was estimated by the change character of various phase of induction curve of ms-DF of chlorophyll a of PSII after the influence of stress factors. [32, 33, 34, 13, 35].

Results

Low Positive Temperature and High Light Intensities Action

The effect of cooling temperatures on the ms-DF of intact leaves of the barley and maize seedlings.

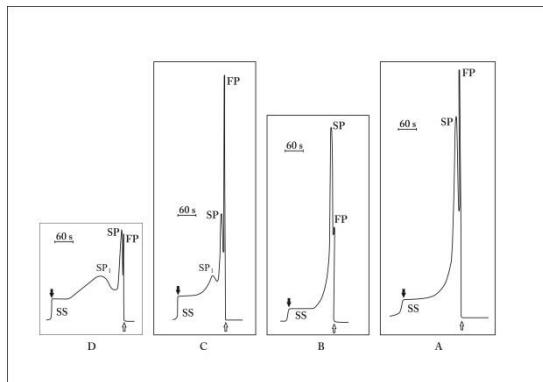


Fig.1. Protocols of measurements of the ms-DF induction curves of barley and maize seedlings at 24°C (A and C) and at cool conditions 4°C (B and D); 1-FP- fast phase; 2-SP -slow phase; 3-SP₁- slow phase 1 observed only in maize; 4-SS - steady state level; ↑ - light on; ↓ - light off .

The ms-DF induction curves are shown in figures 1 and 2 at 24°C and 4°C and it re-fers to both the species. The typical time course of induction curve of ms-DF for barley at 24°C consists of three phases: the fast phase (FP), slow phase (SP) and steady-state level (SS) (see table 1 and Fig.1A and B). In contrast, typical ms-DF induction curves for maize leaves consist of four phases. There is an extra slow phase (SP₁) before light emission reaches the steady-state level (Fig.1C). The ms-DF phases of barley and maize leaves behave differently if seedlings require for short time (60 min) to cool (4°C) temperature (Fig.1B and Fig.1D). The induction curve of ms-DF was rather stable in barley seedlings (Fig.1B), sufficiently changing because of maize seedlings, and we observed widening of all phases, especially SP₁ (Fig.1D). in table 1, all phases are intense and their ratio to SS has been summarized for maize and barley at 24°C and 4°C.

Table 1. Cold Temperature Action on Barley and Maize Seedlings' Leaves Chl *a* ms-DF Induction Curves phases Intensities and their Ratios to Steady State Level.

	Chl <i>a</i> ms-DF phases	24°C (control)	4°C, 20 min. action	Ratio of phases	24°C (control)	4°C, 20 min. action
<i>Hordeum vulgare</i>	FP	60 ± 2.9	21 ± 1.0	FP/SS	23.8	7.0
	SP	51 ± 2.4	42 ± 2.4	SP/SS	19.5	14.0
	SS	2.6 ± 0.2	3.0 ± 0.21	FP/SP	1,2	0,5
<i>Zea mays</i>	FP	85 ± 4.1	37 ± 1.9	FP/SS	10.2	4.8
	SP	32 ± 1.61	43 ± 2.1	SP/SS	4.0	5.4
	SP ₁	7.5 ± 0.48	14 ± 0.7	SP ₁ /SS	1.9	1.8
	SS	8.0 ± 0.33	8.0 ± 0.4	FP/SP	2,7	0,9
				FP/SP ₁	11,3	2,6

Note: FP-fast phase, SP-slow phase, SP₁-slow phase 1, observed in maize leaves only. SS-steady state level of ms-DF.

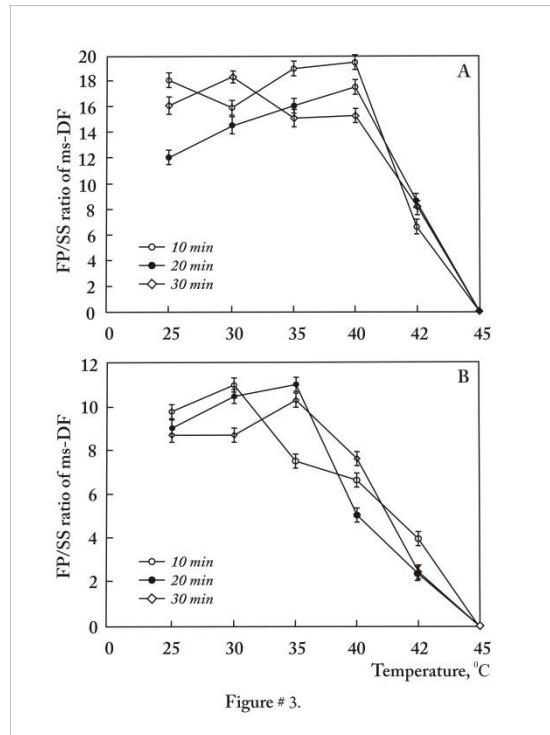


Fig.2. ms-DF phases intensities as a function of illumination period by excess white light for barley and maize.

A: FP Δ -maize, 4°C; \blacktriangle - maize, 24°C \circ -barley, 4°C; \bullet -barley, 24°C. B: SP Δ -maize, 4°C; \blacktriangle - maize, 24°C
 \circ -barley, 4°C; \bullet -barley, 24°C SP₁ \blacksquare -maize, 24°C; \square -maize, 4°C

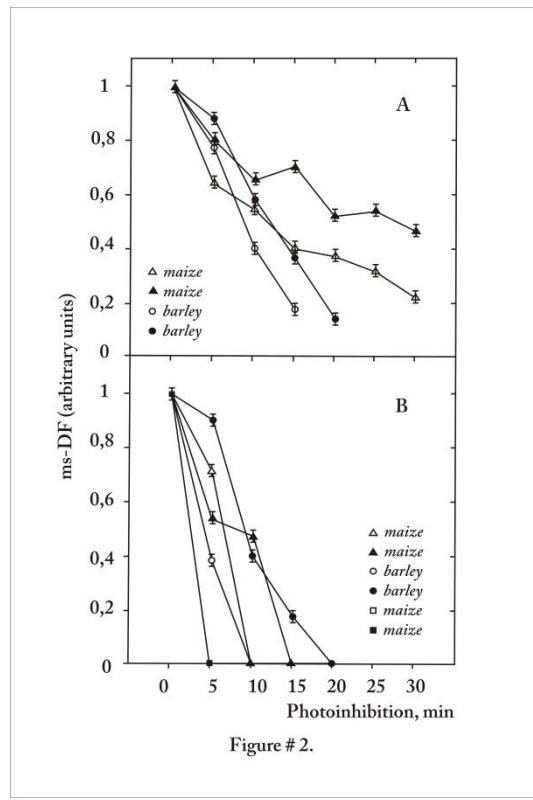


Fig.3. Ratio of intensity of fast phase (FP) to the steady state level (SS) of ms-DF Chl a of barley (A) and maize (B) seedlings as a function of temperature withstand time .

Changes in the different phases of ms-DF induction curves at different illumination time by excess white light for barley and maize seedlings at 24°C and 4°C are shown in fig.2 A and B, respectively. As expected, there was an inhibition of the FP, SP and SP1 phases, and increasing of SS level by illumination with excess light. These significant changes take place at different time periods for barley and maize seedlings (see Fig.2A,B). The FP/SS, SP/SS and SP1/SS ratios, general indications of the PSII activity as a function of illumination time by excess white light for both species at 24°C and 4°C are shown in Fig.4. As expected, there was an inhibition of the intensity of ms-DF components by pre-illumination with excess light. This photoinhibition is observed more clearly in the leaves of maize seedling (Fig.2B) in comparison with the leaves of barley seedlings (Fig.2A).

The effects of excess light on the time-course of the ratios of different components of ms-DF of barley and maize seedlings of different temperatures (4°C and 24°C) are presented in figure 4.

High Temperature and High Light Intensities Action

This part of work, the change of two phases of induction curve of ms-DF (fig.3) fast phase, which reflects the events close to reaction centers of PSII, is considered and it is transferred to close state (reduction of the first acceptors) [13] and low phase reflecting events on donor side of PSII. [25]. Data reflecting the dependence of intensity of fast phases of Chl a to steady state levels of ms-DF on temperature under various ranges of seedlings keeping in respective conditions have been presented in fig.3. As seen from the data given in figure 2, the temperature from 25 to 40°C doesn't change significantly the intensity of fast phase of ms-DF of barley seedlings (Fig.3A). After keeping them in 40°C within 30 minutes, this ratio is kept at the same level. Increase of temperature to 42,5°C decreases the intensity of given phases more than to 50%, whereas the fluorescence of this phase completely disappears as a result of increase of temperature to 45°C in 10 min of influence. Some of those characters of induction curve of ms-DF of Chl *a* are observed in maize leave seedlings. (Fig.3B).

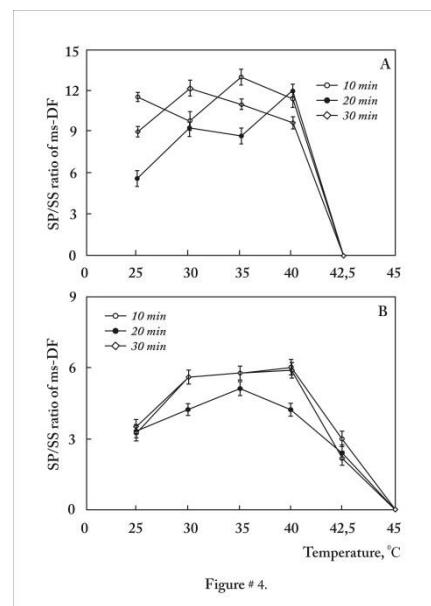


Fig.4. Ratio of intensity of slow phase (SP) to the steady state level (SS) of ms-DF Chl *a* of barley (A) and maize (B) seedlings as a function of temperature notwithstanding time.

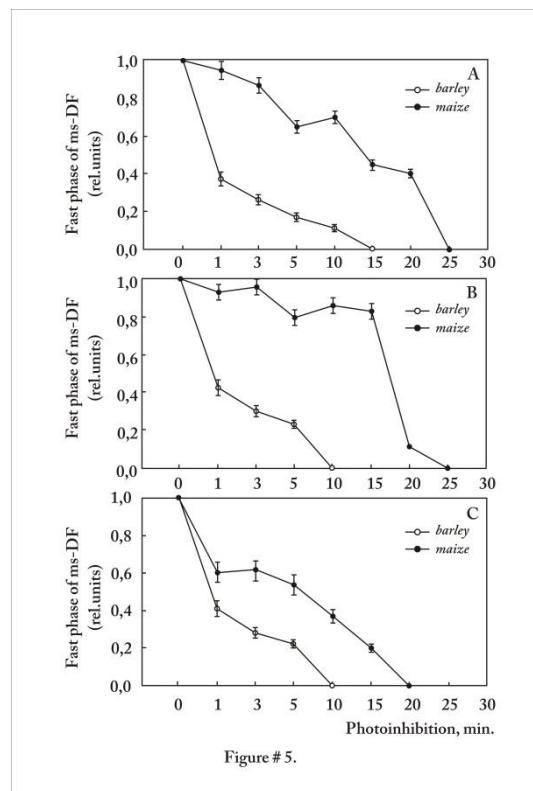


Fig.5. Photoinhibition (white light $3200 \mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$) of fast phase (FP) of ms-DF Chl a of barley and maize leave seedlings under withstanding time at $42,5^{\circ}\text{C}$ within 10 (A), 20 (B) and 30 (C) minutes.

Increase of high temperature treatment leads to monotonic reduction of fast phase steady state ratio values. This value of ration with a relation level under $42,5^{\circ}\text{C}$ is lower than in barley seedlings. So, ms-DF of Chl a PSII is completely suppressed even in short-term (10 min) temperature influence at 45°C in maize seedlings which is typical for barley seedlings.

Slow phase of ms-DF is characterized by less sustainability to high temperature influence. Thus, slow phase of ms-DF induction in barley seedlings is completely suppressed under $42,5^{\circ}\text{C}$. Based on slow phase, the ms-DF Chl a of PSII in maize leave seedlings seemed to be more stable against temperature influence and the fluorescence of this phase is kept to $42,5^{\circ}\text{C}$ and this phase ms-DF Chl a in maize seedlings is completely suppressed under 45°C .

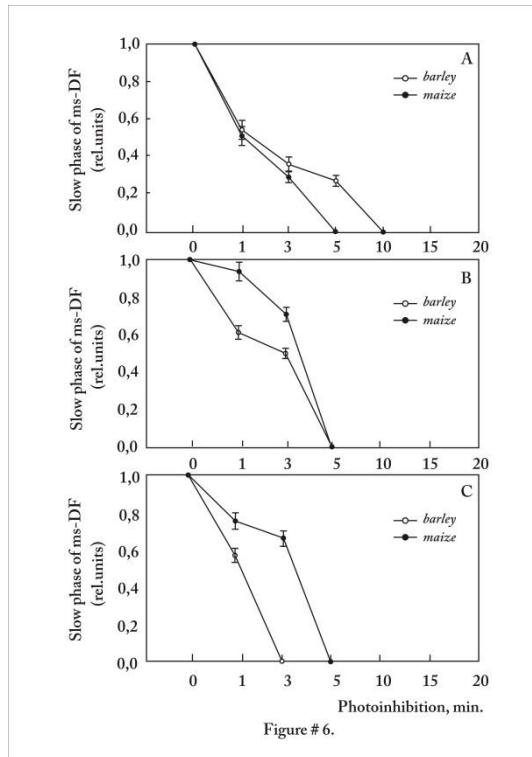


Figure # 6.

Fig.6. Photoinhibition (white light $3200 \mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$) of slow phase (SP) of ms-DF within 10 (A), 20 (B) and 30 (C) minutes. Chl_a of barley and maize leave seedlings under withstanding time at $42,5^{\circ}\text{C}$

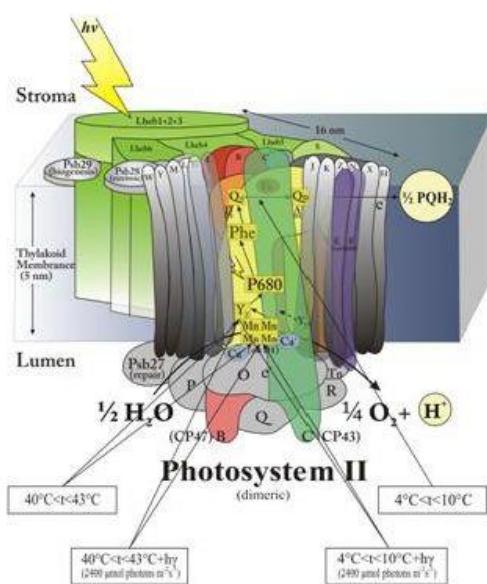


Fig.7. Scheme representing of the damage on PS II by the action of low positive and high critic temperature and by action together with illumination by excess white light ($3200 \mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$).

Suppression of both phases of ms-DF Chl a (Fig.5,6) have been observed under the photoinhibition of barley and maize seedlings after withstanding different time close to high critic temperature $42,5^{\circ}\text{C}$. So, the degree and character of suppression considerably differ. The fast phase of ms-DF Chl a in barley leaves is suppressed considerably stronger than maize (Fig.5).

The slow phase of ms-DF is considerably stronger, especially in the first 2-3 minutes after 10 min. withstand of seedlings under 42,5°C (Fig.6A).

Further character of photoinhibition changes, presenting a large sustainability against excess illumination (Fig.6B) under 20 min. thermal effects of slow phase ms-DF Chl α in maize leaves. After withstand of 42.5°C 30 min at thermal effects, strong light much stronger suppresses the ms-DF Chl α slow phase in barley leaves (Fig.6C).

DISCUSSION

Thus, we made an attempt to demonstrate the damage sites of PSII under the influence of higher temperature and high intensity of visible light through measuring and analyses of induction curve of ms-DF chlorophyll α in barley and maize leave seedlings. The method of delayed light emission of chlorophyll α from PSII, particularly the slow phase change induction curve of ms-DF, gives an opportunity to indicate whether it is subject to inactivation of known side of PSII, which is probably a Mn₄O₅Ca cluster of PSII. As a rule, it depends on surrounding partner for recombination reactions of reaction of P680Q^{-A} with one of the S-states of the water oxidizing reactions during photooxidation of Mn₄O₅Ca cluster [36, 37]. In case we don't observe this component or in case of its intensity de-crease, we can make a conclusion about the inactivation of one oxidation of states Mn₄O₅Ca cluster or Y_z [38].

So, we observed complete disappearance of slow components in induction curve of ms-DF Chl α . (Fig.2) under the treatment of barley and maize leave seedlings at 42,5°C temperature within 10 min. Thus, we can confirm that one of the most vulnerable sites of inactivation is Mn₄O₅Ca cluster or Y_z in completely undamaged leaves. Certainly, earlier known damage mechanism discussed above connected with elimination of the extrinsic 33 kDa protein of PSII. It is well known that, on whole plants, the extrinsic proteins of PSII are much stable than in isolated thylakoids exposed to thermal treatment. Therefore, it is possible to propose about direct damage of either state Mn₄O₅Ca cluster, or Y_z.

The reaction center of PSII is much stable, being suppressed in 10 min. excess light illumination under the fast phase inhibition of ms-DF for barley seedlings, while this period is 20 min for maize seedling.

In this context, we can confirm that most vulnerable sites at thermal treatment of whole plant are Mn₄O₅Ca cluster of PSII. In double stress – the high intensity of visible light and at extremely high temperature, the damage site is located on donor side, while for high insulation and high temperature it is located on the same side – on Mn₄O₅Ca cluster or on Y_z. On accepter side, the damage site is located close to reaction center of PSII under strong light, at the same time the high temperature injures Mn₄O₅Ca cluster first of all. Based on this assumption, the method of ms-DF can be admitted for early diagnostics of the plant stability against various stress factors and also, it can be used as a tool for screening of the selection of new varieties differing in resistance to studied stress.

Both FP/SS and SP/SS ratios of barley and maize leaves and SP1/SS ratios of maize were reduced under illumination by strong light at 20°C and 4°C. However, that effect occurred much more clearly for the SP/SS and SP1/SS ratios of maize seedlings at 4°C. In addition, the inhibitory effect occurred within a shorter (3min) time of illumination for SP/SS ratio of more

sensitive maize seedlings. The excess light and temperature dependence of SP and SP1 components suggest that these are very sensitive to both stresses.

It was known that ms-DF may be attributed to stabilization reactions at the donor side of PSII [13, 26]. Recently, it was shown that ms-DF originates from $Yz^+ * P680Q^-_A$ state via radiation recombination [35]. The ms-DF SP phase represents this state being in equilibrium with the S-states of the water oxidizing complex [34].

Recombination reaction in PSII at high intensity of light and low temperature is much slower and in some conditions, even it never takes place (see Figures 3B, 4 and Tables 1) and SS is increased [39, 40, 41, 42, 43]. It seems reasonable to conclude that low inhibition of FP [44] and strong inhibition of SP in vivo by strong light and low temperature are caused by a structural destruction on the S-states of the water – oxidizing complex, possibly due to loss of peripheral polypeptides [45, 46].

In the graph (Fig. 7), the suggested sites of inhibition effect of extremely high and low positive temperatures are simultaneous with excess for normal photosynthesis illumination on the PSII and especially, on oxygen evolving complex in vivo is shown.

The result indicates that high intensity light and high and low temperature had multiple actions on PSII. Simultaneous actions of high light illumination and high or low temperatures affected the donor site of PSII. On the donor site, the high critic temperature inhibits the phase of ms-DF reflecting oxygen-evolving complex of PSII. On the same site, high temperature displays, inhibition effects together with simultaneous action of high light illumination, as well. Low positive temperature action affects on components of the acceptor site of PSII (possibly modify the Q_B site), whereas, together with high light illumination, low temperature inhibition effects are manifested on the same manners as high critic temperature.

REFERENCES

1. Long S., Humphries S., Falkowski P.: Photoinhibition of photosynthesis in nature. *Annual Rev. Plant Physiol. Pl. Molec. Biol.* Vol.45, p. 633-662, 1994.
2. Ogren E., Evans Y.: Photoinhibition of photosynthesis in situ in six species of Eucalyptus. *Austral J. Plant Physiol.* Vol. 19, p. 223-232, 1992.
3. Vener A.: Environmentally modulated phosphorylation and dynamics of proteins in photosynthetic membranes. *Biochim. Biophys. Acta (BBA) Bioenergetics.* Vol. 1767, p. 449-457, 2007.
4. Murata N., Takahashi S., Nishiyama Y. *et al.*: Photoinhibition of Photosystem II under Environmental Stress. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) Bioenergetics.* Vol. 1767, p. 414-421, 2007.
5. Takahashi S., Murata N.: How do environmental stresses accelerate photoinhibition? *Trends in Plant Sci.* Vol.13, p. 178-82, 2008.
6. Goh Chang-Hyo, Ko Suk-Min, Koh Seokchan. Photosynthesis and Environments: Photoinhibition and Repair Mechanisms in Plants. *Journal of Plant Biology.* Vol.55, p. 93-101, 2012.
7. Tyystjarvi E.: Photoinhibition of Photosystem II. *Int. Rev of Cell Mol. Biol.* Vol. 300, p. 243-303, 2013.
8. Armstrong A., Wardlaw K., Atkin O. Assessing the relationship between respiratory acclimation to the cold and photosystem II redox poise in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Cell Environ.* Vol. 30, p. 1513-1522, 2007.
9. Álvarez C., Sáez P., Sánchez-Olate M. Effects of light and ventilation on physiological parameters during *in vitro* acclimatization of *Gevuina avellana*. *Mol. Plant Cell Tissue Organ Cult.* Vol. 108, p. 1-9, 2012.
10. Sáez P., Bravo L., Latsague M. *et al.*: Increased light intensity during *in vitro* culture improves water loss control and photosynthetic performance of *Castanea sativa* grown in ventilated vessels. *Sci. Hortic.* Vol 130, p. 7-16, 2012.

11. Allakhverdiyeva Y., Mamedov M., Ferimazova N., Gasanov R. Glycinebetaine stabilizes electron transport of photosystem I and photosystem II in spinach thylakoid membranes against heat inactivation. *Photosynthetica*. Vol.37, p. 429-432. 1999.
12. Rasheed R.: Salinity and Extreme Temperature Effects on Sprouting Buds of Sugarcane (*Saccharum officinarum L.*): Some Histological and Biochemical Studies. Ph. D. thesis, Department of Botany, University of Agriculture, Faisalabad. 2009.
13. Tyystjarvi E.: Photoinhibition of Photosystem II and photodamage of the oxygen evolving manganese cluster. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 252, p. 361-376, 2008.
14. Allakhverdiyev S., Kreslavski V., Klimov V. Heat stress: an overview of molecular responses in photosynthesis. *Photosynth. Res.* Vol. 98, p. 541-550, 2008.
15. Shibuya Y., Takahashi R., Okubo T. Hydrogen bond interactions of the pheophytin electron acceptor and its radical anion in photosystem II as revealed by Fourier transform infrared difference spectroscopy. *Biochemistry*. Vol. 49, p. 493-501, 2010.
16. Gasanov R.A., Aliyeva S.A., Mamedov F. Delayed Fluorescence in a Millisecond Range – a Probe for the Donor Side-Induced Photoinhibition of Photosystem II. In: *Photosynthesis: Overview on Recent Progress and Future Perspectives*, (Eds: Guruprasad K.N., Hot S., Mohanty P.) Kluwer. Academic Publisher. Chapter 7, p.101-107, 2012.
17. Hou H.J.M. Unidirectional photodamage of pheophytin in photosynthesis. *Front. Plant Sci.* Vol. 4, p. 54-57, 2014.
18. Mohanty P., Allakhverdiyev S., Murata N. Application of low temperatures during photoinhibition allows characterization of individual steps in photodamage and the repair of photosystem II. *Photosynthesis Research*. Vol. 94, p. 217-224, 2007.
19. Rafael C., Joaquín M., Julio S.: Integration of low temperature and light signaling during cold acclimation response in *Arabidopsis*. *PNAS*. Vol. 256, p. 16475-16480. 2011.
20. Sui N.: Photoinhibition of *Suaeda salsa* to chilling stress is related to energy dissipation and water-water cycle. – *Photosynthetica*. Vol.53, p. 207-212, 2015.
21. Krol M., Gray G. , Huner N. Low temperature stress and photoperiod affect an increased tolerance to photoinhibition in *Pinusbanksiana* seedlings. *Nanoscale*. Issue 19. 2014.
22. Tanaka A. Photosynthetic activity in winter needles of the evergreen tree *Taxus cuspidata* at low temperatures. *Tree Physiol.* Vol.27, p. 641-648, 2007.
23. Baker N. Chlorophyll fluorescence: A probe of photosynthesis *in vivo*. *Annu. Rev. Plant Biol.* Vol.59, p. 89-113, 2008.
24. Pospisil P., Snyrychova I., Naus J. Dark production of reactive oxygen species in photosystem II membrane particles at elevated temperature: EPR spin-trapping study. *Biochim Biophys Acta (Bioenergetics)*. Vol. 1767, p. 854 – 859, 2007.
25. Tóth SZ., Schansker G., Garab G. Photosynthetic electron transport activity in heat-treated barley leaves: the role of internal alternative electron donors to photosystem II. *Biochim Biophys Acta (Bioenergetics)*. Vol.1767, p. 295-305, 2007.
26. Vass I., Gser K. Janus-faced charge recombinations in photosystem II photoinhibition. *Trends in Plant Science*. Vol. 4, p. 200-205, 2009.
27. Khatoon M., Inagawa K., Pospisil P. Quality control of photosystem II: thylakoid unstacking is necessary to avoid further damage to the D1 protein and to facilitate D1 degradation under light stress in spinach thylakoids. *J. Biol. Chem.* Vol.284, p.25343-25352, 2009.
28. Allakhverdiyev S., Setlikova E., Klimov V.. Photoinhibited Photosystem II particle pheophytin photoreduction remains unimpaired. *FEBS Lett.* Vol. 226, p.186-190, 1987.
29. Setlik I., Allakhverdiyev S., Nedbal L. Three types of Photosystem II photoinactivation: 1. Damaging processes on the acceptor side. *Photosynth. Res.* Vol. 23, p. 39-48, 1990.
30. Yamamoto Y., Hori H., Kai S. Quality control of Photosystem II: reversible and irreversible protein aggregation decides the fate of Photosystem II under excessive illumination. *Front. Plant Sci.* Vol. 4, p. 433, 2013.

31. Mahmudov Z., Abdullayev Kh., Gasanov R. Photoinhibition *in vivo* of Photosystem II.reactions during development of the photosystems of wheat seedlings. Photosyn. Res. Vol.84, p. 9-14, 2005.
32. Tyystjarvi E., Vass I.: Light emission as a probe of charge separation and recombination in the photosynthetic apparatus: relation of prompt fluorescence to delayed light emission and thermoluminescence. In: Papageorgiou G.C., Govindjee (ed.): Chlorophyll a fluorescence. A signature of Photosynthesis. p. 363-388, 2004.
33. Goltsev V., Chernev P., Zaharieva I., Lambrev P., Strasser R.J. Kinetics of delayed chlorophyll a fluorescence registered in milliseconds time range. Photosynth. Res. Vol.84, p.209-215, 2005.
34. Gasanov R., Aliyeva S., Arao S. Comparative study of the water oxidizing reactions and the millisecond delayed chlorophyll fluorescence in Photochem. Photobiol. B. Biology. Vol. 86, p. 160-164, 2007.
35. Oukarroum A., Goltsev V., Strasser R.: Temperature effects on pea plants probed by simultaneous measurements of the kinetics of prompt fluorescence, delayed fluorescence and modulated 820 nm reflection. PLoS One. Vol.8, Issue 3, e59433, 2013.
36. Vass I., Styring S., Hundal T. Reversible and irreversible intermediates during photoinhibition of photosystem II: stable reduced QA species promote chlorophyll triplet formation. PNAS. Vol. 89, p. 1408-1412, 1992.
37. Vass I.: Molecular mechanisms of photodamage in photosystem II complex. Biochim. et Biophys. Acta. (Bioenergetics).Vol. 1817, p. 209-217, 2012.
38. Vass I., Aro E-M.: Photoinhibition of photosynthetic electron transport. In: Renger G. (ed.): Primary Processes of Photosynthesis: Basic Principles and Apparatus. Publ. Roy. Soc. Chem., Cambridge, UK, p. 393-411. 2008.
39. Krause G. Photoinhibition iduced by low temperatures. In: Baker N.R., Bowyer J.R. (ed.): Photoinhibition of Photosynthesis: From molecular mechanisms to the field. p. 331-348, 1994.
40. Feng Y.-L., Cao K.-F. Photosynthesis and photoinhibition after night chilling in seedlings of two tropical three species grown under three irradiances. Photosynthetica. Vol. 43, p. 567-574, 2005.
41. Bertamini M., Muthuchelian K., Rubbinigg M. Photoinhibition of photosynthesis in leaves of grapevine (*Vitis vinifera L. cv.Riesling*). Effect of chilling nights. Photosynthetica. Vol.43, p. 551-557, 2005.
42. Bertamini M., Zulini L., Muthuchelian K. Low night temperature effects on photosynthetic per-formance on two grapevine genotypes. Biologia Plantarum. Vol. 51, p. 381-385, 2007.
43. Bertamini M., Zulini L., Zorer R. Photoinhibition of photosynthesis in water deficit leaves of grapevine (*Vitis vinifera L.*) plants. Photosynthetica. Vol.45, p. 426-432, 2007.
44. Ottander C., Hundal T., Andersson B. Photosystem II reaction centers stay intact during low temperature photoinhibition. – Photosyn. Res. Vol.35, p. 191-200, 1993.
45. Terashima I., Noguchi K., Hot-Nemoto T. The cause of photoinhibition at low temperatures in leaves at a chilling-sensitive *Cucumis sativus*. Plant. Physiol. Vol.103, p. 295-303,1998
46. Min-Nyuk O., Safarova R., Young-Jae Eu. Loss of peripheral polypeptides in the stromal side of photosystem I by light- chilling in cucumber leaves. – Photochem. Photobiol. Sci. Vol.8, p. 535-541, 2009.

УДК 541.15

ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ ОТ ХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ (ПХБ)

З.И. ИСКЕНДЕРОВА

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана,

AZ1143, г.Баку, ул.Б.Вагабзаде 9

E-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

В обзоре анализируются традиционные методы очистки трансформаторных масел от хлорированных бифенилов (ПХБ) обоснована проблема управления ПХБ содержащих масел с точки зрения требований международных конвенций, как Стокгольмская Конвенция по СОЗ и другие. Приведены общие сведения о ПХБ соединений и стандартов о допустимой концентрации в окружающей среде, анализированы результаты работ по инвентаризации и утилизации ПХБ содержащих масел в Азербайджане. Приведены сравнительные технико-экономические данные различных традиционных процессов очистки масел от ПХБ и оценка риска при работе с очищаемым маслом в зависимости от начальной концентрации ПХБ в масле.

Ключевые слова: трансформаторное масло, полихлорбифенилы, пиroliz, гидрогенолиз

TRANSFORMATOR YAĞLARININ XLORLAŞMIŞ BIFENILLƏRDƏN TƏMİZLƏNMƏSİNİN ƏNƏNƏVİ ÜSULLARI

Xülasədə davamlı üzvi çırkləndiricilər (DÜÇ) və başqaları haqqında Stokholm Konvensiyası kimi, beynəlxalq konvensiyaların tələbləri nöqtəyi nəzərindən polixlorbifenil (PXB) tərkibli yağların idarə olunması probleminə əsaslanmış transformator yağlarının xlorlaşmış bifenillərdən təmizlənməsinin ənənəvi üsulları təhlil olunur. PXB-lər və onların standartları ətraf mühitdə yol verilən qatlıq həddi haqqında ümumi məlumatlar verilib və görülən işlərin nəticələrinə əsasən Azərbaycanda PXB tərkibli yağların utilizasiyası və inventarlaşması aparılmışdır. Yağların PXB-lərdən təmizlənməsinin müxtəlif ənənəvi üsullarının texniki-iqtisadi göstəriciləri müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Yağlarda PXB-nin qatlığından asılı olaraq təmizlənmiş yağıla iş zamanı risklərin qiymətləndirilməsi aparılmışdır.

Açar sözlər: transformator yağı, polixlorbifenillər, utilizasiya, piroliz, hidrogenoliz, radioliz.

TRADITIONAL METHODS FOR REFINING TRANSFORMER OILS FROM CHLORINATED BIPHENYLS (PCBS)

The review analyzes traditional methods for the purification of transformer oils from chlorinated biphenyls (PCBs) and substantiates the problem of managing PCBs containing oils from the point of view of the requirements of international conventions like the Stockholm Convention on POPs and others. General information on PCB compounds and standards on permissible concentrations in the environment is presented. The results of work on the inventory and disposal of PCB containing oils in Azerbaijan are analyzed. Comparative technical and economic data of various traditional processes for cleaning oils from PCBs have been carried out. A risk assessment is also given when working with refined oil, depending on the concentration of PCBs in the oil.

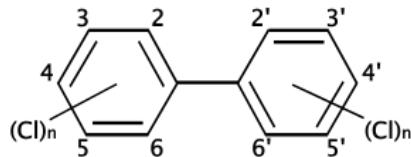
Keywords: transformer oil, polychlorinated biphenyls, utilization, irolysis, hydrogenolysis, radiolysis

Введение

Полихлорбифенилы (хлорирование бифенилы) являются устойчивыми химическими соединениями и включены в список Стокгольмской Конвенции по СОЗ и подлежит вывода от эксплуатации и утилизации до 2025 года в странах членов Конвенции [1].

Полихлорбифенилы представляют собой ароматические соединения, которые состоят из двух бензольных колец и замещенных атомами хлора в орто-, мета- или пара- положениях. Существует 209 индивидуальных конгенеров ПХБ, отличающихся числом и

положением атомов хлора в молекуле ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$, где n - число атомов хлора в молекуле ($n=1-10$)).



Полихлорбифенилы были синтезированы в 1881 году и впервые в промышленном масштабе стали производиться со стороны американской компании «Monsanto» в 1929 г. Процесс синтеза проводился в присутствии $FeCl_3$ при высоких температурах и газообразного хлора.



В результате процесса образуются в основном три, тетра и пентахлорбифенилы. В зависимости от количества атомов хлора в молекуле агрегатное состояние ПХБ изменяется. При содержании хлора от 19-43% они имеют вид кристаллических веществ, 43-56% - маслообразных, 57-69 - полутвердых и смелообразных и при содержании хлора от 67% до 70% - вновь кристаллические. ПХБ имеют высокую теплоемкость и низкую электропроводность, инертны по отношению к кислотам и щелочам, обладают хорошей растворимостью в жирах, маслах и в большинстве органических растворителях [2].

Синтетические промышленные жидкости на основе ПХБ («Совтол 10», «Совол») – это смесь изомеров, включающая до 50-70 индивидуальных соединений хлорбифенилов и содержащая примеси, в том числе диоксины/фураны: от 1 до 15 мкг/кг ТХДД (2,3,7,8 -тетрахлордибензопарадиоксин). Промышленные ПХБ – бесцветные или имеющие желтоватый оттенок вязкие жидкости с температурой кипения от 325 до 390°C и температурой застывания до (-) 30-70°C. Содержание хлора варьирует от 42-54% по массе. Летучесть ПХБ уменьшается с увеличением степени хлорирования. Способность к разложению в значительной степени зависит от структурной характеристики расположения атомов на бифенильных кольцах молекулы ПХБ [2].

Таблица 1. Физико-химические свойства ПХБ изомеров [2]

Соединение	Формула	Молекулярный вес	Число изомеров
Монохлорбифенилы	$C_{12}H_9Cl$	189,0	3
Дихлорбифенилы	$C_{12}H_8Cl_2$	233,1	12
Трихлорбифенилы	$C_{12}H_7Cl_3$	257,5	24
Тетрахлорбифенилы	$C_{12}H_6Cl_4$	292	42
Пентахлорбифенилы	$C_{12}H_5Cl_5$	326	46
Гексахлорбифенилы	$C_{12}H_4Cl_6$	361	42
Гептахлорбифенилы	$C_{12}H_3Cl_7$	395,3	24
Октахлорбифенила	$C_{12}H_2Cl_8$	430,0	12
Нонахлорбифенилы	$C_{12}HCl_9$	464,2	3
Декахлорбифенилы	$C_{12}Cl_{10}$	498,6	1

Таблица 2. Физико-химические свойства технических «Совтол 10», «Совол» и трансформаторного масел [3]

Показатели	Негорючая синтетическая жидкость		
	Совол	Совтол 10	Трансформаторное масло
Плотность, при 20° С, г/см ³	1,54-1,58	1,51-1,52	0,84-0,92
Вязкость, 20°C см ²			28-30
20°C E	200	13-21	
50°C см ²			8-9,6
50°C E	9	3-4	
Содержание кислоты и щелочи в водном растворе, %	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Содержание механических примесей, %	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Кислотность, мг, в 1 г масла KOH	0,01-0,05	0,01-0,05	0,03-0,05
Температура замерзания, °C	-5÷-8	-25÷-30	-45
Температура вспышки, °C	+200÷230	+200÷230	+135
ρ·v Ом см 20° C	5·10 ¹³ -10 ¹⁴	10 ¹³ -10 ¹⁴	10 ¹⁴ -10 ¹⁵
90 °C	10 ¹² -10 ¹³	10 ¹² -10 ¹³	10 ¹² -10 ¹⁴
tg δ 20° C	0,0008-0,002	0,001-0,003	0,0006-0,001
90 °C	0,008-0,02	0,01-0,05	0,005-0,008

ПХБ использовали в качестве диэлектриков в силовых трансформаторах, конденсаторах, электрических ключах, стабилизаторах напряжения, наполнитель пестицидов, в том числе при производстве красок. В бывшем СССР ПХБ производились под маркой «Совол» и «Совтол» [4].

В СССР было произведено 110 000 т «Совола» и «Совтол 10», 70 000 т трихлорбифенила (ТХБ). Около 40% произведенного ПХБ было отдано в эксплуатацию в страны бывшего СССР. Производство трихлорбифенила и «Совтол 10» было приостановлено в 1990, а «Совола» 1993 годах.

ПХБ содержащие масла и оборудование никогда не были произведены в Азербайджане. Однако ПХБ содержащие масла и оборудование (силовые трансформаторы, конденсаторы), были доставлены в Азербайджан из бывших Советских Республик, Германии, Польши и в настоящее время используются в энергетическом секторе.

По данным Всемирной организации здравоохранения [5], основными путями поступления полихлорированныхбифенилов в окружающую среду являются:

- испарения из пластификаторов;
- выделение при сжигании бытовых и промышленных отходов, а также при возгорании трансформаторов, конденсаторов и другого промышленного оборудования, в котором используются ПХБ;
- утечки с другими промышленными отходами; вывоз ПХБ на свалки и поля аэрации;
- другие неконтролируемые пути.

Существуют большие различия в токсичности, свойствах биоаккумуляции и биопревращения для различных конгенеров ПХБ. Конгенеры, не содержащие атомы хлора в орто- положениях молекулы (ортого-незамещенные ПХБ), могут принимать планарную конфигурацию, которая энергетически наиболее выгодна [6] (рис.1).

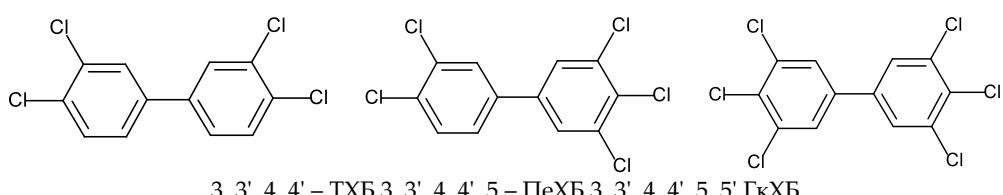


Рис. 1. Структура наиболее токсичных орто-незамещенных конгенеров полихлорированных бифенилов.

Такие конгенеры изостереоизомерны ПХДД и ПХДФ. Молекулы орто-незамещенных ПХБ, являются наиболее токсичными и оказывают действие, аналогичное действию ПХДД и ПХДФ. Конгенеры с одним атомом хлора в орто- положении (моно- орто-замещенные ПХБ) демонстрируют отклонение от планарной конфигурации. Их диоксиноподобная токсичность ниже, чем у орто-незамещенных. Конгенеры с двумя и более атомами хлора в орто- положениях молекулы принимают глобулярную конфигурацию и обладают очень низкой токсичностью диоксинового типа [7].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) для ПХБ имеют следующие значения [8, 9, 10] (таблица 3).

Таблица 3. Предельно допустимые концентрации полихлорированных бифенилов в окружающей среде

Анализ окружающей среды и продуктов	ПДК
Атмосферный воздух	1 мкг/м ³
вода (водные объекты хозяйственного и культурно-бытового водопользования)	1 мкг/л
Почва	0,1 мг/кг
Молоко и молочные продукты	1,5 мг/кг ЭТ
Рыба и рыбные продукты	5 мг/кг ЭТ

Целью обзора является анализ проблемы управления ПХБ масел и ПХБ содержащих оборудований.

Инвентаризация ПХБ в Азербайджане

Для выполнения обязательств Стокгольмской Конвенции по СОЗ, в Азербайджане проводилась инвентаризация ПХБ содержащего оборудования [11]. В результате инвентаризации в период 2005-2006 гг. обнаружено 196,7 тонн ПХБ, содержащего масла, в том числе 102,1 тонн в конденсаторах, 64,6 тонн в трансформаторах и 30 тонн в отработанном масле, с концентрацией ПХБ >50 мг/кг. Общий вес оборудования, содержащего ПХБ, составляет около 384 тонн. Дальнейшая инвентаризация, проведенная в период 2010-2013 гг показала, что вес трансформаторного масла, загрязненного полихлорированными бифенилами составляет примерно 680 т, а вес оборудования 2450 т. Кроме того 95 т ПХБ масла содержится в силовых конденсаторах [12].

Помимо объектов "Azərenerji" ОАО, оборудование, содержащее ПХБ, было найдено на объектах SOCAR и "Bakielektrikşöbəkə" ("Azərişiq" ОАО). Распределение загрязненного электрического оборудования представлено на рис. 2.

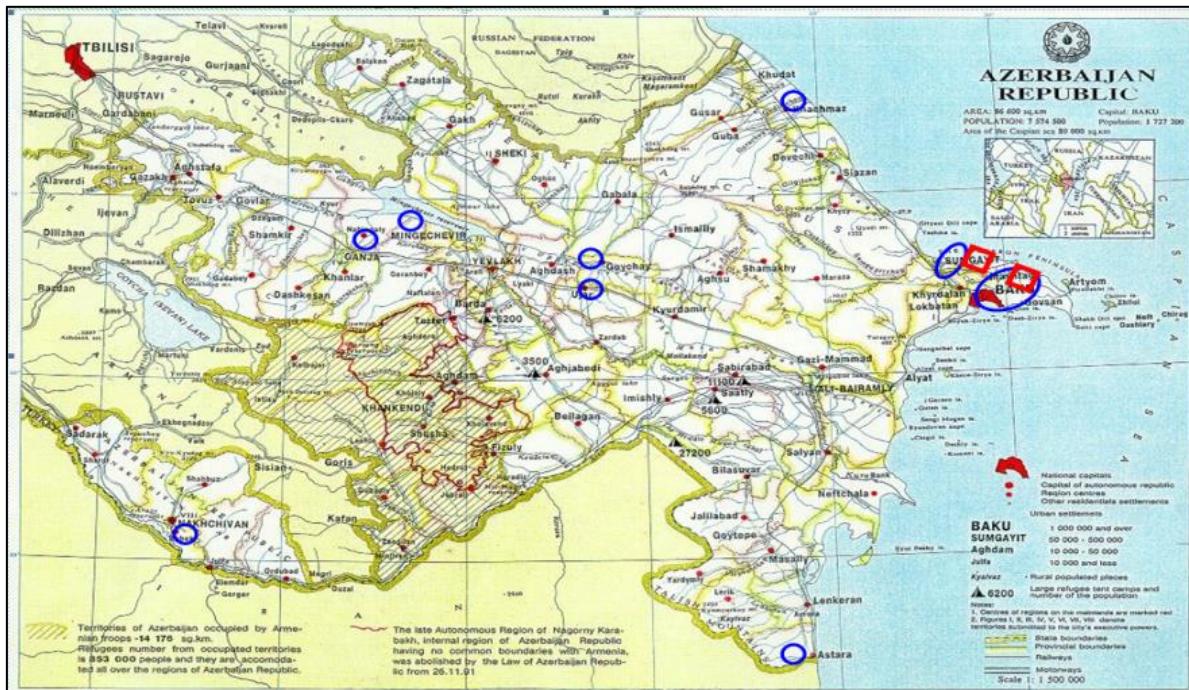


Рис. 2. Распределение электрического оборудования, содержащего ПХБ на территории Азербайджана [11].

Как видно, ПХБ содержащее оборудование используется в густонаселенных районах Азербайджана - Апшеронском полуострове, в частности, в городах Баку, Сумгайит, Гянджа. Это оборудование находится вдоль реки Куры, которая является основным источником питьевой воды и в непосредственной близости от населенных пунктов, лесов и природных заповедников. Это увеличивает риск заражения водных объектов, земель и людей ПХБ содержащими соединениями. Утечки от трансформаторов являются главным источником загрязнения окружающей среды в стране. Результаты инвентаризации показывают высокие концентрации ПХБ в почве. Общее содержание ПХБ составляет 0,26 мг/кг в почве, что превышает допустимую концентрацию в 10 раз. Высокие концентрации ПХБ найдены в окрестностях старых нефтяных участков, где содержались старые и неисправные трансформаторы. Высокие концентрации ПХБ были найдены также в донных отложениях Каспийского моря в районе Бакинской бухты и в водах реки Куры с концентрацией примерно 30 нг/г. [13, 14, 15, 16]

Выполняя обязательства перед Стокгольмской Конвенции в Азербайджане при содействии UNIDO (Организация Объединённых Наций по промышленному развитию) введён промышленная установка очистки загрязненных трансформаторных масел от ПХБ с использованием щелочи (Na в масле) при температуре 150-160°C. Установка работает циркуляционно – проточном режиме и позволяет очистить 8 тон загрязненного масла в сутки.



Рис. 3. Установка по очистке загрязненных трансформаторных масел.

Установка позволяет очистить масел от ПХБ до концентрации 10-15 мг/кг [17].

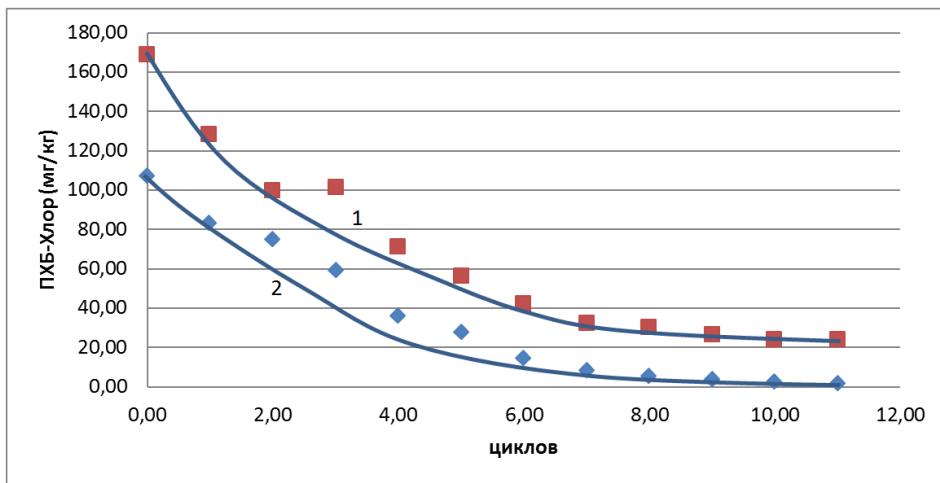


Рис. 4. Зависимости концентрации ПХБ и Хлора от количества циклов, при очистки масла в технологическом процессе CDP[18].1-Хлор, 2-ПХБ

Традиционные методы утилизации ПХБ масел

Существующие промышленные способы очистки масел от ПХБ соединений разделяют на 2 группы:

1- процессы, основанные на высокотемпературном сжигании, которые проводятся при высокой температуре $>1200^{\circ}\text{C}$ и характеризуются возможностью образования

дибензодиоксинов и фуранов, высокими выбросами CO₂. Эти процессы характеризуются высокой эффективностью, то есть степень разложения ПХБ близка 100%. К этой группе относятся также процессы пиролиза ПХБ соединений в плазменной струе.

2- реагентные методы, которые проводятся при относительно низких температурах 100-250°C в основном в присутствии щелочных металлов, хотя имеются процессы, где в качестве реагентов используются щелочноземельные металлы, оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов. В случае использовании щелочных металлов в качестве реагентов возникает опасность, связанная с образованием водорода (взрыво- и пожароопасность) [19-22].

Установки с циклонным реактором, статической печью, с использованием вращающейся печи и плазмохимические технологии являются основными при высокотемпературном окислении. Эффективность обезвреживания ПХБ при сжигании составляет 99,9999% и достигается при соблюдении определённых условий, а именно температуры выше 1200°C, время удерживания в газовой фазе не более 2 с, наличие стадии закалки отходящих газов, обеспечение избытка кислорода (не менее 5%) и т.д. [24].

В работах [25-31] рассмотрены такие методы обезвреживания ПХБ как реагентные, электрохимические, пиролитические, методы радиационного и фотохимического дехлорирования, биотехнологические, окислительные методы и гидрогенолизполихлорбифенилов. Большую группу реагентов очистки ПХБ реагентным методом составляют оксиды, гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты, алкоголяты, гликоляты щелочных и щелочноземельных металлов. Водные растворы щелочей недостаточно эффективны, стоят довольно дорого создают предпосылки для создания для образования ПХДФ. Гликоляты, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов являются более эффективными, так как поляризация их анионов сильнее. И все же недостатком этих методов является износ оборудования, работающего при высоких температурах и агрессивных средах, нейтрализация избыточного щелочного агента.

В отношении энергетических затрат, удобства создания мобильных систем переработки, электрохимическое окисление и восстановление является надежным методом, однако перспективы реализации его невелики из-за недостаточно высокой конверсии ПХБ.

В работе [32] был исследован процесс дехлорирования трансформаторного масла, содержащего смесь ПХБ (Арохлор -1242, 1254, 1260) в присутствии KOH, Al и полиэтиленгликоля 600 при различных температурах и времени проведения процесса. При температуре 150°C и времени проведения реакции 240 минут средняя эффективность процесса очистки составляет 99,99%, за исключением некоторых изомеров ПХБ (2,3-дихлорбифенил и 2,4' дихлорбифенил).

Использование биотехнологических методов [32-34] деградации ПХБ возможно в комбинации с такими методами как химические, фотохимические и очень удобны для дехлорирования ПХБ рассеянных в почве, водоемах, грунтовых водах. Однако ни один из выделенных природных штаммов не способен полностью разрушить молекулу ПХБ.

Окислительные методы сжигания ПХБ подразделяют на сжигание и специальные методы окисления. К последним относятся каталитическое окисление, метод озонирования, плазменные методы. Главными недостатками методов сжигания являются

высокая стоимость, агрессивная среда, ведущая к быстрому износу оборудования, потеря углеводородной составляющей и образование высокотоксичных ПХДД и ПХДФ, полное подавление которых достигается в атмосфере кислорода и водяного пара.

Технологии, основанные на пиролизе ПХБ

При методе пламенного пиролиза происходит полное разложение ПХБ и в качестве конечных продуктов образуются H_2 , CO , CO_2 , HCl , CH_4 , H_2O и элементарный углерод. Главным достоинством пиролитического метода является отсутствие образования ПХДФ и ПХДД, однако пиролитические методы являются мало избирательными и непригодны для очистки ПХБ с низким содержанием. К тому же являются достаточно дорогими из-за большой энергоемкости.

В ряде работ [20, 24-25, 36] исследованы процессы пиролиза ПХБ под действием плазмы. В работе [36] смесь паров ПХБ и воды нагревается до $600^{\circ}C$ и направляется в реактор, где в качестве плазмообразующего газа используется азот, который нагревается с помощью электрической дуги до $5000^{\circ}C$. Процесс пиролиза протекает при температуре $2000^{\circ}C$ со временем пребывания продуктов порядка 6-7 мс. Образовавшиеся продукты пиролиза поступают для резкого охлаждения и нейтрализации и направляются в сепаратор с целью разделения жидкой фазы от твердой. В случае использования водяного пара в качестве источника кислорода основными продуктами реакции являются азот, CO , CO_2 , H_2 и H_2O , которые направляются в систему дожига отходящих газов и каталитического дожига CO . В свою очередь, твердые отходы, состоящие из $NaCl$ и $NaHCO_3$, также направляются на утилизацию. Образовавшиеся жидкие отходы направляются на центрифугу для отделения солей. Эффективность плазмохимического процесса очистки ПХБ составляет 99,9993%, стоимость очистки 1 тонны ПХБ составляет порядка 1000 долларов США.

В работе [23] описывается технология PLASCON, где используется процесс аргоновой плазменной дуги для обработки ПХБ. Отходы подают непосредственно в плазмотрон в токе аргона, где он быстро нагревается (одна миллисекунда) до $12000^{\circ}C$, после чего происходит пиролиз в течение 20 мс при температуре около $3000^{\circ}C$. PLASCON был продемонстрирован с маслами, содержащими до 60% ПХБ. В той же работе приводится пример технологии РАСТ, основанной на плазменных дуговых расплавителях. Угольные электроды непрерывно вводятся в камеру, исключая необходимость в замене электродов. Высокие температуры, производимые дугой, превращают органические отходы ПХБ в легкие органические вещества и первичные элементы. Горючий газ очищается в системе отходящих газов и окисляется до CO_2 и H_2O .

Гидрогенолизполихлорбифенилов

Гидрогенолиз ПХБ осуществляют термическим, каталитическим и химическим способами. В последнем случае в качестве реагентов используются дорогостоящие гидриды и боргидриды щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому они не могут быть использованы в промышленном масштабе. При термическом гидрогенолизе при $700\text{-}925^{\circ}C$ конечными продуктами реакции являются бензол и хлорводород. Каталитический гидрогенолиз осуществляют как в жидкой, так и газовой фазе, используя Pt , Pd , Ni , Co , Mo и т.д. Кинетические особенности гидрогенолиза свидетельствуют о том, что процесс протекает по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда с адсорбией водорода на поверхности катализатора.

Реакции гидрогенолиза избирательны, что позволяет дехлорировать хлороганические соединения в любом диапазоне их концентраций; при этой реакции исключается образование ПХДД и ПХДФ, является ресурсосберегающей [25].

Таблица 4. Суммарные показатели технологии очистки трансформаторных масел от ПХБ

Название процесса	Процесс очистки	Недостатки и преимущества
Высокотемпературное сжигание и ретрофилинг	Сжигание загрязненного масла и оборудования, заполнение трансформатора очищенным маслом	Преимущества: Короткое время вмешательства, хорошая, функциональная и персональная безопасность оператора. Недостатки: высокая температура (1200°C). Риск образования дibenзодиоксинов и фуранов. Высокие расходы на транспортировку и утилизацию. Плохой эко-баланс и высокие эмиссии CO_2
Реагентнаяочистка: Процесс очистки щелочными металлами	После процесса, масло может быть повторно использовано. Процесс очистки с помощью Na и Li: использование щелочных металлов Na и Li, их производных	Преимущества: Хорошие эксплуатационные качества независимо от начальной концентрации ПХБ Недостатки: Температура масла > точки возгорания ($250\text{-}300^{\circ}\text{C}$). Сложный процесс восстановления масла (частичное после микрофильтрации и дегазации). Риск взрыва и пожара в присутствии воды кислот и спиртов. Стационарный процесс
Процесс очистки с помощью полиэтиленгликоля и гидроксида металла	Жидкий реагент, образованный полиэтиленгликоля и гидроксидом металла (Na и K)	Преимущества: экологическая безопасность Недостатки: Температура масла > точки возгорания ($130\text{-}150^{\circ}\text{C}$) ограниченная эффективность для некоторых конгенеров ПХБ (Арохлор 1242) - Трудности с разделением масла от жидкого реагента - Стационарный процесс
Дегалогенизация	Использование твердого реагента для дехлорирования ПХБ. Низкое давление и температура проведения процесса $< 100^{\circ}\text{C}$. Процесс определен как ВАТ технология. Различные конфигурации процесса: - Закрытый цикл (непрерывный процесс) - Открытый цикл	Преимущества: - Низкая температура масла ($<100\text{-}120^{\circ}\text{C}$) - Высокая эффективность для хлорированных галогенов - Оптимальный эко-баланс и эмиссий CO_2 - Нет критических моментов по безопасности и охране окружающей среды

Для традиционных способов очистки масла характерны следующие недостатки:

- ✓ Использованный ранее метод хранения ПХБ содержащих отходов в специализированных полигонах имеет недостатки, связанные с возможностью их утечки в окружающую среду. Поэтому этот метод в настоящее время не находит своего применения.
- ✓ При высокотемпературном горении имеется место образования диоксинов и выбросов углекислого газа, невозможно повторно использовать масло.
- ✓ При использовании низкотемпературных методов в присутствии щелочных металлов возникает пожаро - и взрывоопасность.

Технико-экономические оценки

Стоимость очистки трансформаторных масел от ПХБ зависит от цены на используемой энергии (электричество, тепловая), химического реагента и от начальной концентрации ПХБ в масле. Для примера в таблицах 5, 6 приведены затраты для очистки одного тона ПХБ содержащего масла.

Таблица 5. ASD процессы: Цена очистки электрооборудования от ПХБ растворителем с помощью вакуумного автоклава [37].

Затраты - 1 тонна - один полный цикл 6 часов			
	Единица измерения	Цена	Всего
Термальная энергия	260 кВт.ч	0,12 Евро/кВт.ч	31,20 Евро/тонна
Электричество	24 кВт.ч	0,11 Евро/кВт.ч	2,64 Евро/тонна
Растворитель	5кг	2 Евро/кг	10,00 Евро/тонна
		Всего	43,84 Евро/тонна

Таблица 6. WWD процессы: РХВ дезактивация твердых непористых материалов с использованием технологии водной промывки [37].

Затраты - 1 тонна			
	Единица измерения	Цена	Всего
Термальная энергия	0,8кВт.ч	0,12Евро/кВт.ч	0,10 Евро/м ²
Электричество	0,2 кВт.ч	0,11 Евро/ кВт.ч	0,02 Евро/ м ²
Добавленный растворитель	0,5 кг	2 Евро/кг	1,00 Евро/ м ²
Всего	40 м²/ тонна	x	1,12 Евро/ м²=44Евро/тонна

Для высокотемпературных процессов очистки характерны следующие технико-экономические показатели с учетом стоимости установок и капитальных вложений: степень очистки ПХБ (99,9992-99,9996, %), выбросы фуранов в атмосферу 0,1-55 нг/м³, стоимость оборудования 653-3430 тыс. \$, стоимость очистки 1т ПХБ составляет 320-1000\$. Несмотря на высокую степень разложения ПХБ, они до сих пор считаются экологически неприемлемыми. Преимуществом высокотемпературного сжигания и ретрофилинга является короткое время удержания в газовой фазе (не более 2 с), реагентной очистке характерны хорошие эксплуатационные качества независимо от начальной концентрации ПХБ, возможность повторного использования масла, закрытый цикл, оптимальный эко-баланс и эмиссий CO₂.

Для низкотемпературных процессов характерны следующие технико-экономические характеристики: для очистки в присутствии растворителя в вакуумном автоклаве (ASD) - 43,84 Евро/ т ПХБ, с помощью добавки специализированных веществ в сточные воды (WWD) - 44 Евро/т ПХБ, с использованием минеральных и синтетических масел от ПХБ (ODR) - 86,5 Евро/ т ПХБ (учитываются значения только реагентов и энергии) [20, 23].

Оценка риска

ПХБ изомеры и гомологи отличаются высокой токсичности, которая зависит от положения хлора в молекуле и их числом. В таблице 7 приведены Международные коэффициенты токсичности ПХБ соединений.

Таблица 7.Международные коэффициенты токсичности [38]

Группа конгенеров ПХБ	Номер (No)	Структура по ЮПАК	I-TEF (эквивалентный фактор токсичности)
Не имеющие заместителя в орто-положении	77	3,3',4,4'-ТХБ	0,0001
	81	3,4,4',5-ТХБ	0,0001
	126	3,3',4,4',5-ПеХБ	0,1
	169	3,3',4,4',5,5'-ГкХБ	0,01
Моно-ортозамещенные	105	2,3,3',4,4'- ПеХБ	0,0001
	114	2,3,4,4',5- ПеХБ	0,0005
	118	2,3,4,4',5- ПеХБ	0,0001
	123	2',3,4,4',5- ПеХБ	0,0001
	156	2,3,3',4,4',5-ГкХБ	0,0005
	157	2,3,3',4,4',5'-ГкХБ	0,0005
	167	2,3',4,4',5,5'-ГкХБ	0,00001
	189	2,3,3',4,4',5,5'-ГпХБ	0,0001

Согласно требованиям Стокгольмской Конвенции очистные установки должны достичь концентрации ПХБ в очищаемом трансформаторном масле ниже 50 мг/кг. Масла, содержащих порядка 2мг/кг ПХБ рассматриваются как обычные нетоксичные отходы и могут быть утилизированы в полигонах. Для масел, содержащих ПХБ с концентрацией в диапазоне 2-50 мг/кг должна быть разработана план экологический чистого управления, включающий мероприятие безопасности при работе с ПХБ оборудованием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs), Text and Annexes, as amended in 2009, UNEP
2. T.I.Kuxartçik, S.V.Kakareka, P.V.Tsitik. Polixlorirovannie bifenili v elektroobarudovaniï, Minsk, 2003, s.4-6 (Т.И.Кухартчик, С. В.Какарека, П. В.Цытик Полихлорированные бифенилы в электрооборудовании. Минск: 2003, с. 4-6.)
3. P.A.linşteyn, M.M.Şaxnoviç, transformatornoe maslo, M.: Enerqatomizdat, 1983, 11-12, 296s. (Р.А.Липштейн, М.М.Шахнович, Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983, 11-12, 296с.)
4. S.V.Kakareka, T.İ.Kuxarçik. İdentifikasiya istoçnikov i otsenka videleniya polixlorirovannix bifenilov v okrujayeşuyu sredu, prirodopolzovanie i oxrana okrujayeşey sredi, Minsk, 2000, s.18 (С.В.Какарека, Т.И.Кухарчик. Идентификация источников и оценка выделения полихлорированных бифенилов в окружающую среду / Природопользование и охрана окружающей среды. Минск: 2000, с. 18.)
5. Gigieničeskie kriterii sostoyaniya okrujajuşey sredi. Protokol №2. Polixlorirovannie bifenili i trifeniili. Sovmestnoe izdanie Proqrammi Oon okrujajuşey srede i Vsemirnoy orqanizasiy zdravoxraneniya. Jeneva, 1980, s.14-45. (Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол №2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения. Женева: 1980, с. 14-45.)
6. J.D.McKinney, K.E.Gottschalk, L.Pedersen. The polarizability of planar aromatic systems. An application to polychlorinated biphenyls (PCB's), dioxins and polyaromatic hydrocarbons, J. Mol. Struct., 1983, v. 105, p. 427-438.
7. P.Leonards. PCBs in mustelids. Analysis, food chain transfer and critical levels. Amsterdam: VrijeUniversiteitAcademischProefschrift, 1997, 210 p.
8. N.A.Kluyev, E.S.Brodskiy. Opredelenie polixlorirovannix bifenilov v okrujajuşey srede i biote. Polixlorirovannie bifenili. Supertoksikanti XXI veka. İnf. Vipusk №5 VİNİTİ (Moskva), 2000, s.31-63 (Н.А.Клюев, Е.С. Бродский. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века, Инф. выпуск №5 ВИНИТИ (Москва), 2000, с. 31-63).

9. A.K.Prokofyev. Opredelenie polixlorirovannix dibenzo-n-dioksinov, dibenzofuranov, bifenilov i xlorsoderjaşix peptisidov v obyektaх okrujajuşey sredi, Uspexi ximii, 1990, t.59, №11, s.1799-1818(А.К.Прокофьев. Определение полихлорированных дибензо-н-диоксинов, дибензофуранов, бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды, Успехи химии, 1990, т. 59, №11, с. 1799-1818).
10. N.N.surnina, S.İ.Bobovnikova. Otsenka zaqryazneniya vozduşnoqo basseyna polixlorirovannimi bifenilami v rayone kondensatornoqo zavoda, Trudi İEM, 1990, №17, s.28-31 (Н.Н.Сурнина, Ц.И.Бобовникова. Оценка загрязнения воздушного бассейна полихлорированными бифенилами в районе конденсаторного завода, Труды ИЭМ (М.: Моск. Отд. Гидромеоиздата), 1990, №17, с. 28-31).
11. National Implementation Plan under the Stockholm Convention on POPs. Republic of Azerbaijan, 2007-2020, p. 46, 107.
12. M.Marchich, V.A.Maryev. Environmentally sound management and disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Republic of Azerbaijan / UNIDO, May 2013, p. 20-64
13. M.Ə.Qurbanov, B.H.Hidayətov. Enerji sektorunda xlorlaşmış bifenillər (PXB) problemi və əlaqədar risklər / FHN-in yaradılmasının 10 illik yubeliyini həsr olunmuş “Fövqəladə hallar təhlükəsiz həyat” mövzusunda program. Bakı: 2015, s. 10-11.
14. İnformasionno-metodiçeskie materialı po probleme predotvrašeniya zaqrazneniya okrujajuşey sredi polixlorbifenilami, Ekatirinqburq, 1997, s.23 (Информационно-методические материалы по проблеме предотвращения загрязнения окружающей среды полихлорбифенилами. Екатеринбург: 1997, с. 23).
15. F.Kastanek, Y.Maleterova, P.Kastanek, J.Rott,V.Jiricny, K.Jiratova. Complex treatment of wastewater and groundwater contaminated by halogenated organic compounds, Desalinisation, 2007, v. 211, p. 261-271.
16. P.Neta, E.H.Robert, B.A.Ross. Rate constants for reactions of peroxyradicals in fluid solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1990, v. 19, No 2,p. 430-484.
17. UNIDO Birləşmiş Millətlər Təşkilatının Sənaye İnkışafı Təşkilatı Polixlorbifenillərin (PXB) ekoloji təmiz idarə olunması və kənarlaşdırılması. 23 noyabr-2010, Bakı.
18. Seminar “Sea Marconi” CDP Process -Performance: PCB project, Azerbaijan “PCB Free” Program: November 23th 2010, Bakı
19. M.Ə.Qurbanov, Ə.H.Qurbanov, Ş.M.Şəfiyeva, S.H.Aliyeva. PXB-li yağların radasiya kimyəvi üsulla təmizlənməsi / Akademik T.Şahtaxtinskinin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı. Bakı: 2011, s. 216-217.
20. A.S.Qurnev. İtoqoviy otçet. Razrabotka texnologičeskix i loqisticheskix reşeniy dlya vnedreniya sistemi sbora i utilizasiyi polixlorbifenilov (PXB) i PXB-soderjaşeqo oborudovaniya v arktičeskoy zone Rossiyskoy federasiyi. Sankt-Peterburq, 2010, s.12-73 (А.С.Гурьев. Итоговый отчет. Разработка технологических и логистических решений для внедрения системы сбора и утилизации полихлорбифенилов (ПХБ) и ПХБ-содержащего оборудования в арктической зоне Российской Федерации. Санкт-Петербург: 2010, с. 12-73).
21. L.N.Zanevskin, V.A.Averyanov. Polixlorbifenili; problemi zaqrozneniya okrujajuşey sredi i texnoloqičeskie metodi obezvrejivaniya, Uspexi ximii, 1998, t.67, №8, s.788-800 (Л.Н.Заневский, В. А. Аверьянов. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания, Успехи химии, 1998, т. 67, №8, с. 788-800).
22. Z.Amirova, B.Katsnelson, O.Beresneva “Sovtol” (Comercial PCBs) neutralization: toxicological assessment of technology, Organohalogenated Compounds, 2001, v. 54, p. 167-181.
23. R.Mujeebur, L.Pistone, F.Trifirö, S.Miertus. Destruction Technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs) /ICS-UNIDO Publications. “Proceedings of Expert Group Meetings on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies (April 2000) and on Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs (May 2000). 2000, p. 13-55
24. E.Qusarov, Yu.Malkov, S.Stepanov. Plazmoximičeskaya texnologiya obezvrejibaniya qaloqensoderjaşix otxodov, v tom çisle polixlorirovannix bifenilov. Teplofizika i aeromehanika, 2010, t.17, №4, s.643-650 (Е.Гусаров, Ю.Малков, С.Степанов.Плазмохимическая технология обезвреживаниягалогенсодержащихотходов, втомчислеполихлорированныхбифенилов,Теплофизикаиаэромеханика, 2010, т. 17, №4, с. 643-650).
25. V.Muska, r.Silber, M.kropacek, M.Pospisil, v.klisky, B.Bartonicek. Electron beam degradation of polyclorinated biphenyls, radiat.Phys.Chem., 1997, v.50, p.503-510.
26. K.Dercova, B.Varna, R.Tandlich, L.Subova.Fentons type reaction and chemical pretreatment of PCBs, Chemosphere, 2000, v. 39, No15, p. 2621-2628.

27. C.L.Duarte, M.H.O.Sampa, P.R.Relá, H.Oikawa, C.G.Silveira, A.L. Azevedo. Advanced oxidation process by electron beam irradiation induced decomposition of pollutants in industrial effluents, Rad. Phys. Chem., 2002, v. 63 No 3-6, p. 647-651.
28. M.A.Gurbanov, A.H.Gurbanov, E.T.Abdullayev. Radiation technology application for cleaning of water from admixtures of phenol, PAC and PCBs / Institute of Nuclear Physics Academy of Science of Uzbekistan. International Conference Nuclear Science and its Application. Uzbekistan: Samarkand, 2012, p. 396-398.
29. S.Hashimoto, H.Teruyuki, K.Hirota, H.Arai. Low energy electron beam treatment of VOCs, Radiat. Phys. Chem., 2000, v. 57, p. 485-488.
30. P.E.Lopera, C.J.Aguirre. Purification of mineral insulating oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs), DYNA, 2006, v. 73, No 150, p. 75-88.
31. M.V.Zorrilla, P.P.Velazco, G.R.Villanueva, H.U.VanLangenhove. Chemical dechlorination for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10): parameter study, AFINIDAD, 2013, v. 70, No 563, p. 206-211.
32. K.Ryoo, S.Byun, J.Choiet. al. Destruction and removal of PCBs in waste transformer oil by chemical dechlorination process, Bull. Korean Chem. Soc. Daegu, 2007, v. 28, No 4, p. 520-528.
33. F.Leaes, A.Daniel, G.Mello, V.Battisti, S.Bogusz, N.Emanuelli et. al. Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by *Staphylococcus xylosus* in liquid media and meat mixture, Food and chemical toxicology, 2006, v. 44, No 6, p. 847-854.
34. I.Sierra, J.L.Valera, M.L.Marina, F.Laborda. Study of biodegradation process of polychlorinated biphenyls in liquid medium and soil by a new isolated aerobic bacterium (*Janibacter sp.*), Chemosphere, 2003, v. 53, p. 609-618.
35. J.Wiegel, Q.Wu. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls, FEMS microbiology ecology, 2006, v. 32, No 1, p. 1-15.
36. Patent RU2105928C1. Plazmoximiçeskiy sposob bezvrezhivaniya qazoobraznix i jidkix qaloqenorqaniçeskix otvodov. Zarоqestriovan v Qos.reestreizobreteniy 27.02.1998 q. (Патент RU2105928C1.Плазмохимический способ безвредивания газообразных и жидких галогенорганических отходов. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений 27.02.1998 г.).
37. Seminar D.E.L.CO. S.r.l. decontamination costs - ASD&WWD technologies. UNIDO. 24 march 2011, Inveruno, Italy.
38. www.ecoaccord.org/pop/ipep/revich.htm

IOT: 633.16 581. 1/1

3 ARPA SORTUNUN QURQLIQ STRESİNƏ DAVAMLILĞININ FOTOSINTETIK PIQMENTLƏR VƏ ENZIM OLMAYAN ANTIOKSİDANTLARIN MIQDARINA GÖRƏ QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

G.S. MƏCIDOVA, L.S. ABDULLAYEVA, S.Q. HƏSƏNOVA, Ç.İ. ƏHMƏDZADƏ

AMEA Genetik Ehtiyatlar İnstitutu,

Azadlıq 155, Bakı, AZ 1106,

Sumqayıt Dövlət Universiteti

XÜLASƏ

3 arpa sortunun on günlük quraqlıq stresinə məruz qalmış cürcətilərində bitkilərin boyu, xlorofil (a+b)-nin, karotinoid və prolin amine turşusunun miqdəri nəzarətlə müqayisədə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, quraqlıq stresinin müddəti az olsa da bu amil bitkilərin morfo-fizioloji və biokimyəvi proseslərinə təsir edərək müəyyən dəyişikliklər yaradılmışdır. Tədqiqatın nəticəsi göstərdi ki, ontogenezin ilkin on gündəndə bitkilərin stres amillərə davamlılığı haqqında fikir söyləmək olar.

*Açar sözlər:*xlorofil, quraqlıq, prolin

ОЦЕНКА ЗАСУХОУСТОЙЧИВОСТИ ПО ПОКАЗАТЕЛЬМ ПИГМЕНТОВ И НЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ АНТИОКСИДАНТА У 3 СОРТОВ ЯЧМЕНИ

РЕЗЮМЕ

Изучено рост растений, количество хлорофилла (а+в), каротиноиды и аминокислотный состав пролина в сравнение с контролем у проростков трех сортов ячменя, подвергающейся десятъдневному засухе. Было установлено что, несмотря на незначительное действие засухи этот фактор влияя на морфо-физиологические и биохимические процессы растений, приводит к определённом изменениям. Результаты исследования показали что можно рассуждать об устойчивости растений к стрессу в первые десять дней онтогенеза.

Ключевые слова: хлорофилл, засуха, пролин

ESTIMATION OF DRY RESISTANCE BY INDICATORS OF PIGMENTS AND NON-ENZYMATİC ANTİOXİDANTS İN 3 VARIETIES OF BARLEY

ABSTRACT

We studied the growth of plants, the amount of chlorophyll (a + b), the carotenoids and the amino acid composition of proline in comparison with the control in seedlings of three varieties of barley undergoing a ten-day drought. It was found that, despite the insignificant effect of drought, this factor, influencing the morphophysiological and biochemical processes of plants, leads to certain changes. The results of the study showed that we can talk about the resistance of plants to stress in the first ten days of ontogenesis.

*Key words:*chlorophyll,drought, proline

Bitkilərin quraqlıq stresinə davamlılığı genetik sistemin nəzarəti altında olub onların növündən, genotipindən, su itkisinin dərəcə və müddətindən, inkişaf fazasından, yaşından, orqan və hüceyrə tipindən asılı olaraq dəyişir. Bitkilərin böyümə və inkişafının bütün mərhələlərində suya ehtiyacı vardır, lakin böyüyən hücüyrlər su stresinə daha həssasdır. Quraqlıq stresinin təsirindən yağların, nişasta və karbohidratların sintezi və toplanması zəifləyir, bunun əksinə olaraq zülalların miqdarı isə artır.

Quraqlıq bitkilərin böyüməsinə və məhsuldarlığına mənfi təsir edən ən geniş yayılmış ətraf mühit amillərindən biridir. Quraqlıq bitkilərin inkişafına mənfi təsir edir, cücməni ləngidir, böyüməni zəiflədir, məhsuldarlığı azaldır bəzi hallarda isə bitkini məhv edir [1].

Eləcə də quraqlığın təsiri zamanı yaşıl plastidlərin dağılması baş verir ki, bu da təbii olaraq xlorofilin miqdarının azalmasına səbəb olur. Zəif quruma və bitkilərin quraqlığa adaptasiyası zamanı xlorofilin miqdarının azalması həm də uyğunlaşmanın nəticəsi ola bilər. Quraqlıq stresinə məruz qalmış bitki hücüyrlərində osmotik potensialı nizamlamağa kömək edən osmotik qoruyucular toplanır. Belə osmotik qoruyuculara prolini, betoinləri və s. göstərmək olar.

Bütün bunları nəzərə alaraq son dövrlərdə bitkilərin əlverişsiz ətraf mühüt amillərinə (quraqlıq və duzluluq) davamlılığını müəyyən edən, stres şəraitində bitkilərdə baş verən fizioloji-biokimyəvi proseslərin tədqiqinə maraq daha da artmışdır. Bu məqsədlə müxtəlif diaqnostik metodlardan istifadə olunur.

Tədqiqatın material və metodu

Tədqiqat 3 arpa sortu üzərində aparılmışdır. Tədqiqatda müxtəlif diaqnostik metodlardan istifadə olunmuşdur. Bu metodlardan biri də stresin təsirindən yarpaqlarda xlorofil (a+b)-nin miqdarında baş verən dəyişikliyə görə bitkilərin davamlılığının öyrənilməsidir. Quraqlıq stresinin təsirindən xlorofilin miqdarında baş verən dəyişmələr Rusiya Bitkiçilik İnstitutunun təklif etdiyi metodika əsasında həyata keçirilmişdir. Bunun üçün bitki yarpaqlarından dairəciklər götürülmüş, distillə suyuna və osmotik məhlullara (20 atm saxaroza və 14 atm NaCl) yerləşdirilmişdir. 24 saatlıq stresdən sonra həmin dairəciklər yuyulub, qurudulmuş və üzərinə 96%li spirit əlavə edilmişdir. 5-6 gün ərzində qaranlıq yerdə saxlanıldıqdan sonra (dairəciklər tam ağarana kimi) xlorofilin miqdarı spektrofotometrə (UV-3100 PC) 2 dalğa uzunluğunda (E665-649 nm), karotinoidlərin miqdarı isə 450 nm təyin edilmişdir. Stresin təsirindən sonra piqmentlərin ($xl''a$ və $xl''b$) nəzarətə görə dəyişmə faizini müqayisə etməklə stres-depresiya dərəcəsi tapılmış və həmin nümunələrin stres amillərə nə dərəcədə davamlı olması müəyyən edilmişdir. Stresin təsirindən piqmentlərin miqdarı nə qədər az dəyişilirsə, nümunələr bir o qədər davamlı olurlar [2].

Bitkilərin quraqlıq stresinə uyğunlaşma proseslərində prolin amin turşusunun da böyük əhəmiyyəti var. Fizioloji normal şəraitdə prolinin müəyyən bir miqdarı bitkilərin reproduktiv orqanlarına nəql olunur. Bu turşu toxum və tozcuqların əmələ gəlməsi üçün vacibdir. Stres şəraitində prolin amin turşusunun miqdarının artma səbəblərini izah edən müxtəlif fikirlər mövcuddur. Bəzi müəlliflərə görə bitkilərin davamlılığı ilə prolinin miqdarı arasında müsbət korellasiya mövcuddur. Stres şəraitində yiğilan prolin antioksidant kimi çıxış edir və mühitin neqativ təsirlərini neytrallaşdırır. Ona görə də bu göstəricidən davamlılığın biokimyəvi markeri kimi istifadə edilir. Prolinin sintezi stresin təsiri nəticəsində glutamat yolu ilə sitoplazma və xloroplastlarda lokallaşmış pirrolin 5 karboksilatsintezə fermentinin təsiri nəticəsində, prolinin glutamata qədər deqratasiyası isə mitoxondirilərdə prolindeqidrolgenəza fermentinin köməyi ilə baş verir. Bitkilərdə stres nəticəsində prolinin sintezinə bir sıra siqnal (Ca ionları) və hormon vasitəciliyi də kömək edirlər.

Prolin amin turşusunun miqdarı isə Bates metodu ilə 520 nm dalğa uzunluğunda təyin edilmişdir [3].

Quraqlığın arpa sortlarına təsirini öyrənmək üçün hər sortdan 100 dən bir gün isladılaraq, iki təkrarda dibçəklərdə torpaga əkildi. Dibçəklərin biri nəzarət, digəri isə təcrübi variant kimi qəbul edilmişdir. Təcrübi variantda əkilmiş toxumlar ancaq əkilən günü, nəzarət variant-də əkilmiş toxumlar isə 10 gün ərzində 3 dəfə suvarıldı. 10 gündən sonra həm nəzarət, həm də

təcrübi variantdakı (yəni suvarılmayaraq 10 gün stresə məruz qalmış) bitkilərin boyu (20 bitki) ölçüldü və orta rəqəm çıxarılmışdır. Sonra təcrübi variantlarda nəzarətlə müqayisəli stresin təsiri nəticəsində boyda baş vermiş ləngimə faizlə müəyyən edilmişdir.

Eləcədə stres almış bitkilərin yarpaqlarında nəzarətlə müqayisəli nümunələr götürülmüş, yarpaqlarda xlorofil “a+b”-nin, karatinoid və prolin amin turşusunun miqdarı təyin edilmişdir. Bu göstəricilərdə baş vermiş dəyişikliklərə görə öyrənilən sortların quraqlığa davamlılığı haqqında diaqnostik məlumat verilmişdir.

Tədqiqat işinin müzakirəsi

Məlumdur ki, bitkilərdə stres zamanı bir sıra fizioloji və biokimyəvi proseslər baş verir. Bu proseslərin bir çoxu müdafiə xarakterli olduğundan bitkinin düşdürüyü mühitə adaptasiya olunmasına şərait yaradır. Stres amillərin təsirindən baş verən morfoloji və biokimyəvi dəyişikliklər müxtəlif diaqnostik metodlarla tədqiq olunur. Bu metodlardan biri də stresin təsirindən bitki yarpaqlarında xlorofil (a+b)-nin miqdarında baş verən dəyişmələrin öyrənilməsidir. Tədqiqat 3 arpa sortu üzərində aparılmışdır. 10 günlük quraqlıq stresi almış bitkilərin yarpaqlarında xlorofil (a+b)-nin miqdarı nəzarətlə müqayisəli şəkildə tədqiq olunmuşdur.

Alınmış nəticələr göstərmüşdir ki, on günlük quraqlıq nəticəsində Pallidium 596 yarpaqlarında nəzarətlə müqayisədə xlorofil “a+b”-nin miqdarında 3% dağılma baş vermişdir. Stresin təsiri daha çox Flor sortuna təsir etmiş, xlorofil “a+b”-nin miqdarında 11% dağılma müşahidə edilmişdir. Polongi sortunda isə stres xlorofil “a+b”-nin miqdarına müsbət təsir edərək 14% artıma səbəb olmuşdur. Alınan diaqnostik məlumatlara əsasən Pallidium 596 sortu quraqlığa nübətən davamlı, Polongi sortu yüksək davamlı, Flor isə orta davamlı sort kimi qiymətləndirilmişdir. (Cədvəl 1. Şəkil 1)

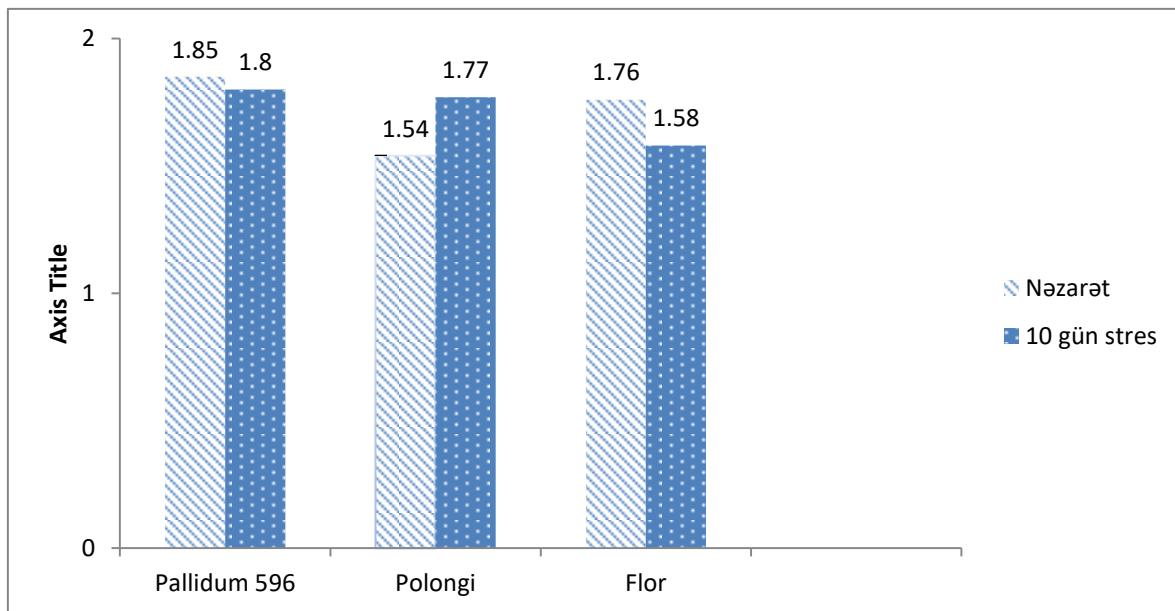
Cədvəl 1. 10 günlük quraqlıq stresindən sonra 3 arpa sortunun boyunda, yarpaqlarına xlorofil “a+b”-nin, karatinoidlər və prolin amin turşusunun miqdarında baş vermiş dəyişikliklər.

Sortun adı	Bitkinin boyu, sm	Nəzarətə nisbətən boyda ləngimə, %-lə	Vahid yarpaq sahəsində xl “a+b”, mkq-la	Nəzarətə nisbətən xl “a+b”%-lə	Karatinoid	Prolin amin turşusunun miqdarı ml/mq	Nəzarətə nisbətən prolin miqdəyişməlilik, %-lə
Pallidium 596-nəz. 10 gün stres	18,6	-	1,85	-	0,09	0,073	-
	16,7	11	1,80	97	0,011	0,077	+5
Polongi nəz. 10 gün stres	22,0	-	1,54	-	0,09	0,074	-
	20,3	8	1,77	114	0,09	0,080	+8
Flor nəz. 10 gün stres	20,5	-	1,76	-	0,07	0,045	-
	19,1	7	1,58	89	0,010	0,035	-23

Streslə əlaqədar karatinoidlərin miqdarında da cüzi də olsa dəyişikliklər getmişdir. Pallidium 596 sortunda bu göstərici 0,09 olduğu halda, təcrübi variantında 0,11-ə bərabərdir. Polongi sortunda stresin təsirindən karatinoidlərin miqdarı dəyişilməmiş, hər iki halda 0,09-dur. Flor sortunda isə bu göstərici nəzarətdə 0,07 olduğu halda, stresin təsirindən artaraq 0,10-a bərabərdir. 10 günlük stres nəticəsində karatinoidlərin miqdarının nəzarətə nisbətən artımı, onların stresə düşmüş xlorofilləri əvvəlki vəziyyətinə qaytarmaq üçün müdafiə xarakteri daşıyır.

Tədqiqatda eləcə də 10 gün stres almış bitkilərin boyu nəzarətlə müqayisədə tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, stres almış bitkilərin boyu nəzarət formalardan ≈ 2 sm-ə qədər geri qalır. Belə ki, boyalar görə ləngimə St. Pallidium 596 sortunda 11%-ə, Polongi sortunda 8%-ə, Flor sortunda isə 7%-ə bərabərdir.

Ədəbiyyat məlumatlarında göstərilir ki, stres amillər bitkinin boyuna əks təsir edir. Belə ki, stres nəticəsində boyu stimulə edən sitokininin miqdarı azalır və boyu ingibə edən absis turşusunun miqdarı yüksəlir. Bu da stres almış bitkilərin boyunun qısalması ilə nəticələnir.



Şəkil 1. Nəzarətlə müqayisədə stres almış stres bitkilərin yarpaqlarında xlorofil (a+b)-nin miqdarı.

On günlük quraqlıq stresi həm də prolin amin turşusunun miqdarında dəyişikliklərə səbəb olmuşdur. Bu miqdar çox olmasa da, hər halda davamlılıqla bağlı müəyyən söz deməyə əsas verir. Belə ki, Pallidium 596 və Polongi sortlarına prolinin miqdarında 5-8 arasında artma, Flor sortunda isə 23% azalma müşahidə edilmişdir. Polongi sortunda stres nəticəsində prolin amin turşusunun nəzarətlə müqayisədə 8% artımı onu Pallidium sortuna nisbətən daha davamlı olduğunu deməyə əsas verir. Flor sortunda quraqlıq stresi nəticəsində prolinin miqdarı yığılmadan parçalanaraq 23% azalmışdır. Bu isə davamsız bitkilər üçün xarakterikdir [4, 5].

Tədqiqatın nəticəsi göstərdi ki, ontogenezin ilkin on gündündə də bitkilərin stres amillərə davamlılığı haqqında müəyyən fikir söyləmək mümkündür.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Əliyev R.T., Abbasov M.Ə., Rəhimli V.R. "Stres və bitkilərin adaptasiyası" Bakı-Elm 2014. s.343.
2. Удовенко Г.В. Исследование физиологии устойчивости растений неблагоприятным условиям среды. Труды по прикладной ботанике, генетики и селекции. Ленинград 1975. Том.56. выпуск 1. с. 151-161.
Udovenko Q.V. İsledovanie fizioloqii ustoyçivosti rasteniy neblaqpriyatnim usloviyam sredi. Trudi po prikladnoy botanike, qenetiki i seleksii. Leningraq 1975. Tom. 56. vypusk 1. s.151-161
3. Bates L.S., Woldren R.P., Teare L.D. Rapid determination of free proline for water stress studies. II Plant. Soil-1973. 39 # 1P.205-207.
Bates L.S., Voldren R.P., Teare L.D. Rapid determination of free proline for water stress studies. II Plant. Soil-1973. 39 # 1P.205-207.
4. Кузнецов В.В., Шевякова Н.И. Пролин стрессе биологическая роль, метаболизм, регуляция. Физиология растений. 1999. Т.46. с. 321-336.
Kuznesov., Ŝevyakova N.İ. Prolin stresa. bioloqiçeskaya rol, metabolizm, requlyasiya. Fizioloqiya rasteniy. 1999. T 46. s. 321-336.
5. Колупаев Ю.Е., Вайнер А.А., Ястреб Т.О. «Пролин физиологические функции и регуляция содержания в растениях в стрессовых условиях». Вестник Харьковского национального аграрного университета серия биология, 2014. вып.2. (32) с.6-22.
Kolupaev. Y.E., Vayner A.A., Yastrep T.O. «Prolin fizioloqiceskie funksii i requlyasiya soderjanie v rasteniyax v stressovix usloviyax». Vestnik Xarkovskoqo nasionalnoqo aqrarnoqo universiteta seriya bioloqiya, 2014. vyp. 2. (32) s.6-22.

UDC 547.74/75, 547.741

SYNTHESIS OF 1-BENZYL-2,5-DI(TIOPHEN-2-YL)-1H-PYRROLE UNDER MICROWAVE IRRADIATION

A.S. SAFAROVA

Baku State University 23

Z.Khalilov str., AZ-1148 Baku, Azerbaijan;

*ximicka_01@mail.ru***ABSTRACT**

From the condensation of thiophene with succinic acid in the Lewis, acid media was obtained 2,5-di-(2-thienyl)-1,4-butanedione. Then a new pyrrole derivative 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrrole was synthesized from the reaction of the obtained product with 1-benzylamine. For the synthesis of 1-Aryl-2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole, we irradiate 2,5-di-(2-thienyl)-1,4-butadiene and primary amine in microwave heater under 100 watts power. In conclusion, the product formed by the Paal-Knorr reaction in 60-65% yield. Reaction continues for 28 hours and 2,5-di-(2-thienyl)-1,4-butadiene was obtained in 74 % yield. Then obtaining compound reacted with the amine in the microwave heater for 10 minutes. The factors influencing the course of the reaction and the practical yield were studied

Keywords:pyrrole, thiophene,Paal-Knorr reaction.

1-BENZIL-2,5-DI(TIOFEN-2-YL)-1H-PIRROLUN MIKRODALĞALI ŞÜALANMA VASITƏSİLƏ SINTEZİ XÜLASƏ

Tiofen ilə kəhrəba turşusunun dixloranhidridi Lyuis turşusu iştirakında kondensləşdirilərək 2,5-di-(2-tienil)-1,4-butadion əldə edilmiş, sonra alınan məhsulun 1-benzilamin ilə reaksiyadan pirrolun yeni törəməsi olan 1-benzil-2,5-di(tiofen-2-il)-1H-pirrolun sintez edilmişdir. Bunun üçün 2,5-di-(2-tienil)-1,4-butadion və birli amin qarışığını mikrodalğalı sobada 100 watt gücündə şüalandırırıq. Nəticədə Paal-Knorr reaksiyası ilə 60-65 % çıxımla məhsul alınır. Reaksiyanın birinci mərhəlesi 28 saat müddətində gedir və 74% praktiki çıxımla 2,5-di-(2-tienil)-1,4-butadion əmələ gəlir. Sonuncunun aminlə reaksiyası isə mikrodalğalı sobada 10 dəqiqəyə başa çatır. Mikrodalğalı sobada reaksiya digər reaksiya ilə müqayisədə çox qısa müddətə baş verir, praktiki çıxımlarda isə demək olar ki fərq müşahidə olunmur. Reaksiyanın gedişinə və praktiki çıxıma təsir edən faktorlar müqayisəli formada öyrənilmişdir.

Açar sözlər: pirrol, tiofen, Paal-Knorr reaksiyası.

СИНТЕЗ 1-БЕНЗИЛ-2,5-ДИ(ТИОФЕН-2-YL)-1Н-ПИРРОЛА С МИКРОВОЛНОВОМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РЕЗЮМЕ

Сперва от конденсации тиофена с янтарной кислотой в присутствии кислоты Льюиса было получена 2,5-ди-(2-тиенил)-1,4-бутадион, а потом из реакции полученного продукта с 1-Фенилэтиламин было синтезировано новый производный пиррола 1бензил-2,5ди(тиофен-2-ил)-1Н-пиррол. Было изучена факторы влияющие на ход реакции и практической выход. Для синтеза этого пиррола мы облучаем 2,5-ди- (2-тиенил) -1,4-бутадиен и первичный амин в микроволновом нагревателе при мощности 100 Вт. Продукт образуется по реакции Пааль-Кнорра с выходом 60-65%. Первая стадия реакции длится 28 часов, и 2,5-ди-(2-тиенил)-1,4-бутадиен получают с выходом 74%. Затем полученное соединение реагирует с амином в микроволновом нагревателе в течение 10 минут. Было изучена факторы влияющие на ход реакции и практической выход

Ключевые слова: пиррол, тиофен, реакция Паала-Кнорра

In recent years polymers like polyaniline, polythiophene, polypyrrole has attracted the attention of a lot of scientists. Because of unique electrophysical and optical properties, these compounds have received increasing interest. So, these polymers have used in science and technology. For example, we can show their application like in preparation anti-corrosion

coating and bioelectrochemical sensors, transistors and application like in preparation anti-corrosion coating and bioelectrochemical sensors, transistors and light emitting diodes [1-5].

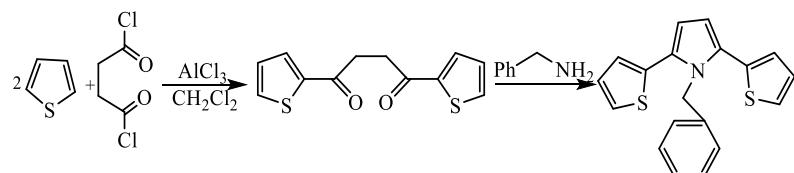
Some chemical compounds exhibit redox states with various (UV/ visible) absorption spectra. These redox states create new visible strips. Electrochromism is an optical state that occurs during the oxidation-reduction process in a material as a result of a weak electrical current. Electrochromic properties are effective not only for electrochromic instruments, but also promising sensors, light emitting diodes, membranes, diodes, optical displays [6,7].

Semiconducting polymers are useful like electrochroms. Conjugated polymers are very useful as electroactive layers for their color tuning properties, fast switching times and high contrast. Because of its high electronic conductivity, stability and the simple structure of the monomer are mainly used from the polypyrroles [8]. But polythiophenes are more conducting and stable. That's why recently synthesized polymers that consist pyrrole and thiophene. For the first time in literature, [2-(2-thienyl) pyrrole] (poly-1) was synthesized from the polymerization of 2-(2-thienyl) pyrrole in 1986 [9, 10].

From the literature, it is known that from semiconductor polymers obtained by electro polymerization 1-Aryl-2,5-di-(2-thienyl)-1*H*-pyrrole are made the sensors, photodetectors and laser dyes. These types of compounds give different colors under the influence of weak electric charge and called like electrochromic materials [11, 12]. Consider the aforementioned information for the synthesis of thiophene-pyrrole derivatives, we obtained 2,5-di(2-thienyl)-1,4-butadiene according to the Friedel-Crafts reaction [12]. Synthesis carried in the presence of AlCl₃ with thiophene and succinyl chloride by the one-step procedure

In the last year's application of microwave irradiation for the chemical synthesis received the attention of many scientists. This method has been used in the synthesis of indoles, β -lactams, furans, dihydropyridines, and other heterocyclic compounds. Microwave irradiation also used in the synthesis of pyrroles by Paal-Knorr method. Pyrroles are obtained by this method in the presence of manganese dioxide based on the reaction of 1,4-diketones with ammonia or primary amines. The obtaining of pyrroles according to the classical condition of the Paal-Knorr cyclization prolonged 12 hours but under microwave irradiation 0.5-20 min with the similar yields [13].

According to our research, for the synthesis of 1-Aryl-2,5-di(2-thienyl)-1 *β* pyrroles, we irradiate 2,5-di-(2-thienyl)-1,4-butadiene and primary amine in microwave heater under 100 watts power. In conclusion, the product formed by the Paal-Knorr reaction in 60-65% yield.

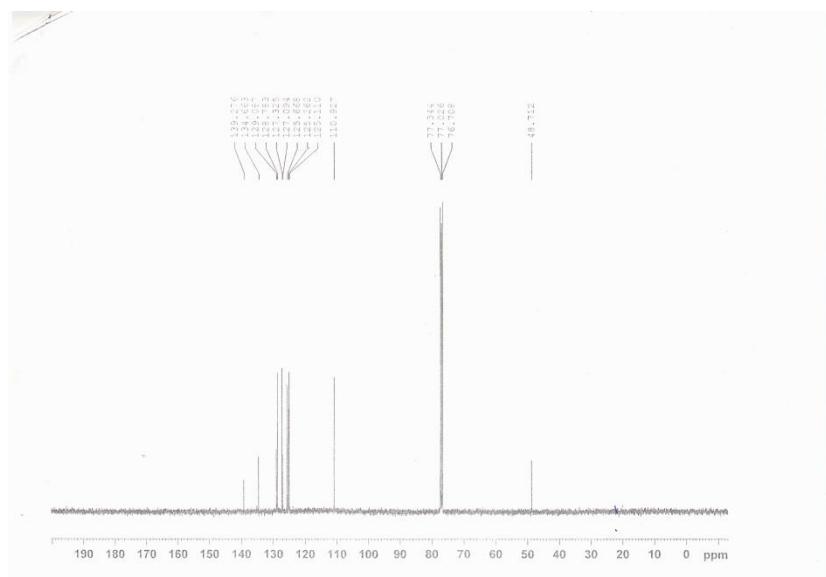


Reaction continues for 28 hours and 2,5-di-(2-thienyl)-1,4-butadiene was obtained in 74 % yield. Then obtaining compound reacted with the amine in the microwave heater for 10 minutes. The obtaining of the other analogs of the derivative of pyrrole that synthesized from this reaction in the presence of PTSA in toluene argon atmosphere is known from the literature.

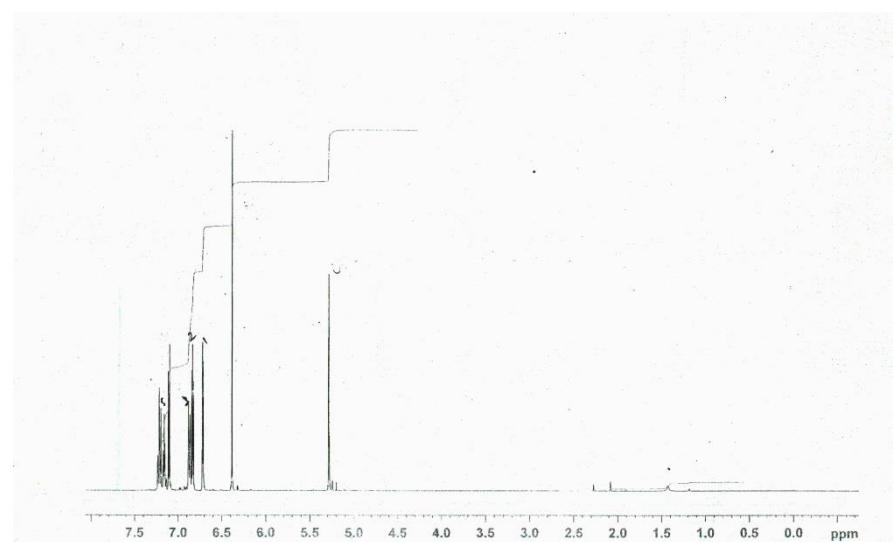
The chemical structures of synthesized new products were characterized by NMR spectroscopy. CH₂ protons of aromatic ring was observed at 5.35 ppm as singlet, and the protons of 2CH fragment of pyrrole ring as duplets at 6.43 ppm, 6 CH fragment of thiophene ring and 5 CH fragment of aromatic ring a at 6.71-7.26 ppm as a multiplets.

Experimental part:

0,8ml thiophene and 1,55 q succinic dichloride were mixed in 20 ml dichloromethane, then 0,13 q AlCl₃ was added and the mixture was stirred with the influence of heating for 4 hours (at the boiling temperature of dichloromethane), and at room temperature for 24 hours. 1,84 q 2,5-di-(2-thienyl)-1,4-butadiene was gained in 74% yield. Then obtained product was stirred with 1-benzylamine in 1:1 ratio, 4 ml ethylene glycol was added. And the mixture was kept in microwave heater for a 10 min with 100 W power. The reaction mixture let it become room temperature, then washed with water and crystallized in ethanol. The structure of the synthesized new product was approved by NMR spectroscopy.



¹³C NMR spectra of 1-benzyl-2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole



¹H NMR spectra of 1-benzyl-2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole

1H NMR δ H (CDCl₃): 5.35 (2H, s, N-CH₂), 6.43 (2H, pyrrole), 6.71-7.26(11H, m, 5CH_{arom}+6CH_{tiop})

13C NMR (δ , ppm): 44.71, 110.93, 125.11, 125.26, 125.67, 127.09, 127.33, 129.09, 134.66, 139.28.

REFERENCES

- [1]. Г. Г. Абашев, А. Ю. Бушуева, Е. В. Шкляева. Н-замещенные 2,5-ди(2-тиенил)пирролы: применение, получение, свойства и электрохимическая полимеризация. Химия Гетероциклических Соединений. № 2, С.167-197, (2011).
- [2]. H. S. Nalwa. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, John Wiley & Sons, Volume 2, 1997.
- [3]. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers. Open Journal of Polymer Chemistry, Vol.2 No.4, (1998).
- [4]. I. D. Brotherston, D. S. K. Mudigonda, J. M. Osborn, J. Belk, J. Chen, D. C. Loveday, J. L. Boehme, J. P. Ferraris, D. L. Meeker. Tailoring the electrochromic properties of devices via polymer blends, copolymers, laminates and patterns. *Electrochim. Acta*, 44 (18), 2993-3004, (1999).
- [5]. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its Derivatives: Past, Present, and Future, 12, 481 (2000)
- [6]. A. Bessiere, C. Duhamel, J.C. Badot, V. Lucas, M.C. Certiat. Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline. *Electrochim. Acta*, 49, (2004), 2051.
- [7]. E. Aslan, P. Camurlu, L. Toppore, J. Synthesis and Electrochromic Properties of a Symmetric Polythiophene Derivative: Decanedionic Acid Bis-(2-thiophene-3-yl-ether)ester and its copolymer with thiophene. *Macromol. Sci., Pure* 42, 451, (2005).
- [8]. Т. В. Верницкая, О. М. Ефимов. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) Успехи химии, 66, 489 (1997).
- [9]. S. Naitoh, K. Sanui, N. Ogata, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 117, 1348 (1986). 19.
- [10] B. L. Flunt, E. M. Peters, J. D. Van Dyke, J. Polym. Sci., Part A.; Polym. Chem., 24, 1529 (1986).
- [11]. S.Tarkuc, E.Sahmetlioglu, C.Tanyeli, I.M.Akhmedov, L.Toppore. Electrochromic properties of poly (1-(phenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole-co-3,4-ethylenedioxy thiophene) and its application in electrochromic devices. // Optical Materials 30, pp1489-1494, (2008).
- [12]. S. Kiralp, P. Camurlu, G. Gunbas, C. Tanyeli, I. Akhmedov, Levent Toppore. Electrochromic Properties of a Copolymer of 1-4-Di[2,5-di(2-thienyl)-1H-1-pyrrolyl]benzene with EDOT, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 1082–1087, (2009)
- [13]. Timothy N. Danks, *Microwave assisted synthesis of pyroles*, *Tetrahedron Letters* 40, 3957-3960, (1999)

УДК 66.063 + 546.221

S-(КАРБАМИЛОКСИ)МЕТИЛ-N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТ – ПЛАСТИФИКАТОР ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

АРЗУ ОРУДЖЕВА

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,

Az 5004 Сумгайыт, ул С.Вургун, 124;

*kerimov.alverdi@mail.ru***РЕЗЮМЕ**

Взаимодействием амилового эфира монохлоруксусной кислоты с тригидратом N,N-диэтилдитиокарбамата натрия, синтезирован s-(карбамилокси)метил-N,N-диэтилдитиокарбамат и изучена эффективность последнего в качестве пластификатора полимерных композиций на основе поливинилхлорида.

Ключевые слова: s-(карбамилокси)метил-N,N-диэтилдитиокарбамат, синтез, пластификация, полимерная композиция.

**S-(CARBAMYLOXY)METHYL-N,N-DIETHYLDITHiocARBAMATE - PLASTICIZER OF
POLYVINYLCHLORIDE COMPOSITIONS**
ABSTRACT

By interaction of amyl ether of monochloroacetic acid with trihydrate of N,N-sodium diethyldithiocarbamate the s-(carbamylloxy)methyl-N,N-diethyldithiocarbamate has been synthesized and the efficiency of the latter as plasticizer of the polymer compositions on the basis of polyvinylchloride has been studied.

Key words: s-(carbamylloxy)methyl-N,N-diethyldithiocarbamate, synthesis, plasticization, polymer composition

**S-(KARBAMILOKSI)METIL-N,N-DIETILDITIOKARBAMAT – POLIVINILXLORID
KOMPOZISIYASININ PLASTIFIKATORU**
XÜLASƏ

Məlumdur ki, ditiokarbamin turşularının efirləri, tərkibində azot-, oksigen- və kükürd kimi heteroatomlar saxlayan ən geniş yayılmış üzvi birləşmələrdilər və təsadüfi deyil ki, son 15-20 ildə onların sintezi, xassələrinin öyrənilməsi və mümkün tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsi istiqamətdə intensiv tədqiqat işləri aparılır. Qeyd etmək lazımdır ki, kifayət qədər geniş əhatəli və çoxçəsidi ditiokarbamat mənşəli üzvi birləşmələr arasında, həm tətbiq sahələri masstäbı, həm də üzvi sintezdə aralıq məhsul kimi əhəmiyyəti baxımından N,N-dietilditiokarbamin turşusunun funksionaləvvəzli törəmələri aparıcı mövqeyə malikdirlər. Onlar olefinlərin radikal polimerləşməsində iniferter, sürtgü yağlarının çoxfunksiyalı aşqarları kimi, rezin sənayesində kauçukların vulkanlaşmasının sürətləndiricisi və s. kimi tətbiq sahələrinə malikdirlər. Təqdim edilən işdə amilmonoxloraset (II) ilə natrium N,N-dietilditiokarbamatin trihidratının qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında s-(karbamylaksi)metil-N,N-dietilditiokarbamatin (III) sintezi və polivinilxloridin plastifikatoru kimi sınaqdan keçirilməsinin (laboratoriya şəraitində) nəticələri öz əksini tapmışdır.

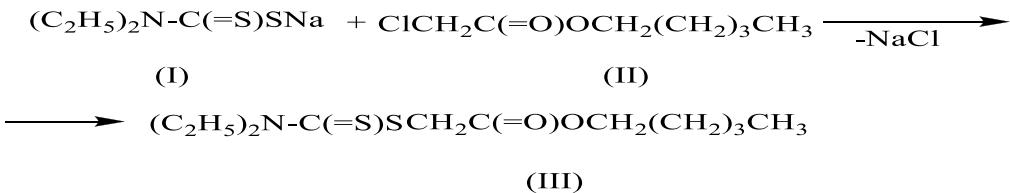
Açar sözlər: s-(karbamylaksi)metil-N,N-dietilditiokarbamat, sintez, plastifikasiya, polimer kompozisiyası

Известно, что производные дитиокарбаминовых кислот являются одним из наиболее распространенных азот-, кислород - и серосодержащих органических реагентов

и не случайно, что за последние 15-20 лет наблюдаются бурные развития исследований в области их синтеза, изучения свойств и определения возможных путей практического применения. Тем не менее, в многообразии довольно обширного класса органических дитиокарбаматов, как по масштабам применения, так и по значимости, как промежуточные синтоны, доминирующими являются функционально замещенные производные N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Последние находят применение в качестве «инифертера» радикальной полимеризации [1], многофункциональных присадок к смазочным маслам [2, 3], модификаторов-пластификаторов при изготовлении антирадиационных полимерных композиций [4], а также в резиновой промышленности, как ускорители вулканизации [5]. Тем не менее, исследование реакции синтеза производных N, N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты и возможности использования их в качестве малых добавок к полимерам с целью создания композиционных материалов обладающих высокими эксплуатационными свойствами изучено крайне не достаточно, а имеющиеся сообщения нередко носят эпизодичный характер [2, 4].

Следует заметить, что, несмотря на большое разнообразие химического состава соединений, применяемых в качестве пластификаторов ПВХ, расширение их ассортимента является крайне важной и актуальной задачей [6]. В настоящей работе приведены результаты исследования реакции синтеза s-(карбамилокси)метил-N,N-диэтилдитиокарбамата (III) взаимодействием амилмонохлорацетата (II) с тригидратом N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (I) и показана эффективность полученного соединения (III) в качестве пластификатора ПВХ композиций.

Синтез соединения (III) осуществлен по методике [7] согласно нижеприведенной схеме:



Исходные соединения (I и II) являются общедоступными реагентами производимыми химической промышленностью [8, 9].

Состав синтезированного соединения (III) доказан элементным анализом, строение – определением молекулярной рефракции, интерпретацией ИК и ЯМР ^1H спектров. Имеющийся в ИК спектре соединения (III), (записанного на спектрофотометре "Bruker"), группировка $[\text{-N}-\text{C}(=\text{S})\text{S}]$ характеризуется двумя полосами поглощения средней интенсивности при 935-925 и 1490-1470 cm^{-1} , наличие интенсивной полосы поглощения при 1732 cm^{-1} вызвано, главным образом, валентным колебанием (C=O сложно-эфирная). Также, обнаружены характеристические частоты поглощения при 1203, 1139 и 1068 cm^{-1} соответствующие валентным и деформационным колебаниям связи (C-O-C), а также полосы поглощения при 2973, 2871 cm^{-1} соответствующие валентным колебаниям CH_2, CH_3 группы, что соответствует литературным данным [10, 11].

В спектре ПМР ^1H дитиокарбамата (III) зарегистрированных на спектрометре "Bruker" (300 МГц) сигналы протонов O, S и N-заместителей наблюдаются в следующих

областях (δ , м.д.): NEt_2 : 1.30 т (6Н. 2CH_3), 3.80 м (4Н, 2CH_2). 1.50 м (4Н. CH_2CH_2). 3.22 т (2Н. SH_2).

Синтезированное соединение (III) является прозрачной жидкостью, почти без запаха. Она в воде не растворяется, хорошо растворяется в органических растворителях (эфир, CCl_4 , CHCl_3 и т.д.) и имеет константы:

Т.кип. 173-175°C/1мм рт.ст., d_4^{20} 1.0783, η_d^{20} 1.5300.

Найдено, %: C-51.92; H-8.28; N-5.00; S-23.09. MR_D 79.4808.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NS}_2\text{O}_2$

Вычислено, %: C-51.95; H-8.35; N-5.05; S-23.11. MR_D 79.9800.

Степень чистоты определяли с использованием ТСХ (sorbfil – бензол-дихлор-этан-этанол, 6:2:2 соответственно). R_f 0.88.

Известно, что модифицирование полимеров функционально замещенными малыми добавками с целью создания композиционных материалов с новыми или улучшенными физико-механическими свойствами является актуальной проблемой не только химии полимеров, но и органического синтеза [12]. Следует заметить, что среди общей массы добавок к полимерам более 60% составляют пластификаторы, причем 78% этих добавок используются в полимерных композициях на основе ПВХ [13], а последний занимает значительное место среди промышленных полимеров, как по объему производства, так и по многогранности области применения [14]. Причем, при наличии обширного ассортимента соединений обладающих лишь пластифицирующими [15] или только стабилизирующими [13] свойствами, крайне мало работ относительно поиска веществ способных одновременно выполнять указанные функции [16].

Установлено, что используемый нами в качестве пластификатора дитиокар-бамат (III) хорошо совмещается с ПВХ и при длительном хранении пластинок, изготовленных из ПВХ с добавкой соединения (III) выпотевание пластификатора не наблюдается.

Процесс пластификации проводили следующим образом. ПВХ марки С-66, предварительно высушенный в вакуумной печи при 90 °C, смешивали в течении 30 мин. при комнатной температуре в пластографе Брабендора с соединением (III) и стеаратом цинка. Аналогично, была приготовлена композиция с участием промышленного пластификатора (ДОФ). Приготовленные смеси тщательно перемешивали и желатинизировали выдерживанием их в сушильном шкафу при 90°C в течении 100-120 мин. После чего, полученные композиции вальцевали при 140°C в течении 10 мин., прессовали при той же температуре и давлении 10 МПа в течении 10 мин. с последующим водяным охлаждением [17] до 40°C.

После кондиционирования пластин при 20°C в течении суток, на образцах в форме лопатки, на разрывной машине Инстрон при скорости растяжения 50 мм/мин. определяли механические свойства пластика. Определяли также прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве. По результатам испытания пяти образцов вычисляли среднее значение [18].

Результаты физико-механических испытаний опытных пластинок, изготовленных с участием соединения (III) и ДОФ, приведены в таблице.

Таблица. Свойства ПВХ композиций, пластифицированных соединением (III) (масс.ч.). В композициях ПВХ составляет 100 масс.ч. Zn-стеарат 2 масс.ч.

№	Показатели	Тип пластификатора							
		ДОФ				(C ₂ H ₅) ₂ N-C(=S)SCH ₂ C(=O)OCH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃			
		20	30	40	50	20	30	40	50
11	Предел прочности при растяжении, (МПа) до старения ----- после старения ---	22.09 23.82	18.01 19.64	14.78 13.76	12.40 15.96	24.62 20.74	20.22 19.18	17.24 15.03	15.66 14.84
2	Относительное удлинение при разрыве, % до старения ----- после старения ----	150.0 131.3	260.0 241.0	390.0 324.0	453.0 340.0	420.0 398.0	457.0 454.0	525.33 480.0	833.33 760.00
Ц 3	Остаточная деформация, мм до старения----- после старения---	15.6 13.3	18.2 18.4	19.1 16.2	- -	15.9 14.7	18.2 15.4	19.8 17.6	- -
4	Самозатухаемость, сек	горит	горит	горит	горит	3.0	2.0	2.0	2.3
5	Потеря веса при горении, %	-	-	-	-	3.6	2.1	2.0	1.8
6	*Температура начала разложения, °C	-	-	150.0	-	-	200.0	200.0	175.0
7	Водопоглощение за 24 ч, % (20±3 °C)	-	-	0.22	-	-	0.70	0.20	0.10

*Определяли на дереватографе систем «Паулик-Паулик-Эрдеи»

Как следует из данных таблицы выявление пластифицирующих-стабили-зирующих свойств испытуемого S-(карбамилокси)метил-N,N-диэтилдитиокарбамата (III) позволяет расширить ассортимент эффективных пластификаторов ПВХ смолы, а полученные данные по всем показателям превосходят соответствующие показатели ПВХ композиций полученных с участием ДОФ, и к тому же обладают самозатухаемостью и высокой термостабильностью (см. таб.). Следовательно, созданные композиционные материалы могут быть рекомендованы для практического применения в различных отраслях электротехнической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- Николаев А.Ф., Крижановский В.К. Технология полимерных материалов. Санкт-Петербург. Изд. «Профессия». 2008. 533 с.
- А.с. 1759837 (СССР). Способ получения адамантазамещенных дитиокарбаматов. (Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К.). Б.И., 1992. № 33.
- Мустафаев Н.П., Гаджиева И.Б., Алиева А.В., Новоторжина Н.Н. // Азерб. хим. ж. 2007. № 3. с. 147-151.
- А.с. 386936 (СССР). Способ получения виниловых эфиров диэтилоксиал-килдитиокарбамата. (Шостаковский М.Ф.. Атавин А.С., Трафимов Б.А., Гусаров А. В.) Б.И., 1973. № 27.

5. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Л.: «Химия». 1972. 559 с.
6. Мазитова А. К., Аминова Г. К., Габитов А. И., Маскова А. Р., Раҳматулина Р. Г. Новые пластификаторы ПВХ – композиций специального назначения . // Башкирский химический журнал. 2015. т. 22. № 3. с. 23-26. (с. 24).
7. Pat. AR. A20170039. N,N-Dietilditiokarbamin turşusunun 1,3(1,4)-dioksatsiklo-alkan törəmələrinin alınma üsulu. // Kərimov Ə.X., Cəfərov V.C., Orucova A.T., Şükürova L.M. Bülleten № 7. 2018.
8. Мустафаев Н.П., Кулиева М.А., Мустафаев К.Н., Кулибекова Т.Н., Каҳрама-нова Г.А., Сафарова М.Р., Новоторжина Н.Н. ЖОРХ. 2013. Т.49. Вып. 2. с. 210-214.
9. Химические реагенты и высокочистые химические вещества. Каталог. М.: «Химия», 1990. с. 21. № 010459. ТУ 6-09-09-72-82.
10. Бырко В.М. Дитиокарбаматы. М.: «Наука», 1984. 342 с. (с. 57-67).
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИИЛ. 1963. с. 55, 97 и 498.
12. Чалая Н.М. // Пласт. массы. 2010. № 5. с. 3-6.
13. «Полимерные добавки-2012». // Полимерные материалы. 2012. № 10. с. 46-47.
14. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: «Химия», 1975. 248 с.
15. Мечетович С.Б., Штопорова Т.И., Кирилович В.И., Апановская Т.Л. // Пласт. массы. 1987. № 7. с. 6, 7.
16. Кулиш Е.И., Колосов С.В., Минскер К.С. // Высокомол. соединения. Серия Б. 2000. Т. 42. № 5. с. 869-871.
17. Практикум по полимерному материаловедению. Под ред. Бабаевского П.Г. М.: «Химия», 1980. 256 с.

Практикум по химии и физике полимеров. . Под ред. Куренкова В.Ф. М.: «Химия», 1990. 130 с.

IOT: 581.9**CHOROLOGICAL STRUCTURE OF THE FLORA OF MIL STEPPE****KAMALA ASADOVA**

Baku State University, Z.Khalilov 23

Baku, Azerbaijan

asadovakamala@yahoo.com

ABSTRACT

In article the results of the chorological analysis of the flora of Mil steppe were given. From the results of the chorological analysis of Mil steppe flora both on Grossheim and Portenier it was defined that flora of researched area is closely related with Ancient Mediterranean flora and had a great role in formation of its genesis process. Mediterranean-Iran-Turan (121 species, 13,1%), Palearctic (115 species, 12,5%) and Mediterranean (113 species, 12,3%) are dominating on the number of geographical elements. Flora of Mil steppe was formed with the presence of northern (Palearctic) and southern (Ancient Mediterranean Sea) flora centers. Accepted system of geographical elements displays interrelations of autochthonous and allochthonous processes of flora formation, floristic relations between Ancient Mediterranean and Palearctic flora.

Key words: Mil steppe, chorological, flora, geographical element, geographical type, areal

AZƏRBAYCANIN MIL DÜZÜ FLORASININ XOROLOJI STRUKTURU

Məqalədə Mil düzünün florasının xoroloji analizinin nəticələri öz əksini tapmışdır. Mil düzünün florasının həm Qrossheyim, həm də Portenierə görə xoroloji analizinin nəticələrindən məlum olmuşdur ki, tədqiq olunan ərazisinin florası QədimAralıqdənizi florası ilə sıx əlaqədardır və onun genezisi prosesində formalşasında böyük rolü olmuşdur. Aralıq dənizi-İran-Turan (121 növ, 13,1%), Palearktik (115 növ, 12,5%) və Aralıq dənizi (113 növ, 12,3%) coğrafi elementləri növ sayına görə üstünlük təşkil edir. Bu cür florani palearktik-qədimaralıqdənizi adlandırmaq olar. Mil düzünün florası şimal (Palearktik) və cənub (Qədim Aralıq dənizi) flora mərkəzlərinin iştirakı ilə formalşmışdır. Coğrafi elementlərin qəbul edilmiş sistemi floranın formalşasının allokton və avtoxton proseslərinin əlaqəsini, Qədim Aralıq dənizi və Palearktik floraların arasında qarşılıqlı floristik münasibətləri əks etdirir.

Açar sözlər: Mil düzü, xoroloji, flora, coğrafi elementlər, coğrafi tip, areal

ХОРОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФЛОРА МИЛЬСКОЙ СТЕПИ АЗЕРБАЙДЖАНА

В статье представлены результаты хорологического анализа флоры Мильской степи. Результаты анализа Мильской степи по Гросгейму и Портенieri указывает на тесные связи исследуемой флоры с флорой Древнего Средиземноморья в целом и свидетельствует о ее формировании в процессе генезиса древнесредиземноморской флоры. Средиземноморский -Иранский -Турецкий (121 вид, 13,1%), Палеарктический (115 вид, 12,5%) и Средиземноморское море (113 вид, 12,3%) доминируют по количеству вида географических элементов. Данную флору можно назвать палеарктическо-древнесредиземноморской. Современная флора Мильской степи формировалась при почти равном участии северных (палеарктических) и южных (древнесредиземноморских) центров развития флоры. Принятая система географических элементов отражает соотношение автохтонных и аллохтонных процессов формирования флоры, флористические связи между древнесредиземноморской и голарктической флорой.

Ключевые слова: Мильская степь, хорологический, флора, географические элементы, географический тип, ареал

INTRODUCTION

In our modern days due to increasing influence of human factor to environment the biodiversity conservation has became one of the actual problems. From this point of view conducting of researches on population level and biodiversity conservation require a special

attention. Chorological analysis is one of the important part of flora analysis that studies the distribution regularities of founded plants at researched area. Classification of geographical elements and studying of contemporary areals of plants allow to determine their specific features and formation regularities, as well as formation of opinions about connection of studied region with flora of other regions. This analysis also may be base for zoological evaluation of rare and endangered species.

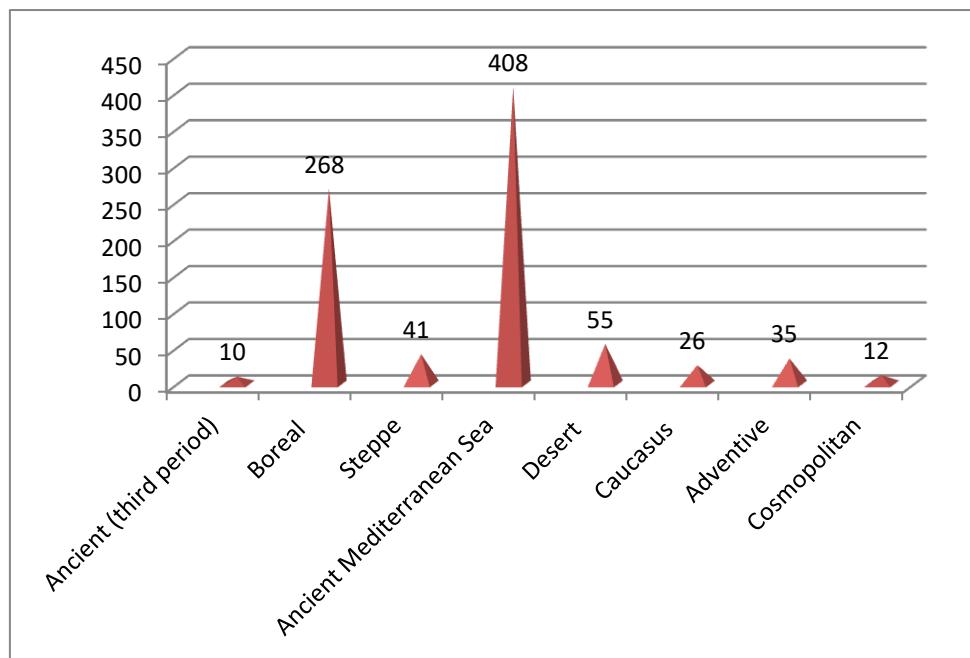
MATERIAL AND METHODS.

Studying of areals and dependence principles of geographical elements were displayed in scientific works of Vulf, Tolmachev, Walter, Kloepov and others [4,7,8,9,12,13,14,15,16]. Depending on aims of research the different classification schemes were used for analysis. Selection of classification schemes were determined with character of floristic material and research goals.

RESULTS AND DISCUSSION. Geographical type, in other words genetic center of geographical areal in Caucasus flora was determined by A.A. Grossheim (1936). In his book titled "Analysis of Caucasian flora" he informed about formation of Caucasian flora [5]. Author has defined that the flora of Caucasus are splitted to 7 types, 17 classes, 49 main groups and 22 transitional groups.

We have studied the areal types and geographical elements of the flora of Mil steppe on Grossheim [6] (figure 1). It was determined that species belonging to Mediterranean-Iran-Turan and Mediterranean geographical elements of Ancient Mediterranean areal type (408 species) and species belonging to Palearctic geographical element of Boreal areal type (268 species) are dominating and together contain 37,7% of total flora (figure 2).

Figure 1. Analysis of Mil steppe flora on areal groups (on Grossheim)

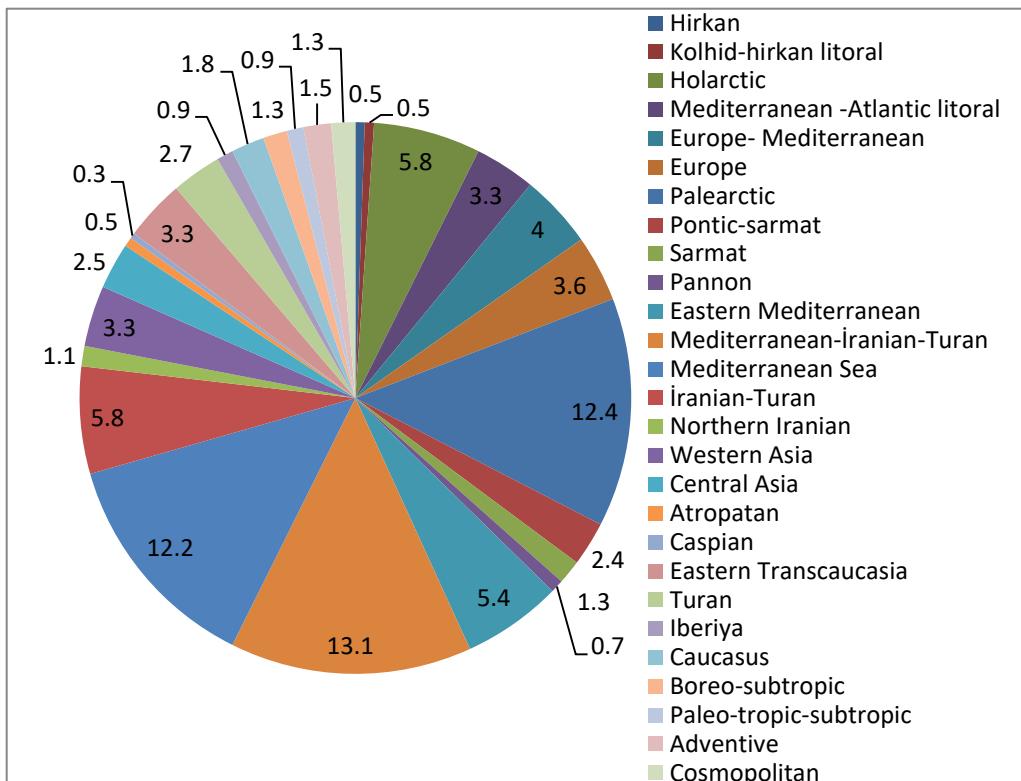


In last period for analysis of geographical elements of flora new approach based on phytochorion conception is required. This approach means studying of distribution regularities of species on the base of botanical-geographical (floristical) principles. This

approach firstly improved by Braun Blanquet [1,2] and Eig [3], then Russian scientists N.N. Portenier clearly described scheme of different areal types for Caucasian flora [10,11].

For creation of geographical structure of Mil steppe flora, we have also used geographical elements classification which improved by Portenier. Areal configuration and role of given species in collection of characteristic plant communities, adaptation to certain ecological areas were chosen as main criteria by us for belonging the species to any geographical element.

Figure 2. Analysis of Mil steppe flora on geographical elements (on Grossheim)



After getting acquainted with several areal types we have joined the species of Mil steppe flora in 5 geographical types that every type is presented with several geographical elements (table 1.).

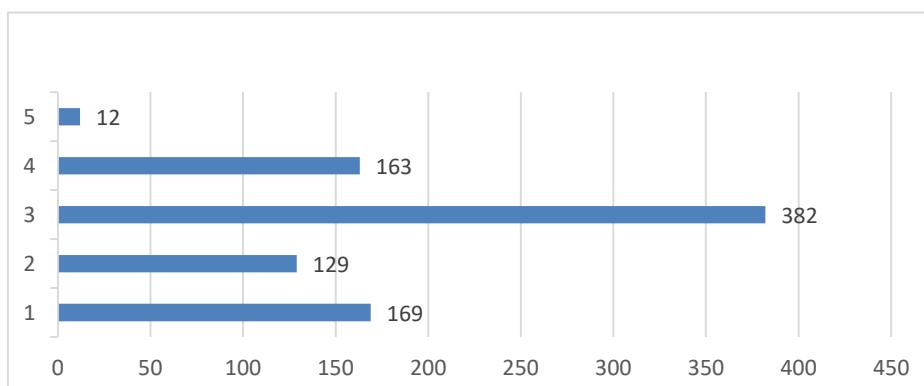
Table 1. Interrelations of geographical types and geographical elements of Mil steppe flora (on Portenier)

Geographical types and geographical elements	Number of species	With %
Most distributed species	169	18,3
Palearctic	115	12,5
Holarctic	54	5,8
Boreal species	129	13,9
Mediterranean -Atlantic litoral	29	3,1
Europe	33	3,6
Caucasus	17	1,8
Iberiya	9	1,0
Pontic-sarmat	22	2,4
Sarmat	12	1,3
Pannon	7	0,7
Ancient Mediterranean	382	41,2
Eastern Mediterranean	50	5,4
Mediterranean	113	12,3

Iranian-Turan	54	5,8
Northern Iran	10	1,1
Western Asia	29	3,1
Central Asia	23	2,5
Atropatan	5	0,5
Caspian	3	0,3
Hirkan	5	0,5
Boreo-subtropic	12	1,3
Paleo-tropic-subtropic	9	1,0
Adventive	14	1,5
Eastern Transcaucasia	29	3,1
Turan	26	2,8
Linking species	163	17,6
Europe-Mediterranean	37	4,0
Kolxid-hirkan litoral	5	0,5
Mediterranean-Iran-Turan	121	13,1
Cosmopolitan	12	1,3
Not defined	71	7,7
Total:	926	100%

From the results of chorological analysis of the flora of Mil steppe on Grossheim and on Portenier it was determined that most species are belong to Mediterranean Sea areal type. Flora of researched area is closely related with Ancient Mediterranean flora and had a great role in formation of its genesis process (figure 3).

Figure 3. Spectrum of geographical types of Mil steppe flora (on Portenier)



1. Most distributed species (169 species); 2. Boreal (129 species); 3. Ancient Mediterranean (382 species); 4. Linking species (163 species); 5. Cosmopolitan (12 species).

Mediterranean-Iran-Turan (121 species, 13,1%), Palearctic (115 species, 12,5%) and Mediterranean Sea (113 species, 12,3%) geographical elements are dominating on number of species.

From the above discussion we can name the Mil steppe flora as Palearctic-Ancient Mediterranean Sea on dominating geographical elements. Only species of above mentioned 3 geographical elements contain 349 species that is 37,7% of total species. Flora of Mil steppe was formed with the presence of northern (Palearctic) and southern (Ancient Mediterranean Sea) flora centers. Accepted system of geographical elements displays interrelations of autochthonous and allochthonous processes of flora formation, floristic relations between Ancient Mediterranean and Palearctic flora.

REFERENCES

1. Braun-Blaunquet. J. Essai sur les notions «d element» et de «territoire» phytogeographiques. Archives des sciences physiques et naturelles. Geneve, ser 5, 1, p. 479-512, 1919.
2. Braun-Blaunquet, J. L origine et le development des flores dans le massif central de France. Paris – Zurich, 282 p., 1923.
3. Eig A. Les elements et les groups phytogeographiques auxiliaries dans la florepalestinienne, 1 Texte. FeddesRepert (Beih.) Bd 63, p. 1-201, 1931.
4. Galushko A.I. Analysis of the flora of western part of Central Caucasus and issues of its history, issue 1, P. 5-130, 1976.
5. Grossheim A.A. Analysis of Caucasian flora. Proceedings of Botanical Institute of Azerbaijan SSR, I, Baku, P. 257, 1936.
6. Grossheim A.A. Plant cover of Caucasus. Moscow, Publishing house of Moscow community of naturalists, P. 267, 1948.
7. Isachenko T.I., Lavrenko E.M. Botanical-geographical zoning. Vegetation of European part of USSR, L., Publishing house of "Science", P. 10-22, 1980.
8. Kleopov Y.D. Project of classification of geographical elements for analysis flora of Ukraine SSR. Journal of Institute of Botany. 17, P. 209-219, 1938.
9. Lavrenko E.M. Main features of botanical-geographical department of USSR and neighboring countries. Problems of Botany, issue 1, M.-L., Academy of Sciences of USSR, P. 530-548, 1950.
10. Portenier N.N. Methodical issues of separating of geographical elements of Caucasian flora. Botanical journal, 85, P.76-84, 2000a.
11. Portenier N.N. System of geographical elements of Caucasian flora. Botanical journal, 85, 9, P. 26-33, 2000b.
12. Tolmachev A.I. Introduction to plants geography. L., Publishing house of Leningrad State University, P.244, 1974.
13. Tolmachev A.I. Basis of studies about areals. Introduction to the chorology of plants, L., Publishing house of Leningrad State University, P.100, 1962.
14. Walter G. Vegetation of Earth. Ecological-physiological characteristics: in 3 v. M., Progress, 1968-1975.
15. Wulf E.V. Plant geography. M.-L. Publishing house of Academy of Sciences of USSR, 321p., 1936.
16. Wulf E.V. Historical geography of plants. History of the Earth flora. M.-L. Publishing house of Academy of Sciences of USSR, 546 p., 1944.

ИОТ: 581.9

РАДИОЗАЩИТНЫЙ ЭФФЕКТ МЕМБРАНОАКТИВНЫХ МАКРОЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ГАСИМОВА ВАФА ХАЛИЛОВНА

Доцент, доктор философии по биологии

Бакинский Государственный Университет, Баку

Старший преподаватель

vafahal@hotmail.com

АННОТАЦИЯ

Установлена радиорезистентная активность полиеновых антибиотиков (ПА) и их производных в комплексе с диметилсульфоксидом (ДМСО). Наиболее выраженными радиопротекторными свойствами обладают метилированный леворин, нативный леворин и его изомерная форма - изолеворидон. Выживаемость подопытных животных на 12-ый день после облучения составляла соответственно 100%, 60%, 60%, а в контроле 33,6 %, 20 %, все погибли.

Ключевые слова: полиеновые антибиотики, производные антибиотиков, диметилсульфоксид, радиопротекторные свойства.

RADIO PROTECTIVE EFFECT OF MEMBRANE ACTIVE MAKCOLIDE COMPOUNDS

ABSTRACT

The radio protective activity of the polyene antibiotics (PA) and their derivatives in a complex with a dimethyl sulfoxide (DMSO) is established. The most effective radio protective properties have methyl levorine, native levorin and its isomeric form - isolevoridon. The survival of experimental animals for the 12th day after radiation was according to 100%, 60%, 60%, and in control of 33.6%, 20%, all died.

Keywords: polyene antibiotics, derivatives of antibiotics, dimethyl sulfoxide, radio protective properties.

Введение. Известно, что антибиотики в течении многих десятилетий используются в лечебной практике и тем не менее интерес к ним возрастает с каждым годом. Открываются новые препараты, выясняется их химическая структура и свойства, разрабатываются пути целенаправленной модификации молекул антибиотиков и методы их рационального использования. В связи с этим наше внимание привлек большой класс мембраноактивных полиеновых антибиотиков (ПА), который, по существу, является единственным в природе классом соединений, которые обладают высоким средством к биологическим и модельным мембранам, содержащие в своем составе стерины определенной структуры [1, с. 146]. Основными представителями ПА являются амфотеричин В, нистатин, микогептин и леворин. Общим в химической структуре ПА является наличие лактонного кольца, содержащее гидрофобную цепочку с определенным числом двойных связей и гидрофильную цепь, содержащая гидроксильные и карбонильные группы. Кроме того, в молекулах ПА со стороны гидрофильной цепи содержится аминная и карбоксильная группа, а в гидрофобном конце молекулы имеется дополнительная ароматическая группировка π – аминоацетофенон. ПА в комплексе с холестерином формируют в мембранах структурные ионные каналы, молекулярных размеров, проницаемые для ионов и органических соединений [2, с. 334; 6, с. 11]. Мембранныя активность и избирательность действия полиенов на клетки

зависит как от структуры молекул антибиотиков, так и от структуры стерина, формирующих канал [7, с. 2236; 9, с. 35]. Клеточные мембранные являются первичной мишенью действия ионизирующего излучения и, поэтому, становится целесообразным изучение роли мембраноактивных соединений в предохранении клеточных мембран от поражения ионизирующей радиации и возможности использования их в качестве радиозащитных веществ.

Диметилсульфоксид (ДМСО), являясь основным растворителем ПА, находит все более широкое применение в клеточной биофизике и медицине [10, с. 264], однако эффект биологического действия ДМСО в сочетании с ПА практически плохо изучен. Используя ПА и их производные в комплексе с ДМСО можно резко снизить токсичность, увеличить терапевтический индекс и регулировать время действия антибиотика. Основной целью работы является исследование радиозащитных свойств ПА в комплексе с ДМСО на моделях экспериментальных животных

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные ПА практически в воде нерастворимы. Основным растворителем ПА является ДМСО с брутто формулой C_2H_6SO . В работе были использованы амфотерицин В, нистатин, леворин и их алкильные производные, модифицированные по аминной и карбоксильным группам: на примере амфотерицина В, где R= CH_3 : метамфоцин ($\epsilon = 1375$); R = C_2H_5 : этамфоцин ($\epsilon = 1440$); R= C_3H_7 : пропамфоцин ($\epsilon = 1400$); R= C_4H_9 : бутамфоцин ($\epsilon = 1375$), а также Na – соль леворина и полностью транс-изомерная форма леворина – изолеворидон. Синтез производных ПА был осуществлен доктором химических наук, профессором Вайнштейном В.А. в Санкт-Петербургском Государственном химико-фармацевтическом университете. Все ПА в индивидуальном порядке растворялись в ДМСО из расчета 1 мг / мл, что являлось основным маточным раствором, из которых антибиотики затем вводились животным. Исследования по проверке радиозащитных свойств ПА проводились на белых беспородных мышах массой 18-20 гр. Животных totally облучали на установке РУМ -17 в статическом режиме при следующих условиях: напряжение 180 кВ, силе тока 15 mA, фильтре 0,5 мм Cu и 1 мм Al, кожено-фокусное расстояние – 60 мм, без тубуса. Мощность дозы 0,4 Гр/мин, время облучения 15 мин. Общая доза облучения - 6,0 Гр. ПА в комплексе с ДМСО вводили животным внутрибрюшинно по 0,1 мг за 30 мин до облучения. Контрольным животным вводили физиологический раствор. В динамике изучалась выживаемость, состояние периферической крови. Об эффективности препарата судили на 3-й, 7-й, 12-й и 30-й день после облучения и введения препарата и по выживаемости животных по сравнению с контролем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основным растворителем ПА является ДМСО, однако эффект их совместного биологического действия до настоящего времени плохо изучен. В первой серии экспериментов определялась токсичность ДМСО. Токсичность ДМСО проверялась на белых мышах весом 23 гр., которым однократно внутрибрюшинно вводилось 0,3 мл ДМСО. При наблюдении в течении 10 дней никаких патологических изменений у животных обнаружено не было. По нашим данным для ДМСО $LD_{50} = 15 - 20$ мл / кг массы животного, что соответствует данным зарубежных авторов [10, с. 263]. Перед изучением радиопротекторных свойств ПА в комплексе с ДМСО вначале были изучены

радиопротекторные свойства чистого ДМСО. Для этого был взят раствор ДМСО в трех концентрациях - 100 %, 25% и 0,1 %. В результате проведенных экспериментов было установлено, что только 25% и 0,1%-ые растворы ДМСО обладают слабо – выраженными радиопротекторными свойствами, что наглядно показано в таблице. Так, выживаемость подопытной группы к 12 дню после облучения составляет соответственно 43% и 29% при гибели животных в контроле. Об эффективности препарата судили по состоянию периферической крови на 3-й, 7-й, 12-й день после облучения и введения препарата и по выживаемости животных по сравнению с контролем, что показано в таблице. Заметные радиозащитные свойства проявляют ПА в комплексе с ДМСО. Так, было показано, что из изученных антибиотиков наиболее эффективным оказался метилированный леворин. Выживаемость подопытных животных на 12-й день после облучения составляла 100 %, а в контроле 33,3 %. Заметные радиопротекторные свойства были получены с исходным леворином и его изомерной формой – изолеворидоном. Выживаемость животных на 12-й день составляла соответственно 60 % и 60 % при 20 % и полностью погибшими в контроле. Состояние периферической крови несколько хуже по сравнению с метилированным леворином, в котором количество лейкоцитов составляло соответственно 3 500 и 1650, а в контроле 4 400.

ТАБЛИЦА. Исследование радиопротекторных свойств диметилсульфоксида в комплексе с полиеновыми антибиотиками и их производными

№	Дни	3-й			7-й			12-й			30-й		
		Выживаемость	Эритроциты, млн	Лейкоциты	Выживаемость	Эритроциты, млн	Лейкоциты	Выживаемость	Эритроциты, млн	Лейкоциты	Выживаемость	Эритроциты, млн	Лейкоциты
1	Диметилсульфоксид 100 %	43 100	9,57 9,48	4560 1100	43 88	5,51 5,59	3350 850	43 71	7,24 6,69	1750 1550	-	-	-
2	Диметилсульфоксид 25 %	100 100	2,12 4,64	1700 2600	43 71	5,92 4,94	1600 1000	43 29	7,58 8,06	1650 2600	-	-	-
3	Диметилсульфоксид 0,1 %	86 100	7,44 7,01	2200 3200	43 14,2	5,92 4,94	1400 2600	29 0	7,58 8,06	2800 0	-	-	-
4	Леворин (исходный)	100 100	9,2 10,6	800 500	100 100	7,7 6,3	760 500	60 20	6,1 7,1	3500 4400	-	-	-
5	На-соль леворина	100 100	7,7 6,51	900 900	100 100	6,5 5,86	1500 200	100 100	7,76 7,97	2150 4350	90 46,9	7,27 7,09	12500 9200
6	Метилированный леворин	100 100	- -	3250 1200	100 60	- -	2650 3400	100 33,6	- -	4400 9300	-	-	-
7	Изолеворидон	100 60	3,4 7,3	2060 1130	60 20	7,5 7,8	1000 800	60 0	5,9 0	1650 0	-	-	-

ПРИМЕЧАНИЕ: В числителе даны средние значения подопытной группы животных.

В знаменателе даны средние значения контрольной группы животных

В таб. приведены данные количества эритроцитов (в млн.) и лейкоцитов, содержащиеся в 1 мкл цельной крови. На каждый опыт бралось 40 животных - 20 контроль и 20 опыт.

ДМСО вводили мышам однократно внутрибрюшинно по 0,3 мл – 100% раствора и по 0,1 мл - 25% и 0,1% раствора ДМСО за 30 мин. до облучения.

Антибиотики вводили животным однократно внутрибрюшинно по 0,1 мг за 30 мин до облучения

Черточки в таб. 1 обозначают отсутствие данных.

В экспериментах с Na – солью леворина выживаемость животных на 30-й день составляла 90 %, а в контроле 46,9 %. Остальные изученные антибиотики не проявили радиопротекторных свойств при лучевой болезни мышей. Таким образом, как видно из таб. 1, исследование радиопротекторных свойств исходного леворина, метилированного леворина, изолеворидона и Na-соли леворина показало, что все исследованные соединения обладают значительными радиопротекторными свойствами, повышая выживаемость животных после общего рентгеновского облучения дозой 6,0 Гр в 2 – 3 раза по сравнению с контрольной группой животных. Исследованные соединения не токсичны и способствуют поддержанию кровотворения. Токсичность ПА в комплексе с ДМСО проверялась на беспородных белых мышах и крысах, которым в течении 10 дней, ежедневно, внутрибрюшинно вводилось испытуемое соединение из маточного раствора. Суммарная доза составила, соответственно, 0,1 - 1 мг на массу животного. После введения указанной дозы не наблюдалось гибели животных. При вскрытии не выявлено патологических изменений, за исключением небольшой гиперемии паренхиматозных органов. LD₅₀ для изученных антибиотиков в растворе ДМСО составляет 15 – 20 мг / кг массы животного.

Усиление радиопротекторных свойств ДМСО в комплексе с ПА состоит, по-видимому, в том, что, благодаря наличию в молекулах ПА сопряженной системы двойных связей, значительная часть энергии ионизирующего излучения может быть поглощена системой конъюгированных двойных связей. Косвенным подтверждением этого предположения является инактивация проводимости полиеновых каналов под действием ионизирующего излучения [5, с. 95]. Наши исследования дают основание полагать, что наибольший интерес представляет модификация полиеновой молекулы по гидрофильной и гидрофобным цепям, составляющие внутреннюю полость канала, так как только эти системы в молекулах полиенов ответственны за биологическую активность и избирательную проницаемость мембран для ионов и органических соединений [3, с. 124; 4, с. 464].

ЛИТЕРАТУРА

1. Касумов Х.М. Структура и мембранные функции полиеновых макролидных антибиотиков // Монография. Москва «Наука». 2009. С. 1-512.
2. Самедова А.А., Таги-заде Т.П., Касумов Х.М. Зависимость свойств ионных каналов, образуемых в мембранах молекулами полиеновых антибиотиков, от структуры их лактонного кольца // Биоорганическая химия. 2018. Т. 44, № 3. С. 333-342.
3. Соловьева С.Е., Олсуфьев Е.Н., Преображенская М.Н. Химическое модифицирование противогрибковых макролидных полиеновых антибиотиков // Усп. хим. 2011. Т. 80 (2). С. 115-138.

4. Baginski M., Czub J. Amphotericin B and its new derivatives - mode of action // Current Drug Metabolism. 2009. V. 10. P. 459-469.
5. Barth C., Stark G., Wilhelm M. Inactivation by ionizing radiation of ion channels formed by polyene antibiotics amphotericin B and nystatin in lipid membranes: An inverse dose-rate behavior // Biophys. J. 1993. V. 64. P. 92 – 97.
6. Cohen B.E. Amphotericin B membrane action: role for two types of ion channels in eliciting cell survival and lethal effects // J. Membrane Biol. 2010. V. 238. P. 1–20.
7. Gray K.C., Palacios D.S., Dailey I. et al. Amphotericin primarily kills yeast by simply binding ergosterol // Proc. Natl. Acad. Sci., USA. 2012. V. 109. P. 2234-2239.
8. Ibragimova V., Alieva I., Kasumov Kh., Khutorsky V. Transient permeability induced by alkyl derivatives of amphotericin B in lipid membranes // Biochim. Biophys. Acta. 2006. V. 1758, P. 29-37.
9. Récamier K.S., Hernández-Gómez A., González-Damián J. et al. Effect of membrane structure on the action of polyenes: I. Nystatin action in cholesterol- and ergosterol-containing membranes // Journal of Membrane Biology. 2010. V. 237, P. 31-40.
10. Yu Z.W., Quinn P.J. Dimethyl sulphoxide: a review of its applications in cell biology // Bioscience Reports. 1994. V. 14, P. 259 – 281.

IOT: 581.9

POLYISOPRENE COMPOSITES

SABİNA RAHİMOVA

Baku Engineering University

Pedagogy/Chemistry and Biology Education

sabinacafarova10@gmail.com

ABSTRACT

Polyisoprene composite systems were obtained by addition of certain ratios of dibenzothiazolyl disulfide, diphenylguanidine, zinc oxide, sulfur and stearin and the blend mixed in lab roller. The prepared compositions were vulcanized and their physical and mechanical properties were studied after storing them at room temperature for a while. Polyisoprene vulcanizates are currently being used in a variety of applications requiring good resilience, low water swell, high gum tensile strength, good tack and high hot tensile strength. In addition, they have high dielectric properties and heat-oxidation aging resistance. Polyisoprene vulcanizates finds uses in many fields of rubber applications such as medical equipment, shoe soles, baby bottle nipples, tires, elastic films, toys and threads for golf balls or textiles.

Key words: Isoprene Rubber (SKI-3, SKIL), Natural Rubber (NR), vulcanizates.

POLİİZOPREN KOMPOZİSYALARI

XÜLASƏ

Poliizopren kompozit sistemləri dibenzotiazolil disulfid, difenilquanidin, sink oksidi, kükürd və stearinin müəyyən səbətlərdə əlavə edilməsi yolu ilə əldə edilmişdir. Laboratoriya vərdənəsində qarışdırılmışdır. Hazırlanmış kompozisiyalar vulkanizasiya edilmiş və bir müddət otaq temperaturunda saxlanıldıqdan sonra onların fiziki və mexaniki xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Son zamanlar poliizopren vulkanizafları yaxşı elastiklik, suda az şısməsi, yüksək dərəcədə gərilmə gücü, zərbəyə və istidə uzanmaya və lıqlıqlıq tələb edən müxtəlif sahələrdə istifadə olunur. Bundan əlavə, onlar yüksək dielektrik xüsusiyyətlərə və istilik-oksidləşmə qocalmaya qarşı müqavimətə malikdirlər. Poliizopren vulkanizatları tibbi avadanlıqlar, ayaqqabı altlıqları, uşaqların şüşəsi əmzikləri, şınlər, elastik filmlər, oyuncaklar və golf topu və ya toxuculuq üçün iplər kimi bir çox sahədə tətbiq olunur.

Açar sözlər: Izopren Rezini(SKI-3, SKIL), Təbii Kauçuk(NR), vulkanizatlar.

ПОЛИИЗОПРЕНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ

РЕЗЮМЕ

Полиизопреновые композитные системы были получены путем добавления определенных соотношений дифенилгуанидина, оксида цинка, серы и стеарина и смеси смешанной в лабораторном валике. Полученные композиции были вулканизированы, и их физико-механические свойства были изучены после хранения в течение некоторого времени при комнатной температуре. В настоящее время полиизопреновые вулканизаты используются в различных областях, требующих хорошей упругости, низкого набухания в воде, высокой прочности на разрыв смолы, хорошей клейкости и высокой прочности на растяжение в горячем состоянии. Кроме того, они обладают высокими диэлектрическими свойствами и устойчивостью к термоокислительному старению. Полиизопреновые вулканизаты находят применение во многих областях резиновых изделий, таких как медицинское оборудование, подошвы для обуви, носки для детских бутылочек, шины, эластичные пленки, игрушки и нити для мячей для гольфа или текстиля.

Ключевые слова: Изопреновый Каучук (SKI-3, SKIL), Натуральный Каучук (NR), вулканизаты.

INTRODUCTION

High mechanical and elastic properties of Natural Rubber (NR) are the main reasons for the development of isoprene synthesis methods and the production of synthetic isoprene rubber. The

introduction of new complex catalysts of stereospecific polymerization in solutions allowed the acquisition of synthetic stereoregular isoprene rubber, which is close to the structure and properties of NR. The application of lithium catalysts allows the production of cis-1,4-type SKIL rubbers, catalysts containing titanium and aluminum derivatives leads to obtain cis-1,4-type SKI-3 rubbers. Synthetic isoprene rubber differs from NR due to the regulated structure of the polymer and the less amount of non-rubber components and the absence of functional groups in the polymer molecule chains. Synthetic isoprene rubber has a limited molecular mass distribution ($M_w / M_n - 1,2$). The SKI-3 rubber contains gel fraction up to 30%. They are filled with anti-aging ingredients to protect rubbers from aging during storage and processing. At this time, non-coloring agents such as 2,6-di-tertiary-butyl-4-methylphenol or colorants e.g. phenyl- β -naphthylamine and diphenyl-n-phenylenediamine can be used. The rubber mark is displayed as SKI-3S when using non-coloring anti-aging stabilizers.[1-5]

Physical properties of isoprene rubber are similar to those of natural rubber. Isoprene rubber crystallizes at -25°C , this process happens more slowly and in smaller crystallization degree than natural rubber. The reason of this phenomenon can be explained by the less ordered molecular chains of polyisoprene. Polyisoprene rubber crystallizes minimally during stretch time. When crystal phase is formed at 20°C , the smallest stretch is 600-800% for SKIL, 300-400% for SKI, 200% for natural rubber. Synthetic isoprene rubber's solubility parameter is $16.8 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ and they can dissolve in the solvents which natural rubber dissolves. Isoprene rubber of SKI-3 brand is produced in given concentrations, and concentration for the first group SKI-3 rubber is 71-85 conventional units (c.u) and 50-60 c.u for the 2nd group. Unlike natural rubber, isoprene rubber does not need plasticization in advance and its plasto-elastic properties are consistent with those of natural rubber. However, due to their tendency to be destructed during the processing of isoprene rubber, it is necessary to control strictly the temperature regimes of mixing, heating and forming processes. The main disadvantage of isoprene rubber mixtures is little cohesion associated with the molecular structure and molecular mass distribution of rubber mixtures prepared from isoprene. Thus, tensile strength of rubber mixture based on natural rubber is 1.5-2 MPa, SKI-30.2-0.4 MPa, and this value is less in SKIL. Therefore, when preparing formless, sticky and other products based on SKI-3, adhesion capacity of its mixtures and semi-finished products is considerable, carcass structure is inadequate, because of its flowability transport and storage problems arise. Due to high elastic recovery and small cohesion properties, processing of the rubber obtained in presence of lithium catalysts is very difficult.[6-10]

RESEARCH METHOD

1. Preparation of isoprene rubber mixtures (Table 1)
2. Vulcanization of isoprene rubber mixtures
3. Investigation of physical and mechanical properties of isoprene vulcanizates

Vulcanization systems of sulfur and organic accelerators, or sulfur-free systems (thiuram, organic peroxides, phenol-formaldehyde resins, maleimide derivatives and other substances) are taken for vulcanization of SKI-3 due to its high saturation capacity. The industry mainly uses sulfur vulcanization systems and it is advisable to include 1.5-2.5 mass ratio (m.r) sulfur and 0.7-1.2 m.r. vulcanic accelerators in the rubber mix, especially in SKIL rubber. The quality of the isoprene rubber is evaluated by the properties of the vulcanized rubber of standard rubber mixtures that contain less sulfur.

Table 1. Composition of isoprene rubber mixture

Components	Mass ratio
Rubber	100
Sulfur	1.0
Dibenzothiazolyl disulfide	0.6
Diphenylguanidine	3.0
Zinc oxide	5.0
Stearin	2.0

In isoprene rubber mixture dibenzothiazolyl disulfide acts as an accelerator, diphenylguanidine-complexing agent and accelerator, sulfur-vulcanizer. Zinc oxide activate the entire curing system, improve the cross-linking density, improve the anti-aging properties of vulcanized rubber. Stearin is used as a dispersant, plastifier – it softens the product to allow the modification of its elasticity and hardness as the addition of stearin makes rubber resistant to stretching. It is also used as an activator in vulcanisation. All these components- isoprene rubber, dibenzothiazolyl disulfide, diphenylguanidine, zinc oxide, stearin and sulfur are mixed and the mixture is heated to 70-80°C for 10 minutes in the lab roller. Prepared compositions are vulcanized for 20 minutes at a temperature of $149 \pm 2^\circ\text{C}$ in the hydraulic vulcanization press. Physical and mechanical properties of the vulcanizates are investigated after storing them at room temperature for 6-8 hours. Vulcanization by sulfur gives hardness, elasticity, and mechanical durability to rubber materials by heating them with sulfurs. The vulcanization temperature of sulfuric mixtures on the basis of SKI-3 is $133\text{-}151^\circ\text{C}$ and their fracture resistance are characterized by the presence of vulcanization optimum and a small plateau of vulcanism (more limited than natural rubber mixtures).

RESULT

Vulcanized rubbers based on SKI-3 have the following characteristics in Table 2.

Table 2. Characteristics of SKI-3 vulcanized rubbers

Characteristics	Value
Breakdown threshold value, MPa	not less than 28 at 22°C
	not less than 18 at 100°C
Relative elongation, %	not less than 700

Despite falling behind due to tear resistance, durability at high temperatures, and tensions at certain stretches, the properties of vulcanized rubbers based on the SKI are close to the properties of natural rubber based vulcanized rubbers. Due to resistance to heat-oxidation aging, natural rubber (NR) based unfilled vulcanizates are superior to the corresponding vulcanizates on the basis of SKI. Unlike the SKI rubbers, when NR-based rubbers are filled with technical carbon, their resistance to heat-oxidation decreases. SKI-3 is characterized by good water-resistance and highly dielectric properties due to its low content of nitrogen-containing substances and ash. Synthetic isoprene rubber successfully replaces natural rubber in the production of a wide range of different rubber products. Synthetic isoprene rubber can fit well with all diene rubbers. When designing recipes the same plasticizers, fillers and anti-aging ingredients of the natural rubber blends are used in SKI-3 and SKIL rubber blends. High-density polyethylene, thermoplastics or special additives (eg resorcin and urotropine complexes) are taken to enhance cohesion of rubber mixtures based on SKI-3. In the final stages of production it is possible to obtain synthetic isoprene rubber with improved technological properties with the use of 0.1-0.5% n-nitrosodiphenylamine, maleic anhydride and other modifiers. For example, when

using 0.1% n-nitrosodiphenylamine, the cohesion of the mixtures is less than 0.6 MPa). The main use for polyisoprene by far is in tires. Black-loaded polyisoprene are used in tires, pipe gaskets, motor mounts, shock absorber bushings, and a range of other molded and mechanical goods. Gum polyisoprene composites find uses in cut thread, rubber bands, extruded hoses, and baby bottle nipples, and other such products. Mineral-filled polyisoprene finds its applications in sponges, sporting goods, and footwear. Other important applications include medical applications and sealants and adhesives. Among all the applications, medical applications grow fastest.

REFERENCES

1. A.C.Ibrahimov, L.M.Abbasova. *Elastomerlərin kimyəvi texnologiyası*. Azərbaycan Respublikası Milli Məclisi Aparatının mətbəəsi, 2004
2. Koon-Ling Ring, Maria deGuzman. *Chemical Economics Handbook-Polyisoprene Elastomers*. IHS Markit, 2017 <https://ihsmarkit.com/products/polyisoprene-elastomers-chemical-economics-handbook.html>
3. Kathy Ding. *Nurchem additives for rubber and plastics -What is the role of zinc oxide in rubber formulations?* China, 2017 <https://www.nurchem.com/what-is-the-role-of-zinc-oxide-in-rubber-formulations/>
4. Mammadov. Sh.M, Basics of synthesis, technology, processing and vulcanization of synthetic rubber, Germany, Saarbrucken, LAP Lambert Acad. Publishing, 2015, 355 p.
5. John F. Kennedy Blvd., John M. Keynesplein, Av. Roberto Simonsem. *Preparation of synthetic polyisoprene latex and its use in coagulant dipping*. Kraton Performance Polymers, 2014 http://www.kraton.com/products/pdf/Cariflex21_Coagulant%20Dipping.pdf
6. N. N. Shishkina et al. *The Effect of Adhesive Additives on the Properties of Isoprene Rubber*, Key Engineering Materials, Vol. 816, pp. 255-259, 2019 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.255>
7. Junyoung Lee, Jinhwi Park, Jueun Jung, Dakyung Lee, and Taihyun Chang. *Phase Behavior of Polystyrene-b-polyisoprene-b-poly(methyl methacrylate) Triblock Terpolymer upon Solvent Vapor Annealing*. Macromolecules, Vol. 52 (14), pp. 5122-5130, 2019 DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00847
8. Zhaobo Sun, Yuefa Zhang. *In situ reactive compatibilization of polypropylene/trans-1,4-poly(isoprene-co-butadiene) rubber (TBIR) blends with balanced toughness and stiffness via dynamic vulcanization*, Reactive and Functional Polymers, Volume 142, pp. 60-68, 2019 <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.001> Get rights and content
9. KC Nguyen, Chayapon Ngowprasert, Catherine Tang Kum Choo, 2019, *Ziegler-Natta Catalyzed Polyisoprene Articles*, US20190062471A1 <https://patents.google.com/patent/US20190062471A1/en>
10. Barbara L. DeButts, Natasha Chauhan, Justin R. Barone. *Agricultural proteins as multifunctional additives in ZnO-free synthetic isoprene rubber vulcanizates*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 135, No 43, 2019 <https://doi.org/10.1002/app.48141>

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. "The Baku Engineering University Journal-Chemistry and Biology" accepts original unpublished articles and reviews in the research field of the author.
2. Articles are accepted in English.
3. File format should be compatible with **Microsoft Word** and must be sent to the electronic mail (journal@beu.edu.az) of the Journal. The submitted article should follow the following format:
 - Article title, author's name and surname
 - The name of workplace
 - Mail address
 - Abstract and key words
4. The title of the article should be in each of the three languages of the abstract and should be centred on the page and in bold capitals before each summary.
5. **The abstract** should be written in **9 point** type size, between **100** and **150** words. The abstract should be written in the language of the text and in two more languages given above. The abstracts of the article written in each of the three languages should correspond to one another. The keywords should be written in two more languages besides the language of the article and should be at least three words.
6. **. UDC and PACS index** should be used in the article.
7. The article must consist of the followings:
 - Introduction
 - Research method and research
 - Discussion of research method and its results
 - In case the reference is in Russian it must be given in the Latin alphabet with the original language shown in brackets.
8. **Figures, pictures, graphics and tables** must be of publishing quality and inside the text. Figures, pictures and graphics should be captioned underneath, tables should be captioned above.
9. **References** should be given in square brackets in the text and listed according to the order inside the text at the end of the article. In order to cite the same reference twice or more, the appropriate pages should be given while keeping the numerical order. For example: [7, p.15].

Information about each of the given references should be full, clear and accurate. The bibliographic description of the reference should be cited according to its type (monograph, textbook, scientific research paper and etc.) While citing to scientific research articles, materials of symposiums, conferences and other popular scientific events, the name of the article, lecture or paper should be given.

Samples:

- a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
 - b) **Book:** Christie John Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
 - c) **Conference paper:** Sadychov F.S., Aydin C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391
References should be in 9-point type size.
10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
 11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
 12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:
 - The article is sent to at least to experts.
 - The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
 - After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.

YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

1. "Journal of Baku Engineering University-Kimya və Biologiya"- əvvəllər nəşr olunmamış orijinal əsərləri və müəllifin tədqiqat sahəsi üzrə yazılmış icmal məqalələri qəbul edir.
2. Məqalələr İngilis dilində qəbul edilir.
3. Yazilar Microsoft Word yazı programında, (journal@beu.edu.az) ünvanına göndərilməlidir. Göndərilən məqalələrdə aşağıdakılara nəzərə alınmalıdır:
 - Məqalənin başlığı, müəllifin adı, soyadı,
 - İş yeri,
 - Elektron ünvanı,
 - Xülasə və açar sözlər.
4. **Məqalədə başlıq hər xülasədən əvvəl** ortada, qara və böyük hərflə xülasələrin yazıldığı hər üç dildə olmalıdır.
5. **Xülasə** 100-150 söz aralığında olmaqla, 9 punto yazı tipi böyüklüyündə, məqalənin yazıldığı dildə və bundan əlavə yuxarıda göstərilən iki dildə olmalıdır. Məqalənin hər üç dildə yazılmış xülasəsi bir-birinin eyni olmalıdır. Açıq sözlər uyğun xülasələrin sonunda onun yazıldığı dildə verilməklə ən azı üç sözdən ibarət olmalıdır.
6. Məqalədə UOT və PACS kodları göstərilməlidir.
7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:
 - Giriş,
 - Tədqiqat metodu
 - Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
 - İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orjinal dili mötərzə içərisində göstərməklə yalnız Latin əlifbası ilə verilməlidir.
8. **Şəkil, rəsm, grafik və cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlin üstündə yazılmalıdır.
9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərilməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzülməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha çox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərilməlidir. Məsələn: [7,səh.15].

Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin bibliografiya təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisin adı göstərilməlidir.

Nümunələr:

- a) **Məqalə:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure af monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Kitab:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Konfrans:** Sadychov F.S., Aydin C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.

10. **Səhifə ölçüləri:** üstdən 2.8 sm, altdan 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:
 - Hər məqallə ən azı iki ekspertə göndərilir.
 - Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
 - Məqalə, ekspertlərin tənqidini qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University- Kimya ve Bioloji" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanın-da yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, (journal@beu.edu.az) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:
 - Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
 - İş yeri,
 - E-posta adresi,
 - Özet ve anahtar kelimeler.
4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtlen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özetin sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
6. Makale şunlardan oluşmalıdır:
 - Giriş,
 - Araştırma yöntemi
 - Araştırma
 - Tartışma ve sonuçlar,
 - İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orjinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.
7. **Şekil, Resim, Grafik ve Tablolar** baskında düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt kısmında yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7,seh.15]. Referans verilen her bir kaynağın künnesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmî makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmi makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.

Örnekler:

- a) **Makale:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomerik and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Kitap:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
- c) **Kongre:** Sadychov F.S., Aydin C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.

9. **Sayfa ölçülerı;** üst: 2.8 cm, alt: 2.8 cm, sol: 2.5 cm, sağ: 2.5 cm şeklinde olmalıdır. Metin 11 punto büyütükte **Palatino Linotype** fontu ile ve tek aralıkta yazılmalıdır. Paragraflar arasında 6 puntoluk yazı mesafesinde olmalıdır.
10. Orijinal araştırma eserlerinin tam metni 15 sayfadan fazla olmamalıdır.
11. Makaleler dergi editör kurulunun kararı ile yayımlanır. Editörler makaleyi düzeltme için yazara geri gönderebilir.
12. Makalenin yayına sunusu aşağıdaki şekilde yapılır:
 - Her makale en az iki uzmana gönderilir.
 - Uzmanların tavsiyelerini dikkate almak için makale yazara gönderilir.
 - Makale, uzmanların eleştirel notları yazar tarafından dikkate alındıktan sonra Derginin Yayın Kurulu tarafından yayına sunulabilir.
13. Azerbaycan dışından gönderilen ve yayımlanacak olan makaleler için,(derginin kendilerine gönderilmesi zamanı posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize fakslanmalıdır.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Journal of Baku Engineering University» - Химии и биологии публикует оригинальные, научные статьи из области исследования автора и ранее не опубликованные.
2. Статьи принимаются на английском языке.
3. Рукописи должны быть набраны согласно программы **Microsoft Word** и отправлены на электронный адрес (journal@beu.edu.az). Отправляемые статьи должны учитывать следующие правила:
 - Название статьи, имя и фамилия авторов
 - Место работы
 - Электронный адрес
 - Аннотация и ключевые слова
4. **Заглавие статьи** пишется для каждой аннотации заглавными буквами, жирными буквами и располагается по центру. Заглавие и аннотации должны быть представлены на трех языках.
5. **Аннотация**, написанная на языке представленной статьи, должна содержать 100-150 слов, набранных шрифтом 9 punto. Кроме того, представляются аннотации на двух других выше указанных языках, перевод которых соответствует содержанию оригинала. Ключевые слова должны быть представлены после каждой аннотации на его языке и содержать не менее 3-х слов.
6. В статье должны быть указаны коды UOT и PACS.
7. Представленные статьи должны содержать:
 - Введение
 - Метод исследования
 - Обсуждение результатов исследования и выводов.
 - Если ссылаются на работу на русском языке, тогда оригинальный язык указывается в скобках, а ссылка дается только на латинском алфавите.
8. **Рисунки, картинки, графики и таблицы** должны быть четко выполнены и размещены внутри статьи. Подписи к рисункам размещаются под рисунком, картинкой или графиком. Название таблицы пишется над таблицей.
9. **Ссылки** на источники даются в тексте цифрой в квадратных скобках и располагаются в конце статьи в порядке цитирования в тексте. Если на один и тот же источник ссылаются два и более раз, необходимо указать соответствующую страницу, сохраняя порядковый номер цитирования. Например: [7, стр.15]. Библиографическое описание ссылаемой литературы должно быть проведено с учетом типа источника (монография, учебник, научная статья и др.). При ссылке на научную статью, материалы симпозиума, конференции или других значимых научных мероприятий должны быть указаны название статьи, доклада или тезиса.

Например:

- a) **Статья:** Demukhamedova S.D., Aliyeva I.N., Godjayev N.M. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Книга:** Christie on Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Конференция:** Sadychov F.S, Fydin C, Ahmedov A.I. Appligation of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision", Bakı,01-03 Noyabr, 2007, ss.384-391

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

10. **Размеры страницы:** сверху 2.8 см, снизу 2.8 см, слева 2.5 и справа 2.5. Текст печатается шрифтом **Palatino Linotype**, размер шрифта 11 punto, интервал-одинарный. Параграфы должны быть разделены расстоянием, соответствующим интервалу 6 punto.
11. Полный объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 15 страниц.
12. Представление статьи к печати производится в ниже указанном порядке:
 - Каждая статья посыпается не менее двум экспертом.
 - Статья посыпается автору для учета замечаний экспертов.
 - Статья, после того, как автор учел замечания экспертов, редакционной коллегией журнала может быть рекомендована к печати.