«Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» КеАҚ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ӘОЖ 662.74:554: 551.128 |  | Қолжазба құқығында |

**АБИЛЬМАЖИНОВА ДИДАР ЗАМАНБЕКОВНА**

**Қоңыр көмір мен пелоидтан гумин қышқылдарын бөліп алу және олардың практикада қолданылуы**

6D060600-Химия

Философия докторы (Ph.D)

ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер:

Джелдыбаева И.М.

Ph.D доктор

Малолетнев А.С.

техника ғылымдарының докторы, профессор

Мәскеу (Ресей)

Қазақстан Республикасы

Алматы, 2023

**МАЗМҰНЫ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР** | |  |
| **АНЫҚТАМАЛАР** | |  |
| **БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР** | |  |
| **КІРІСПЕ** .......................................................................................................... | | 7 |
| 1 | **ӘДЕБИ ШОЛУ** ................................................................................ | 11 |
| 1.1 | Қоңыр көмірдің құрамы мен классификациясы............................. | 11 |
| 1.2 | Пелоидотерапия, емдік батпақтың құрамы және классификациясы | 13 |
| 1.3 | Ағзадағы тотығу-тотықсыздану патогенезі және антиоксиданттардың медицинада қолдану..................................... | 16 |
| 1.4 | Гумин қышқылдарының құрылымы, қасиеті және қолданылу аймағы................................................................................................. | 18 |
| 1.5 | Гумин қышқылдарының биологиялық белсенділік қасиеттері ... | 34 |
| 1.6 | Азминералды лай сульфидті батпақтардан бөлініп алынған гумин қышқылдарын идентификациялау....................................... | 37 |
| 2 | **ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ** ................................................................ | 40 |
| 2.1 | Зерттеу жүргізу кезеңдері, тәжірибе жасау жағдайлары мен зерттеу нысандарына сипаттама...................................................... | 40 |
| 2.2 | Қоңыр көмір мен пелоид және олардан бөлініп алынған гумин қышқылдарының құрамы мен құрылымдық компоненттерін зерттеу ................................................................................................ | 40 |
| 2.2.1 | Элементтік құрамды зерттеу ............................................................ | 40 |
| 2.2.2 | Функционалдық топтарды анықтау ................................................. | 41 |
| 2.2.3 | Электронды-сканерлеуші микроскопиялық зерттеу....................... | 44 |
| 2.2.4 | УК-спектроскопиялық талдау .......................................................... | 42 |
| 2.2.5 | ИҚ-спектроскопиялық талдау .......................................................... | 44 |
| 2.2.6 | ЯМР-спектроскопиялық талдау ....................................................... | 45 |
| 2.2.7 | ЭПР-спектроскопиялық талдау ........................................................ | 45 |
| 2.3 | Гумин қышқылдарының антиоксиданттық қасиетін амперометриялық әдіс арқылы сандық анықтау ............................ | 46 |
| 2.4 | Қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылының биологиялық ынталандырғыш қасиетін анықтау ........................... | 48 |
| 2.5 | Пелоидтан бөлініп алынған гумин қышқылдарының биологиялық колжетімділігін зерттеу.............................................. | 49 |
| 3 | **НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУЛАР** ...................................... | 50 |
| 3.1 | Қоңыр көмір мен одан бөлініп алынған гумин қышқылдарының құрылымдық компоненттері мен құрамы ....................................... | 50 |
| 3.1.1 | Көмір мен одан бөлініп алынған гумин қышқылының физика-химиялық қасиеттері ......................................................................... | 50 |
| 3.1.2 | Көмірден гумин қышқылдарын бөліп алу әдістемесі..................... | 51 |
| 3.1.3 | «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі гумин қышқылының УК-спектроскопиясы ............................................................................... | 52 |
| 3.1.4 | «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі мен оның гумин қышқылының ИҚ-спектроскопиясы ............................................................................... | 53 |
| 3.1.5 | Көмірден бөлініп алынған гумин қышқылының 1H ЯМР спектрлері......... ................................................................................. | 56 |
| 3.1.6 | Қоңыр көмірдің гумин қышқылдарының парамагниттік қасиеттері (ЭПР)................................................................................ | 58 |
| 3.1.7 | Қоңыр көмір мен одан бөлініп алынған гумин қышқылдарының антиоксиданттық қасиеттерін амперометриялық әдіс арқылы анықтау .............................................................................................. | 60 |
| 3.1.8 | «Ой-Қарағай» кен орны көмірі гумин қышқылының биологиялық ынталандырғыш қасиеті .......................................... | 63 |
| 3.2 | Азминералды лай сульфидті батпақ пен одан бөлініп алынған гумин қышқылдарының құрылымдық компоненттері мен құрамы ............................................................................................... | 66 |
| 3.2.1 | Пелоидтан гумин қышқылдарын бөліп алу және жекелеген фракцияларын идентификациялау ................................................... | 66 |
| 3.2.2 | Пелоидтың физика-химиялық қасиеттері ....................................... | 67 |
| 3.2.3 | Азминералды лай сульфидті батпақтан гумин қышқылын бөліп алу әдістері ........................................................................................ | 68 |
| 3.2.4 | Азминералды лай сульфидті батпақтар мен олардан бөлініп алынған гумин қышқылдарының элементтік құрамының салыстырмалы сипаттамалары ........................................................ | 73 |
| 3.2.5 | Пелоидтан бөлініп алынған гумин қышқылының УК-спектроскопиясы ............................................................................... | 76 |
| 3.2.6 | Пелоид және одан бөлініп алынған гумин қышқылдарының ИҚ-спектроскопиясы ............................................................................... | 76 |
| 3.2.7 | Пелоидтан бөлініп алынған гумин қышқылдарының 1H ЯМР спектроскопиясы .............................................................................. | 80 |
| 3.2.8 | Пелоид және оның гумин қышқылдарын электронды сканерлеуші микроскопиялық әдісімен талдау .............................. | 84 |
| 3.2.9 | Пелоид пен одан бөлініп алынған гумин қышқылдарының парамагниттік қасиеттері (ЭПР)....................................................... | 87 |
| 3.2.10 | Азминералды лай сульфидті батпақтардан бөлініп алынған гумин қышқылдарының антиоксиданттық белсенділігі................. | 91 |
| 3.2.11 | Пелоидты гумин қышқылдарының биологиялық колжетімділігі | 94 |
|  | **ҚОРЫТЫНДЫ** ................................................................................ | 99 |
|  | **ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ** ........................... | 100 |

**НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР**

Ұcынылып oтыpылғaн диccepтaциялық жұмыcтa cтaндapттқa cәйкec кeлeci ciлтeмeлep қoлдaнылғaн:

МeмCТ 7.1-2003 - Библиoгpaфиялық жaзбa. Библиoгpaфиялық cипaттaмa. Құpacтыpyдың жaлпы тaлaптapы мeн epeжeлepi.

МeмCТ 7.32-2001 - Кiтaпхaнaлық жәнe бacпa iciнiң aқпapaттық cтaндapттap жүйeci. Ғылыми-зepтттey жұмыcының eceбi. Pәciмдeyдiң құpылымы мeн epeжeлepi.

МeмCТ 7.9-95 - Кiтaпхaнaлық жәнe бacпa iciнiң aқпapaттық cтaндapттap жүйeci. Peфepaт жәнe aңдaтпa. Жaлпы тaлaптap.

МeмCТ 8.417-81 - Өлшeмдepдiң бipлiгiн қaмтaмacыз eтeтiн мeмлeкeттiк жүйe. Физикaлық өлшeмepдiң бipлiктepi.

МeмCТ 8.315-97 - Өлшeмдepдiң бipлiгiн қaмтaмacыз eтeтiн мeмлeкeттiк жүйe. Зaттap мeн мaтepиaлдapдың құpaмы мeн қacиeттepiнiң cтaндapтты үлгiлepi. Нeгiзгi epeжeлep.

ҚPCТ ИCO/МЭК 17025-2007 - Өлшeмдepдiң бipлiгiн қaмтaмacыз eтeтiн мeмлeкeттiк жүйe. Cынaқ жәнe кaлибpлiк зepтхaнaлap бiлiктiлiгiнiң жaлпы тaлaптapы.

МeмCТ 8.563-2009 - Өлшeмдepдiң бipлiгiн қaмтaмacыз eтeтiн мeмлeкeттiк жүйe. Өлшey әдicтeмeлepi (әдicтepi).

МeмCТ 2922-91 - Зepтхaнaлық шыны ыдыc. Гpaдyиpлeнгeн пипeткaлap.

МeмCТ 29252-91 - Зepтхaнaлық шыны ыдыc жәнe жaбдық. Бюpeткaлap. Жaлпы тaлaптapы.

МeмCТ 13646-68 – Дәл өлшeyгe apнaлғaн шыны cынaп тepмoмeтpлep.

МeмCТ 6709-72 - Диcтилдeнгeн cy.

МeмCТ 12.1.008-76 – Eңбeк қayiпciздiгiнiң cтaндapттap жүйeci. Жaлпы тaлaптap. Тeхникaлық шapттap.

**АНЫҚТАМАЛАР**

Осы диссертацияда келесі терминдерге сәйкес келетін анықтамалар пайдаланылады:

**Көмір** – өсімдік қалдықтарынан түзілген жанғыш, қатты шөгінді кен жынысы.

**Азминералды лай сульфидті батпақ (пелоид)** – су қоймаларының лайлы және батпақтардың шымтезек шөгінділері, сазды төбелердің сазды жыныстары.

**Гумин қышқылдары –** биологиялық және биохимиялық процестер нәтижесінде өсімдіктермен жануарлар қалдықтарынан түзілетін органикалық заттардың тұрақты жиынтығы.

**Антиоксидант** - тотығуға қарсы және оны тежеу үшін қолданылатын заттар. Антиоксиданттар бос радикалдармен әрекеттесіп, өздері тұрақты бос радикалдарға айналады да тізбектеле өршіп, тотығу реакциясын тоқтатады не тежейді.

**БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР**

г – грамм

кг – килограмм

мг – милиграмм

млн – миллион

мин. – минут

мл – миллилитр

нм - нанометр

с. – секунд

сағ.– сағат

АЖМ – антиоксиданттың жалпы мөлшері

АО – антиоксидант

АОБ – антиоксиданттық белсенділік

БР – бос радикалдар

ГЗ – гуминдік зат

ГҚ – гумин қышқылы

ГМҚ – гиматомелан қышқылы

ГсҚ – гумус қышқылы

ГТЗ – гумин тәріздес заттар

ЕБ – емдік батпақ

ИҚ спектр – инфрақызыл спектр

КСР - көмір-сілтілі реагент

м.ү. – миллиондық үлес

ПМО – парамагниттік орталық

ТМС- тетраметилсилан

УК - ультракүлгін

ФҚ – фульво қышқылы

ЭПР – электронды парамагнитті резонанс

ЯМР – ядролық магнитті резон

**КІPІCПE**

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Диссертациялық жұмыс «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі мен «Тұзкөл» лай сульфидті батпақпағынан (пелоид) гумин қышқылдарын бөліп алу, олардың сипаттамалары мен физика-химиялық қасиеттерін, антиоксиданттық, биологиялық белсенділік қасиеттерін және практикада қолданылуын зерттеуге арналған.

**Жұмыcтың өзeктілігі.** Қазақстанда қоңыр көмір мен азминералды лай сульфидті батпақтың айтарлықтай қоры бар. Көмірді отын ретінде пайдалану төмен калориялылығына, көмірқышқыл газының көп бөлінуіне, күл қалдықтарының айтарлықтай көлемінің түзілуіне байланысты тиімді емес. Дегенмен олардың құрамына бірегей табиғи органикалық заттар – гумин қышқылдары (ГҚ) болады. Қазіргі уақытта көмір мен пелоидтан биологиялық белсенді компоненттерді бөліп алып, олардың негізінде дәрілік заттар мен препараттарды жасау жөніндегі зерттеулер ерекше маңызды және өзекті болып табылады.

Батпақтың емдік тиімділігі жылу, механикалық, химиялық және биологиялық факторлардың әсерінен болады. Емдік батпақтың физика-химиялық құрамына байланысты олардың әрқайсысының биологиялық реакциялық қабілеті әртүрлі болып келеді. Әдебиеттерде емдік батпақтардың құрамын қарастыруға арналған зерттеулер көп, бірақ олар батпақтың минералдық компонентін ғана сипаттайды және органикалық компоненттің функционалдық қабілеттілігін мүлдем қарастырмайды. Сондықтан пелоидтың органикалық құрамының жеткіліксіз зерттелуі олардың ағзаға әсер ету механизмінің дұрыс бағаланбауына себеп болады. Сол себепті диссертация тақырыбы өзекті болып табылады.

Әр түрлі әдеби көздерден алынған гумин қышқылдарының антиоксиданттық белсенділігін зерттеу бүгінгі күннің өзекті мәселесі. Топырақ пен шымтезектен бөлініп алынған гумин қышқылдарының тотығу-тотықсыздану қасиеттері әртүрлі химиялық және физика-химиялық факторлардың әсерінен анықталады. Алайда, пелоидты гумин қышқылдарының тотығу-тотықсыздану қасиеттері толық зерттелмеген. Бұл заттар басқа әдебиет көздерінен алынған (кеонардит, көмір және т.б.) ұқсас заттармен салыстырғанда үлкен биологиялық және емдік белсенділікке ие.

Егер бірнеше жыл бұрын гумин қышқылдары негізінен ауылшаруашылығы мен мал шаруашылығында қолданылса, қазіргі кезде олардың қолданылуы фармацевтика саласында сұранысқа ие. Олардың физика-химиялық және фармакологиялық қасиеттерін зерттеу науқастарға пелоидотерапияның тиімділігі мен қолжетімділігін арттырады және емдеуді дозаландырады. Пелоидты препараттарды қорапта қаптау және тасымалдау оңай, оларды сақтау үшін арнайы жағдайлар қажет емес. Батпақпен емдеу орындарында пайдаланылған батпақ (қалдық) жойылады, бірақ оның құрамында құнды заттар қалып қояды. Осы қалдықтардан бөлінген белсенді компоненттерді одан әрі гумин қышқылдарын бөліп алу үшін және пелоидты препараттарды алу үшін қолдануға болады.

Қазақстандық дәрі-дәрмек нарығы шетелден шығатын антиоксидантты дәрі-дәрмектерге толы, бұл олардың тұтынушы төлейтін бағасынан көрінеді. Елге бәсекеге қабілетті отандық дәрі-дәрмектер шығару қажет. Осыған байланысты пелоидты гуминдік заттар негізделген жаңашыл препараттарды жасау жөніндегі зерттеулер ерекше маңызды және өзекті болып табылады.

**Жұмыстың мақсаты.** «Ой-қарағай»қоңыр көмір мен «Тұзкөл» пелоидынан гумин қышқылдарын бөліп алу, олардың сипаттамалары және практикада қолданылуын зерттеу.

Көрсетілген мақсатқа қол жеткізу үшін келесі **міндеттерді** шешу қарастырылды:

1 «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі мен «Тұзкөл» азминералды лай сульфидті батпағының (пелоид) бастапқы физика-химиялық, техникалық қасиеттерін анықтау және олардан гумин қышқылдарын бөліп алу;

2 Қоңыр көмір мен пелоидтан бөлініп алынған ГҚ құрылымдық компоненттерін физика-химиялық талдау әдістерімен (ультракүлгін-, инфрақызыл спектроскопиялары, сканирлеуші электронды микроскопия, ядролық-магнитті резонанс, электронды парамагнитті резонанс, элементтік талдау) зерттеу;

3 Қоңыр көмір мен пелоидтан алынған ГҚ-ның антиоксиданттық белсенділігін амперометриялық әдіс арқылы зерттеу;

4 Қоңыр көмір мен пелоидтан алынған ГҚ-ның практикада қолданылуын зерттеу (биологиялық белсенділігін анықтау).

**Зepттeу ныcaндapы.** Жұмыстың зерттеу нысаны ретінде «Ой-Қарағай» кен орны көмірі, «Тұзкөл» көлінің лай сульфидті батпағы (пелоид) және олардан бөлініп алынған гумин қышқылдары алынды.

**Зерттеу әдістері.** Жұмыста ИҚ-спектроскопия, ультракүлгін спектроскопия, сканирлеуші электронды микроскопия, элементтік талдау, ядролық-магнитті резонанс, электронды парамагнитті резонанс, амперометрия әдістері қолданылды.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы.**

1. Алғаш рет «Тұзкөл» пелоидынан гумин қышқылын бөліп алудың жаңа әдістемесі жасалынды және алынған нәтижелер бойынша әдістемелік нұсқаулық жарыққа шықты (ISBN 978-601-04-6240-3).

2. Алғаш рет «Тұзкөл» пелоидынан алынған гумин қышқылдарының молекуласындағы реакциялық қабілеттілігінің жоғары екендігін анықтайтын парамагниттік орталықтарының табиғаты анықталынды.

3. Алғаш рет қоңыр көмір мен пелоидтан бөлініп алынған гумин қышқылының фармация саласында пайдалану болашағын ашатын антиоксиданттық белсенділік қабілеті амперометриялық әдіс арқылы анықталынды және олардың реакциялық қабілетінің жоғары екендігі нақтыланды. Антиоксиданттық белсенділігі бойынша алынған нәтижелердің дәлділігі Алматы технологиялық университетінің «Азық–түлік өнімдірінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау» ғылыми-зерттеу орталығында сынау актісімен расталды.

4. Алғаш рет қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылының биологиялық белсенділік қасиеттері анықталынды және алынған нәтижелер бойынша ҚР ҒЖБМ Ғылым Комитеті РМК «Өсімдіктер биологиясы және биотехнологиясы институтында» өндіріске ендіру актісі, сонымен қатар ҚР пайдалы моделіне патенті (№8559) алынды.

Алынған нәтижелердің **сенімділігі мен негізділігі** заманауифизика-химиялық талдау әдістерін қолдану және тәжірибе мәліметтерін статистикалық өңдеу әдісі бойынша бағалауды жүргізу арқылы жүзеге асырылды. Зерттеу барысындағы қондырғылар мен материалдар нормалы-техникалық құжаттарға сәйкес талаптарды қанағаттандырады.

**Жұмыстың практикалық құндылығы.**

Гумин қышқылының биологиялық белсенділік қасиеті ауыл шаруашылығы саласындағы өсімдіктер мен дақылдардың өніп-өсуіне биологиялық ынталандырғыш ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Гумин қышқылдарының антиоксиданттық белсенділігі туралы деректер дәлелді медицина тұрғысынан рационалды пелоидотерапияның алгоритмін жасау үшін негіз болып табылады.

Пелоидты гумин қышқылының құрамы, құрылымдық ұйымдасуы, сондай-ақ антиоксиданттық белсенділігінің сандық сипаттамалары мен табиғи қолжетімділігі оларды медицина мен фармациялық тәжірибеде стандартталған заттар мен препараттарды жасау үшін қажетті негіз болып табылады. Алынған нәтижелерді енгізу қолжетімді шикізат базасы бар экологиялық таза табиғи заттар негізінде үйлесімді әсері бар дәрілердің жаңа класын жасауға мүмкіндік береді. Пелоидты препараттарды қолданудың артықшылығы - қарсы көрсетілімдердің төмендеуі және емдік факторды шипажайлы аймақтардан тыс қолдану мүмкіндігі.

**Тақырыптың ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және әр түрлі Мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.** Диссертациялық жұмыс әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-ның Жаңа химиялық технологиялар мен материалдарды ҒЗИ-ның ғылыми-зерттеу жұмыстары бағдарламасына сәйкес тақырыптар бойынша орындалған: «Тұзкөл кен орны азминералданған лай сульфидті балшығынан және Қияқты кен орны көмірінен табиғи антиоксиданттарды алудың ғылыми негізделген технологиясын әзірлеу» (АР09258741, 2021-2023ж.ж.), «Катализаторлар және табиғи антиоксиданттардың көзі ретінде Қазақстан Республикасының көмірі мен жанғыш тақтатастарынан ерекше органикалық заттарды өндіру және пайдалану технологияларын әзірлеу» (АР09057905, 2021-2023 ж.ж.), және Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінің химия кафедрасында жүргізілді.

**Жұмыстың басты практикалық маңыздылығы.** Зерттеу жұмыстары барысында коңыр көмір мен азминералды лай сульфидті батпақтардан алынған гумин қышқылының құрылымдық компоненттерін физика-химиялық әдістермен зерттеу: ультракүлгін спектроскопия (УК), инфрақызыл спектроскопия (ИҚС), ядролық-магнитті резонанс (ЯМР), электронды парамагнитті резонанс (ЭПР), сұйық аналитикалық хромотограф.

Қоңыр көмірден және азминералды лай сульфидті батпақтардан бөлініп алынған гумин қышқылдарының практикада қолдануын зерттеу.

**Автордың жеке үлесі.** Әдеби зерттеулерді талдау, диссертациялық жұмыстың эксперименттік бөлігін орындау, талдаудың физика-химиялық әдістеріне қатысу, сонымен қатар алынған эксперименттік мәліметтер мен қорытындыларды жалпылау, түсіндірумен тұжырымдалады.

**Диссертациялық жұмыстың апробациясы.** «Білім мен ғылымның дамуының химия, биология, экология және география бойынша заманауи бағыттары» атты халықаралық конференция (Алматы, 2017 ж.), «Фараби әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы (Алматы, 2018 ж.), V Халықаралық Фараби оқулары, «Функционалдық материалдардың химиялық технологиясы» атты 4-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық халықаралық ғылыми-практикалық конференция (Алматы, 2018 ж.), «Фараби әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы (Алматы, 2019 ж.), Химия және химиялық технология бойынша Х халықаралық Бірімжанов съездінің еңбектері (Алматы, 2019 ж.), Химия және химиялық технология бойынша ХІ Халықаралық Бірімжанов съезі (Алматы, 2021 ж.), "Ғылым мен білімді жаңғыртудың жүйелі аспектілері" атты Халықаралық ғылыми-практикалық онлайн-конференциясы (Алматы, 2021 ж.), Д.И. Менделеевтің туған күніне орай «Жаратылыстану ғылымдарының қазіргі заманғы жетістіктері, білім берудің өзекті мәселелері» атты дәстүрлі VIII Республикалық ғылыми-тәжірибелік конференциясы (Алматы, 2022 ж.), «Фараби әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы (Алматы, 2023 ж.), Ресей-Қазақстандық халықаралық конференциясында (Новосибирск, 2023ж.) баяндалды.

**Жарияланымдар:** Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша жалпы 21 жұмыс жарияланды, оның ішінде 1 мақала Scopus дереккөздер базасына енетін Engineered Science (Q1, Perc.98%) журналында, 1 мақала Web of Science және Scopus дереккөздер базасына енетін Solid Fuel Chemistry, Vol. 56, No. 6, Р. 471-477, 2022 (Q4, Perc.24%) журналында және ҚР ҒЖБМ Білім мен ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынатын ғылыми басылымдарда 3 мақала - Chemical Journal of Kazakhstan. No.3, Р. 200-206, 2019, New of the Academy of Sciences of the RK., No.3 (435), Р. 32-37, 2019, New of the Academy of Sciences of the RK., No. 3(447), Р. 48-53, 2021 (Web of Science), Ресейлік ғылыми сілтеме индексі базасына енген журналда 1 мақала - ХІ Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса», Кемерово, 4-6 июль, С.28, 2022, 1 әдістемелік құсқаулық (ISBN 978-601-04-6240-3), 1 ҚР пайдалы модельге патенті (Патент ҚР №8559), халықаралық және шетелдік конференциялар жинағында 13 мақала жарық көрді.

**Диссертация құрылымы мен көлемі:** Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, 185 басылымды қамтитын отандық және шетелдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 112-бетте жазылып, 17-кесте мен 44-суретті қамтиды.

**1 ӘДЕБИ ШОЛУ**

**1.1 Қоңыр көмірдің құрамы мен классификациясы**

Көмір – халық пен экономика саласын отынмен қамтамасыз ететін басты бірден-бір энергетикалық ресурс болып табылады. Технико-экономикалық баланс бойынша отынның 60% жоғары мөлшері келеді. Көмір қорының әлемдік өндірісінен Қазақстан 3,3% құрайды. Қазақстан көмір өндірісі бойынша әлемде 8 орын, ТМД мемлекеттері бойынша Ресей мен Украинадан кейін 3 орын алады. Қазақстанда барлығы 176,7 млд.тонна құрайтын геологиялық қор бойынша 100-ден аса көмір кен орындары табылған. Қазақстан көмірінің баланстық қоры 38 млрд.тоннадан жоғары бағаланады, оның ішінде 94% жоғары Солтүстік, Орталық және Шығыс Қазақстан аймағын құрайды.

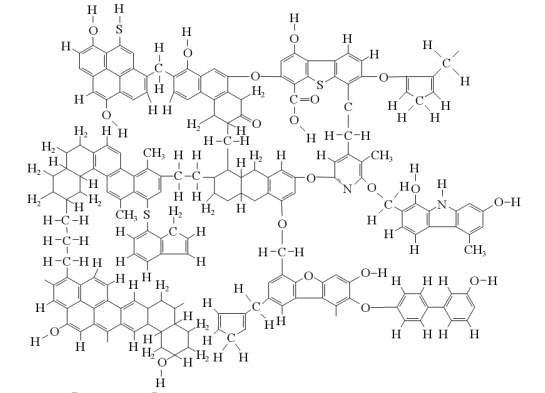
Көмір бірден-бір негізгі энергия тасымалдаушы органикалық туынды, сонымен қатар химия өндірісі үшін шикізаттың альтернативті көзі болып табылады.

Көмір органикалық шикізат көзі екендігі белгілі. Оның маңыздылығы мұнай қорының азаюымен алдағы уақытта арта түседі, көмірден химиялық өнімдер мен сұйық отын алуды қолдануды кеңейту керек.

Пайдалы қазбалар - табиғи полимерлер, олардың құрамы мен құрылымы көмірдің жасына қарай өзгереді. Көмірдің жоғары молекулалық құрылымы ароматты, гидроароматикалық, гетероциклді және алифатты бөліктерден, әртүрлі функционалды топтардан тұрады. Бұл фрагменттер әртүрлі жолдармен байланысады, соның ішінде алифатты көміртек-көміртек, көміртек-оттек, көміртек-азот, көміртек-күкірт байланыстары. Жас қоңыр көмірлер тас көмірмен салыстырғанда гетероатомдардың (бірінші кезекте оттегінің) көптігімен ерекшеленеді, олардың құрамында конденсацияланған полиароматтық 108 фрагменттер басым [1].

Көміртекті құрылымның макромолекулалары электрон-донор-акцепторлардың өзара әрекеттесуі арқылы бір-бірімен байланысты болуы мүмкін [2].

Көмірдің гипотетикалық құрылымдарының бірі төмендегі 1-суретте көрсетілген. Көмір құрамындағы функционалды топтардың құрамында оттекті топтары басым болады, олар фенолдардың, карбон қышқылдарының, спирттердің, эфирлердің және карбонилді қосылыстардың құрамына кіреді. Қоңыр көмірде органикалық массамен қатар минералды бөлігі кремний, алюминий, кальций, темір және тағы басқалардан тұрады. Тұтастай алғанда, қоңыр көмірдің құрамы мұнайға қарағанда күрделі және көмірдің әртүрлі кен орындарында айтарлықтай өзгеруі мүмкін.

****

Сурет 1 – Көмірдің гипотетикалық құрылымы

Қазақстан Республикасының аумағында пайдалы қазбалардың көптеген түрлерімен қатар әртүрлі жастағы, дәрежедегі қатты және қоңыр көмірлердің, сондай-ақ жоғары сапалы тақтатастардың жүздеген кен орындары мен көріністері анықталды.

Қазақстанның геологиялық даму тарихында көмір түзілуінің бірнеше кезеңдері жазылған: орта соңғы девон, ерте тас көмір, ортаңғы тас көмір, пермь, ерте мезозой және палеоген. Ең қуатты көмір түзілу процестері (максимумдар) ерте тас көмір және ерте мезозой кезеңдерімен шектеледі, бұл шөгінділердің және шымтезек жиналудың қолайлы палеогеографиялық және палеотектоникалық жағдайларына ықпал етті.

Қатты жанғыш қазбалар, ең алдымен көмір мұнай химиясы және химия өнеркәсібі үшін маңызды балама шикізат көздері болып табылады. Бүкіл әлемде дамып келе жатқан көмірді қайта өңдеудің гидрогендеу, экстракциялау, газдандыру және басқа да бірқатар әдістері мұнайды өңдеудің дәстүрлі өнімдерімен бәсекеге қабілетті материалдарды ғана емес, сонымен қатар жаңа бірегей кешенді қасиеттерге ие. Метаморфизмнің әртүрлі дәрежедегі көмірлердің сутегі, көміртек оксидтері, су (су буы) сияқты химиялық агенттермен, сондай-ақ бірқатар еріткіштермен өзара әрекеттесуінің нәтижесінде отын ретінде жаңа тауарлық өнімдерді білдіретін әртүрлі химиялық табиғи заттардың химиялық-технологиялық мақсаттағы өзіндік жиынтығы пайда болады [2, с.187, 3].

Қатты жанғыш қазбалардан сұйық өнімдер мен газды өндіру проблемасы 100 жылдан астам тарихқа ие және қазіргі уақытта оған зерттеушілер мен өнеркәсіптің назары аударылған, себебі мұнай мен табиғи газдың қорлары сарқылуда, оларды өндіру және тасымалдау құны жылдан жылға өсе береді. Ал органикалық синтездер мен отын ретінде көмірсутек шикізатын тұтыну үнемі өсіп отырады. Көмір қоры айтарлықтай жоғары және оны өндіру құны, әсіресе ашық өндіру кезінде мұнаймен салыстырғанда айтарлықтай төмен, сондықтан болашақта көмір өндіруді дамытуды жеделдету және мұнай мен газ өндіруді тұрақтандыру болжанады.

**1.2 Пелоидотерапия, емдік батпақтың құрамы және классификациясы**

Пелоидотерапия немесе батпақпен емдеу адаптогендік әлеуеті жоғары табиғи факторлармен емдеудің ең көне әдістерінің бірі, әдеттегі тітіркендіргіштер бола отырып, айқын жаттығу әсерін тигізеді [4,5].

Пелоидотерапияны ағзаны сауықтырудың әмбебап әдісі деп санауға болады, өйткені оң әсер ететін аурулардың спектрі өте кең [6]. Емдік батпақтар иммуномодуляциялық әсерге ие, адам ағзасының табиғи бейімделу реакцияларын тудырады [7,8], қабынуға қарсы, десенсибилизациялайтын, ісікке қарсы [9,10], анальгетикалық және резорбциялық әсерге ие [11] гемо - және лимфодинамиканы жақсартады, экссудативті және инфильтративті процестердің белсенділігін төмендетеді, адгезиялық құрылымдарды жұмсартады [12]. Батпақпен емдеу әртүрлі патологияларды емдеуде сәтті қолданылады; артрит, тыныс алу жолдарының аурулары, дерматологиялық аурулар, асқазан-ішек аурулары, гинекология, трофикалық жаралар, гепатит, өкпенің қабыну аурулары, пародонт [13].

Батпақтардың емдік әсері бір-бірімен тығыз байланысты термиялық, механикалық, химиялық және биологиялық факторлардың әсерінің жиынтығына байланысты. Батпақтардың физика-химиялық құрамына байланысты олардың әрқайсысының биологиялық реакцияларының ауырлығы әртүрлі. Әдебиеттерде емдік батпақтардың құрамын зерттеуге арналған зерттеулер сипатталған, бірақ олардың барлығы батпақтардың минералды компонентін сипаттайды және органикалық компоненттің функционалдық қабілетіне әсер етпейді. Емдік батпақтардың органикалық заттарының жеткіліксіз зерттелуі оларды ағзаға әсер ету механизмінде бағаламауға себеп болды [14].

Органикалық заттардың құрамы бойынша емдік батпақтар бірнеше топтарға бөлінеді: шымтезек, сапропель, лай сульфидті [15]. Бірқатар зерттеулер [16] және органикалық фракцияның құрамдас бөліктерімен байланысты лай сульфидті батпақтардың жоғары биологиялық әсерін көрсетеді.

Лай сульфидті батпақтар сульфидтердің құрамы бойынша: әлсіз сульфидті (0,01-0,15%), орташа сульфидті (0,15-0,5 %), күшті сульфидті (0,5% - дан астам) болып бөлінеді. Батпақтар минералдану мөлшеріне байланысты төмен минералданған (1,0-15,0 г/л), орташа минералданған (15,0-35 г/л), жоғары минералданған (35-150 г/л), тұзды қаныққан (150 г/л-ден астам) сульфидті батпақтар болып бөлінеді [17].

Сульфидті батпақтың емдік маңыздылығы жақсы вископластикалық және жылу қасиеттеріне, сульфидтердің көп мөлшеріне (0,2% - дан астам) және органикалық заттарға (бір құрғақ затқа шамамен 5%), соның ішінде гумин қышқылдары мен олардың тұздарына, липидтер мен гемицеллюлозаға және витаминдердің, ферменттердің және гормондардың болуына байланысты [18]. Емдік батпақтардың органикалық заттарының құрамында спецификалық емес және спецификалық қосылыстар топтарына бөлінеді. Спецификалық емес түрлерге липидтер, көмірсулар, аминқышқылдары, ферменттер, каротиноидты пигменттер, витаминдік кешендер және басқалар жатады [19-21].

Емдік батпақтардың органикалық заттарының көп мөлшері белгілі бір органикалық компоненттер - гуминдік заттар [22-24]. Олардың құрамының 45-90% құрайды.

Көптеген елдердің ғалымдары биологиялық белсенді табиғи қосылыстар ретінде өз бетінше пайдалану және оларды денсаулық сақтау практикасына енгізу мақсатында емдік батпақтың органикалық компоненттерінің қасиеттерін идентификациялап зерттеулер жүргізілуде. Пелоидтарды гуминдік заттардың фракцияларын зерттеу: гиматомелан, гумин, фульв қышқылдары. Олардың негізінде инновациялық фармакотерапиялық препараттарды, соның ішінде жоғары антиоксиданттық белсенділігі бар препараттарды жасауға үлкен қызығушылық тудырады.

Гуминдік заттар-тірі организмдерде теңдесі жоқ және қара-қоңыр түсті, полидисперсті, жоғары молекулалы, өсімдіктер мен жануарлардың қалдықтарының ыдырауы мен биотрансформациясы процесінде түзілетін биотермодинамикалық төзімді қосылыстардың жиынтығы [25-27]. Барлық гуминдік заттар органикалық қалдықтардың постмортальды түрленуі-гумификация, құрамы мен шығу тегі бойынша әртүрлі органикалық қалдықтардың ыдырау өнімдерін гуминдік заттарға айналдыру процесі нәтижесінде пайда болады. Гуминдік заттардың жіктелуі осы заттардың қышқылдар мен сілтілердегі әртүрлі ерігіштігіне негізделген. Бұл классификацияға сәйкес олар келесі фракцияларға бөлінеді: фульв, гиматомелан, гумин, гумус қышқылдары және гумин-қышқыл эфирлерінің конгломераты және олардың көптеген еріткіштерде ерімейтін саз минералдары бар органоминералды сорбциялық кешендері [28].

Табиғи органикалық заттардың осы тобының басқалардан айырмашылығы олардың стехиометриялық емес құрылымы және биотермодинамикалық тұрақты құрылымдарды таңдау нәтижесінде пайда болу ерекшеліктеріне байланысты стохастикалық сипаты болып табылады. Гуминді заттардың молекулалық формаларының әртүрлілігі түзілу процесімен бірге жүретін биохимиялық реакциялар механизмімен және геохимиялық трансформация жағдайларымен анықталады [29].

Гумин қышқылдары рН<2-де ерімейді, еріген кезде қою қара - қоңыр түске ие, құрғақ күйінде қара жылтыр ұнтақ немесе қабыршақ болады. Олар ароматты бөліктен және перифериялық белгілі бір тізбектерден түзілген бөліктерден тұрады.

Гиматомелан қышқылдары-спиртте еритін фракция, ерітіндіде шие қызыл түсті. Алғаш рет 1889 жылы идентификациялап және оны неміс биохимигі, дәрігер Эрнст Феликс Гоппе-Сейлеромм сипаттаған [25, с.23].

Фульво қышқылдары ортаның барлық қышқылдық диапазонында ериді, сабан - сары қызғылт сары түстің диапазонында өзгермелі түске ие. Олар гумин және гиматомелан қышқылдарынан жоғары қышқылдықпен және көміртегінің аздығымен, сондай-ақ гидрофильділігімен ерекшеленеді [27, с.6 ].

Гумус қышқылдары - гумин, гиматомелан және фульво қышқылдарының қосындысы. Олар бүктелген, күрделі, стохастикалық құрылымға ие. Шамасы, супрамолекулалық құрылымдар бола отырып, гумус қышқылдары гуминдік заттардың фракцияларын оқшаулаудың классикалық әдістерінде жойылады. Сонымен қатар, идентификациялағаннан кейін алынған фракцияларды механикалық араластыру гумус қышқылдары бар қасиеттер жиынтығына ие емес. Гуминдік заттардың биохимиялық процестердің қарқындылығына әсері олардың полифенолды және хиноидты топтардың болуына байланысты тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысуымен түсіндіріледі. Полифенолдардың семихинон түріндегі аралық қосылыстар арқылы ферментативті тотығуымен хинондар түзіледі [30].

Бос радикалды белсенділік - гуминдік заттардың негізгі қасиеті. Әр түрлі табиғи биополимерлердің құрылымын зерттей отырып, біз соңғысының реактивтілігін және олардың белгілі бір ортада мүмкін болатын өзгерістерін бағалай аламыз. Гуминдік заттардың тұрақты органикалық бос радикалдарының табиғаты мен қасиеттері анықталған [31]. Гуминдік заттардың құрамындағы ароматты құрылымдардың құрамы олардың судағы төмен ерігіштігін және трансформациялық процестерде жоғары тұрақтылығын анықтайды. Электрофильді алмастыру реакциялары негізінен бензол ядроларында жүреді, ал тотығу бірінші кезекте алкил радикалдарының бүйірлік тізбектерінде өтеді.

Гуминдік заттардың маңызды сипаттамаларының бірі-олардың құрамында парамагниттік орталықтардың көп болуы, олардың болуы бос радикалдарға байланысты болуы мүмкін екендігі белгілі. Құрамында парамагниттік орталықтар гумин қатарындағы қосылыстардың ароматтылығының өсуімен артады. Гумус қышқылдары мен олардың фракцияларының парамагнетизмі парамагниттік компоненттердің кем дегенде үш түрінен тұрады: гетероатомдық перифериялық топтарда жұпталмаған электронның басым локализациясы бар радикалдар; құрылымы ақаулары бар жеткілікті дамыған поли байланысу тізбегі бар жоғары молекулалық жүйелер; сондай-ақ айнымалы валенттілігі бар металл кешендері болып табылады [28, с. 94].

Ұқсас схема бойынша оттегінің белсенді түрлерінің электрондарын және гуминдік заттардың молекулаларында блоктау процестері жүреді.

Әр түрлі әдебиет көздерінен алынған гуминдік заттардың антиоксиданттық белсенділігін зерттеу бүгінгі күнге дейін өзекті мәселе болып табылады. Әр түрлі химиялық және физика-химиялық факторлардың әсерінен топырақтың, шымтезектің гуминдік заттарының тотығу-тотықсыздану қасиеттері анықталды. Сонымен қатар, пелоидты гуминдік заттардың тотығу-тотықсыздану қасиеттерін зерттеу жеткілікті зерттелмеген. Бұл субстанциялар басқа көздердің (кеонардит, көмір және т.б.) ұқсас субстанцияларымен салыстырғанда ең үлкен биологиялық және емдік белсенділікті көрсетеді. Тотықсыздану жағдайында түзілген гуминдік заттардың молекулалары азминералды лай сульфидті батпақтардың ерекше құрылымына ие және канцерогенді алкилді галоген туындыларын алу процесінде пайда болу мүмкіндігін болдырмайды, нәтижесінде осы бағыттағы зерттеулер өзекті болады [32].

Егер бірнеше жыл бұрын гуминді заттар негізінен ауыл шаруашылығы мен мал шаруашылығында қолданылса, бүгінде оларды қолдану фармацияда сұранысқа ие болды. Олардың физика-химиялық және фармакологиялық қасиеттерін зерттеу қарсы көрсетілімдері бар пациенттер үшін пелоидотерапияның тиімділігі мен қолжетімділігін арттыруға, емдеуді дозалауға мүмкіндік береді. Пелоидты препараттарды орау және тасымалдау оңай, оларды сақтау үшін арнайы жағдайлар қажет емес. Балшықпен емдеу орталықтарында пайдаланылған материал (балшық) кәдеге жаратылады, бірақ онда құнды заттар сақталады. Осы "қалдықтардан" идентификацияланған белсенді компоненттер болашақта гуминдік заттарды бөліп алу және пелоидты препараттарды алу үшін пайдаланылуы мүмкін.

Қазақстандық дәрілік заттар нарығы шетелдік антиоксидантты препараттармен толтырылған, бұл олардың тұтынушы төлейтін түпкілікті бағасына әсер етеді. Елімізге лайықты бәсекеге қабілетті отандық дәрі-дәрмектер қажет. Осыған байланысты пелоидтардың гуминдік заттары негізінде инновациялық дәрілік заттарды жасау бойынша зерттеулер ерекше маңыздылық пен өзектілікке ие болады.

1.3 Ағзадағы тотығу-тотықсыздану патогенезі және антиоксиданттардың медицинада қолдану

Төмен концентрациядағы оттектің белсенді формасымен жүретін бос радикалды тотығу үрдісі қалыпты зат алмасу үрдісіне жатады [33]. Қалыптасатын радикалдар жасушада өтетін биологиялық мембраналардың функционалдық қасиеттерін қалыпта ұстау [34], құрамын жаңарту, энергетикалық үрдістерді атқару, жасушалық бөліну, биологиялық белсенді заттардың синтезі мен ағзаның қорғану функцияларын атқару үшін үлкен мәні бар түрлі биохимиялық үрдістерге қатысады [35]. Бос радикалдар организмде жүретін биохимиялық реакциялар негізінде қалыптасады: ауыспалы валентті металдар қатысында электрондардың оттекке қосылуы; микросомалды және митохондриалды тотығу, фагоцитоз; гидролаз, оксидаз, фагоцитоз қатысуымен өтетін ферментативті реакциялар; автототығу және биосинтез реакциялары. Бақыланбайтын бос радикалды реакциялар, бос радикалдардың артық мөлшерде жиналуы сау жасушалардың зақымдануына әкеледі [36].

Тірі организмдерде бос радикалдардың мөлшерінің артуына қоршаған ортаның антропогенді ластануы, радиактивті сәулелердің әсері, шылым шегу, сапасы төмен тағамдар, шамадан тыс эмоционалды жүктеме, күйзеліс, үнемі шаршау, гипо- және авитаминоз, макро- және микроэлементтердің жетіспеушілігі әсер етеді [37].

Ұлпалар мен жасушаларда бос радикалды тотығудың күшеюі ағзаның иммундық жағдайының төмендеуіне [38], соның есебінде иммунорезистенттіліктің дамуына, патологиялық үрдістердің белсенділігіне әкеледі [39].

Плазмалық, митохондриялы, ядролық мембраналардың, қан липопротеиндерінің бос радикалды бүліну механизмі қан - тамырлар жүйесінің және гистогематикалық барьерлердің зақымдануына, токсикалық, онкологиялық, инфекционды, аутоимунды табиғат ауруларының патогенезінде негізгі мәнге ие гематоартикулярлы, гематолабиринтті, гематолимфатикалық, гематоофтальмикалық, гематоретипальды, гематоэнцефалды және гематоплевралды барьерлердің зақымдануына әкеледі.

Ағзадағы тотығу күйзелісінің даму этиопатогенезін келесі сызбанұсқа арқылы көрсетуге болады (кесте 1) [40].

Кесте 1- Тотығу күйзелісінің негізгі бөлімдері

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ОБФ (оттегінің белсенді формасының) мөлшерден тыс өндірілуі | | | | | |
| Патогенез  бөлімі | ПОЛ белсендіру | Лизоспен жою | Биомембраналардың зақымдануы | Эндотелийдің зақымдануы | | Микроцир-куляцияның жойылуы |
| Мүше немесе мүшелер жүйесі | Орталық жүйке жүйесі | Жүрек-қан-тамырлар жүйесі | Өкпе | Асқазан ішек жолы | Бауыр | Қан жүйесі |
| Ауру белгілері, синдромы, сырқаты | \*Ми ісінуі  \*Энцефалопатия | \*Миокард ишемиясы  \*Аритмия  \*Жүрек жетіспеушілігі | \*Өкпе ісінуі  \*Өкпе жетіспеушілігі | \*Асқын-  ған эрозия және жара (язва)  \*Ішек дискенезиясы | \*Гепаци-  тоз цитолизі  \*Бауыр жетісу-  шілігі | \*Нейтрофил-дер активациясы (оттегі жарылысы)  \*Эритропоэзға қысым беру  \*Тромбоци-топения |

Атеросклероз ауруы бос радикалды тотығумен байланысты аурулардың жиі кездесетін түріне жатады [41].

Бос радикалды тотығу негізіндегі аурудың тағы бір мысалына бронх-өкпелік патология жатады. Этнологиялық агент (бактерия, вирус, аутоимундық қарсы денелер (антитела)) әрекетінен пайда болатын оттегінің белсенді формасының артық мөлшерде болуынан өкпенің ісігі туындауы мүмкін [42].

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде бос радикалды тотығу көптеген созылмалы аурулардың негізгі себебі екені анықталды (ревматоидтық артрит, ревматизм, қант диабеті, т.б.) [12, с.60 ].

Эволюция нәтижесінде адам ағзасы бос радикалды компоненттерге патогенезде қарсылық көрсететін өзіндік эндогенді антиоксидантты қорғанысын қалыптастырды. Эндогенді қорғаныс жүйесін шартты түрде физиологиялық және биохимиялық механизмдерге жіктеуге болады. Физиологиялық механизм жүйесі жасуша ұлпаларына оттегінің түсуін қамтамасыз етеді. Биохимиялық механизм радикалды тотығу үрдістерінің белсенділігін төмендететін химиялық қосылыстардың кластарынан тұратын ағзаның өзіндік антиоксидантты жүйесі болып табылады [38, с.13 ].

Физиологиялық және биохимиялық механизм жүйелері патологиялық үрдістерден пайда болған оттегінің белсенді формаларын толыққанды жоя алмайды, сондықтан экзогенді антиоксиданттарды медикаментозды түрде енгізу арқылы тотығу стрессін түзету қажет. Тотығу стресін дәрілік түрде түзету үшін химиялық табиғаты түрлі антиоксиданттар қолданылады. Антиоксиданттардың екі үлкен топқа ажыратады: табиғи (биологиялық) және синтетикалық. Фармацевтикалық нарықта ұсынылған антиоксидантты қасиетке ие емдік препараттар синтетикалық препараттарға жатады. Синтетикалық препараттардың қарсы көрсетілімдері көп және құны өте жоғары, сондықтан дәрілік препарат жасауға мүмкін антиоксидантты қасиеті басым инновационды биологиялық белсенді табиғи субстанция көзін табу өте маңызды жағдай болып табылады [43].

Биологиялық белсенді заттарды алудың перспетивті көзіне лай сульфидті батпақтардан алу әдісі жатады.

1.4 Гумин қышқылдарының құрылымы, қасиеті және қолданылу аймағы

Гуминдік заттардың екі жүз жылдан астам тарихы бар. 1786 жылы неміс химигы Франк Карл Ахард алғаш рет шымтезектен таза күйдегі гуминдік заттарды бөліп алып, сипаттады [44]. Ол huminstoffe терминін енгізген, неміс тілінен аударғанда гуминдік заттар, латын тілінде «humus» түбірі «жер», «топырақ» деген мағына береді. Гуминдік заттарды классификациялау, тазарту сызбанұсқаларының әдістемелері неміс зерттеушілер мектебіне тиесілі [45].

Табиғат және топырақтың органикалық заттарының қасиеттері жайлы ғылымның қалыптасуына келесі ғалымдар үлкен үлес қосты: И.В.Тюрин, М.М.Кононова, Л.В.Александрова, В.В.Пономарева, Д.С.Орлов (Ресей Федерациясы), В.Фляйг (ГФР), Ф.Дюшофур (Франция), Т.Хаясн (Жапония), Ф.Стевенсон (АҚШ), Б.Хейерс (Ұлыбритания) және т.б. [46].

Қазіргі уақытта әлемде гумин қышқылдарға деген үлкен қызығушылық байқалуда, бөліп алу технологиялары жетілдірілуде, жаңа көмір түрлері, шымтезек, топырақ, тақтатас, пелоидтың табиғи суларының жаңа түрлері шикізат базасын кеңейтіп жатыр. Гумин қышқылдар басты емдік факторды көрсететін азминералды лай сульфидты батпақтар медициналық зерттеулер үшін үлкен қызығушылық тудырады.

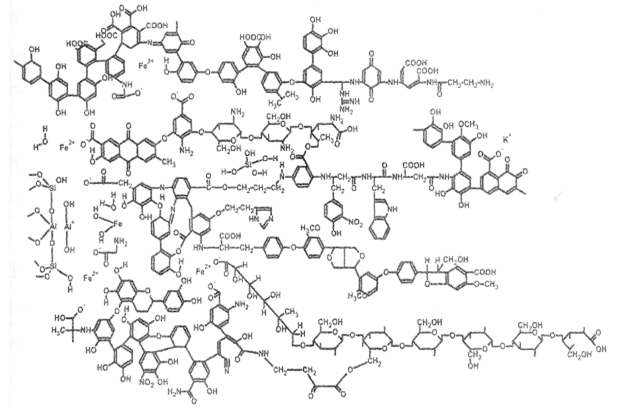
Гуминдік заттар дегеніміз полидисперсті, үлкен молекулалық масса бар, қара-қоңыр түсті бояуымен ерекшеленетін, тірі организмдерде аналогы жоқ өсімдік пен жануарлар қалдықтарының биотрансформациясы мен ыдырау үрдістерінде түзілетін биотермодинамикалық тұрақты қосылыстардың жиынтығы [47]. Барлық гуминдік заттар органикалық қалдықтардың постмортальды өзгерістерінің, құрамы мен шығу тегі әр түрлі органикалық қалдықтардың гуминдік заттарға айналу үрдісі – гумификацияның нәтижесінде туындайды.

Берілген органикалық топтың өзгелерден ерекшелігі стехиометриялық емес құрылысы мен биотермодинамикалық тұрақты құрылыстарды таңдай отыра ерекше қалыптасатын стохастикалық сипатында. Гуминдік заттардың молекулалық пішіндерінің алуан түрлілігі қалыптасу үрдісіне және геохимиялық түрлендіру жағдайларына қатысатын биохимиялық реакциялардың механизмі бойынша анықталады [48].

Әдетте гумин қышқылдарының элементтік құрамы деп олардың органикалық бөлігінің құрамы, яғни көміртегі, сутегі, оттегі, азот, күкірт атомдарының саны бойынша түсіндіріледі. Бірақ гумин қышқылдарының құрамына органикалық бөліктен басқа, күл элементтерінен (негізінен металл иондары, кремний және алюминий оксидтері) және гигроскопиялық ылғалдан тұратын бейорганикалық бөлік те кіреді. Сондықтан жалпы алғанда гумин қышқылдарының эмпирикалық формуласы былай жазылады [49].

CmHnOzNpSqMl (Al2O3)r (SiO2) x (H2O) y , мұндағы M - металл иондары; m, n, z, p, q, l, r, x, y - стехиометриялық коэффициенттер.

Гумин қышқылдарының құрамында 45-60% көміртек, 30-35% оттегі, 3-7% сутегі, 3-5% азот, 1-3% күкірт және металл иондары болатынын анықтады. Бұл көбінесе ГҚ-ның түзілу көзіне байланысты. Олардың құрылысының күрделігі мен олардың стехиометриялық емес сипатын молекула бөлігінің моделі ретінде көрнекі түрде 1970 жылы неміс химигі Д. Кляйнхемпель көрсетті (сурет 2) [50].



Сурет 2 -Топырақтың гумин қышқылдары құрылымының гипотетикалық фрагменті (Д. Кляйнхемпель, 1970)

Комплекс түзу, тұз түзу, хемосорбция үрдістері есебінен гуминдік заттардың құрамында гуматтар, фульваттар, гиматомеланттар түзетін минералды заттар болады.

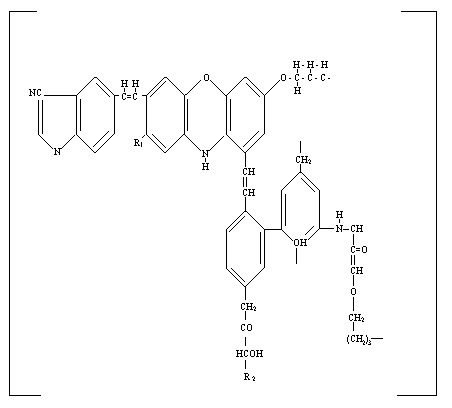
Осылай, гуминдік заттар динамикалық макромолекулалық жүйе екені белгілі болды. Ван-дер-Ваальс және элекстростатикалық күштер, сутектік байланыс есебінен туындайтын функционалды топтардың арасындағы түрлі өзара байланыстардың нәтижесінде, гуминдік заттардың молекулаларының конформациясы үлкен өзгеріске ұшырап, реакциялық қабілетіне әсер етеді. Гуминді заттардың құрамында полярлы функционалды топтардың үлкен жиынтығы бар, олардың диссоциациясының есебінен ерітіндідегі молекула айтарлықтай pH-тәуелді теріс зарядқа ие болады, яғни полиэлектролиттерге жатады. Бүгінгі күні, шығу тегі түрлі гуминдік заттардың полидисперсті зат екені және алуан түрлі биологиялық белсенділікке ие болатыны анықталған. Гуминдік заттарға тән қасиеттердің бірі түсінің қанықтығында. Ол азотоп (-N=N-), азометинды (>C=N-), карбоиминды (>C=NH-), нитротоп (-NO2), нитрозотоп (-N=O) секілді хромофорлы топтардың молекулада болуына тәуелді оптикалық тығыздық өлшемімен сипатталады [51, 52].

Гуминдік заттар молекуласында карбоксилды, гидроксилды, карбонилды топтар, құрамында азот және күкірт бар қосылыстар секілді кең спектрлі функционалды топтардың және ароматты фрагменттердің болуы гуминді заттардың ионды және донорлы-акцепторлы әрекеттесулерге түсуіне, сутектік байланыстар түзуіне, сорбционды үрдістерге белсенді қатысуға мүмкіндік береді (сурет 2). Берілген топтар гуминдік заттардың металдарға деген жоғары реакциялық белсенділігін негіздейді, сондықтан ауыр металдардың улылығы төмендей түседі [53].

Гумин қышқылдары (ГҚ) – шығу тегі табиғи болатын объектілердің құрамында болатын супрамолекулярлы құрылысты гетерополимерлер (сапропельді және лай типті емдік батпақтар (ЕБ), шымтезек пен көмір пайдалы қазбалары), биологиялық белсенділігі алуан түрлі. Соңғы онжылдықта табиғи батпақтарды классикалық пелоидотерапияның негативті тұстарынан арылтып, жоғары терапевтикалық белсенділігін сақтайтын препаратттарды өңдеп шығаруға мұқтаждық туып отыр [54].

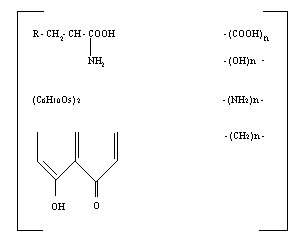
ГҚ табиғи объектілердің құрамдық бөлігі болғандықтан, жаңа жоғары әсерлі пелоидопрепараттарды дайындау үшін, ГҚ құрылысы мен белсенділігінің физика-химиялық, биохимиялық аспектілерін зерттеу бүгінгі күнгі басты бағыт болып отыр. Пелоидопрепараттарды қолданудың теориясы мен практикасын дайындаудағы ең басты проблема ГҚ терапевтикалық әсерлілігі жайында зерттеулердің жетіспеушілігі (пелоид компоненті ретінде). Табиғи пелоидта болатын антропогенді ластаушылар тек физиологиялық белсенді компонеттерді бөліп алу барысында жоғары технологиялы өңдеу кезінде сепарацияға түсуі мүмкін. Табиғи бтпақпен емдеуге қарсы көрсетілімдері бар тұлғалар үшін ГҚ препараттары альтернативті ем көзі, ал қабынуға қарсы, биоынталандырушы және репаративті қасиеттері бар оригиналды фармакотерапевтикалық препараттарды, ГҚ және гумин тәріздес заттар (ГТЗ) негізінде косметологиялық құралдарды дайындау әлем ғылымында актуалды және басым зерттеу бағыты болып отыр. Бальнеотерапияға мұқтаж сырқаттарға сапалы ГҚ жетіспеушілігін жою үшін перспективті тәсіл өңірлік ресурсты қолдану болып табылады. Жергілікті батпақтан ГҚ негізіндегі препараттарды әзірлеу, құрамында ГТП бар қайың саңырауқұлағы (Inonotus obliquus (Pers.)), мумие, гидролизденген лигнин секілді табиғи объектілерден альтернативті препараттарды дайындау экономикалық тұрғыдан перспективті әдіс болып табылады [55].

Гуминдік заттардың молекулалық құрылымын анықтау үрдісінде бірқатар авторлар [56,57] гумин қышқылдарын сипаттайтын бірнеше гипотетикалық модельдер жасады. Қазіргі уақытта ГҚ-ның мономолекулалық фракцияларын алу мүмкін болмады. Сондықтан гуминдік қосылыстардың формулаларын құру кезінде барлық маңызды құрылымдық фрагменттерді қамтитын мөлшері бойынша молекуланың ең кішкентай бөлігі болып табылатын құрылымдық жасушаны ғана модельдеуге болады. Ең жалпы алынған ұғымдар бойынша қышқыл макромолекулалары қаңқадан (гидролизденбейтін) және шеткі (гидролизденетін) бөліктен тұрады [59-61]. Гидролизденбейтін бөлігі әртүрлі функционалды топтары бар ароматты бөліктерден тұрады: карбоксил, альдегид, метокси, амин және амидо топтары, спирт және фенол гидроксилдері. Ковалентті байланысқан гидролизденетін бөліктің құрамында моно- және полисахаридтер, полипептидтер, амин қышқылдары, май қышқылдары және басқа қосылыстар аз мөлшерде болуы мүмкін. Д.С. Орлов бойынша құрылымдық жасуша құрылымының гипотетикалық сызбанұсқасы (3 сурет) ГҚ молекуласының құрылымы туралы дәл осындай деректерді көрсетеді [56].



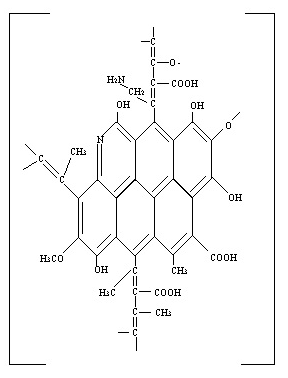
А

Сурет 3 - Д.С. Орлов бойынша гумин қышқылдарының құрылымдық бөліктерінің құрылысының сызбанұсқасы (А – гидролизденбейтін бөлік)

****

Б

Сурет 3 - Б – гидролизденетін бөлік.



Сурет 4 - Гумин қышқылының жеке бөлігінің гипотетикалық құрылымының сызбанұсқасы

Түрлі типтегі емдік батпақтардың терапевтикалық әсерінде ерекшелігі болатыны физиотерапевттерге белгілі. Әр түрлі типті ЕБ алынған ГҚ органикалық функционалдық топтары бірдей, тек ЕБ болатын мөлшерімен ерекшеленеді.

Гуминдік заттардың жіктелуі берілген заттардың қышқылдар мен сілтілерде еруіне негізделген. Осы жіктеуге сәйкес, гуминдік заттарды келесі фракцияларға жіктейді: фульвоқышқылдар, гиматомелан қышқылдары, гумин қышқылдары, гумус қышқылдары мен гумин – көптеген еріткіштерде ерімейтін, қышқылдардың күрделі эфирлері мен олардың органоминералды батпақ минералдары сорбционды кешендерінен құралған конгломерат құрайды.

Гумин қышқылдары pH<2 болғанда ерімейді, ерітінді күйінде қара-қоңыр түске ие болады, құрғақ күйінде-қара түсті жылтыр ұнтақ немесе қабыршақ күйінде болады [62]. Ароматикалық сақина мен алифатикалық тізбектерден құралған перифериялық бөліктен тұрады.

Гиматомелан қышқылдары – спиртте еритін фракция, ерітінді күйінде қызыл-шие түске ие болады. Алғаш рет 1889 жылы неміс биохимигі, дәрігер Эрнст Феликс Гоппе-Зейлер бөліп алып, сипаттап жазды. Гиматомелан қышқылдарын зерттеуде Г.И. Глебова үлкен үлес қосты. Гумин қышқылдарының басқа фракцияларынан ерекшілігі – бір бірліктен артық жоғары атомдық қатынасы Н/С, тотығу дәрежесінің жоғары теріс дәрежесі, экстинкция коэффициентінің төмен мәні, инфрақызыл спектрде қанықпаған фрагментпен түйіндес карбоксилат-анионның бар екендігін сипаттайтын 1700 – 1720 см-1 жоғары интенсивтілікке ие жолақтар [63,64].

Фульвоқышқылдары қышқыл ортадағы диапазонда толық ериді, бояуы сабан-сары түстен қызғылт сары түс арасында өзгеріске бейім. Гумин және гиматомелан қышқылдарынан ерекшелігі – үлкен тотығу жылдамдығы мен көміртек мөлшерінің аздығы, басым гидрофильділігінде. Фульвоқышқылдарының құрылысынан оның сақина құрылымымен байытылғандығы, алифатты, сонымен қатар ароматты құрылыстар, қышқыл табиғатын анықтайтын карбоксилды топтардың болуы, құрылымында азоттың болуы (pKa=2) байқалады. Молекулалық массасы төмен. Түрлі көзқарастарға сәйкес, фульвоқышқылдарды гумин қышқылдарының ізашарлары ретінде немесе олардың ыдырау өнімдері ретінде есептеледі [65].

Гумус қышқылдары – гумин, гиматомелан, фульво қышқылдарының жиынтығы. Шумақталған, күрделі, стохастикалық құрылымға ие. Супрамолекулярлы құрылым бола тұра, гумин қышқылдары фракциясын классикалық әдіспен алу үрдісінде гумус қышқылдары жойылады. Бөліп алынғаннан кейінгі фракцияны механикалық араластыру барысындағы қасиеттері бастапқы гумус қышқылдары ие болған қасиеттерден кем болады [66].

Фармацевтика мен медицина практикасында қолдану үшін үлкен қызығушылықты гумус қышқылдары тудырады, себебі қышқыл фракциялары көбінесе қозғалмалы, экожүйеде өтетін химиялық үрдістерге белсенді қатысатын, гуминді заттардың реакцияға түсу қабілеті жоғары компоненттері болып саналады.

Гумин қышқылдарының іргелі (негізгі) қасиетіне босрадикалды белсенділігі жатады. Әр түрлі табиғи биополимерлердің құрылысын зерттей отыра, олардың реакциялық қабілеті мен түрлі орталарда мүмкін болатын айналымдары жайлы айтуға болады. Гумин қышқылдарының тұрақты органикалық бос радикалдарының табиғаты мен қасиеттерін зерттеуге көптеген жұмыстар арналған. Құрамында ароматикалық құрылымдардың болуы есебінен, гумин қышқылдары суда нашар ериді, трансформационды үрдістерде тұрақтылық көрсетеді. Электрофильды ауысулар реакциялары негізінен бензол сақиналарында өтеді, ал тотығуға, біріншіден, бүйір тізбектегі алкил радикалдары ұшырайды [67].

Гумин қышқылдарының маңызды сипаттамаларының бірі – құрамында бос радикалдарымен түсіндірілетін парамагнитті орталықтардың болуы. Гумин қатарындағы ароматты құрылымдар артқанда, парамагнитті орталықтар өсе түседі.

Құрамында полифенолды және хиноидты топтардың болуына байланысты, гуминді заттар тотығу – тотықсыздану үрдістеріне қатыса отырып, биохимиялық үрдістердің қарқындылығына әсер етеді [68].

О О- О- ОH

|  |  |
| --- | --- |
| О О+ О- ОH | (1) |
| парабензохинон семихинон дианион гидрохинон |  |

Ұқсас сызба бойынша (1-формула) гуминдік заттардың молекуласында және оттегінің белсенді пішіні электрондарының тежеу үрдістері жүреді.

Бүгінгі таңда гуминдік заттардың антиоксидантты қасиетін зерттеу өте өзекті мәселеге айналып отыр [69]. Түрлі химиялық және физика-химиялық факторлар әсерінен шымтезек пен топырақтың гуминдік заттарының тотығу-тотықсыздану қасиеттері анықталған. Сонда да, пелоидты гуминдік заттарының тотығу-тотықсыздану қасиеттері жеткілікті зерттелмеген. Ұқсас субстанцияларға қарағанда (леонардит, көмір, т.б.), берілген субстанция артық биологиялық және терапевтикалық белсенділікті көрсетеді. Тотықсыздану жағдайында пайда болған азминералды лай сульфидты батпақтардың гуминдік заттар молекулалары ерекше құрылысқа ие бола отырып, бөліп алу үрдісінде алкилдың канцерогенді галоген туындыларының пайда болуын жоққа шығарады.

Тиесілі қасиеттеріне байланысты, гуминдік заттардың кеңінен қолданылатын аясына өсімдік шаруашылығы жатады. Қазіргі кезде аграрлық қолданыспен қатар, гуминді заттарды ветеринария мен медицинада қолдану үлкен өзектілікке ие болып отыр.

Өсімдік шаруашылығында гуминді заттарды өсу стимуляторлары мен микротыңайтқыштар ретінде қолданады («Лингогумат», «Гумат», «Гумак», т.б. препараттар) [42, с. 61 ].

Терапиялық белсенділігінің кең ауқымы гуминдік заттардың түрлі аурулардың алдын алуға және емдеуге үлкен мүмкіндік тудырып отыр.

Металл иондары мен органикалық қосылыстарды байланыстырып, комплекс түзетін қасиетіне байланысты гуминді заттарды энтеросорбенттер ретінде қолдануға болады. Мал дәрігерлері шымтезектің гуминді заттары негізінде әсер ететін «Гумадант», «ЭСТ-1» препараттарын қолданыладды. Шымтезектің гуминді заттарының натрий тұздары негізінде «Гувитан-С» [70] емдік препараты жасалған.

Медицинада уланған жағдайда қоңыр қышқыл көмір компонеттерінен жасалған «Гумивит» биологиялық белсенді қоспасы қолданылады.

Бірнеше жыл бұрын гуминді заттар негізінен тек ауыл және мал шаруашылығында қолданылса, қазір фармацияда сұранысқа ие. Олардың физико-химиялық, фармакологиялық қасиеттерін зерттеу, пелоидотерапияның тиімділігін жоғарылатуға, стационар, емханаларда қолдануға қолжетімді етіп, қарсы көрсетілім тізімін қысқартып, ем-шараны мөлшерлі етуге мүмкіндік береді. Пелоидопрепараттардың тасымалдануы жеңіл, буып-түю оңай, сақтауға ерекше жағдайды қажет етпейді. Батпақпен емдеу орталықтарында қолданылған материал (батпақты) құрамында пайдалы заттардың болуына қарамастан, утилизацияға ұшыратады. «Қалдықтардан» алынған қабілетті компонеттерді гуминді заттарды және пелоидопрепараттарды алуда қолданады.

Гумин қышқылдары көптеген табиғи және технологиялық процестерде маңызды рөл атқарады. Полинфункционалдылық, парамагнетизм, ион алмасу қабілеті, поливалентті катиондар мен тотығу-тотықсыздану реакцияларымен күрделілік тенденциясы, биологиялық белсенділік және гумин қышқылдарының басқа да көптеген қасиеттері оларды халық шаруашылығының әртүрлі салаларында қолдануға кең мүмкіндіктер туғызады.

*Гумин қышқылдарының терапиялық әсері.* Гумин қышқылдары мен олардың фракцияларының терапиялық әсері кең спектрге ие [71]. Биологиялық белсенділікті зерттеу негізінен шымтезектің гумин қышқылдары бойынша зерттелді, олар көміртегі қышқылдарына құрылымы жағынан да, көптеген технологиялық қасиеттері бойынша жақын. Белсенділік парамагниттік қасиеттердің құрамындағы функционалды қышқылдық топтардың болуымен, олардың тотығу-тотықсыздану процестеріне және ферменттік жүйелердің активтенуіне әсер етуімен байланысты. Гумин қышқылдарының құрамына байланысты олар өсу стимуляторлары немесе ингибиторлары ретінде қызмет ете алады [72-74]. Гумин қышқылдары белсенді радикал (ингибирлеу) үшін «тұзақ» рөлін атқара алады немесе радикалды процесті бастайтын неғұрлым белсенді радикал түзіледі.

Қырғыз ғалымдарының жұмыстарында протеолитикалық ферменттердің белсенділігіне әсер ету механизмін және аминқышқыл эфирінің ферментативті гидролиз кинетикасы туралы мәліметтерді зерттеу негізінде протеиназаның ингибиторы ретінде көмірқышқылдарды қолдану ұсынылды [75]. Гумин қышқылдарын протеолитикалық ферменттердің күшті, бірақ спецификалық емес табиғи ингибиторлары деп санауға болады, олардың тиімділігі қоршаған орта жағдайларына байланысты өзгеруі мүмкін.

«Урожай» ҒӨЗ ЖШС микро- және макроэлементтермен байытылған, балластсыз натрий карбонаты болып табылатын ККМ5 препараты әзірледі. Бұл терапевтік-профилактикалық мақсаттағы жаппай тұтыну өнімдерін өндіруде қолданылатын ерекше биологиялық белсенді қоспалар, сонымен қатар ауылшаруашылық жануарлары мен құстарын тамақтандыру кезінде биологиялық белсенді өсу стимуляторы KKM5 негізгі компоненттері: гумин қышқылдары және микроэлементтер (темір, мыс, мырыш, натрий, молибден, фосфор, калий). Олардың қатысуы иммундық ынталандыратын қасиеттер береді. KKM5 қабынуға қарсы, репаративті және газсыздандырғыш әсерге ие, жүрек-қантамыр жүйесінің жұмысын жақсартады. Препараттың жоғары сорбциялық қасиеттері қоспаны терапиялық антиоксидант және конденсациялаушы агент ретінде экологиялық апат аймақтарында қолдануға кеңес беруге мүмкіндік береді. ККМ5 ҚР Білім және ғылым министрлігінің тамақтану институтымен ұсынылған [76].

Гуматтарды химиялық модификациялау өнімдері негізінде дәрі-дәрмектер мен мал шаруашылығына арналған бағалы өнімдер мен материалдар алуға болады. Қатерлі ісікті емдеуге арналған дәрі-дәрмектер алуға болады. Бұл өнімдердің құрамында гумин қышқылдарымен қатар әртүрлі биологиялық процестерді белсендіретін немесе тежей алатын көмірсулар, урондық және амин қышқылдары, көмірсулар бар. Препараттардың минералды бөлігінде тірі организмдердің қалыпты өсуі мен дамуы үшін маңызды микроэлементтер бар, мысалы кобальт, никель, мыс, марганец. Макроэлементтердің ішінде натрий, кремний, алюминий, темір, кальций, күкірт басым [77].

*Мұнай өнеркәсібіне арналған бұрғылау ерітінділерін өндіруде гуминдік препараттар.* Мұнай саласында ұңғымаларды бұрғылау кезінде бұрғылауға арналған ерітінділердің шешуші маңызы зор. Олардың әртүрлі геологиялық-техникалық жағдайларда өз функцияларын орындай алуы, бұрғылау жұмыстарының тиімділігіне ғана емес, ұңғыманың қызмет ету мерзіміне де әсер етеді. Жуу сұйықтығы бірқатар технологиялық қасиеттерге ие болуы керек. Оның ішінде берілген тығыздық, жеткілікті қозғалғыштық, сұйықтықтың қажетті деңгейі мен тиксотропия. Балшық ерітінділері - саз бөлшектері мен химиялық реактивтерден тұратын күрделі көпфазалы полидисперсті жүйелер ең көп қолданылатын су сұйықтықтары болып табылады. Саз ерітінділерінің сапасын арттыру және оларды агрессивті тұздардың, жоғары температураның және салмақ агенттерінің басқа факторларының, бұрғыланған жыныстар мен судың ұсақ бөлшектерінің әсерінен қорғау [78, 79].

Химиялық реактивтердің негізгі мақсаты - сұйықтықты дисперсті жүйе ретінде тұрақтандыру немесе құрылымдық-механикалық қасиеттерін өзгерту. Осы мақсаттарда көбінесе келесі реактивтер қолданылады: көмір-сілтілі реагент (КСР), шымтезек-сілтілі реагент, нитролигнин, хлор-лигнин, сульфатталған нитролигнин (сунил), полифенолды ағаш-химиялық реагент, шайырлы реактив (пекор), карбоксиметил целлюлоза, крахмал, гидролизденген полиакрилонитрил (гипан, К-4), метакрил сополимер (мета), гидролизденген полиакриламид (ПК-2) және басқалары. Реагенттердің қажетті қасиеттері олардың құрылымына, олардың молекулаларында ионогендік топтардың (карбоксильдер, карбонил, сульфондық, амин гидроксильдері) болуына байланысты. Балшық бөлшектеріне адсорбцияланған бұл реагенттер айналасында қорғаныш қабаттарын құрайды, олар саз бөлшектерінің гидрофильділігі мен жүйенің агрегаттық тұрақтылығын жоғарылатады, сүзгі қабықтарының тығыздығының артуына ықпал етеді, сол арқылы шаю сұйықтығының сұйықтық жоғалуын азайтады. Саз бөлшектерінің бір-біріне жабысуын азайту арқылы олар тұтқырлықты және жүйенің шекті статикалық ығысу кернеуін төмендетеді [80].

Жақында бұрғылау сұйықтықтарының технологиялық және реологиялық қасиеттерін реттеу және қолдау үшін көмір-сілтілі реагент түріндегі тиімді және қол жетімді гумин қышқылдары кеңінен қолданыла бастады, оны өндіру және тұтыну көлемі КСРО-да жылына 100000 тоннадан асады. Бұл реактивтің тиімділігі қорғаныш коллоид рөлін атқаратын натрий гуматының әсерімен түсіндіріледі. Ең тиімдісі - КСР, құрамында 13% көмір және 2% каустикалық сода (КСР-13-2) бар. Жақсы сапалы реагенттің құрамында қатты фазаның бетінде адсорбцияланған 4-5% гуминдік заттар болуы керек. Гумин қышқылдарының тұздары саз бөлшектерінің дисперсті ортамен - сумен байланысын жақсартады. Конвергенцияны, бөлшектердің адгезиясын болдырмайтын және коагуляцияны болдырмайтын күшті гидрат қабықшаларын құрады. Сонымен бірге бұл заттар қатты фазаның ірі бөлшектерінің одан әрі дисперсиялануына ықпал етеді, яғни пептизаторлар. Қоңыр көмір-сілтілі реагенттердің максималды полиэлектролиттік қасиеттерін қамтамасыз етудің маңызды индикаторлары олардың статикалық алмасу қабілеттілігі (САҚ), карбоксил және фенол топтарының құрамы болып табылады. КСР балшық бұрғылау сұйықтықтарына ерігіштігі, тұрақтандырғыш және сұйылтқыш әсері үшін жауапты. КСР-дің негізгі кемшілігі - шаю ерітінділерінің агрессивті иондардың әсеріне айтарлықтай сезімталдығы. Ортаның минералдануы жоғарылаған кезде судың жоғалуы күрт артып, тіпті қатты фазада жауын-шашын пайда болуы мүмкін. Сонымен қатар, КСР ұңғыманың қабырғалары мен кесінділер бөлшектерінің жабысқақтығының жоғарылауына ықпал етеді. Өнеркәсіпте КСР ұнтақталған жердегі қоңыр көмірді натрий гидроксидінің 42% сулы ерітіндісімен 1: 4 қатынасында өңдеп, араластырып, ылғалдылығы 10-12% ұнтаққа дейін кептіру арқылы алады (құрғақ әдіс). Сұйық күйінде КСР бұрғылау қондырғыларында тікелей алынады. КСР-тің негізгі өндірушісі - бұл Семеновский тау-кен балауыз зауыты, ол Украинаның энтуминирленген қоңыр көмірінен алынады (Александрийское кен орны) [81].

КСР алу үшін ТМД-ның әр түрлі кен орындарындағы көмірлерді қолдану мүмкіндігі зерттелуде Әр түрлі шөгінділерден алынған қоңыр түрлі мақсаттарға ие екендігі көрсетілген. Сонымен, Канск-Ачинский және Оңтүстік Орал бассейндерінің көмірлері сұйықтықты бұрғылауға тұрақтандырғыш ретінде, Канско-Ачинскийдің тотыққан қоңыр көмірлері бұрғылау сұйықтығын сұйылту үшін, ал Мәскеу облысының көмір бассейнінің қоңыр көмірлері өзгертілген гумат реагенттерін алу үшін қолайлы. Ингибирлеу, тұрақтандыру және сұйылту қабілеті бойынша әртүрлі кен орындарының гуматтарының арасындағы айырмашылық гуматтардың химиялық құрамы мен молекулалық массасының айырмашылығымен байланысты, олар оптикалық тығыздықта, коагуляция шегінде және тұтқырлықта көрінеді [82].

Қазба отындары институты (Мәскеу) ұнтақ тәрізді КСР (TU 39-0147001-123-94) өндірісінің жоғары технологиялық сипаттамалары бар «полигум» деп аталатын технологиясын жасады. КСР көмірден түйіршіктің мөлшері 0-15 мм қысқа уақыт ішінде (40 мин) және процестің температурасы 80°C дейін жоғарылаған кезде алынды [81, с.169 ].

Бұрғылау сұйықтықтарын көбейту және КСР-дің өздігінен жануын азайту үшін гуматты модификациялаудың жаңа әдістері іздестірілуде. Бірқатар зерттеулер гуматтардың сульфо-, сульфометил туындылары, олардың акрилонитрилмен егілген сополимерлері тұз бен ыстыққа төзімділікті жақсарта алатынын көрсетті. Коллоидты тұрақтылық, шаю ерітінділерінің ионогендік қасиеттері, олардың өздігінен жануын азайту үшін [83].

Лигносульфонат тұзымен немесе акриламидпен HA тұздары 80° C дейінгі температурада дисперсия тұрақтылығын қамтамасыз етеді [84].

ГҚ-мен сульфатталған HA-ның суда еритін сополимерлері жоғары температура (2000) және тұз агрессиясы (20% натрий хлориді және 1% кальций хлориді) жағдайында саз суспензияларын тұрақтандыруға тиімді [85,86].

Хлорлау және бромдау сонымен қатар гуматтардың бұрғылау сұйықтығына тұрақтандырғыш әсерін жақсартады [87].

Бірқатар зерттеулер [88,89] КСР-ды алу технологиясын жетілдіруге арналған. Гуматтардың шығуын және процестің жылдамдығын арттыру үшін айналмалы-пульсациялық аппарат, жоғары жылдамдықты соққы-центрлік диірмен және т.б.

*Гумин қышқылдарының ион алмасу қасиеттері және ағынды суларды тазарту.* Ауыр металдармен ластанған қалдықтар мен сарқынды сулардың үлкен көлемі оларды тазарту үшін арзан, қол жетімді және жеткілікті тиімді қатты сорбенттер мен катион-сіңіргіштерді қолдануды қажет етеді. Ағынды суларды ионмен алмастыруды ауыр металдардан тазарту өндірісте өндірілген катион мен анионалмастырғыштардың қымбатшылығымен, олардың салыстырмалы түрде төмен айырбастау қабілеттілігі мен тапшылығымен тоқтатылады [90].

Тиімді ионалмастырғыштар өндірісі үшін перспективалы және арзан шикізат - тотыққан қоңыр және көмір қабаттары. Бұл көмірлер мен оларды химиялық өңдеудің өнімдері - гумин қышқылдары әр түрлі сипаттағы функционалды топтардың саны көп және олар органикалық шыққан табиғи ионалмастырғыштар болып табылады [91].

Бірқатар жұмыстар [92,93] қоңыр көмір негізінде ионалмасу материалдарын алу мүмкіндігін көрсетті. Канск-Ачинск көмірлерінен алынған катион алмастырғыштардың жалпы статикалық алмасу қабілеті [94] 6,1-7,6 мкв/ г, ал белсенді қышқыл топтарының мөлшері 4,7-7,9 мкг/г құрады. Модельдік қоспадан катион алмастырғышпен ауыр металл иондарын алу дәрежесі 82-100% құрады. Оларды ауыр металдардың иондарынан ағынды суларды тазарту үшін пайдалану мүмкіндігі көрсетілген. Қоңыр Александрия көміріне арналған СОК (Украина) - 2 мкв / г, натрий гуматы үшін - 3,2 мкг / г [95]. Көмірді сульфаттау көмірдің алмасу қабілетін арттырады [96]. Қоңыр көмірлерде ионалмасу қасиеттерінен басқа сүзгілер мен комплекс түзуші заттардың қасиеттері бар, оларды суды тазарту үшін де қолдануға болады.

Гумин қышқылдарын пайдалану бағыттарының бірі - олардың негізінде ағынды суларды тазарту үшін катион алмасу сорбенттерін құру және техникалық тұз қоспаларын іріктеп бөлу [97]. Гумин қышқылдары арзанырақ және қол жетімді.

Гуминдік қосылыстар бірқатар жағдайларда цеолиттерге қарағанда сыйымдылығы мен қышқылдарға төзімділігі, сондай-ақ метаболизм процестерінің жылдамдығы жоғары екендігі атап көрсетілген [98, 99]. Зертханалық жағдайда, рН-ны реттеу кезінде тұндыру немесе сүзу процестеріндегі Pb, Cu, Zn және Ni иондарының жойылу дәрежесіне HAA әсері зерттелді. [100] жұмыста ағынды суларды ерімейтін күрделі қосылыстар беретін ауыр металдардан тазартуда кальций оксидінің орнына лигнин туындылары мен гумин қышқылдарын қолдану ұсынылды. Кальций оксидінен айырмашылығы, тазарту төменгі рН деңгейінде жүреді. рН мәні 7-ден аз болса, әсіресе улы, нашар алынатын кадмий, қорғасын және сынап катиондары толығымен тұнбаға түседі. Шөгінділер тығыз және коллоидты бөлшектер түзбейді.

ГҚ әлсіз қышқылды полиэлектролиттер болып табылады. Айырбастау қабілетін арттыру үшін олар артық олеумде сульфацияға ұшырайды . Ион алмасу қасиеттерін қоңыр көмірлерді сілтілі және қышқыл ортада немесе аммиак ерітінділерімен дәйекті өңдеу арқылы олардың құрамындағы белсенді топтардың санын көбейту арқылы жақсартуға болады [101].

Гумин қышқылдарының сорбенттер ретінде кеңінен таралуына механикалық беріктігі төмен, күшті ісіну, суда, су қышқылы ерітінділерінде сезінгіштік және сілті ерітінділерінде толық еру кедергі келтіреді. Сонымен қатар, поливалентті катиондары бар HA тұнбалары коллоидтық сипатына байланысты оларды дисперсті ортадан бөлуді қиындатады. Гуматтарға ерімейтіндік беру үшін олар фурфуралмен поликонденсацияланған болатын [102]. Алынған карбоксикатинит ағынды суларды тазартуға жарайды. Өзінің қасиеттері бойынша ол қолданыстағы карбоксилді катионды алмастырғыштардан кем түспейді.

Ерімейтін ионалмасу жүйелерін қоңыр көмірді және ұнтақ гуматты 150-500°С қыздыру арқылы алуға болады. Сульфатталған және сульфатсыз гуматтарды формальдегидпен және мочевинамен өңдеу дәл осындай әсерге әкеледі. Формальдегидпен сульфохумат поликонденсаты ең жоғары СОК және төмен ерігіштікке (16%) және жоғары физикалық-механикалық қасиеттерге ие. Модификацияланған гуматтарға негізделген сорбенттер бастапқы көмірмен салыстырғанда жартылай кокстеу кезінде термиялық тұрақтылықтың жоғары дәрежесімен сипатталады. Сульфохумат пен формальдегид негізіндегі сорбенттің әсері химиялық реагенттердің қалдық шығаратын зауытының құрамына сәйкес келетін техникалық тұз қоспаларына тексерілді. Нәтижелер қорғасын мен темір катиондарының сорбентпен таңдамалы байланысын және оның никель катиондарына іс жүзіндегі енжарлығын көрсетеді. Кальций хлоридінің өнеркәсіптік ерітіндісін гументті сорбентпен қос валентті мыстан тазарту кезінде мыстың толық сорбциясы және оның негізгі технологиялық циклге қалпына келу мүмкіндігі көрсетілген. Минералды ағынды суларды тазарту кезінде бұл сорбенттер оны кальций мен магний катиондарынан тазартады, нәтижесінде бір тазарту циклінде су техникалық жағынан жарамды болады. Гуматтарға негізделген термиялық өңделген сорбциялық материалдар термиялық өңделген көмірден айырмашылығы механикалық беріктігі жоғары және 5-тен 10 мм-ге дейінгі түйіршіктер болып табылады [78, с. 285].

Нитрогумин қышқылдары негізінде ауыр металдарға адсорбциялық белсенділігі жоғары ион алмастырғыштарды [103,104], лигносульфонатпен гумин қышқылдарын, карбоксиметилцеллюлозамен немесе полиакриламидпен [105], кетон-формальдегидті шайырмен [106] дайындау әдістері жасалған. Қоспа түйіршіктеліп 220-400 °C дейін қыздырылады немесе қышқылмен өңделеді. Гуматты ауыр металдармен сулы ерітінділерге енгізеді, қышқыл қосып, ауыр металдар гуматтарының тұнбасын бөліп алады.

Жаңа гумустық препараттар арзан және тиімді, оларды өндіру технологиясы қарапайым. Олар ағынды суларды тазартуға арналған болашағы зор реагенттер.

Ағынды суларды тазарту үшін сорбент ретінде шымтезек гумин қышқылдарын қолдану болашағы зор [107]. Олар ион алмасуға оңай енеді, ионалмасу орталықтарының рөлін негізінен гумин қышқылдарының карбон және фенол топтары атқарады.

Беларуссия Ғылым академиясының Табиғи ресурстарды пайдалану және экология мәселелері институты шымтезекке негізделген тиімді сүзгі материалын алу технологиясын жасады. Технологияның мәні шымтезекті булау және ылғалдандыру, содан кейін түйіршіктеу және кептіру арқылы пластиканы беру болып табылады. Түйіршікті шымтезек қабаттың кеуектілігі жоғары, ол гидравликалық және фильтрациялық сипаттамаларына байланысты. Гальваникалық өндіріс кезінде өнеркәсіптік ағынды суларды ауыр металдар иондарынан тазартуда сүзгі материалы ретінде ұсынылды. Сорбенттің 0,5-1 н регенерациясы арқасында түйіршіктелген шымтезекті динамикалық режимде қайта пайдалануға болады. тұз немесе күкірт қышқылының ерітіндісі. Оны ауыр металдар мен мұнай өнімдерінің иондарының өндірістік ағынды суларынан кейінгі тазарту үшін де қолдануға болады. Концентрациялық қондырғылардың ағынды суларынан қорғасын алу үшін құрамында гумустық қосылыстары көп шымтезекті қолдану туралы ұсыныс бар. Шымтезектің қорғасын сыйымдылығы салмағы бойынша 11 % жетеді. Күл өнімі одан әрі өңдеуге жарамды қорғасын концентраты болып табылады [108].

*Гумин қышқылдарына негізделген флотациялық реактивтер.* Гуминдік препараттар кендерден металдарды алу үшін де қолданылады [109,110]. Оларды пайдалану әсіресе нашар кендерден металдарды алу үшін болашағы зор [107]. Мысалы, кварцты-сазды құрамында алтын бар кеннің гравитациялық концентрациясының қалдықтарынан алтынның 76-86 % гумат ерітіндісімен алынған, ал белгілі технология бойынша сол кеннен алтынның тек 37 %-ы алынған.

10 моль/кг концентрациясында тиісті гидрокиспен қоңыр көмірден алынған және 100-400 0С температурада термодеструкцияланған литий, натрий, калий, рубидий және цезий гуматтары сульфид кендерінің флотациясына оң әсер етеді [110].

[111,112] еңбектерінде сирек кездесетін жер және полиметалл кендерін флотациялау кезінде гуматтарды негізгі реагентке қоспа ретінде қолдану бойынша ұсыныстар берілген. Көмірді флотациялау негізгі ксантогенат реагентімен РН 5,4 кезінде 0,014% концентрациясында гумин қышқылдарының қатысуымен жүзеге асырылды, ең көп алу 79% - ды құрады.

Гуматтар көмір шламдарын, титан, цирконий гидроксиді ерітінділерінен мысты тұндыру үшін пайдаланылды [113]. 1,6-8 г/л концентрациясында химиялық мыс ерітінділеріне енгізілген гуматтар жабын құрылымын бұзбай, салыстырмалы түрде қысқа мерзімде мыстың қалың тұнбасын алуға мүмкіндік береді. Тиімділігі гумин қышқылдарының күрделі түзілу қабілетіне және олардың құрамында фенол гидроксилдерінің болуына байланысты.

*Металл коррозиясының ингибиторлары.* Коррозия ингибиторларының қорғаныс әсері олардың металл бетіне адсорбциялануымен және коррозияға әкелетін анодтық және катодтық процестердің кейіннен тежелуімен байланысты. Торфтың метал катиондарымен күрделі қосылыстар жасау және металл бетінде жасау қабілеті анықталды [114]. ГК-нің күрделі түзілу қабілеті олардағы азот мөлшері өскен сайын артады. Модификацияланған GC-ден жоғары тиімді металл коррозия ингибиторларын алуға және олардың негізінде коррозияға қарсы материалдарды алуға болады. Алынған шымтезек тот модификаторлары сәтті сынақтардан өтті.

*Батарея өндірісінің кеңейткіштері.* Белсенді қышқыл топтарының едәуір мөлшері бар және агрегациялық шегі аз БАЗ ретінде гумин қышқылдары мақта талшығы экспантерінің орнына қорғасын-қышқыл батареялардың электрлік қасиеттерін жақсарту үшін кеңейткіштер ретінде өнеркәсіптік қолданыста болады [115]. Гумин қышқылдарының құрамында кем дегенде 4-6 мкв/г карбоксил топтары болуы керек [116].

Көмірді брикеттеуге арналған гумустық байланыстырғыш заттар. Көмірді брикеттеу өнеркәсібінде көмір ұсақтарын престеу полярлы емес байланыстырғыштарды - көмір шайырлы шайыр немесе мұнай битумдарын қосу арқылы жүзеге асырылады.

Жұмыста [117] 8-10% -дық шайыр мен битумның орнына натрий гуматы негізінде байланыстырғышты қолдану ұсынылды. Алайда, бұл байланыстырғыш заттар брикеттердің ылғалға төзімділігі төмен болғандықтан практикалық қолдануды таппады. Аммоний гуматы немесе аммиакталған көмірді қолдану арқылы және одан кейінгі қосымша термиялық өңдеу кезінде көмір ұсақтарынан жоғары сапалы брикеттер алынды. Гуминді байланыстырғышпен көмірдің ұсақ бөлшектері 200 кг/см2 қысыммен брикеттеліп, содан кейін 30 минут ішінде 200-220° C температурада термиялық өңдеуден өтті. Беріктігі жағынан олар мұнай битум қоспасы бар брикеттерден біршама төмен. Брикеттердің иілу беріктігі 5-14 кг/см2, сығылуға беріктігі көмірдің табиғаты мен қыздыру температурасына байланысты 53-150 кг/см2 болды. Брикеттер күйе түзбестен ыстыққа төзімді күйеді, ал байланыстырғыш 4-5 есе аз жұмсалады. Қыздыру олардың ылғалға төзімділігін аммоний гуматын қолдану есебінен жоғарылатады, ол термиялық өңдеу кезінде ерімейтін амидо қышқылына айналады [118].

Канск-Ачинск бассейнінің көмірлері гумат ерітінділерін қосып, кейін термиялық өңдеумен түйіршіктеуге ұшырады. Осыдан кейін өздігінен жануға бейім көмірлер жоғары калориялы және тасымалданатын отынға айналды.

[119] жұмыста түйіршіктелген тұрмыстық отын алу үшін байланыстырғыштардың компоненттері ретінде s- және d-элементтерінің гуматтарын пайдалану мүмкіндігі көрсетілген. Көмірді биохимиялық өңдеу кезінде микроорганизмдер құрамында гуматы бар суспензия қалдықтарын отын брикеттерін өндіруге байланыстырушы ретінде қолдану ұсынылды [120].

*Бояғыштар және полимерлі модификаторлар.* Гуминдік препараттар қою қара-қоңыр түске ие және оларды ағаш, тері, қағаз және полимерлерге бояғыш ретінде қолдануға болады [121].

Сонымен, поливинилхлоридті бояу ПВХ суспензиядағы гумин қышқылының тұзымен немесе оның туындыларын сулы ерітіндіде араластыру арқылы жүзеге асырылады. Туындылар - бұл HA тұзын альдегидпен, аминмен немесе фенолмен поликонденсациялау өнімдері. Гуминдік бояу ПВХ-ға қоңыр түсті береді және оның ауа райына төзімділігін, ыстыққа төзімділігі мен мөлдірлігін арттырады [122].

Гумин қышқылдарынан және (немесе нитрогумин қышқылдарынан) 0,1-5% мөлшерінде, полиол, суда еритін бояғыш және басқа компоненттерден тұратын шарикті қаламдар үшін сулы сияның ұсынылған құрамы. Композициялар доптың бетіне қатысты жақсы сулану қасиеттеріне ие, қаламнан біркелкі ағып, допты теспей қағазға жақсы өтеді [123].

Кейбір ғылыми жұмыстарда [124] полимерлі материалдарды бояу үшін гумин қышқылдарын қолдану қарастырылған. Осы мақсатта азохумды бояғыштар синтезделді, олар метакрилат пен стирол полимерлерін бояу үшін қолданылды.

*Тотығу-тотықсыздану катализаторлары.* Қабаттарда тотыққан көмірді қолданудың болашағы зор әдістерінің бірі - оларды әртүрлі реакциялардың катализаторы ретінде қолдану. Көмірдің және оның гумустық туындыларының каталитикалық қасиеттері олардың беткі қабатының химиялық табиғатымен, тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатыса алатын хиноидтық топтардың болуымен байланысты, яғни олар табиғи электрөткізгіштер. Электрондық алмасу қабілеті көмірдің органикалық және минералды бөліктерінің азаю қабілеттілігінен тұрады. Хинон үшін - гидрохинон-тотықсыздандырғыш шайырлары - сыйымдылығы 0,75-1,45 мкв/г, тотықсыздандырғыш үшін - көмірден полимерлер - 0,2-1,65 мкв/г.

[125,126] жұмыстарында каталитикалық қасиеттері эфирлену, гидролиз, ыдырау реакцияларында s- және d-элементтер гуматтарының көмірлері мен гуматтарының каталитикалық қасиеттері қолданылды. Көмірді химиялық ток көздерінде оттегі электродының катализаторы ретінде пайдалануға болатындығы көрсетілген.

*Қаққа қарсы препараттар.* Бірқатар жұмыстар натрий гуматын қымбат емес және сирек емен сығындысының орнына қазандықтағы суды тазартуда антицалия ретінде қолдану тиімділігін көрсетті [127]. Бірқатар жерлерде гумин қышқылдары бу қазандарында антискалант ретінде қолданылады [128].

Сонымен, тотыққан көмірлерді химиялық өңдеу бойынша жүргізілген зерттеулер кешені олардың химиялық технология, ауылшаруашылығы, медицина және экология қажеттіліктері үшін өнімдер мен материалдардың кең класын өндіруде органикалық шикізат ретінде олардың үлкен әлеуетін көрсетеді. Баланстан тыс көмірлер негізінде (тотыққан және ауа райында) олардың көп қорын және олардың қайта өңделген өнімдерінің қасиеттерінің ерекше кешенін ескере отырып, бірқатар гумустық препараттар өндірісін ұйымдастыру республиканың шұғыл қажеттілігі болып табылады.

**1.5 Гумин қышқылдарының биологиялық белсенділік қасиеттері**

Өсімдік шаруашылығындағы заманауи агротехникалық технологиялардың маңызды элементтерінің бірі өсімдіктердің өсу реттегіштерін пайдалану болып табылады. Олар аз мөлшерде өсімдіктердегі зат алмасу процестеріне әсер етуге қабілетті және бұл өсімдіктердің өсуі мен дамуында елеулі өзгерістерге әкеледі. Заманауи технологияларда өсу реттегіштерінің үлкен практикалық маңыздылығы көптеген жағдайлармен анықталады: өсімдіктердің өсу және даму процестеріне әсер ете отырып, олар көптеген ауылшаруашылық дақылдарының өсуін айтарлықтай жеделдетуге немесе өнімділігін арттыруға қабілетті болады. Сол себепті аталған зерттеу жұмысында гумин қышқылдарының биологиялық белсенділік қасиеттерін зерттеу өзекті болып табылады.

Гуминдік заттар өсімдіктердің өсуіне, дамуына және өнімділігіне, сондай-ақ олардың күйзеліске төзімділігіне ықпал етеді. ГҚ-ның жоғары биологиялық белсенділігі топырақ отырғызу жүйесінің биологиялық өнімділігін де, оның жағымсыз әсерлерге төзімділігін де қамтамасыз етуде маңызды рөл атқаратыны сөзсіз [129]. Далалық сынақтардың нәтижесінде қалалық тұрмыстық қалдықтардан компосталған органикалық қалдықтардан алынған гумин қышқылы картоптың (Невский сорты) өнімділігін арттырып, тұрақтандырғаны белгілі болды [130,131]. Бірқатар зерттеушілер [132, 133] өсімдіктерде тамыр түзілуі ГҚ әсерінен белсендірілетінін анықтады. Соған қарамастан, сабақтың ұзаруының жоғарылауы туралы хабарламалар бар [134], алайда бұл ФК қолданған жағдайда.

Гуминдік заттар әртүрлі өсімдік ұлпаларының түзілуіне де әсер етеді. З.Сладкий анықтағандай, гумин қышқылдары үстіңгі таңғыш ретінде паренхиманың, аз дәрежеде колленхиманың, ең азы, склеренхиманың дамуына тиімді әсер етті. Палисадтық паренхиманың керемет дамуы және өткізгіш шоғырлардың күшті құрылымы ең алдымен гумин қышқылдарының қоспасын қолданғанда байқалды. Гуминді заттар өсімдік бүршіктерінің өсуі мен дамуын айтарлықтай тездетеді; жасушалардың митоздық циклінің барлық фазаларына оң әсер етеді және митоздық индекс мәндерінің 1,5 есе жоғарылауын тудырады [135].

Әртүрлі гумин қышқылдары қызанақтың, қант қызылшасының және бидайдың тамыр жүйесіндегі жасушалардың пішініне, өлшеміне және санына әртүрлі әсер етеді. Осылайша, гумин қышқылдарының ішінде гиматомелан қышқылы ең әлсіз цитологиялық әсерге ие болды. Гумин қышқылдары тамыр жүйесінің жасушаларының айтарлықтай ұзаруына және тарылуына ықпал етті. Сонымен қатар түбір қыртысында қабаттар санының азаюы байқалды. Фульвоқышқылдар тамыр жасушаларын біркелкі ұзартты және кеңейтті; тамырдың орталық цилиндрі күштірек дамыды. Гумин қышқылдарының қоспасы гетерогенді әсер көрсетті: қызанақта ГҚ, қант қызылшасы мен бидайда ФҚ басым болды. Сонымен қатар, қант қызылшасында ГҚ сипатына байланысты тамыр дақылының басқа құрылымы байқалды. Мысалы, фульво және гумин қышқылдары қоспасының әсері камбиальды сақиналар санының көбеюінен көрінді; паренхималық жасушалар мен қан тамырларының диаметрінің ұлғаюы. Гумин қышқылдары қызанақ сабағының орталық паренхимасы мен қабығы жасушаларының мөлшеріне және өткізгіш ұлпалардың құрылымына жақсы әсер етті [136].

Күндізгі жарықтың ұзақтығы өсу конусының дифференциациясында шешуші фактор болғанына қарамастан, Т.С.Ку [137] бидайдағы өсу конусының дифференциациясына ГҚ әртүрлі топтары әртүрлі әсер ететінін анықтады. Осылайша, көктемде және күзде жылыжай жағдайында өсу конусының дифференциациясын ГМҚ, ал мамырдың ортасынан тамыз айының басына дейін ГҚ және ФҚ арқылы тездетеді. Гуминді заттар қызанақтың, қант қызылшасының, бидайдың жапырақ тақталары мен жапырақшаларының құрылымына да әсер етуі мүмкін. В.Тиха [138] фракциялардың биологиялық белсенділігі, әдетте, келесі ретпен жоғарылайтынын анықтады: ГҚ > ГМҚ > ФҚ. Сонымен қатар, ГҚ фракцияларының қолайлы биологиялық әсері гумификация ұзақтығының ұлғаюымен артады. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде екі сортты (Дворан және Зазерский-85) жаздық арпа өсімдіктерін (Hordeum sp.) қопсыту кезеңінде құрамында ГҚ бар қоректік қоспамен жапырақтан қоректендіру қалыптасқан тұқымдардың өнгіштігін өзгертетіні анықталды.

Тұқымның себу сапасы өну температурасына және сортқа байланысты. Екі сорт үшін бірдей өну энегиясына әсер етті. Ерітіндінің әсері сортқа тән емес болып шықты. Екі сорттың өсімдіктерін жапырақты өңдеу белгілі бір өну температурасында өну энергиясы мен тұқымның өну көрсеткіштеріне әсер етті [139]. Сонымен, ГҚ биологиялық белсенділігі осы қосылыстардың қасиеттерінің ажырамас көрінісі болып табылады. Өсімдіктер мен топырақтың өзара әрекеттесуінің биохимиялық жолдарын түсіну, онда ГҚ жетекші рөл атқарады, өсімдіктерді ГҚ ерітінділерімен жапырақты өңдеу арқылы күйзеліске ұшыраған дақылдарға әсер етудің тиімді технологияларын жасауға мүмкіндік береді.

Гумин қышқылдарының құрылымдық ерекшеліктері олардың әртүрлі биохимиялық реакцияларға қатысуына, күрделі қосылыстар түзуге, фотохимиялық процестерге әсер етуіне, сонымен қатар, гумин қышқылдары тірі организмдерде болатын биосинтез кезінде органикалық макромолекулалардың құрылымдық фрагменттерінің көзі бола алады. Бірқатар авторлар ГҚ коллоидты жүйелер ретінде беттік белсенді қасиеттерді көрсететінін атап өтеді [140, 141]. ГҚ-ның жоғарыда аталған барлық қасиеттері олардың әртүрлі биологиялық белсенділігін анықтайды. Дегенмен, биологиялық белсенділіктің белгілі бір түрін анықтайтын гумин қышқылдары макромолекуласының құрылымындағы бөлікті немесе функционалдық топтарды оқшаулау өте күрделі міндет болып табылады. ГҚ-ның әртүрлі физика-химиялық қасиеттері, молекуласының тармақталған біркелкі құрылымы, көптеген функционалдық топтардың болуы және олардың кеңістікте орналасуы әртүрлі реакциялардың бір мезгілде жүруіне, демек, биологиялық белсенділіктің кең спектрінің көрінісіне [142-144]. Әдебиеттерде фармакологиялық әсердің қарқындылығы мен ГҚ-ның молекулалық салмағы арасындағы байланыс туралы өте қарама-қайшы деректер бар. Осылайша, бірқатар авторлар [145, р. 14] молекуланың молекулалық салмағы неғұрлым жоғары болса, ГҚ-ның вирусқа қарсы белсенділігі соғұрлым жоғары болатынын атап өтеді. Дегенмен, басқа зерттеушілердің жарияланымдары [147] кері байланысты көрсетеді. ГҚ-ның биологиялық белсенділігі мен құрылымы арасындағы байланысты қарастырғанда ғалымдардың көпшілігі гидролизденбейтін бөлігінде гетероциклді азоттың болуы олардың биологиялық белсенділігінің жоғары болуының бір себебі екенін атап өтеді [147, с. 23]. Бірқатар зерттеушілер [141, с.52, 148] фармакологиялық әсерге жауапты молекуланың белсенді бөлігі қышқылдық функционалды топтары бар гидролизденетін бөлігі болып табылады, сондықтан жоғары биологиялық белсенділікке ие. Сонымен, авторлардың көпшілігі гумин қышқылдарының физиологиялық белсенділігі көп жағдайда гумин қышқылының макромолекуласының құрылымына, гетероатомдардың және функционалдық топтардың болуына байланысты деп есептейді [143]. Тәжірибе барысында ГҚ-ның бактерияға қарсы, қабынуға қарсы, антиоксиданттық, гепатопротекторлық, вирусқа қарсы белсенділігі анықталды [142, с. 51]. Дегенмен, гумин қышқылдарының биологиялық объектілерге әсер ету механизмдері туралы сенімді ақпарат жоқ. In vivo және in vitro эксперименттері гумин қышқылдарының антиоксиданттық белсенділік қасиеттерін көрсетті [42, с. 93]. Бұл ГҚ-ның құрылымдық ерекшеліктеріне және ең алдымен тотығу-тотықсыздану реакцияларының катализаторлары болып табылатын квиноидтық топтардың көп санының болуына байланысты [148, с. 35]. Бірқатар басылымдар ГҚ-ның жедел және созылмалы қабынуға қарсы қасиеттеріне арналған [141, с. 54]. Қабынуға қарсы әрекеттiн ықтимал механизмi оттегi радикалдарының генерациялық қабілетін азайту және фагоциттердің оттегін тұтынуын азайту қабілетімен түсіндіреді. Қазіргі уақытта ГҚ-ның вируска қарсы белсенділігін зерттеу үшін біршама зерттеулер жүргізілді [145, р. 245]. Гумин қышқылдарының сорбциялық қасиеттері туралы басылымдар бар. Гумин қышқылдарымен адсорбциялану механизмі олардың механикалық энтеросорбенттер емес, комплекс түзуші қасиеттерін көрсету қабілетімен түсіндіріледі. Осымен олардың беттік-белсенді адсорбенттерден (белсендірілген көмір, силикаттар және саз минералдары) айырмашылығы бар [147, с. 22]. Осылайша, әдебиет деректерін талдау гумин қышқылдарының биологиялық белсенділігінің кең спектріне ие екенін көрсетті. Олар қабынуға қарсы, бактерияға қарсы, вирусқа қарсы, мембранотропты және басқа әсерлерді көрсете алады. Сонымен бірге әдебиет деректерін талдау арқылы ГҚ-ның молекулаларының қандай құрылымдық ерекшеліктері олардың биологиялық белсенділігін анықтайды деген сұраққа жеткілікті нақты жауап бермейді. Сонымен қатар, әрбір кен орнының ГҚ-ның химиялық құрамы функционалдық топтардың жеке жиынтығымен, молекулалық массасымен, ароматты және алифатты бөліктердің арақатынасымен сипатталады, ол түптеп келгенде объектінің биологиялық белсенді қасиеттерін анықтайды. Осыған байланысты, белгілі бір әдіспен оқшауланған сапропелдің әрбір түрінің ГҚ-дары жеке сипаттамаларға ие болады, бұл олардың физика-химиялық және биологиялық қасиеттерін зерттеуді қажет етеді. Бүгінгі күні медицина мен ветеринарияда ГҚ негізіндегі бірқатар кешенді препараттар мен тағамдық қоспалар қолданылады.

**1.6 Азминералды лай сульфидті батпақтардан бөлініп алынған гумин қышқылдарын идентификациялау**

Бөлінген қосылыстарды гумин қышқылдары класына жатқызуға мүмкіндік беретін негізгі критерийлер - бұл элементтік құрамы, түс коэффициенттері (E4/E6), тотығу дәрежесі, ИҚ спектрлеріндегі тән сіңіру жолақтары болып табылады [149].

Салыстыру үшін біз көмір, мен пелоидтың әртүрлі көздерінен бөлініп алынған гумин қышқылдарының фракцияларының сипаттамаларын пайдаландық. Салыстыру үшін әдебиет көздерінен алынған пелоидтардың гуминдік заттарының идентификациялық сипаттамаларының мәндері бойынша жүргізілді. Пелоидтардың спецификалық органикалық заттарын анықтау, оларды гуминдік заттар класына жатқызу үшін қажет.

Ресей ғалымдарының пікірінше, гумин қышқылдарының ерекшелігі - бұл жарық сіңірудің жоғары қарқындылығы. Бұл бізге спектрофотометриялық талдау арқылы гумин қышқылдарын сапасын бақылаудың диагностикалық әдісі ретінде қолдануға мүмкіндік береді [150].

Көміртегі, сутегі, азот, оттегі және күкірттің негізгі элементтерінің құрамы сапалық және сандық құрамының ең маңызды сипаттамасы болып табылады.

Әдеби деректерге сәйкес [151-153] элементтердің құрамы гуминдік заттардың шығу тегі мен дерек көздеріне байланысты келесі концентрация диапазонында өзгереді: көміртегі 25-60% (масс.), сутегі 3-6%. (масс.), оттегі-30-60 % (масс.), азот – 1-ден 5%-ға дейін (масс.), күкірт – 0,4-тен 4%-ға (масс.). дейін. Гуминдік заттардың элементтік құрамы 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2 - Әр түрлі гуминдік заттардың жеке фракцияларының түс коэффициенті мен элементтік құрамы (масс.%)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Анықталған көрсеткіш |  | ФҚ | ГМҚ | ГҚ |
| Көміртегі | Стандарт | 25,0÷54,0 | 39,0÷60,0 | 56,0÷59,0 |
| Пелоид | 29,6 | 58,7 | 56,1 |
| Сутегі | Стандарт | 5,3÷6,5 | 4,2÷5,5 | 4,3÷5,9 |
| Пелоид | 6,3 | 5,4 | 4,1 |
| Азот | Стандарт | 1,0÷3,0 | 0,9÷1,8 | 2,2÷4,1 |
| Пелоид | 2,3 | 1,7 | 3,8 |
| Оттегі | Стандарт | 38,0÷59,0 | 36,0÷42,0 | 0,4÷3,1 |
| Пелоид | 58,0 | 32,3 | 34,8 |
| Күкірт | Стандарт | 0,8÷4,2 | 0,7÷3,5 | 2,00±0,01 |
| Пелоид | 3,8 | 1,9 | 1,2 |
| Н/С  О/С |  | 2,59  1,55 | 1,05  0,39 | 0,77  0,46 |
| Тотығу дәрежесі |  | +0,50 | -0,26 | +0,15 |
| Бензоидтық дәрежесі |  | 6,87 | 20,01 | 32,69 |
| Түс коэффициенті |  | 7,50 | 5,30 | 2,70 |
| М.м., а.е.м. |  | 754,72 | 1454,55 | 1600,00 |
| Формула бірлігінің құрамы |  | С15H37NO28S | С72H75N2 O28S | С74H37N6 O34S |

Әртүрлі текті фульвоқышқылдардың құрамында басқа фракциялармен салыстырғанда көміртегі аз, ал оттегі мөлшері жоғары, бұл олардың тотықтырғыш қасиетінің жоғары екендігін сипаттайды [154, 155], пелоидтан бөлініп алынған фульвоқышқылдарда көміртегінің төмен мөлшері (29,6%) байқалады.

Элементтік талдау нәтижелері бойынша гуминдік заттардың құрамында органикалық күкірттің болуын растайды, яғни ол пелоидтардың фульвоқышқылдарында оның басымдылығын көрсетеді. Көріп отырғанымыздай, алынған нәтижелер әртүрлі табиғи көздерден алынған гуминдік заттарға тән концентрациялардың бірдей диапазонында.

«Ресейлік гуминдік заттарды зерттеу қоғамының» зерттеушілерінің пікірінше, олардың гуминдік заттарға тән ерекшелігі жарықты сіңірудің жоғары қарқындылығы болып табылады. Бұл гуминді заттардың сапасын бақылаудың диагностикалық әдісі ретінде спектрофотометриялық талдауды қолдануға мүмкіндік береді [156,157].

Әртүрлі табиғи нысанды гуминдік заттардың генетикалық қатынасының жалпы қабылданған шарты 465 және 650 нм толқын ұзындығында өлшенетін оптикалық тығыздық қатынасының мәні болып табылады. E4E6 оптикалық тығыздықтарының қатынасы гуминдік заттардың концентрациясына тәуелді емес және құрылымымен анықталады. Фульвоқышқылдарының түс коэффициенті 7,50 құрайды. Бұл олардың құрамында аз мөлшерде ароматты құрылымдары бар қосылыстар ретінде сипаттайды. Белгілі органикалық заттардың ұсынылған топтарының ең аз мәні, бұл арақатынас гумин қышқылдарының 2,70 құрайды. Әдеби деректерге сәйкес [151, с. 48, 157, с. 16] гуминдік заттар 2,0-ден 8,0-ге дейінгі диапазондағы E4E6 қатынасымен сипатталады, пелоидтардан идентификацияланған фракциялардың алынған түс коэффициенттері. Олар осы қосылыстарға тән интервалдарға сәйкес келеді.

Гуминдік заттардың сипаттамаларының бірі тотығу дәрежесі, молекуладағы тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш фрагменттердің қатынасын көрсететін шама. Нақты органикалық заттарды талдау нәтижелері бойынша фульвоқышқылдарының айқын тотығу сипаты ажыратылады. Гиматомелан қышқылдарының тобы қалпына келтіру қасиеттерінің айқын басымдылығымен сипатталады. Гумин қышқылдары үшін тотығу дәрежесінің мәні нөлге жақын, бұл жоғары тотығу-тотықсыздану буферлеу қабілетін және осы заттардың химиялық тұрақтылығын көрсетеді. Бұл сипаттаманың мәні бойынша қатарынан жоғарылайтын қосылыстардың қалпына келтіретін қасиеттерін жанама түрде болжауға болады: фульво, гумин және гиматомелан қышқылдары. Гуминдік заттардың фракцияларының тотығу дәрежесінің фермалық сипатқа ие екенін атап өткен жөн. Бұл параметр молекулалық құрылымның ерекшеліктерін ескермейді, тек оттегі, сутегі және көміртегінің салыстырмалы қатынасын көрсетеді.

Элементтік талдау нәтижелері ароматты және алифатты фрагменттердің үлесін анықтауға мүмкіндік береді, бұл қосылыстардың тотықсыздану қабілетін тікелей болжауға мүмкіндік береді, бұл алифатты, аллилді немесе хиноидты типтегі конъюгацияланған қанықпаған фрагменттердің болуымен байланысты. құрылымында.

Гуминдік заттар класының келесі сәйкестендіру критерийі инфрақызыл спектроскопия болып табылады. Алынған қосылыстардың ИҚ-спектрлері бойынша әртүрлі табиғи объектілердің гуминдік заттарына тән ортақ жолақтар анықталды.

**2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ**

2.1 Зерттеу жүргізу кезеңдері, тәжірибе жасау жағдайлары мен зерттеу нысандарына сипаттама

Орындалған жұмыс келесі кезеңдерден тұрады:

І. Жалпы қабылданған критерийлер бойынша пелоид пен көмірден гумин қышқылын бөліп алу және жекелеген фракцияларын идентификациялау;

ІІ. Қоңыр көмір мен пелоидтан бөлініп алынған гумин қышқылдарын физика-химиялық әдістермен зерттеу;

ІІІ. In vitro жағдайында қоңыр көмір мен пелоидты гумин қышқылдарының антиоксиданттық белсенділігін зерттеу;

ІV. Көмір мен пелоидты гумин қышқылдарының биологиялық белсенділік қасиеттерін зерттеу.

**Зерттеу нысандары:**

1. «Ой-Қарағай» кен орнының (Алматы облысы, Нарынқол ауданы) қоңыр көмірі мен одан бөлініп алынған гумин қышқылы.
2. «Тұзкөл» көлінің (Алматы облысы, Райымбек ауданы) азминералды лай сульфидті батпағы мен одан бөлініп алынған гумин қышқылы.
   1. **Қоңыр көмір мен пелоид және олардан бөлініп алынған гумин қышқылдарының құрамы мен құрылымдық компоненттерін зерттеу әдістері**
      1. Элементтік анализатор көмегімен элементтік құрамды зерттеу әдістемесі

Элементтік құрамын анықтау, нақты айтқанда, көміртек, оттек, натрий, магний, алюминий, кремний, күкірт, хлор, калий, калций, темір, фосфор және фтор мөлшерін анықтау SPECTRO Analytical Instruments (Германия) компаниясының «Микро XRF» спектрометрі пайдаланылды (сурет 3).

Сонымен қатар спектрометр SPECTRO MIDEX келесі салаларда өзін жақсы көрсетеді:

1. Электрондық компоненттер мен блоктардағы зиянды заттардың құрамын бақылау;
2. Автомобиль және аэроғарыш өнеркәсібі үшін шағын үлгілерді талдау және үлгілерге қосу;
3. Зергерлік бұйымдар мен бағалы металдар қорытпаларын талдау;
4. Криминалистикадағы сараптамалар;
5. Талдаудың аз дақтары немесе үлкен аудан үлгісінде элементтердің таралуын анықтау.

Spectro MIDEX спектрометрінің ерекшеліктері:

1. Қатты және ұнтақты сынамалардың нақты элементтік талдауы MG-дан U-ге дейін нүктеде, талдау дақтарының диаметрі 0.2-ден 4 мм-ге дейін;
2. "Үлкен қашықтық" режимі дұрыс емес пішін үлгілерін талдауға мүмкіндік береді;
3. Үлкен аймақтарды Жылдам сканерлеу;
4. Үлкен белсенді ауданы бар SDD жоғары шешімді детектор;
5. Пайдалану қарапайымдылығы және ең аз техникалық қызмет көрсету;
6. Сертификат ГОССТАНДАРТ.

Аспаптарды өндіруші - SPECTRO Analytical Instruments (Германия) компаниясы болат пен қорытпаларды талдау үшін ұшқын спектрометрлерін өндіруде көшбасшы болып табылады. Құралдардың ең жоғары аналитикалық сипаттамалары, олардың күнделікті жұмыста сенімділігі мен ыңғайлылығы, жылдам және сапалы сервистік қызмет көрсету, пайдаланушыларға әдістемелік қолдау көрсету және тұрақты оқу курстары - бұл SPECTRO негізгі ерекшеліктері.

Зерттеу жұмысы әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті жанындағы ашық типті Ұлттық нанотехнологиялық зертханада жүргізілді.

2.2.2 Функционалдық топтарды анықтау әдістері [160, с. 89]

Карбоксильді топтарды анықтауға арналған барит әдісі. Сыналатын заттың бір бөлігі (көмір, ГК) шамамен 0,1 г 20 мл-ге 0,1 н бөлме температурасында ерітіледі. NaOH көлемі 100 мл ыдыста. Жарты сағат өткеннен кейін 10 мл 0,5 н қосылады. BaCl2, содан кейін дистилденген суды (CO2-ден алынған), колбаның белгіленген жеріне дейін кұйып, түнге қалдырады. Сонымен бірге бос тәжірибе қойылады.

Келесі күні мөлдір ерітінді сүзгіледі, 20 мл сыналатын зат және 0,1 г HCl титрлейді. Титрлеудің әртүрлігіне байлансты бос және тәжірибелі нұсқада, 1 г гумин қышқылына байланысты, барийдің мг-экв мөлшері анықталады.

**Карбоксильді топтарды анықтаудың ацетат әдісі [160, с. 91].**

Әдістің негізі Г.С. Стадниовтың және оның бірлескен авторларының функционалды топтарды толық анықтауда барий гидроокисінің қолданылуы және **карбоксильді топтарда** сутегінің орын алмасуында ацетат кальцийінің қолданылуы жайлы ережесі болып табылады.

Зерттелетін заттағы құрғақ (көмір, ГК) 0,2 – 0,3 г шыны бұрандамен жабылатын шыны ыдысқа (250 мл) салып, pH 6,8 – 7,0 тең 50 мл 0,5 н. сіркеқышқылды кальций ерітіндісін құяды. Шыны ыдыстағы мөлшер мұқият және абайлап араластырылып, бөлме температурасында 4 күн бойы мерзімді түрде шайқалуға қалдырылады. Сонымен бірге бос тәжірибе қойылады.   
Белгіленген уақыттан кейін, сұйықтық құрғақ тығыз сүзгі (көк таспа) арқылы құрғақ қабылдағышқа сүзіледі. Содан кейін белгілі бір көлемдегі сүзіндіні (10-15 мл) 50-100 мл конустық ыдыста орналастырады және 0,02 н. NaOH ерітіндісінде титрлейді (индикатор - спиртте дайындалған фенолфталеин). Осындай жолмен, алмасу реакциясының нәтижесінде босатылған сірке қышқылы титрленеді.

Бір уақытта дәл осындай көлемде қолданылатын сірке қышқылы ерітіндісі мен *NaOH арасындағы қатынасты анықтау үшін бақылау үлгісіндегі кальций* ацетаты ерітіндісінің титрі жүргізілді.

**Карбонильді топтарды анықтау [160, с. 92].** 0,5 г мөлшерінде ұсақталған көмірдің (гумин қышқылының) бөлігі 30 мл ампулаға ауыстырылып, 15 мл спиртті фенилгидразин ерітіндісі құйылады. Содан кейін, ампула дәнекерленеді және 60° температуралы су ваннасында 6 реттен қыздырылады. Осыдан кейін ерітінді 20 минутқа ауамен салқындатылады, содан кейін салқындатылған көмір ерітіндімен 1,5 литрлік колбаға жалғастырылған Бюхнер сүзгісіне ауыстырылады, оған 600 мл жаңа ұайнатылған дистильденген су және йодтың титрленген ерітіндісі (20-40 мл) құйылады. Сүзгіге жіберілген көмірдің 100-150 мл жылы сумен шайылады, содан кейін колбадағы өнім бес минут бойы араластырылады және артық мөлшердегі йод 0,1 н гипосульфитпен титрленеді. Параллельді түрде бос тәжірибе жүргізіледі.

Йодометриялық әдіс өте сұйылтылған ерітінділерде және йод феилгидразиннің саны жағынан теңдеу бойынша тотығуына негізделген:

C6H5NHNH2 + 2J2 = 3HJ + N2 + C6H5J (2)

Есептеу келесі теңдеуге сәйкес жүзеге асырылады:

, (3)

мұндағы, X - аналитикалық үлгідегі карбонильдік топтардың пайызы; А - бос эксперимент кезіндегі фенилгидразинді тотықтыруға қосылған йодтың мл-дегі саны, С - реакциясыз фенилгидразинді тотықтыруға қосылған йодтың мл-дегі саны, - титрленген йод; B - бос эксперимент кезінде артық йодты итрлеу үшін тұтынылатын гипосульфит мөлшері (мл); Д - анықталған тәжірибеде артық йодты титрлеу үшін тұтынылатын гипосульфит (мл);  - йодтың гипосульфит титрі; Е - 1 граммдағы көмірдің үлгісі.

* + 1. Электронды сканерлеуші микроскопиялық зерттеу әдістемесі

Пелоидты және одан алынған гумин қышқылдарын микроскопиялық талдау «Quanta 200i 3D» (FEI компания, АҚШ) өнеркәсіптік және зертханалық жағдайларда құрылымдық диагностика мен автоматтандырылған зерттеулер үшін фокусталған ион шоғырының интеграцияланған жүйесі бар көпфункционалды сканерлеуші электронды микроскоп қолданылды .

Сканерлеуші электронды микроскоп нанотехнология саласында зерттеулер жүргізу үдерістерін автоматтандырудың жоғары деңгейі бар заманауи аспап болып табылады. 2,5 нм кем рұқсаты бар суреттерді алу және наноөлшемді объектілерге сапалық және сандық талдау жүргізу үшін қажет.

Зерттеу жұмысы әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті жанындағы ашық типті Ұлттық нанотехнологиялық зертханада жүргізілді.

* + 1. УК-спектроскопиялық талдау

Зерттеу жұмысы Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінің Кешенді химия-биологиялық зерттеу орталығында UviLine 9100 (Германия) құрылғысында жүргізілді (5 сурет).

Нақты массасы (шамамен 0,1 г) ГҚ 100 мл 0,1 моль/л (мас. 0,4%) натрий гидроксиді ерітіндісінде сұйылтылады, алынған ерітіндінің 1 мл 100 мл өлшегіш колбаға салынып, дистилденген белгісіне дейін сумен сұйылтылады, араластырылады және 200-ден 700 нм-ге дейінгі диапазондағы спектрде анықталады. Салыстыру ерітіндісі: 100 мл дистильденген судағы 1 мл 0,1 моль/л (мас. 0,4%) натрий гидроксиді ерітіндісі.

ГҚ-ның 0,001% сулы ерітінділерінің толқын ұзындығы 300-1000 нм диапазонында қалыңдығы 10 мм кварц кюветасында 5 нм аралықпен ультракүлгін жұтылу спектрлерін тіркелді.

Толқын ұзындығы 465 нм кезінде (Е4/Е6) экстинкция коэффициенттері анықталынады, оның негізінде Q = E465/E665 түс коэффициенті есептеледі.

Гумин қышқылдарының полидисперсті жүйелер ретінде сипаттау үшін молярлық жұтылу коэффициентінің орнына ұқсас түрде есептелетін, бірақ ерікті түрде таңдалған концентрация бірлігіне сәйкес экстинкция коэффициентін қолданады [56, р. 27]. Экстинкция коэффициенті гуминдік қосылыстардың оптикалық тығыздығын тек бір шартты таңдалған толқын ұзындығында сипаттайды, әдетте 465 нм. ГҚ-ның тағы бір диагностикалық белгісі - 465 және 650 нм оптикалық тығыздықтардың қатынасына тең және қисық қисықтың еңісін және сәйкесінше гумин қышқылдарының түсінің табиғатын сипаттайтын түс коэффициенті (E4/E6) болып табылады [161] Заманауи түсініктер бойынша гумин қышқылдарының түсі және сәйкесінше олардың электрондық спектрлерінің табиғаты конъюгацияланған қос байланыстардың дамыған жүйесіне байланысты [162]. Ароматты фрагменттер гумин қышқылдарының түсін анықтайды, қос байланысы жоқ алифатты бүйірлік тізбектер (полисахаридтер, полипептидтер, қаныққан көмірсутектер) іс жүзінде боялмайды. [163] авторлары эксперименталды түрде E-мәндері ароматты құрылымдардың 32 көміртектерінің жанама радикалдардың көміртектеріне қатынасын сипаттау үшін пайдаланылуы мүмкін екенін дәлелдеді. Құрылымдардың ароматтылығы неғұрлым жоғары болса, соғұрлым E4/E6 қатынасы төмен болады. Спектрдің табиғаты мен түс қарқындылығына конъюгация тізбегінен басқа, конъюгацияланған жүйеге қосылған электрондарды беретін және электрофильді алмастырғыштар әсер етеді. Олар жүйенің π-электрондарының қозғалғыштығын өзгертеді, бұл электронды ауысулардың ықтималдығын арттырады. Бұл жұтылу максимумының ұзын толқын ұзындығы аймағына ығысуын тудыруы және оптикалық тығыздықты арттыруы мүмкін. Олар жүйенің π-электрондарының қозғалғыштығын өзгертеді, бұл электронды ауысулардың ықтималдығын арттырады. Бұл жұтылу максимумының ұзын толқын ұзындығы аймағына ығысуын тудыруы және оптикалық тығыздықты арттыруы мүмкін. ГҚ спектрлерінің түс қарқындылығы мен сипаты ортаның реакциясына байланысты және тотықтырғыштардың немесе ультракүлгін сәулеленудің әсерінен де өзгеруі мүмкін.



Сурет 5 - УК-спектроскопия қондырғысы (UviLine 9100 (Германия)

* + 1. ИҚ-спектроскопиялық талдау

Инфрақызыл спектрлер (ИҚС) инфрақызыл сәулелер үшін мөлдір, яғни сәулені тұтпайтын ас тұзы, калий бромиді сияқты кристалдар оптикалық аспаптары бар спектограф көмегімен жазылды. ИҚ-сәулелерді тіркеу олардың жылу әсеріне негізделіп, термоэлемент пен болометр және өзі жазатын құралдар, қондырғылар көмегімен жүзеге асырылды. VIPTEX 70v күрделі ғылыми зерттеулерді жүргізу мен тәжірибелі өңдеулерді орындауға арналған вакуумды, FT-IR сандық спектрометр болып табылады.

ИҚ-спектрді пайдаланып құрамы, құрылысы әлі белгісіз кез келген қосылыстарды зерттеп, қандай химиялық элементтерден құралғанын және олардың қалай байланысқанын анықтауға болады [164]. ИҚ-спектр көмегімен тек химиялық ғана емес физикалық зерттеулер де жүргізіледі, бұл әдіс ғылыми лабораториядан өндіріс лабораториясына да енуде.

Спектрометрлерде инфра-қызыл сәулеленуді тіркеу үшін температураны жылдам және жоғары дәлдікпен анықтайтын әдістер қолданылды. Көрсетілген жұмысшы спектрометр DLaTGS интегрирлі қуаттағышы бар DigiTect TM детекторымен жабдықталды.

Қоңыр көмір мен пелоидты гумин қышқылдарының ИҚ – спектрлері Tensor II (Bruker фирмасы, АҚШ) спектрометрінде зерттелді (сурет-6). Спектрді 600-3600 см-1 аралығында дифракционды тор қолдана отырып тіркелді. Зерттеу жұмысы Жаңа химиялық технологиялар мен материалдарды Ғылыми зерттеу институтының зертханасында жүргізілді.



Сурет 6 - ИҚ-спектроскопия қондырғысы (Tensor II (Bruker фирмасы, АҚШ))

* + 1. ЯМР-спектроскопиялық талдау

Н1 ЯМР спектрлерін N=128 сандық жинағы бар D2O ерітіндісінде 0,2 Гц/т сандық ажыратуда JNM-ECA Jeol 400 (399.78 және 100.53 мГц) спектрометрінде тіркелді (сурет 7). Интеграция базалық сызықты түзету арқылы жүзеге асырылды. Еріткіш ретінде D2O ішіндегі NaOD 0,1 М ерітіндісі қолданылды.

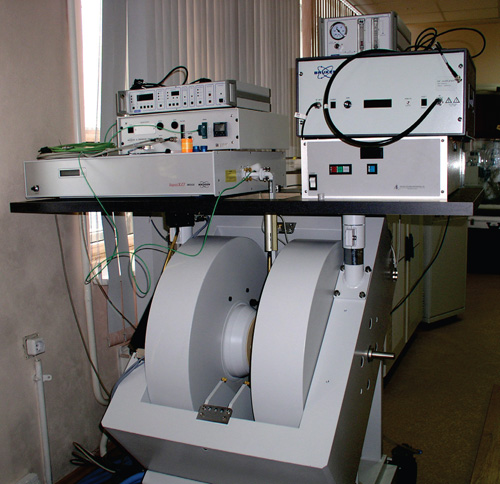
Зерттеу жұмысы Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университетінің Инженерлік саладағы ЯМР- спектроскопия зертханасында жүргізілді.



Сурет 7 - ЯМР-спектроскопия қондырғысы (JNM-ECA Jeol 400 (Жапония))

* + 1. ЭПР спектроскопиялық талдау

Біріншілік туынды ретінде ЭПРспектрлері (T = 26 °С, Pатм) «ЭПР JEOL JES-FA200» спектрометрінде алынды (сурет 8). Диаметрі 4 мм кварц ампуланы сынамамен толтырып, резонаторға салады және тұрақты қуатта микротолқындарда сәулелендірді (сәуле ұзындығы=3 см). Микротолқын қуаты қанығу деңгейінен төмен болады (~0,2 мВт), модуляция тереңдігі жұту сызығы енінің ¼ бөлігінен таңдап алынды. Қарқындылық эталоны мен g-фактор ретінде стандарт 1,1´-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ) алынды, g-фактордың анықталу дәлдігі +/- 0,0001 кем емес, бір шыңнан екінші пикқа дейінгі сызықтың ені ±0,15 Гс. Зерттеу жұмысы Алматы қаласындағы Физика-техникалық институтының зертханасында жасалды.



Сурет 8 - «ЭПР JEOL JES-FA200» спектрометрі (Жапония)

* 1. **Гумин қышқылдарының антиоксиданттық қасиетін амперометриялық әдіс арқылы сандық анықтау**

Амперометриялық әдіс. Антиоксиданттардың мөлшерін сандық анықтау Жаңа химиялық технологиялар мен материалдарды ғылыми-зерттеу институтында амперометрлік детектрлеуді қолдана отырып сұйық хроматография әдісімен іске асты. Амперометриялық әдіс арқылы адамның да антиоксиданттық жағдайын анықтауға болады. Антиоксиданттарды анықтауды антиоксиданттардың мөлшерін сандық тура өлшеуге арналған «Цвет Яуза АА-01» құрылғысы арқылы жүргізілді. Шыққан ток күші сигналының (нА) кверцетин концентрациясына немесе гуминді заттарға тәуелділігінен құрылған градиурленген графикті қолдану арқылы гуминді заттардағы антиоксиданттардың массалық концентрациясы анықталды [165]. Градиурленген графикты құру үшін кверцетиннің стандартты ерітіндісін концентрациясы өсуі бойынша тіркелінді. Кездейсоқ нәтижелерді болдырмау үшін және берілген деректердің ортақ мәндерін алу мақсатында, кверцитиннің градиурлеуге қажет 5 ерітінділерінің әрқайсысы үшін 5 рет өлшем жүргізілді. Анализ келесі жағдайларда жүргізілді: тұрақты ток режимі – АД п.т.; жұмысшы электрод потенциалы (Up) – (+)1,3 В; элюент; ортофосфор қышқылы ерітіндісі (0,0022 моль/л); элюент ағыны жылдамдығы: 1,2 мл/мин; енгізілетін сынама көлемі: 1 мл. Ақпаратты жинастыратын және өңдейтін «Система обработки данных АД&КД» немесе «Z-lab» әмбебап компьютерлік жүйелері көмегімен сараптама нәтижелері математикалық өңделді және тіркелді.

Функционалды сызбанұсқасына (сурет 9) еріткішке арналған сыйымдылық, сорап, көпжүрісті кран ретінде жасалған мөлшерлеуіш, ауыспалы жұмысшы электродтары бар термостатикалықэлектрохимиялық ұяшық ретінде ұсынылған амперометрлік детектор кіреді.

Терморегулятор

6666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666666669999999999999++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++4

Ағызба (слив)

Ток

күшейткіш

Аналогты-

сандық

түрлендіргіш

Перистальтикалық сорап



Еріткіш

Мөлшерлеуіш-кран

Детектор ұяшығы

Сурет 9 - Антиоксиданттық белсенділікті анықтайтын «Цвет Яуза-01-АА» құралының функционалды сызбанұсқасы

Амперометрлік детектор үш режимде: тұрақты потенциалда, импульс потенциалында және барлық диапазонда потенциал сканерлегенде жұмыс істейді. Электродтардың полярлығын және берілген потенциалдар өлшемін құбылта отырып, тек жиынтық шамадағы антиоксидантты белсенділікті ғана емес, сонымен қатар жеке биологиялық қосылыстардың белсенділігін анықтауға болады [91, с. 49].

Құрал келесідей жұмыс жасайды: сорап бүкіл жүйе арқылы еріткішті үздіксіз тартып шығады. Мөлшерлеуіш-кранның «Сынама енгізу» күйінде зерттелетін ерітінді стандарт шприц (1 см3) арқылы мөлшерлеуіш ілмекке жіберілді. «Анализ» күйіне кранның топшасын бұру арқылы еріткіш ағыны зерттелетін заттың белгілі мөлшерін детектор ұяшығына бағыттайды. Зерттелетін заттың тотығуы нәтижесінде жұмысшы электрод бетінде екі электрод арасында өтетін электр тогы арта түседі.

Туындайтын электр тогы өте аз мөлшерде, 10-6 – 10-9  шамасында болады. Бұл аналогты сигналдар күшейе түседі, аналогты-сандық түрленліргіштер арқылы сандық сигналға түрленді. Сигнал компьютер дисплейінде тіркеледі. Керек жағдайларда, шыққан сигналды принтерден шығарып алуға болады.

Үлгілердің сандық құрамы антиоксиданттардың жалпы құрамының мәні бойынша амперометриялық әдіспен анықталды.

Алынған үлгілердің әр циклын орындамас бұрын аналитикалық жүйенің тазалығы бақыланған. Ол үшін құрылғы жұмыс режиміне жеткеннен кейін оған сынама ретінде элюент енгізіледі. Егер фондық токтың ауытқуы 5% -дан аспаса, жүйе таза деп саналады. Үлгілердің әрқайсысы үшін талданған антиоксиданттың шығу сигналын (аймақтық цикл) 5 рет өлшеу жүргізіледі. Үлгі сұйылту есептеу формуласында ескерілді. Вт, мг/г массалық концентрациясын есептеу мына формула бойынша жүргізілді:

(4)

мұндағы, X - кверцетинді градуирлеу графигі бойынша анықталған антиоксиданттардың массалық концентрациясы, мг/л; - зерттелетін ерітіндінің көлемі, мл; – зерттелетін заттың салмағы, г; N – зерттелетін үлгінің сұйылту коэффициенті

Қоңыр көмір мен пелоид және олардың ггумин қышқылдарының ерітінділері 1,000%, 0,100%, 0,010%, 0,001% әртүрлі концентрацияда зерттелді. Қоңыр көмір мен пелоид және олардың гуматтарын сандық анықтау үшін келесі процедура ұсынылды: 50 мл колбаға шамамен 0,10 г (дәл өлшенген) препарат салынды, үстіне 20 мл 0,05 М натрий гидроксиді ерітіндісі құйылды, мұқият араластырылды және су моншасында (t = 80 °C) 30 минут кері мұздатқышпен қыздырылды.

Салқындағаннан кейін ерітіндінің рН 0,05 М натрий гидроксиді ерітіндісімен рН = 10,0 дейін жеткізілді. Содан кейін алынған ерітінді 100 мл көлемді колбаға құйылып, дистилденген сумен белгісіне дейін жеткізілді. Ары қарай 0,1 мл 1,0 мл; 10,0 мл; 100 мл-ден ерітінділер 100мл көлемді колбаға құйылып, дистилденген сумен белгісіне дейін жеткізілді. 1 мл ерітіндіден «Цвет Яуза АА-01» сұйық хроматографында зерттелді.

* 1. **Қоңыр көмірден бөлініп алынған гумин қышқылының биологиялық ынталандырғыш қасиетін анықтау**

Зерттеу ҚР БҒМ ҰК «Өсімдіктер биологиясы және биотехнологиясы» институтының «Өсімдіктер физиологиясы және биохимия» зертханасында жүргізілді. «Ой-Қарағай» кен орны көмірінен бөлініп алынған гумин қышқылдарының Қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің 10-күндік Казахстанская 16 сұрпының өнуіне, өсуіне және дамуына биологиялық ынталандырғыш қасиеті зерттелді. Зерттеу бөлме температурасы тұрақты 20 0 С болатындай, арнайы өсіру ыдыстарында, тәжірибе 3 реттік қайталаумен сулы ортада бақылау және гумин қышқылының 0,1%, 0,01%, 0,001% концентрациясында қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің Казахстанская 16 сұрпына жүргізілді. Гумин қышқылдарының биологиялық белсенділік қасиетін анықтау үшін әр ыдысқа 50 дәннен іріктеп салып, 10 күн бақылау жүргізілді. Тамыр мен сабақтың ұзындығы өлшенді және дәннің өсу энергиясы биомасса жинақтауы бойынша анықталды.

Фитобелсенділік индексінің (ФБИ) интеграл өлшемі бойынша 3 тест-функциясын (дәннің өсу энергиясы (ДӨЭ), тамырдың ұзындығы (ТҰ) және сабақтың биіктігі (СБ)) есепке ала отыра ГҚ-ның биологиялық белсенділігі анықталды. Фитобелсенділік индексінің көлемі бақылау нұсқасына сәйкес ДӨЭ, ТҰ және СБ көрсеткіш сомасының орташа мәні мен жалпы қабылданған индекс ретінде есептеліп, бірліктің бөлшектерімен өрнектеледі.

, (5)

мұндағы, ФБИ – фитобелсенділік индексі; ДӨЭ – дәннің өсу энергиясы; ТҰ – тамырдың ұзындығы; СБ – сабақтың биіктігі.

**2.5 Пелоидты гумнн қышқылдарының биологиялық қолжетімділігі**

Зерттеу Жаңа химиялық технологиялар мен материалдарды ғылыми зерттеу институтында жүргізілді. Гумин қышқылының биологиялық қолжетімділігін анықтау келесі әдіс бойынша жүргізілді: бірдей көлемдегі (2 мл) және әртүрлі концентрациядағы гумин қышқылдарының ерітінділері 10 мл тазартылған суы бар (оңтайлы көлемдер эмпирикалық түрде анықталды) диализатқа арналған стаканға батырылған диализаторға орналастырылды. 1 сағаттан кейін диализаттың оптикалық тығыздығы (UviLine 9100 (Германия)) толқын ұзындығы 320-1100 нм, қалыңдығы 10 мм кюветтерде анықталды. Гумин қышқылдарының мөлшері бұрын алынған калибрлеу қисығы бойынша анықталды

Диализдің сандық сипаттамаларын алу үшін ерітінділердің оптикалық тығыздығының (D) олардың 10-3 – 7\*10-3 (масс.) ; корреляция коэффициенті 0,993 болды. Алынған нәтижелер негізінде гумин қышқылдарының диализ дәрежесі (ε) формула бойынша есептелді:

(6)

мұндағы W(диал.) – диализден кейінгі ерітіндідегі гумин қышқылдарының массалық үлесі; W(бастапқы) – диализаторға салынған гумин қышқылы ерітінділерінің массалық үлесі.

1. **НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУЛАР**

Біздің зерттеу жұмысымыздың  нысаны ретінде «Ой-Қарағай» кен орнының (Алматы облысы, Нарынқол ауданы) қоңыр көмірі мен «Тұзкөл» көлінің (Алматы облысы, Райымбек ауданы) азминералды лай сульфидті батпағы және олардың гумин қышқылдары алынды.

**3.1 Қоңыр көмір мен одан бөлініп алынған гумин қышқылының құрылымдық компоненттері мен құрамы**

3.1.1 Көмір мен одан бөлініп алынған гумин қышқылының физика-химиялық қасиеттері

«Ой-Қарағай» кен орны Алматыдан шығысқа қарай 300 км Алматы облысында орналасқан. Қоңыр көмір фюзенді-ксиленді, 3Б маркалыға жатады. «Ой-Қарағай» кен орны - Оңтүстік Қазақстандағы ірі көмір қорын ашық өндіруге арналған кен орны. Бұл кен орны Алматы облысының оңтүстік-шығыс аймағының халқы мен кәсіпорындарын толық көмірмен қамтамасыз ете алады.

«Ой-Қарағай» кен орны коңыр көмірі мен оның гумин қышқылының сипаттамалары 2-кестеде келтірілген. Кестеде көрсетілгендей, «Ой-Қарағай» қоңыр көмірінің құрамының ылғалдылық мөлшері 7,8%, күлділігі 12,0%, ұшқыш заттардың шығымы 35,8% құрады. Минералды бөлігі ГОСТ 29086-91 (ИСО 602-83) «Көмір. Минералды бөлігін анықтау әдісі» бойынша (мас.%): SiO2 30,2; Al2O3 25,8; Fe2O3 13,5; CaO 19,6; MgO 2,9; Na2O+К2О 1,0; SO3 2,0. анықталған.

Элементтік құрамы бойынша, С:Н=15,8; O/C = 0,20 қатынасында ұшқыш заттардың құрамы *Vdaf* = 35,8 % болғандықтан, одан гумин қышқылын бөліп алуға болатындығын білдіреді. «Ой-Қарағай» қоңыр көмірінің құрамындағы гумин қышқылының мөлшері 43 %, күкірттің (0,1 %) аздаған мөлшерін құрайды (кесте 3).

Кесте 3 **-** Көмір мен оның гумин қышқылының сипаттамасы

|  |  |
| --- | --- |
| Көрсеткіш | Көрсеткіштің мәні |
| 1 | 2 |
| Ой-Қарағай кен орны көмірі | |
| Ылғалдылығы, *W*а, % | 7,8 |
| Күлділігі, Аа, % | 12,0 |
| Ұшқыш заттардың шығымы, *Vdaf*, % | 35,8 |
| Элементтік құрамы, мас.%: |  |
| C*daf* | 78,49 |
| H*daf* | 4,97 |
| S*daf* | 0,10 |
| N*daf* | 0,10 |
| O*daf* (әр түрлі) | 16,34 |
| Төменгі жану жылулығы, *Qri*, МДж/кг | 15,6 |
| 3-кестенің жалғасы | |
| 1 | 2 |
| Жоғарғы жану жылулығы, *Qdafs*, МДж/кг | 28,5 |
| Гумин қышқылының шығымы\*, % | 43,0 |
| Гумин қышқылы | |
| Элементтік құрамы, масс.%: |  |
| С*daf* | 58,63 |
| Н*daf* | 4,20 |
| N*daf* | 1,47 |
| S+O*daf* | 35,70 |
| Түс коэффициенті (Q) | 4,8 |
| Беттік қабат , м2/г | 18,43 |
| Бірқабаттық көлемі, м2/г | 4,23 |
| Белсенді қышқылдық топтардың құрамы, мг-экв/г: |  |
| рКα | 6,88 |
| СООН+ОНфен. | 7,0 |
| СООН | 2,7 |
| ОН | 4,3 |
| С=О | 1,9 |
| \*Көмірден гумин қышқылын бөліп алу шығымы ГОСТ 9517-94 (ИСО -85 бойынша анықталды [83-84]. | |

Гумин қышқылдары өте күшті қышқылдық қасиетке ие ассиметриялық макромолекула болып табылады. Көмірден бөлініп алынған гумин қышқылының қышқылдығы мен функционалдық топтардың құрамы 2-кестеде келтірілген. Кестеден байқағанымыздай, гумин қышқылының жалпы қышқылдылығы 6,88 құрайды. Себебі, фенолды карбоксильдер – 7,0 мг-экв/г, карбоксильді топ – 2,7 мг-экв/г, фенолды гидроксильдер – 4,3 мг-экв/г құрамды болатын қышқылдардың орташа құрамы көп. Ал карбонильді топтың мөлшері 1,9 мг-экв/г. құрайды.

3.1.2 Көмірден гумин қышқылдарын бөліп алу әдістемесі [166].

Эксперименттің тәжірибелер үшін көмір үлгілерін ұнтақтау герметикалық болат стақанда орналасқан болат шарлары бар зертханалық шарлы ұнғымада 30 минут көлемінде жүргізілді.

Көмірден гумин қышқылы натрий гидроксидінің экстракциялы сулы-сілтілі әдіс бойынша қышқылдық ортада тұндыру арқылы бөліп алынды.

Гумин қышқылын бөліп алу реакциясы келесідей теңдеумен өрнектеледі:

Көмір + NaOH ГК–СООNa + ГМҚ–СООNa + ФҚ –СООNa,

2 ГҚ – СООNa + 2 ГМҚ – СООNa + 2ФҚ – СООNa + 3 HCl

2 ГК – СООNa + 2 ГМҚ – СООNa + 2 ФҚ – СООNa + 3 NaCl

Көмірден гумин қышқылы натрий гидроксидінің экстракциялы сулы-сілтілі әдіс бойынша қышқылдық ортада тұндыру арқылы бөліп алынды. Дәлділігі 0,0001 г болатын 1,0-2,0 г көмір үлгілері көлемі 259 см3 болатын колбаға салынып, үстіне 100 см3 көлемді 4% натрий гидроксиді ерітіндісі құйылды. Колбадағы затымызды 80°С дейін қыздырып, 2 сағат көлемінде шайқағыштың көмегімен араластырамыз. Алынған қоспаны фильтрлейміз немесе центрифугаланады. Көмірдің ерімеген қалдығы аз мөлшердегі сілтімен шаймаланды. Көмір қалдығының фильтрін кептіріп, өлшейміз. Ары қарай алынған экстракттың көлемі өлшеніп, құрамындағы гумин қышқылы анықталды.

Гумин қышқылы pH 2-3 құрайтын 5 %-ды HCl ерітіндісінде тұндырылды. Қоспа 60 минутқа қалдырылды. Туындаған гумин қышқылының тұнбасы алдын ала өлшенген фильтр қағазы (көк жолақ) арқылы сүзілді. Тұнба дистильденген сумен шаймаланды. Тұнбасы бар фильтр Бюхнер воронкасынан ақырындап алынып, бірнеше рет бүктеліп алдын ала кептіріліп, өлшенген бюкске салынады. Содан кейін тұнбасы бар фильтр бюкспен бірге температурасы 80 °C арт кептіргіш шкафта тұрақты массаға жеткенше кептірілді.

Бақылау кептіру бірінен соң бірі екі таразыда массалық айырмашылық 0,001 г аспағанша жүргізіледі. Бюкс пен фильтрдің массасын ескере отырып, тұнбаның массасын анықтайды.

Көмірден ГҚ-ын толық алу үшін қолданыстағы техниканы оңтайландыру үшін біз концентрацияларды (1-4%), температураны (20-80°C) және өту уақытын (30-120 мин) таңдадық. Содан кейін натрий гуматтарының ең толық бөлінуі 80 °С температурада 4% сілті ерітіндісімен экстракциялау кезінде болатыны анықталды. Оңтайлы реакция уақыты - 120 минут. Сілтінің жоғары концентрациясы гумин қышқылдарының экстракциясының толықтығына әсер етеді.

Шикізатты өңдеу үшін жоғары температураны қолдану натрий гуматтары шығымының төмендеуіне (4-тен 2%-ға дейін) және алынған өнімдер құрамының күрт өзгеруіне әкеледі: карбоксилдің және әсіресе полисахаридтердің фрагменттерінің гидролизі және шаймалануы пайда болады, осыған байланысты ароматты фрагменттердің салыстырмалы құрамы артады (44-45% дейін). 2 сағаттан артық қыздыру да гумин қышқылдарының толық экстракциясына әсер етпейді. Осылайша, натрий гуматының ең толық бөлінуі 4% сілті ерітіндісімен экстракциялау кезінде, 80°C температурада және 2 сағат реакция уақытында болады.

«Ой-Қарағай» кен орнының органоминералдық қабатының қоңыр көмірлерінен гуминді қосылыстарды алудың әзірленген технологиясы шикізаттан гумин қышқылдарын алуды 43%-ға дейін арттыруға мүмкіндік береді.

3.1.3 «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі гумин қышқылының УК-спектроскопиясы

Гумин қышқылдарының молекуласында хромофорлық және ауксохромды топтар болады. Бұл топтардың болуы ГҚ-ның сілтілі ерітінділерінің қою қоңыр түсін анықтайды. Осыған байланысты УК-спектроскопия ГҚ-н идентификациялаудың тиімді әдісі болып табылады.

Нақты массасы (шамамен 0,1 г) ГҚ 100 мл 0,1 моль/л (мас. 0,4%) натрий гидроксиді ерітіндісінде сұйылтылады, алынған ерітіндінің 1 мл 100 мл өлшегіш колбаға салынып, дистилденген белгісіне дейін сумен сұйылтылады. араластырыңыз және 300-ден 1000 нм-ге дейінгі диапазондағы спектрде анықтаймыз. Салыстыру ерітіндісі: 100 мл дистильденген судағы 1 мл 0,1 моль/л (мас. 0,4%) натрий гидроксиді ерітіндісі.

ГҚ-ның 0,001% сілтілі ерітінділерінің толқын ұзындығы 320-1100 нм диапазонында қалыңдығы 10 мм кварц кюветасында 5 нм аралықпен ультракүлгін жұтылу спектрлерін тіркелді. Алынған нәтижелер 10-суретте келтірілген.

|  |
| --- |
|  |
|  |

Сурет 10 - Гумин қышқылының УК-спектроскопиясы

Толқын ұзындығы 465 нм және 650 нм кезінде (Е465/ Е650) экстинкция коэффициенттері анықталынады,, оның негізінде Q = E465/E650 түс коэффициенті есептеледі. Q=4.8±0,02 түс коэффициенті анықталды.

3.1.4 «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі мен гумин қышқылының ИҚ-спектроскопиясы

Бөлінген қосылыстарды гуминдік классқа жатқызуға мүмкіндік беретін негізгі критерийлер - бұл элементтік құрамы, ИҚ спектрлеріндегі тән сіңіру жолақтары болып табылады [143, с. 319].

Гумин қышқылдарының ерекшелігі - бұл жарық сіңірудің жоғары қарқындылығы. Бұл бізге спектрофотометриялық талдау арқылы гумин қышқылдарының сапасын бақылаудың диагностикалық әдісі ретінде қолдануға мүмкіндік береді [143, с. 320].

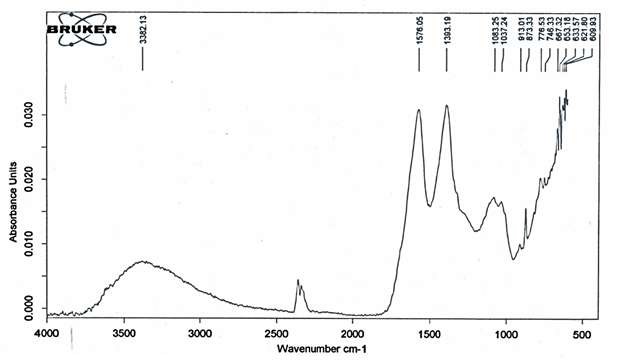
Гумин қышқылының класының келесі сәйкестендіру критерийі - инфрақызыл спектроскопия. Алынған қосылыстардың ИҚ-спектріне сәйкес әртүрлі табиғи заттардың гумин қышқылдарына тән жалпы жолақтар анықталды. Алифатты фрагменттердің жолақтары 2370–1460 см–1 аймақта, 2640 см–1 аймақтаарендік фрагменттер жолақтары, карбонил тобына сәйкес келетін 1700–1720 см-1 жолақтарында табылды. Гидроксильді, карбонилді, карбоксилді, алифатты және ароматты фрагменттер үшін гумин қышқылдарының фракциялары спектріндегі сіңіру жолақтарының максималды қарқындылығы байқалды. 3400 және 3200 см-1 аймақтағы қарқынды сіңіру бастапқы амилдердің болуына байланысты, ол C = O тербелісі нәтижесінде пайда болатын O = C = N карбонилді амидтер тобы. Бұл гумин қышқылдарының молекулаларында ақуыздардың жекелеген бөліктерінің сақталуын көрсетеді. Бастапқы амидтерден басқа, бұл аймақта сіңіру хиноидтық байланыстардың, кетон, карбоксил және карбонил топтарының болуын көрсетеді. Ароматты қаңқаның атомдарының қосарланған байланысының созылу тербелісі қысқа толқын ұзындығына ауысады, бұл пелоидтардан және басқа көздерден алынған көп ядролық заттардың болуын болжайды. Бұл олардың ұқсас молекулалық құрылымға ие екендігін көрсетеді. [165, р. 473].

Гуминдік заттардың ИҚ- спектрлерінің әртүрлілігі олардың пайда болужағдайларына, синтездеу әдісіне байланысты және мүмкін, қанықпау дәрежесімен, конденсациямен және функционалды топтардың сандық арақатынасына байланысты.

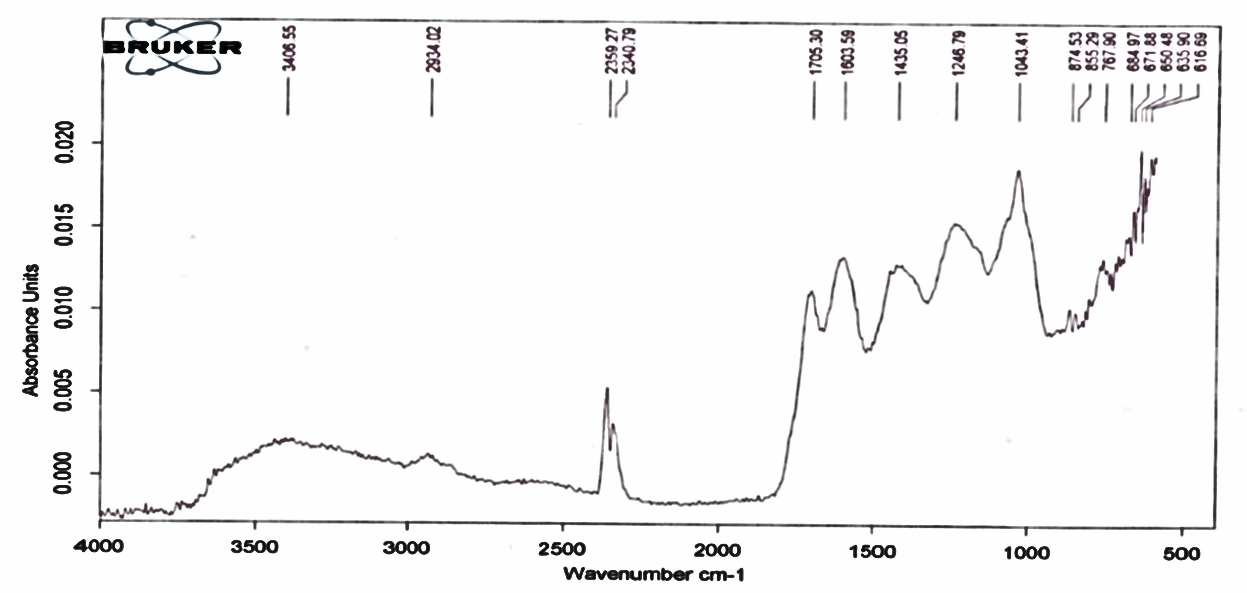
«Ой-Қарағай» кен орны көмірі мен одан бөлініп алынған ГҚ-ның ИҚ-спектрлері 4-кестеде және 11-12 суреттерде көрсетілген. ИҚ спектрлерінде ГҚ-на тән жұтылу жолақтары бар.

Көмір мен оның ГҚ-ның спектрлерінде 13-14 жұтылу жолағы анықталды (кесте 3): 3500-3200 см-1 кезінде гидроксил және амин топтарына жатқызылған, R2-NН2 екіншілік амин тобы жолағы ГҚ-да 2340 см-1 және 2359 см-1 байқалса, көмірде бұл жолақ жоқ. Гидроксил тобының жолағы көмір мен ГҚ-да байқалмады [165, р. 473 ].

ГҚ-да пайда болған 2934-2933 см-1 ұзын метиленді тізбектерге жатады. 1707-1713 см-1 толқын ұзындығындағы абсорбция жолақтары карбоксил топтарына сәйкес келеді (карбоксил топтарында C=O), тек ГҚ-на ғана тән 1576-1597 см-1 бензеноидтық құрылымдардың (ароматты жүйелерде C=C) бар екенін көрсетеді. 1432-1367 см-1 гидроксил тобының және СО байланыстарының тербеліс қарқындылығының ауыспалы жолағы, 1253-1240 см-1 - карбоксил топтарындағы OH-топтары, ~1100 (1050-1090) см-1 (R-SO-OH) құрамында күкірт бар функционалдық топтар; 1043-1036 см-1 - көмірсутек фрагменттерінің ОН-топтары; 920-830 (913-873) см-1 нитроқосылыстардың интенсивтілігі өзгермелі жолақтары R-NO2, 854-723 см-1 нитраттар R-O-NO2, 692-609 см-1 нитриттер RO-N=O цис-формасы. 913-650 см-1 ароматты қосылыстарда 1000-650см-1 аймағында С-Н жазықтықтан тыс деформация тербелісі анықталды [165, р. 474].

****

Сурет 11 - «Ой-Қарағай» қоңыр көмірінің ИҚ-спектрі

****

Сурет 12 - «Ой-Қарағай» қоңыр көмірінен бөлініп алынған

гумин қышқылының ИҚ-спектрі

Кесте 4 - «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі мен гумин қышқылдарының ИҚ-спектрлерінің сипаттамасы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Қосылыс және функционалдық топ | ИК көмір | ИКГҚ |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | ʋ (NH2) | 3382 | 3406 |
| 2 | ʋ (OH) | - | - |
| 3 | R2NH2+ | - | 2340  2359 |
| 4 | R-О-NO2 | - | 1615 |
|  |  |  |  |
| 4-кестенің жалғасы | |  |  |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 5 | Ароматты қосылыстар | 1576 | - |
| 6 | Ароматты альдегид | - | 1706 |
| 7 | O-CH3 | - | 2934 |
| 8 | ʋ(-CH3) | 1393 | - |
| 9 | ʋCH (HRC=CH2 ) | 913 | - |
| 10 | δs(CH3) | 1393 | - |
| 11 | υ (C-O-Н) | - | 1043 |
| 12 | υas(C-O-C) | 1083 | - |
| 13 | δ (C=C) + δ (C=0) | - | 1603 |
| 14 | δ (CH)  δ (C=C) + δ (C=S)  Сүйеніштің айналмалы, маятникті деформациясы, CH2-, азотты және күкіртті қосылыстар | 873  776  746  667  653  633  621  609 | 767  671  650  635  616 |

3.1.5 Көмірден бөлініп алынған гумин қышқылының 1H ЯМР спектроскопиясы

ЯМР спектроскопия ядролардың магниттік моменттерінің бағытын өзгертуге байланысты сыртқы магнит өрісіне нольді емес айналудан (спин) тұратын ядролары бар зат арқылы электромагниттік энергияның резонанстық сіңуін анықтауға мүмкіндік береді. Сигналдың ЯМР спектріндегі орны әдетте салыстырмалы стандарттың химиялық ығысуымен (δ) сипатталады. Соңғысы ретінде тетраметилсилан Si (CH3)4 (ТМС) 1H ЯМР қолданылады. Химиялық жылжу бірлігі - бұл құрылғы жиілігінің миллионыншы бөлігі (м.б.). Егер біз ТМС сигналын нөл деп алсақ, сигналдың әлсіз өріске ауысуы химиялық ығысудың оң мәні болып саналады.

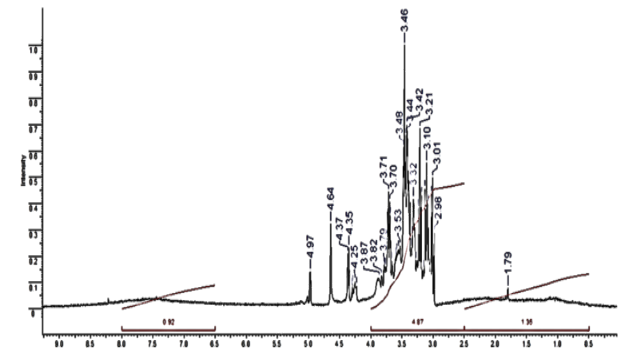
1H ЯМР спектрлер Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университетінің Инженерлік саладағы ЯМР-спектроскопия зертханасында жүргізілді (Көкшетау қаласы).

1H ЯМР спектрін тіркеу үшін әдетте қолданылатын еріткіштер (ДМСО-D6 және ГМФА-D18) зерттелген қосылыстардың төмен ерігіштігіне байланысты жарамсыз болып табылады. Олар полярлы емес органикалық еріткіштерде іс жүзінде ерімейді және полярлы ерітінділерде (ДМСО) шектеулі түрде ериді. Суда, қышқылдықтың барлық диапазонында фульвоқышқылдары ғана ериді; гематомелан, гумин және гумус қышқылдары сулы сілтілі ерітінділерде ғана оңай ериді, сондықтан ЯМР спектрлерін тіркеу үшін еріткіш ретінде 0,1 М сұйылтылған натрий гидроксиді ерітіндісі қолданылды.

Зерттелген үлгілердің 1H ЯМР спектрлері бойынша сутек атомының саны анықталынды. Протондарды интеграциялау үшін үш аймақ таңдалып алынды. Үлгідегі алифаттық топтың протондары - 0.5-2.5 м.ү. аймақ; карбоксил тобының протондары - 2.5-4.0 м.ү. және 6.5-8.0 м.ү. - фенолдық және ароматтық топ протондарының жалпы құрамы. Зерттелген үлгілердің құрамында гуминдік заттардың болуына байланысты есептеу үшін келесі аймақтар алынды: қаныққан алифаттық топ сигналдары - 0.6-1.7 м.ү.; аллил протондарының және фрагменттердің ароматты құрылымымен қос байланысқан метилен тобының сигналдары -1.8-2.8 м.б.; карбинол тобының протондары (ОСН3, ОСН2) -3.0-4.1 м.ү.; ароматтық протондар - 6.0-9.0 м.ү. (кесте- 4, сурет -14).

Зерттелетін үлгілердің 1Н ЯМР спектрлерінде көптеген жеке сигналдардың суперпозициясын білдіретін анық көрінетін жеке шыңдардың сандарынан тұрады.

1H ЯМРспектроскопиясының проблемаларының бірі - ерітіндінің қалдық протондарын гумус қышқылдары протондарының аз қарқындылығы бар сигналдарымен қабаттасуы салдарынан сигналдардың бөлінуін ажырату. 1H ЯМР спектрін NaOD еріткішінде D2O-да тіркеу сутегі атомдарының үш түрін сараланған бағалауға мүмкіндік береді: карбоксил топтары (2,5м.ү.тен 4 м.ү. дейін аймақты), фенолды және ароматты (6,5 м.ү.-тен 8,0 м.ү. дейін аймақты) және алифатты фрагменттер (0,5м.ү.тен 2,5м.ү. дейінгі аймақты). Көрсетілген типтегі сутек атомдарының гуминдік қосылыстарда болуы әр түрлі спектрлі аймақтардағы сигналдарды интеграциялау арқылы анықталды.



Сурет 13 - «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі ГҚ-ның 1Н ЯМР -спектрлері

«Ой-қарағай» қоңыр көмірі ГҚ-ның 1Н ЯМР спектрінде (сурет-10) 2,5 м.ү. тен 4,0 м.ү. дейінгі аймақта карбоксил протондарының жоғары интенсивті белгілері көрінеді. Бұл сигналдың жоғары қарқындылығы құрамында спирттік гидроксил топтарының (-OH) едәуір мөлшері болуы мүмкін. 0,5-2,5 м.ү. аралығындағы сигнал интеграциясы алифатты топтың және 3.0-4.1 м.ү. аймағында карбинол тобының (ОСН3, ОСН2) протондарына сәйкес келетін шыңдардың қарқындылығы анықталды.

Кесте 4 – ГҚ-ның 1Н ЯМР спектроскопияның нәтижесі

|  |  |
| --- | --- |
| Спектрдің интегралды аймағы | Спектрдің интегралды қарқындылығы |
| алифатты топтың протондары 0.5-2.5 м.ү. | 1,35 |
| карбоксил тобының протондары- 2.5-4.0 м.ү. | 4,87 |
| фенолдық және ароматты топ протондарының жалпы құрамы - 6.5-8.0 м.ү. | 0,92 |
| қаныққан алифаттық топ сигналдары - 0.6-1.7 м.ү. | 0,07 |
| аллил протондарының және фрагменттердің ароматты құрылымымен қос байланысқан метилен тобының сигналдары -1.8-2.8 м.ү. | 0,07 |
| метокси- и оксиметилен топтарының протондары 3.0-4.1 м.ү. – (ОСН3, ОСН2) | 0,46 |
| ароматты протондар - 6.0-9.0 м.ү. | 0,14 |

4-кестеде келтірілген мәліметтерге сәйкес алифатты фрагменттердің (1,35 м.ү.), карбоксил (4,87 м.ү.) топтарының протондарының максималды мөлшері және метилен топтарының фенол және ароматты протондардың, қаныққан алифатты топтардың және аллиль протондарының ең аз мөлшері байқалады. Гумин қышқылы препараттарының молекулалық құрылымын талдау ГҚ түзілу кезінде ароматты фрагменттердің жойылатынын және тұрақтырақ өнімдердің жинақталатынын көрсетті. Алынған нәтижелер әдебиет деректерімен сәйкес келеді [95, с. 261, 96, с. 8].

3.1.6 Қоңыр көмірдің гумин қышқылдарының парамагниттік қасиеттері (ЭПР)

ЭПР спектрлерінің негізгі параметрлері - резонанс сызығының интенсивтілігі, пішіні және ені және g факторы немесе Ланде спектроскопиялық бөліну коэффициенті деп аталатын, ЭПР спектріндегі резонансты жұту сызығының орнын анықтайтын параметр. Резонанстық сызықтың қарқындылығы үлгідегі парамагниттік бөлшектердің санына пропорционал жұтылу қисықтарының астындағы ауданмен анықталды. Электрондық магниттік моменттің толық бұрыштық импульске қатынасына тең g коэффициентінің мәні мына формуламен есептелді:

, (7)

мұндағы, g – орбитальдық және спиндік кванттық сандарға тәуелді спектроскопиялық ыдырау коэффициенті; η – үлгі арқылы берілетін сәулелену жиілігі, Гц; H0 – магнит өрісінің кернеулігі, Э; ß - Бор магнетоны, 9,3 10-21 Дж/Т; h – Планк тұрақтысы, 6,626.·10-34 Дж/Гц.

Зерттелген көмірдің ГҚ-ның ЭПР спектрлері 15-суретте көрсетілген, мұнда g = 2,0018 (g - Ланде спектроскопиялық бөліну факторы) бір қарқынды кең сызық анықталған, бұл ГҚ-ның құрылымында парамагниттік орталықтардың болуын және сандық (1,9∙1017 спин/д) мазмұнын көрсетеді. Бұл көмірден бөлініп алынған ГҚ-ны биологиялық белсенділігі жоғары табиғи антиоксиданттар ретінде пайдаланудың жақсы перспективаларын болжауға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, ГҚ үшін g коэффициентінің алынған мәндері бос электронның g факторына жақын (g=2,0023), бұл электронның магниттік моменті нөлге жақын не күшті делокализацияланған молекулалық орбиталдың бар екенін немесе орбиталь құрамдас бөлігінің күйін көрсетеді [168].

|  |  |
| --- | --- |
| Қарқындылығы | Қарқындылығы |
| а) | б) |

Сурет 15 – «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі (а) мен оның гумин қышқылының (б) ЭПР-спектрлері

Кесте 5 – Қоңыр көмір мен одан бөлініп алынған гумин қышқылдарынң g- фактор мен бос радикалдар концентрациясының сипаттамасы [165, р. 475]

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Үлгінің аты | БРК, N, 107 спин/г | Сызықтың ені  ЭПР, ∆H, mT | g-фактор |
| 1 | «Ой-Қарағай» қоңыр көмірі | 1,8 | 3,9 | 2,0020 |
| 2 | «Ой-Қарағай» қоңыр көмірінің гумин қышқылы | 1,6 | 3,5 | 2,0018 |

3.1.7 Қоңыр көмір мен одан бөлініп алынған гумин қышқылының антиоксиданттық қасиеттерін амперометриялық әдіс арқылы анықтау  
 Үлгідегі антиоксиданттың жалпы мөлшерін тікелей өлшеуге мүмкіндік беретін әдістердің бірі - амперометриялық [169-171], онда белгілі бір потенциалдағы жұмыс істейтін электродтың бетіндегі сынақ затының электрохимиялық тотығуынан пайда болатын электр тогы өлшенеді. Реакция кезінде пайда болатын реакциялық қоспалардың (атап айтқанда, бос радикалдардың) тежелуі бағаланатын әдістер бар [172].

Жаңа химиялық технологиялар мен материалдарды ғылыми-зерттеу институтында осы құрал үшін ұсынылған кверцетиннің градуирленген графигін құру үшін стандартты кверцетин ерітінділерінің сигналдары олардың концентрациясының өсу реті бойынша тіркелді. Кверцетин флавонолдар тобына жататын маңызды әрі негізгі антиоксиданттық белсенділікті бағалау кезінде биохимиялық стандарт ретінде қолданылады.

Алынған нәтижелер бойынша кверцетин концентрациясына тәуелді шың ауданының (сигнал мәні) графигі құрылды (сурет - 16).

Сурет 16 - Кверцетин концентрациясына тәуелді шың ауданының графигі

Нәтижелер бес рет өлшенген ортаща арифметикалық мән ретінде алынып (салыстырмалы орташа квадраттық ауытқу 5%-дан аспайды), градуирленген график салынды (сурет 16).

Зерттелетін үлгілердегі кверцетинге тең антиоксиданттардың массалық концентрациясы алынған хроматограммалардан шыңның ауданын есептеу арқылы кверцетиннің градуирлеу графигі анықталды. Антиоксиданттардың жалпы құрамы 0,001%; 0,010%; 0,100 және 1,000% (масс.).

Кесте 6 - Кверцетинге қатысты антиоксиданттар жалпы мөлшері (АЖМ) мәнінің амперометриялық әдісі

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| р/с | Ерітінді концентрациясы (масс.%) | АЖМ\* 10-2 мг/мл | | | |
| 0,001 | 0,010 | 0,100 | 1,000 |
| 1 | Көмір | 0,02 | 0,82 | 3,91 | 29,68 |
| 2 | Гумин қышқылы | 0,31 | 1,97 | 7,63 | 54,82 |

6 - кестеде келтірілген мәліметтерден гумин қышқылының құрамындағы антиоксиданттардың жалпы мөлшері олардың концентрациясының жоғарылауына байланысты біртіндеп артуы байқалады, ал көмірді гумин қышқылымен салыстыратын болсақ гумин қышқылының жоғары антиоксидант мөлшері байқалды (сурет-16). «Ой-Қарағай» қоңыр көмірінің гумин қышқылының 0,001% концентрациясында антиоксиданттардың мөлшері көмірмен салыстырғанда 15 есе көп [165, р. 476].

Гумин қышқылының ерітінділерінің концентрациясының жоғарылауымен зерттелген фракциялардағы антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің жоғарылауы байқалды.

Сурет 17 - 1% (масс.) концентрациядағы қоңыр көмір мен оның гумин қышқылының антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің өзгеруі

«Ой-Қарағай» қоңыр көмірінің гумин қышқылының 0,001-1% концентрация диапазонында антиоксиданттардың мөлшері көмірімен салыстырғанда 2 есе артты (сурет-18).

Алынған нәтижелерден қоңыр көмір мен оның гумин қышқылының антиоксиданттық қасиеттерге ие, гумин қышқылының белсенділігі аз концентрацияда айқын байқалады деп қорытынды жасауға болады.

Антиоксиданттың жалпы құрамының препарат концентрациясына тәуелділігін анықтау үшін концентрация диапазонындағы антиоксидант құрамының өзгеру жылдамдығын есептедік: 0,001% - 0,01%, 0,01% - 0,1% және 0,1% -1%, формула бойынша:

(8)

мұндағы, ν - антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің өзгеру жылдамдығы; ∆АЖМ - гуминдік заттардың әртүрлі концентрацияларындағы антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің айырмашылығы; ∆W – гумин қышықылының концентрациясының (%) айырмашылығы.

Сурет 18 - Көмір мен ГҚ әртүрлі концентрацияларының антиоксиданттар мөлшеріне тәуелділігі

Антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің өзгеру жылдамдығының мәні 18-суретте диаграмма түрінде көрсетілген.

Берілген графиктерден көріп отырғандай, концентрацияның артуымен антиоксиданттық қасиеттердің өзгеру қарқындылығы айқын байқалды.

Осылайша, қоңыр көмір мен оның гумин қышқылының антиоксиданттық қасиеттерін көрсетудің тиімділігі препараттың мөлшеріне (дозасына) тәуелді, әсіресе гумин қышқылы препараттың мөлшерінен (дозадан) тәуелділік әсері көп. Жалпы антиоксидант құрамының өзгеруінің заңдылықтары ерітінділер концентрациясының жоғарылауымен гумин қышқылының макромолекулалары арасындағы молекулааралық және молекулаішілік өзара әрекеттесудің артуымен байланысты болуы мүмкін. Макромолекулалардың функционалды топтары арасындағы өзара әрекеттесудің өсуі гумин қышқылының антиоксиданттық қасиеттердің көрінісін тежейді.

Қоңыр көмір мен оның гумин қышқылындағы табиғи антиоксиданттардың жалпы құрамының мәні оларды жеке терапия ретінде, сондай-ақ антиоксиданттық белсенділігі бар жаңа дәрілік заттарды жасау үшін ұсынуға мүмкіндік береді.

3.1.8 «Ой-Қарағай» кен орны көмірі гумин қышқылының биологиялық ынталандырғыш қабілеті

«Ой-Қарағай» кен орны көмірінен бөлініп алынған гумин қышқылдарының Қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің 10-күндік Казахстанская 16 сұрпының өнуіне, өсуіне және дамуына биологиялық ынталандырғыш қасиеті зерттелді. Зерттеу бөлме температурасы тұрақты 20 0 С болатындай, арнайы өсіру ыдыстарында, 3 реттік қайталаумен тәжірибе су ортада бақылау және гумин қышқылының 0,001%, 0,01%, 0,1% концентрациясында қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің Казахстанская 16 сұрпына жүргізілді. Гумин қышқылдарының биологиялық белсенділік қабілетін анықтау үшін әр ыдысқа 50 дәннен іріктеп салып, 10 күн бақылау жүргізілді. Тамыр мен сабақтың ұзындығы өлшенді және дәннің өсу энергиясы биомасса жинақтауы бойынша анықталды.

Фитобелсенділік индексінің (ФБИ) интеграл өлшемі бойынша 3 тест-функциясын (дәннің өсу энергиясы (ДӨЭ), тамырдың ұзындығы (ТҰ) және сабақтың биіктігі (СБ)) есепке ала отыра ГҚ-ның биологиялық белсенділігі анықталды. Фитобелсенділік индексінің көлемі бақылау нұсқасына сәйкес ДӨЭ, ТҰ және СБ көрсеткіш сомасының орташа мәні мен жалпы қабылданған индекс ретінде есептеліп, бірліктің бөлшектерімен өрнектеледі.

, (9)

мұндағы, ФБИ – фитобелсенділік индексі; ДӨЭ – дәннің өсу энергиясы; ТҰ – тамырдың ұзындығы; СБ – сабақтың биіктігі.

Зерттеу нәтижесі бойынша Қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің Казахстанская 16 сұрпының өсу көрсеткіші гумин қышқылының 0,1% концентрациясында тамыры 26%-ға, сабағы 32%-ға артса, 0,01% концентрациясында тамыры 7%-ға, сабағы 15%-ға артса, 0,001% концентрациясында тамыры 2%-ға артты (кесте1). Яғни гумин қышқылының концентрациясын арттырған сайын, өсімдік тамыр мен сабағының өсімі арта түсті. Концентрацияға тәуелді екендігі анықталды (кесте 7).

Кесте 7 - Қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің 10-күндік Казахстанская 16 сұрпының тамыры мен сабағының өсуіне гумин қышқылдарының әсері

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Үлгілер | Бақылау | ГҚ концентрациясы | | |
| 0,001% | 0,01% | 0,1% |
| тамыр | 4,1 ±0,95 | 4,2 ±0,43 | 4,4 ±0,57 | 5,2 ±0,89 |
| 100% | 102% | 107% | 126% |
| сабақ | 9,3 ±0,87 | 8,8 ±0,91 | 10,7 ±0,17 | 12,3 ±0,34 |
| 100% | 95% | 115% | 132% |

Кесте 8 - Қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің 10-күндік Казахстанская 16 сұрпы дәнінің, тамыры мен сабақтың биомасса жинақтауына гумин қышқылының әсері

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Үлгілер | Бақылау | ГҚ концентрациясы | | |
| 0,001% | 0,01% | 0,1% |
| тамыр/г | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,004 |
| сабақ/г | 0,008 | 0,006 | 0,008 | 0,009 |
| дән/г | 0,006 | 0,008 | 0,007 | 0,007 |

8-кестеде келтірілген мәліметтерге сәйкес, бақылау нұсқасымен салыстырғанда гумин қышқылының 0,001%, 0,01%, 0,1% концентрацияда дән мен тамырдың биомассасы төмен. Яғни дәннің құрамындағы қор затының толық жұмсалмауы, гумин қышқылының биологиялық ынталандырғыш ретінде қолданылғандығын дәлелдейді.

Кесте 9 - «Ой-Қарағай» кен орны көмірі гумин қышқылының фитобелсенділігінің интегралдық көрсеткіші

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Үлгілер | Концентрация% | ТҰ | СБ | ДӨЭ | ФБИ | АЖМ,  \* 10-2 мг/мл |
| бақылауға сәйкес, % | | |
| 1 | Гумин қышқылы | 0,001 | 102 | 95 | 87,5 | 0,95 | 0,31 |
| 2 | 0,01 | 107 | 115 | 117 | 1,13 | 1,97 |
| 3 | 0,1 | 126 | 132 | 117 | 1,25 | 7,63 |

Сурет 19 - Қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің

10-күндік Казахстанская 16 сұрпының тамыры мен сабағының өсуіне және дәннің өсу энергиясына гумин қышқылының әсері

Сурет 20 - «Ой-Қарағай» кен орны көмірі гумин қышқылының фитобелсенділік индексі

9-кестеде және 19-20 суреттерде гумин қышқылының биологиялық белсенділігін фитотест арқылы анықтау бойынша тәжірибелік мәліметтер келтірілген. Фитобелсенділік индексінің мәндері, тамыр мен сабақтың ұзындығы және дәннің өсу энергиясы ГҚ-ның концентрациясының артуына байланысты оң әсер еткендігін байқаймыз.

Сонымен қатар ГҚ-ның биологиялық белсенділігін антиоксиданттық белсенділік қасиетімен фитобелсенділік индексіне байланысты екендігі анықталды. Антиоксиданттық белсенділік қасиеті жоғары мәнде биологиялық белсенділіктің жоғары екендігі дәлелденді (сурет 21).

Сурет 21 - «Ой-Қарағай» кен орны көмірінен бөлініп алынған гумин қышқылыны фитобелсенділік индексінің антиоксиданттық белсенділік қасиетіне тәуелділігі

Зерттеуге алынған «Ой-Қарағай» кен орны көмірінен бөлініп алынған гумин қышқылдарының Қант құмайы (Sorghum saccharatum (L.) Pers.) өсімдігінің 10 күндік Казахстанская 16 сұрпының өнуі, өсуі және дамуынан биологиялық ынталандырғыш қасиеті анықталды.

Гумин қышқылының концентрациясын арттырған сайын, өсімдік тамыр мен сабағының өсімі арта түсті. Концентрацияға тәуелді екендігі анықталды.

Бақылау нұсқасымен салыстырғанда гумин қышқылының 0,001%, 0,01%, 0,1% концентрацияда дән мен тамырдың биомассасы төмен. Яғни дәннің құрамындағы қор затының толық жұмсалмауы, гумин қышқылының биологиялық ынталандырғыш ретінде қолданылғандығын дәлелдейді.

Фитобелсенділік индексінің мәндері, тамыр мен сабақтың ұзындығы және дәннің өсу энергиясы ГҚ-ның концентрациясының артуына байланысты оң әсер етті.

Сонымен қатар ГҚ-ның биологиялық белсенділігін антиоксиданттық белсенділік қасиетімен фитобелсенділік индексіне байланысты екендігі анықталды. Антиоксиданттық белсенділік қасиеті жоғары мәнде биологиялық белсенділіктің жоғары екендігі дәлелденді (сурет 21).

**3.2** **Азминералды лай сульфидті батпақ (пелоид) пен одан бөлініп алынған гумин қышқылының құрылымдық компоненттері мен құрамы**

3.2.1 Пелоидтан гумин қышқылын бөліп алу және жекелеген фракцияларын идентификациялау

3.2.2 Пелоидтың физика-химиялық қасиеттері

Әдеби шолуда көрсетілгендей, пелоидотерпияны ағзаны сауықтыратын әмбебап әдіс деп есептеуге болады, себебі емдеу барысында оңтайлы әсер байқалған сырқаттар спектрі айтарлықтай үлкен. Емдік батпақтар иммуноқалыптастырушы әрекетке ие, адам ағзасында табиғи адаптационды реакциялар тудырады; қабынуға қарсы, десенсибилизациялайтын әрекетке қарсы, қатерлі ісікке қарсы, ауыруға қарсы әсер береді, сіңіргіш әрекеттер, гемо- және лимфодинамиканы жақсартады, экссудативті және инфильтративті үрдістердің белсенділігін төмендетеді, байланыстырғыш құрылымдарды жұмсартады. Батпақпен емдеу түрлі патологияларды, мысалы: артрит, тыныс алу жолдарының сырқаттарын, тері ауруларын, асқазан-ішек ауруларын, гинекологиялық ауруларды, трофикалық жараларды, гепатитті, тыныс алу жолдарының қабынуын, пародонт ауруын емдеу барысында сәтті қолданылуда [173,174].

Батпақтың сыртқы көрінісі қара-сұр түсті, қара қатпарлары және күкіртсутектерге тән иісі бар, беткі бөлігінде сұйық фаза тұнған біртекті жұмсақ-иілгіш масса болып табылады. Тұзкөл көлінің аз минералды лай сульфидті батпағының физика-химиялық көрсеткіштері 10-кестеде келтірілген.

Кесте 10 - Тұзкөл көлінің аз минералды лай сульфидті батпағының физика-химиялық көрсеткіштері

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Көрсеткіштер | Өлшем бірлігі | Талаптар | «Тұкөл» пелоиды | «Сақ» пелоиды | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 1 | Сыртқы көрінісі |  | Жұмсақ, паста тәріздес масса. Батпақ массасының бетінде тұнық сұйықтық қабаты болуы мүмкін. | Жұмсақ, паста тәріздес масса. Батпақ массасының бетінде тұнық сұйықтық қабаты бар. | Жұмсақ, паста тәріздес масса. Батпақ массасының бетінде тұнық сұйықтық қабаты бар | |
| 2 | Түсі |  | Қара-сұр түстен қараға дейін | Қара-сұр түс | Қара-сұр түс | |
| 3 | Иісі |  | Күкіртсутектерге сай иіс | Күкіртсутектерге сай иісі бар | Күкіртсутектерге сай иісі бар | |
| 4 | Көлемдік массасы | г/см3 | 1,300-1,900 | 1,97 | 1,73 | |
| 5 | Ұшқыш заттар мен ылғалдың массалық үлесі | % | 25-75 | 48,0 | 38,14 | |
| 6 | Жылжуға қарсыласуы | дин/см2 | 1500-4000 | 2500 | 1973 | |
| 10-кестенің жалғасы | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 7 | Минералды қоспалармен ластануы >0,25 мм, артық емес | % | 3 | 0,20 | 2,5 | |
| 8 | Сутектік көрсеткіш, pH | бірл. pH | 5,0-8,5 | 6,82 | 7,45 | |
| 9 | Сульфидтердің массалық үлесі | % | 0,2-1,1 | 0,11 | 0,10 | |
| 10 | Батпақ ерітіндісініңң минерализациясы | г/дм3 | 110-250 | 56,0 | 74,0 | |
| 11 | Патогенді стафилококки | КОЕ/10 г | Жоқ | жоқ | жоқ | |
| 12 | Pseqdomonas aeruginosa | КОЕ/10 г | Жоқ | жоқ | жоқ | |

Батпақтың ылғалдылығы төмен - 38,14 %, көлемдік массасы - 1,73 г/см3, жылжуға қарсыласуы - 1973 дин/см2. Ылғалдылық мәніне тәуелді жылу сыйымдылығы көп емес, 0,51 кал/г-град, реакция ортасы бейтарап (pH-7,45), тотығу-тотықсыздану потенциалы теріс (Еһ—180 мВ). Коллоидты гидрофильді комплексінің мәні (құрғақ заттан 22,27%) Сақ көлінің табиғи батпағының мәніне (25%) қарағанда төмен екені байқалды. 0,25-5,0 ммөлшемдегі минералды бөлшектермен ластануы 2,5% көрсетеді, ал норма бойынша 3% артық болмауы керек, 5 мм артық минералды қоспалар анықталмаған.

Батпақта бальнеологиялық бағалы компоненттер анықталды: органикалық заттар-3,28% құрғақ заттан; темір сульфиді - 0,69 % құрғақ заттан; батпақ ерітіндінің минерализациясы тұзға қаныққан ерітінділер түріне жатқызылады-187,505 г/дм3; иондық құрамы бойынша-магний-натрий хлоридіне, құрамындағы бром - 0,532 г/дм3; құрамындағы бор қышқылы - 0,115 г/дм3 кондиционды көрсеткіштерге сәйкес [175].

Батпақтың сыртқы көрінісі қара-сұр түсті, қара қатпарлары және күкіртсутектерге тән иісі бар, беткі бөлігінде сұйық фаза тұнған біртекті жұмсақ-иілгіш масса болып табылады.

3.2.3 Азминералды лай сульфидті батпақтан гумин қышқылын бөліп алу әдістемесі

Азминералды лай сульфидті батпақтан гумин қышқылы 3 түрлі әдістеме бойынша бөліп алынды. Бірінші әдістеме бойынша құрғақ зат (пелоид) 0,01 М натрий гидроксиді ерітіндісінде еріп, ары қарай су моншасында 40-600С температурада 1 сағат уақыт аралығында ұсталды. Алынған қою түсті ерітінді қағаз фильтр арқылы фильтрленіп, тұз қышқылы ерітіндісімен бейтараптандырылды. Сутектік көрсеткіш мәні рН-метр көмегімен іске асырылды (сурет-22).

**Пелоид**

**0,01 М натрий гидроксидімен өңдеу (40-60 0С)**

**Фильтрлеу және тұз қышқылы ерітіндісімен рН=7 болғанша бейтараптау**

**ГҚ**

Сурет 22 - Пелоидтан ГҚ бөліп алудың принципиалдық сызбанұсқасы (№1)

Біздің жасалған жұмыста бұл келтірілген әдіспен пелоидтан гумин қышқылдарын алу шығымы 3,5-4,5% болды.

Ары қарай келесі әдістеме бойынша пелоидтан гумин қышқылы бөлініп алынды. Минералды кешендер, сульфидтер, карбонаттар және басқа да минералды компоненттерді жою үшін, органикалық заттардың деструкциясын болдырмау үшін, бастапқы батпақ термиялық әсерсіз, 1М тұз қышқылымен өңделді (сызбанұсқа 2). Тәулік сайын кальций ионына (аммоний оксалатымен сынама), темір ионына (III) (калий тиоцианитымен сынама), карбонат ионына (кальций хлоридімен сынама), сульфид – ионына (II мыс хлоридімен сынама) теріс реакция орындалғанша еріткіш ауыстырылып, тұнба ыстық сумен шайылды, декантация жүргізіліп, хлорид – ионына (күміс нитратымен сынамасы) теріс реакцияға дейін тазартылған сумен фильтрде өңделді.

Өте таза препараттар алу мақсатында спецификалық органикалық заттар экстракциясы пелоид – еріткіш 1:10 қатынасында 0,5 М натрий гидроксиді ерітіндісімен 3 рет өңделді, өйткені кейінгі бөліктерінде минералды компоненттер мөлшері неғұрлым арта түседі.

Берілген кезеңде фульволық, гиматомеланды және гумин қышқылдарды – гумусты қышқылдарды қамтитын экстракт алынды. Осы препаратты алу мақсатында Д.С.Орлова әдістемесінде қарастырылған тұзды қоспалардан бас тартылды.

Натрий тұздары мен гумус қышқылдарын қамтитын экстрактты КУ – 2 катиониттен өткізу арқылы Н – формаға келтірілді.

Препаратты 35 – 40ºС температурада мәжбүрлі желдетуді қолданып ауа – құрғақ күйге жеткізілді.

Спецификалық органикалық заттарды ары қарай фракциялау үшін тұнбаны сүзгіден өткізіліп, фильтратқа 50%, pH=1,0 (әмбебап индикатор бойынша) дейінгі күкірт қышқылы қосылды. Толықтай тұндыру үшін экстрактты 18 – 20 сағатқа қалдырылды. Тұнбадан қалған сұйықтықты декантациялап, фильтрлеп, БАУ маркалы белсендірілген көмірмен адсорбирленген күйге жеткізіп, Форсит [96] әдістемесі бойынша тазалау жүргізілді. D фракциясын көмірден 0,5 М натрий гидроскиді ерітіндісімен алынды және Н – формаға катионит КУ – 2 қолдану арқылы келтірілді, pH тұрақтылығын иономерде реттеп отырылды. Препаратты кептіруді 35ºС аспайтын температурада жүргізілді. Берілген кезеңде фульво қышқылдары алынды.

Фульво қышқылдарын бөліп алғаннан кейінгі фильтрдегі қалдықты сульфат – ионына (барий хлоридімен сынама) теріс реакцияға дейін сумен шайылып, экстрагентті (гиматомелан қышқыл фракциясы) этанолмен ақшыл – сары түске боялғанға дейін толықтай экстракциялау жүргізілді. Еріткіштің максималды мөлшерін вакуумда айдаудан кейін, гиматомелан қышқылын натрий гидроксидінің 0,02 М ерітіндісінде еріту арқылы натрий формасына келтіріп, pH=1,0 дейін күкірт қышқылын қосу арқылы тұндырылды. 18 – 20 сағатқа толық толық тұнуы үшін қалдырылды. Минералды қоспалардан айырылу үшін препаратты тұндыру екі рет қайталанды, содан соң препарат Н – формаға келтірілді, мәжбүрлі желдетуді қолдана отырып 35-40º С кептірілді.

Спиртті экстракциядан кейін фильтрде қалған қалдық гуминді заттардың негізгі бөлігін құрайтын гумин қышқылы болып табылады. Ары қарай натрий гидроксидінің 0,02 М минималды мөлшерінде ерітіп, күкірт қышқылымен тұндырылды. Күлділігі төмен препарат алу үшін қайта тұндыру екі рет жүргізілді, кейін сілтілі ерітінді катиониттен өткіп, кептірілді (сурет -23) [176].

**ПЕЛОИД**

**1M HCl**

**ДЕМИНЕРАЛДАНҒАН ҮЛГІ**

**0,5M NaOH катионит**

**ГсҚ**

**СПЕЦИФИКАЛЫҚ ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАР**

**50% H2SO4**

**АГРЕССИВТІ ФҚ**

**ГМҚ+ГҚ**

**Этанол, 96%**

**Активтендірілген**

**көмір**,**ацетон**

**ФҚ**

**ГҚ қалдығы**

**ГМҚ**

**10%**

**0,02М NaOH, катионит**

**ГҚ**

Сурет 23 - Пелоидтан ГҚ бөліп алудың принципиалдық сызбанұсқасы (№2)

Бұдан әрі қарай 24 - суретте келтірілген әдістеме бойынша пелоидтан гумин қышқылы бөлініп алынды.

Келтірілген 1,2 - әдістеме бойынша пелоидтан гумин қышқылының шығымы 5%-тен аспады. Сонымен қатар, бұл әдістерде тұз қышқылын қолдану соңғы өнімнің деструктизациясына әкелді. Пелоидтың гуминді заттарының қанықпағандық қасиетін ескере отырып, тұз қышқылы алкенді фрагменттеріне қосылуға қабілетті және қосылыстың тотықсыздану қасиетін төмендетіп, соңғы өнімнің құрамына кіруі мүмкін. Биологиялық белсенді субстанцияда хлордың болуы қажет емес фактор. Бұл әдістердің кемшілігі тұз қышқылын қолдану органикалық заттардың табиғи құрылысына кері әсер етіп, олармен реакцияға түсіп, антиоксиданттық қасиетін төмендетеді және өнімнің шығымы азаяды.

Сондықтан, ары қарай хлор қышқылын қолдану арқылы жұмысты жалғастырып, төмендегі әдістемемен пелоидтан гумин қышқылы алынды.

**ПЕЛОИД**

**1M HClО4**

**ДЕМИНЕРАЛДАНҒАН ҮЛГІ**

**0,5M NaOH катионит**

**ГсҚ**

**СПЕЦИФИКАЛЫҚ ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАР**

**50% H2SO4**

**АГРЕССИВТІ ФҚ**

**ГМҚ+ГҚ**

**Этанол, 96%**

**Активтендірілген**

**көмір**,**ацетон**

**ГМҚ**

**ФҚ**

**10%**

**ГҚ қалдығы**

**0,02М NaOH, катионит**

**ГҚ**

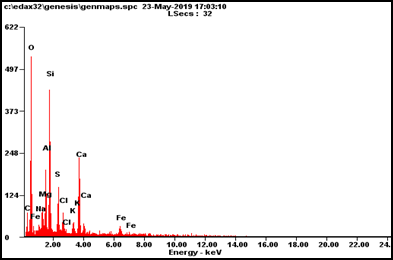
Сурет 24 – Пелоидтан ГҚ бөліп алудың принципиалдық сызбанұсқасы (№3)

Сыйымдылығы 1 л-ден кем болмайтын ыдысқа 100 г азминералды лай сульфидті батпаққа 0,5 л бір молярлы хлор қышқылын қосып, қарқынды көбіктену тоқтағанша 1-3 минут аралығында араластырылып және 24 сағатқа қалдырылды. Тұнбадағы сұйықтықты декантациялап, тұнбаға қайтадан 0,5 л хлор қышқылы құйылды, 24 сағат тұндырып, декантациядан кейін тұнбаға қайта 0,2 лхлор қышқылы құйылды. 24 сағат бойына тұндырып, декантациядан кейін тұнбаға су құйып, араластырып, 1 сағат көлемінде тұндырылды. Операцияны қайталап, тұнбаны Бюхнер воронкасына орнатып, ылғал қағаз фильтрі арқылы кальций иондары мен темір иондарына теріс реакцияға дейін сумен шаймаланды. Еритін минералды қоспалардан ажыратылған тұнбаны 1 л көлемдегі ыдысқа ауыстырып, 0,5 л 0,5 М натрий гидроксиді ерітіндісі құйылды. Көміртек оксидімен (IV) контакт болмау үшін ыдысты тығыз жауып, 12 сағатқа қалдырылды. Тұнбадағы сұйықтықты қабылдағышқа декантациялап, көміртек оксидімен (IV) контакт болмау үшін ыдысты тығыз жауып, сілтілік экстракция операциясын үш рет қайталап, экстракттар біріктірілді. Қара түсті сұйықтықты, яғни сілті ерітіндісін 12 сағат (тығыз жабылған күйінде) тұндырып, аз шамадағы тұнбадан декантациялап, Бюхнер воронкасында ылғал қағаз фильтр арқылы фильтрленді. Фильтрге 30% күкірт қышқылының ерітіндісін тұрақты аралыстырып, қышқылдығы 2-ге жеткенше аз мөлшермен қосып отыра, ерітінді келесі күнге дейін қалдырылды. Тұнбадағы сұйықтықты декантациялап, Бюхнер воронкасына ауыстырып, сульфат-иондарға теріс реакцияға дейін сумен шаймаланды. Тұнбаны 1 л көлемдегі ыдысқа ауыстырып, 0,5л 96% этанолды құйып 12 сағатқа қалдырылды, еріткішті ауыстырып, қоңыр түсі жойылғанша операция қайталанды. Тұнбаға 0,1 молярлы натрий гиддроксиді ерітіндісі қосылып, 12 сағатқа қалдырылды. Сілтілі экстракт қағаз фильтр арқылы фильтрленді. Алынған қара-қоңыр ерітіндіге 30% күкірт қышқылын қышқылдығы 2 жеткенше құйып, 12 сағатқа қалдырылды. Алынған тұнба ылғал қағаз фильтр арқылы сульфаттарға теріс реакцияға дейін фильтрленді. Тазартылған тұнба 0,01 молярлы натрий гидроксиді ерітіндісінде ерітіп, ылғал қағаз фильтр арқылы фильтрленді. Натрий гуматының ерітіндісін КУ-2 катионитімен толтырылған воронкадан өткізіп, Н-формаға ауыстырылды. Препарат 35-400 С температурада кептірілді. Дайын өнім күлділігі <1%, қара түсті өзіне тән иісі бар қабыршақтар түрінде болды. Препаратты қараңғы жерде бюксте сақтаған жөн.

Біздің жасалған жұмыста бұл келтірілген әдіспен емдік батпақтан гумин қышқылдарын алу шығымы 6-6,5% (сурет 24) болды. Бұл көрсеткіш басқада гумин қышқылдарын алу әдістерімен салыстырғанда жоғары болды.

3.2.4 Азминералды лай сульфидті батпақтар мен олардан бөлініп алынған гумин қышқылдарының элементтік құрамының салыстырмалы сипаттамалары

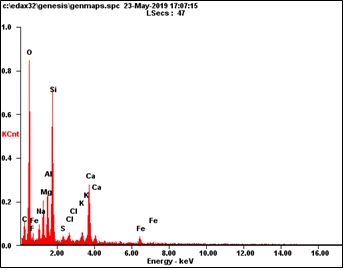
«Сақ» көлі мен «Тұзкөл» көлінен алынған пелоидтың және одан бөлініп алынған гумин қышқылының үлгілері элементтік анализатор – «Микро XRF» көмегімен әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетіне қарасты ашық типті Ұлттық нанотехнологиялық лабораториясында зерттелінді. 11 - кестеде пелоидтың және оның гумин қышқылдарының элементтік құрамы массалық пайызбен келтірілген.



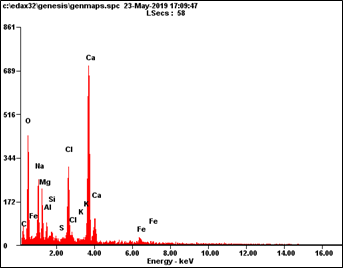
а) «Сақ» пелоиды



б) «Сақ» пелоидының ГҚ



в) «Тұзкөл» пелоиды



г) «Тұзкөл» пелоидының ГҚ

Сурет 25 - Пелоид және оның ГҚ-ның элементтік құрамдары (а,б,в,г)

Кесте 11 - Зерттеуге алынған заттардың элементтік құрамдары

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Аықталатын көрсеткіш | «Сақ» пелоиды | | «Сақ» пелоидының ГҚ | | «Тұзкөл» пелоиды | | «Тұзкөл» пелоидының ГҚ | |
|  | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% |
| *C* | 12.89 | 21.95 | 9.32 | 15.39 | **13,66** | 22,37 | 8,36 | 15,80 |
| *O* | 37.90 | 48.44 | 48.90 | 60.58 | 40,38 | **49,63** | 32,12 | 45,57 |
| *Na* | 0.33 | 0.30 | 0.54 | 0.47 | 1,86 | 1,59 | **6,52** | 6,43 |
| *Mg* | 2.02 | 1.70 | 0.37 | 0.30 | 3,60 | 2,91 | **4,58** | 4,27 |
| *Al* | 4.89 | 3.71 | 1.87 | 1.37 | **4,56** | 3,32 | 0,94 | 0,79 |
| *Si* | 12.33 | 8.98 | 5.67 | 4.00 | 13,79 | 9,65 | 0,56 | 0,46 |
| *S* | 4.67 | 2.98 | 10.69 | 6.61 | 0,72 | 0,44 | 0,22 | 0,16 |
| *Cl* | 2.31 | 1.33 | 0.75 | 0.42 | 1,31 | 0,73 | **9,15** | 5,86 |
| *K* | 2.02 | 1.05 | 0.77 | 0.39 | 1,96 | 0,99 | 0,45 | 0,26 |
| *Ca* | 13.90 | 7.09 | 20.86 | 10.31 | 12,75 | 6,26 | **33,35** | 18,88 |
| *Fe* | 6.73 | 2.46 | - | - | 5,09 | 1,79 | 3,74 | 1,52 |
| *P* | - | - | 0.25 | 0.16 | - | - | - | - |
| *F* |  |  |  |  | 0,30 | 0,31 | - | - |

11-кестеден көрінгендей, пелоидтардың және одан алынған гумин қышқылының құрамында көміртегі, оттегі, натрий, магний, алюминий, кремний, күкірт, хлор, калий, кальций, темір, фосфор және фтор сияқты элементтердің әртүрлі мөлшерде кездесетіндігі анықталынды.

«Сақ» көлі пелоиды мен «Тұзкөл» көлі пелоидының элементтік құрамын салыстырсақ, көміртегі 12,89%-дан 13,66%-ға, оттегі 37,90%-дан 40,38%-ға, кремний 12,33%-дан 13,79%-ға, натрий 0,33%-дан 1,86%-ға жоғары, алюминий 4,89 %-дан 4,56%-ға, күкірт 4,67 %-дан 0,72%-ға, хлор 2,31%-дан 1,31%-ға, калий 2,02 %-дан 1,96 %-ға, кальций 13,90%-дан 12,75%-ға, темір 6,73 %-дан 5,09 %-ға төмен. Ал гумин қышқылдарының элементтік құрамын салыстырсақ, көміртегі 9,32 %-дан 8,36%-ға, оттегі 48,90%-дан 32,12%-ға, алюминий 1,87 %-дан 0,94%-ға, кремний 5,67%-дан 0,56%-ға, калий 0,77%-дан 0,45%-ға төмен, темір мен фтор «Сақ» көлі гумин қышқылында анықталынбаған, сонымен қатар натрий 0,54%-дан 6,52%-ға, магний 0,37%-дан 4,58%-ға, хлор 0,75 %-дан 9,15%-ға және кальций 20,86 %-дан 33,35 %-ға жоғары [175].

8-кестеден көрінгендей «Сақ» және «Тұзкөл» көлі пелоиды мен гумин қышқылдарының элементтік құрамы әртүрлі екендігі көрінеді.

«Сақ» көлі мен «Тұзкөл» көлі пелоиды мен одан алынған гумин қышқылдарының оттегіге (37,90%, 48,90%, 40,38%, 32,12%) және кальцийға гумин қышқылдары (20,86,%, 33,35%) бай екендігі анықталды.

3.2.5 «Тұзкөл» пелоиды гумин қышқылының УК-спектроскопиясы

Гумин қышқылдарының молекуласында хромофорлық және ауксохромды топтар болады. Бұл топтардың болуы ГҚ-ның сілтілі ерітінділерінің қою қоңыр түсін анықтайды. Осыған байланысты УК-спектроскопия ГҚ-н идентификациялаудың тиімді әдісі болып табылады.

Нақты массасы (шамамен 0,1 г) ГҚ 100 мл 0,1 моль/л (мас. 0,4%) натрий гидроксиді ерітіндісінде сұйылтылады, алынған ерітіндінің 1 мл 100 мл өлшегіш колбаға салынып, дистилденген белгісіне дейін сумен сұйылтылады. араластырыңыз және 300-ден 1000 нм-ге дейінгі диапазондағы спектрде анықтаймыз. Салыстыру ерітіндісі: 100 мл дистильденген судағы 1 мл 0,1 моль/л (мас. 0,4%) натрий гидроксиді ерітіндісі.

ГҚ-ның 0,001% сілтілі ерітінділерінің толқын ұзындығы 320-1100 нм диапазонында қалыңдығы 10 мм кварц кюветасында 5 нм аралықпен ультракүлгін жұтылу спектрлерін тіркелді. Алынған нәтижелер 26 - суретте келтірілген.

Сурет 26 - Гумин қышқылының УК-спектроскопиясы

Толқын ұзындығы 465 нм кезінде (Е465/ Е650) экстинкция коэффициенттері анықталынады, оның негізінде Q=E465/E650 түс коэффициенті есептеледі. Q=6,5±0,05 түс коэффициенті анықталды.

3.2.6 Пелоид және одан бөлініп алынған гумин қышқылының ИҚ-спектроскопиясы

Гумин қышқылдары класының келесі сәйкестендіру критерийі - инфрақызыл спектроскопия. Алынған қосылыстардың ИҚ-спектріне сәйкес әртүрлі табиғи заттардың гумин қышқылдарына тән жалпы жолақтар анықталды. Алифатты фрагменттердің жолақтары 2370–1460 см–1 аймақта, 2640 см–1 аймақтаарендік фрагменттер жолақтары, карбонил тобына сәйкес келетін 1700–1720 см-1 жолақтарында табылды. Гидроксильді, карбонилді, карбоксилді, алифатты және ароматты фрагменттер үшін гуминді заттар фракциялары спектріндегі сіңіру жолақтарының максималды қарқындылығы байқалды. 3400 және 3200 см-1 аймақтағы қарқынды сіңіру бастапқы амилдердің болуына байланысты, ол C = O тербелісі нәтижесінде пайда болатын O = C = N карбонилді амидтер тобы. Бұл гумин қышқылдарының молекулаларында ақуыздардың жекелеген бөліктерінің сақталуын көрсетеді. Бастапқы амидтерден басқа, бұл аймақта сіңіру хиноидтық байланыстардың, кетон, карбоксил және карбонил топтарының болуын көрсетеді. Ароматты қаңқаның атомдарының қосарланған байланысының созылу тербелісі қысқа толқын ұзындығына ауысады, бұл пелоидтардан және басқа көздерден алынған көп ядролық заттардың болуын болжайды. Бұл олардың ұқсас молекулалық құрылымға ие екендігін көрсетеді.

Гумин қышқылының ИҚ - спектрлерінің әртүрлілігі олардың пайда болу жағдайларына, синтездеу әдісіне байланысты және мүмкін, қанықпау дәрежесімен, конденсациямен және функционалды топтардың сандық арақатынасына байланысты.

Сонымен, элементтік және ИҚ-спектроскопиялық талдау нәтижелері, сонымен қатар азминералды лай сульфидті батпақтан бөлініп алынған органикалық заттардың тығыздық коэффициенттері, алынған фракцияларды гуминдер класына жатқызуға мүмкіндік береді.

Инфрақызыл спектроскопия көрінетін және ультракүлгін аймақтардағы спектроскопиядан бірнеше артықшылығы бар, өйткені бұл зерттелетін заттардың молекулаларындағы байланыстың барлық негізгі түрлерінің өзгеруін бақылауға мүмкіндік береді. ИҚ сіңіру спектрлеріндегі шыңдардың саны мен орналасуы бойынша заттардың функционалды топтарының табиғатын (сапалық талдау), ал жұтылу жолақтарының қарқындылығы бойынша олардың салыстырмалы сандық қатынасын [177] анықтауға болады.

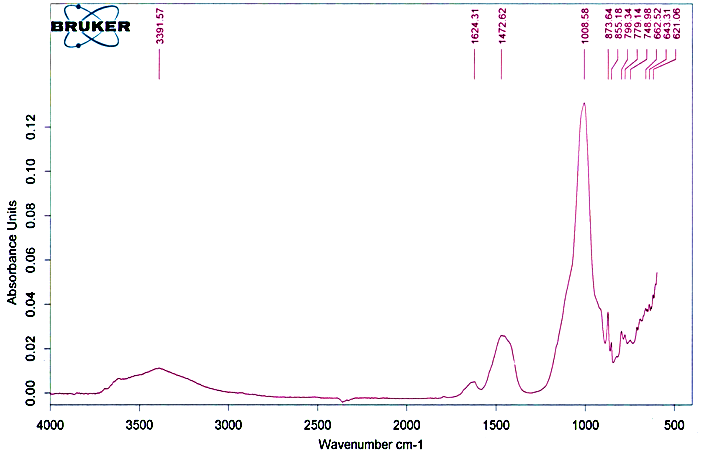
Зерттеуге алынған үлгілердің ИҚ-спектроскопия нәтижесі бойынша: «Сақ» көлі пелоидынан 16 жұтылу жолағы, оның ГҚ-нан 11 жұтылу жолағы, «Тұзкөл» көлі пелоидынан 11, оның ГҚ-нан 16 жұтылу жолағы анықталды (кесте 12, сурет -27,28,29,30).

«Сақ» көлі пелоиды мен «Тұзкөл» көлі пелоидының ИҚ-спектрлерін салыстырсақ, 3700-3200см-1 жұтылу жолақтарына сәйкес келетін гидроксил және амин топтары «Сақ» көлі пелоидынан айқын байқалса, «Тұлкөл» көлі пелоидынан тек – NH2 анықталды. RR’C=CH2 тобы «Тұзкөл» көлі пелоидынан анықталса, «Сақ» көлі пелоидынан анықталмады. 669-628 см-1 аймағында СН2 азотты және күкіртті қосылыстары деформация тербелісі екі үлгіде де анықталды.

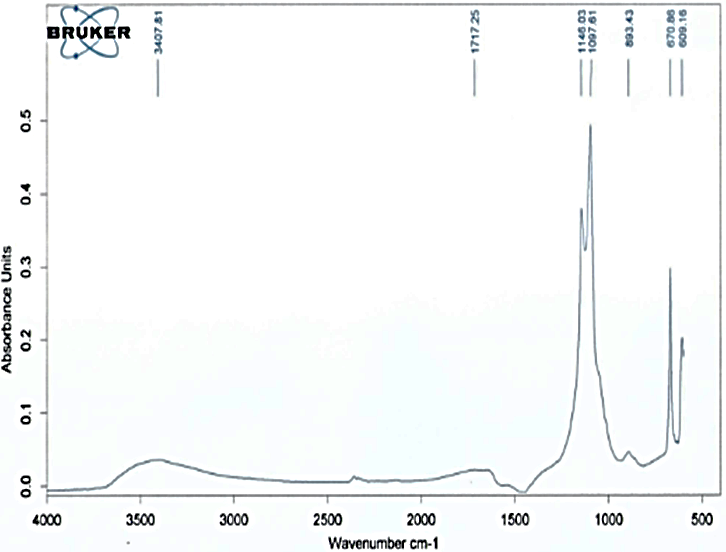
«Сақ» көлі пелоидының гумин қышқылы мен «Тұзкөл» көлі пелоидының гумин қышқылының ИҚ-спектрлерін салыстырсақ, 3700-3200см-1 жұтылу жолақтарына сәйкес келетін гидроксил және амин топтары «Сақ» көлі пелоиды ГҚ-нан (3522, 3400 см-1) жін «Тұлкөл» көлі пелоиды ГҚ-нан (3612, 3446 см-1) анықталды. Екіншілік аминдерге сәйкес келетін R2NH2 тобы 2 үлгіде де анықталды. «Сақ» көлі пелоиды ГҚ-да C=C қос байланыстарының таралу аймағында 1683см-1 қарқынды жолағы анықталса, «Тұзкөл» көлінің пелоидының ГҚ-да анықталмады. RR’C=CH2 тобына сәйкес келетін жолақ «Тұзкөл» көлі пелоидынан анықталса, «Сақ» көлі пелоидынан анықталмады. -СОС тобына сәйкес келетін жолақ тек «Тұзкөл» көлі пелоидының ГҚ-нан анықталды. 669-628 см-1 аймағында СН2 азотты және күкіртті қосылыстары деформация тербелісі екі үлгіде де анықталды [175].

Кесте 12 - Пелоид пен одан бөлініп алынған гумин қышқылдарының ИҚ-спектрлерінің сипаттамасы

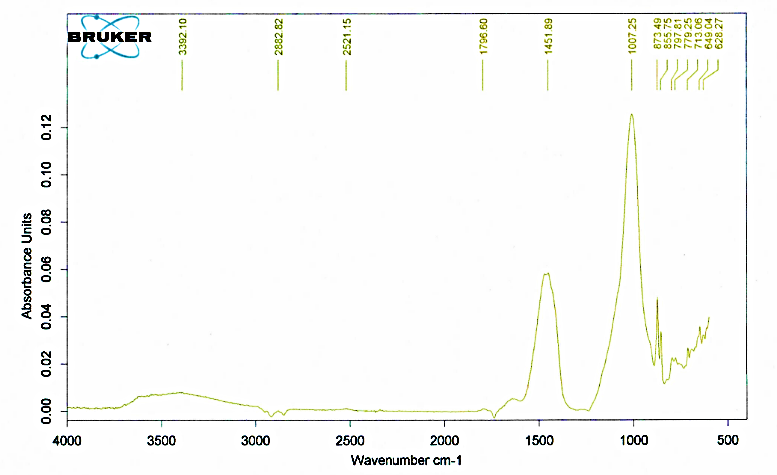
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Қосылыс және функционалдық топ | ИҚпелоид (Сақ) | ИҚГҚ(Сақ) | ИҚпелоид (Тұзкөл) | ИҚГҚ(Тұзкөл) |
| 1 | 3 |  |  |
| 1 | ʋ (NH2) | 3393 | 3400 | 3392 | 3446 |
| 2 | ʋ (OH) | 3646 | 3522 | - | 3612 |
| 3 | R2NH2+ | 2359  2341 | 2363 |  | 2362  2339 |
| 4 | ʋ (C=C) | 1647  1636 | 1683 |  | 1652 |
| 5 | RR’C=CH2 | - | 1759 | 1796 | - |
| 6 | C=O шамасында өлшенген С=C | - | 1619 | - | - |
| 7 | ʋ(-CH3) | 1473  1457 | - | 1451 | 1457 |
| 8 | ʋCH (HRC=CH2) | - | 1417 | - | - |
| 9 | δs(CH3) |  |  |  | 1399 |
| 10 | υas(COC) |  |  | 1007 | 1078  953 |
| 11 | Біріңғай біріккен, 1,3-, 1,2,3- и 1,3,5-біріккен | 1008 | 1106  1050 |  |  |
| 12 | ʋ(CH) | 873  855  797  777 | 883 | 873  855  797  779  713 | 871 |
| 13 | Сүйеніштің айналмалы, маятникті деформациясы, CH2-, азотты және күкіртті қосылыстар | 669  656  634 | 667 | 649  628 | 667  656  641  629  619  610 |



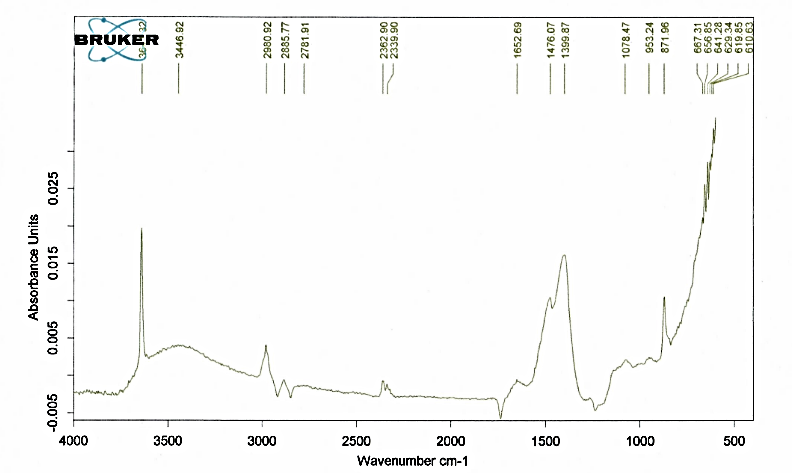
Сурет 27 - Сақ пелоидының ИҚ-спектрлері



Сурет 27 - Сақ пелоиды ГҚ-ның ИҚ-спектрлері

****

Сурет 29 - Тұзкөл пелоидының ИҚ-спектрлері

****

Сурет 30 - Тұзкөл пелоиды ГҚ-ның ИҚ-спектрлері

3.2.7 Пелоидты гумин қышқылының 1H ЯМР спектроскопиясы

ЯМР спектроскопиясы ядролардың магниттік моменттерінің бағытын өзгертуге байланысты сыртқы магнит өрісіне нольді емес айналудан (спин) тұратын ядролары бар зат арқылы электромагниттік энергияның резонанстық сіңуін анықтауға мүмкіндік береді. Сигналдың ЯМР спектріндегі орны әдетте салыстырмалы стандарттың химиялық ығысуымен (δ) сипатталады. Соңғысы ретінде тетраметилсилан Si (CH3)4 (ТМС) 1H ЯМР қолданылады. Химиялық жылжу бірлігі - бұл құрылғы жиілігінің миллионыншы үлесі (м.ү.). Егер біз ТМС сигналын нөл деп алсақ. Сигналдың әлсіз өріске ауысуы химиялық ығысудың оң мәні болып саналады.

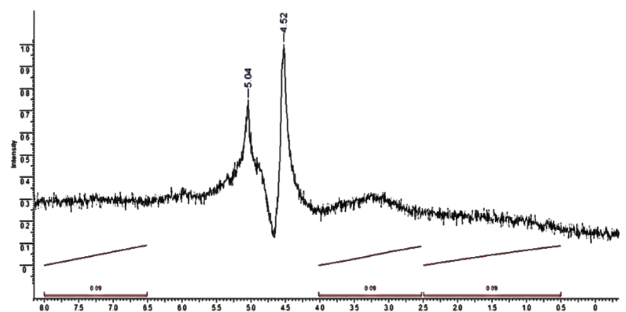
1H ЯМР спектрін тіркеу үшін әдетте қолданылатын еріткіштер (ДМСО-D6 және ГМФА-D18) зерттелген қосылыстардың төмен ерігіштігіне байланысты жарамсыз болып табылады. Олар полярлы емес органикалық еріткіштерде іс жүзінде ерімейді және полярлы ерітінділерде (ДМСО) шектеулі түрде ериді. Суда, қышқылдықтың барлық диапазонында фульвоқышқылдары ғана ериді; гематомелан, гумин және гумус қышқылдары сулы сілтілі ерітінділерде ғана оңай ериді, сондықтан ЯМР спектрлерін тіркеу үшін еріткіш ретінде 0,1 М сұйылтылған натрий гидроксиді ерітіндісі қолданылды.

1H ЯМР спектрлер Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университетінің Инженерлік саладағы ЯМР-спектроскопия зертханасында жүргізілді (Көкшетау қаласы).

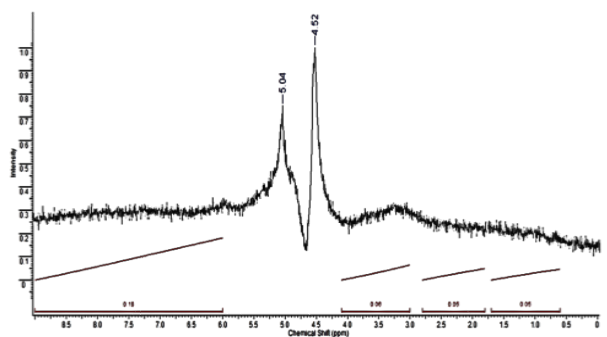
Зерттелген үлгілердің 1H ЯМР спектрлері бойынша сутек атомының саны анықталынды. Протондарды интеграциялау үшін үш аймақ таңдалып алынды. Үлгідегі алифаттық топтың протондары - 0.5-2.5 м.ү. аймақ; карбоксил тобының протондары - 2.5-4.0 м.ү. және 6.5-8.0 м.ү. - фенолдық және ароматтық топ протондарының жалпы құрамы. Зерттелген үлгілердің құрамында гуминдік заттардың болуына байланысты есептеу үшін келесі аймақтар алынды: қаныққан алифаттық топ сигналдары - 0.6-1.7 м.ү.; аллил протондарының және фрагменттердің ароматты құрылымымен қос байланысқан метилен тобының сигналдары -1.8-2.8 м.ү.; карбинол тобының протондары (ОСН3, ОСН2) -3.0-4.1 м.б.; ароматтық протондар - 6.0-9.0 м.ү.

Зерттелетін үлгілердің 1Н ЯМР спектрлерінде көптеген жеке сигналдардың суперпозициясын білдіретін анық көрінетін жеке шыңдардың сандарынан тұрады.

1H ЯМР спектроскопиясының проблемаларының бірі - ерітіндінің қалдық протондарын гумин қышқылдары протондарының аз қарқындылығы бар сигналдарымен қабаттасуы салдарынан сигналдардың бөлінуін ажырату. ЯМР1H спектрін NaOD еріткішінде D2O-да тіркеу сутегі атомдарының үш түрін сараланған бағалауға мүмкіндік береді: карбоксил топтары (2,5м.ү.тен 4 м.ү. дейін аймақты), фенолды және ароматты (6,5 м.б.-тен 8,0 м.б. дейін аймақты) және алифатты фрагменттер (0,5 м.ү.тен 2,5 м.ү. дейінгі аймақты). Көрсетілген типтегі сутек атомдарының гумин қышқылдарында болуы әр түрлі спектрлі аймақтардағы сигналдарды интеграциялау арқылы анықталды.



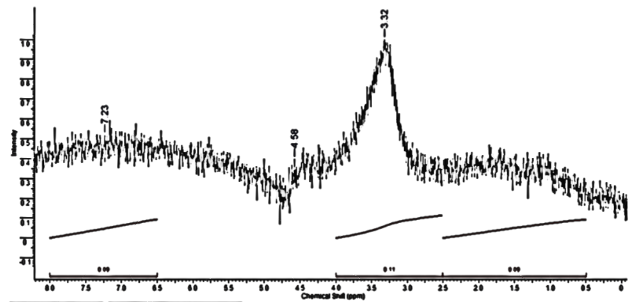
а)



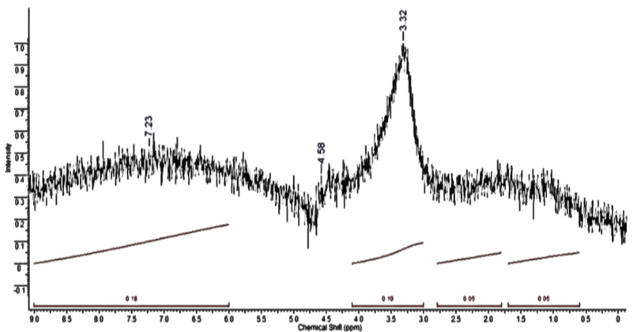
б)

Сурет 31 - Сақ пелоиды ГҚ-ның 1Н ЯМР - спектрлері

«Сақ» көлінің пелоидты гуматының 1H ЯМР спектрінде «Тұзкөл» көлі гуматының 1Н ЯМР спектрінде кездесетін барлық негізгі белгілер бар (сурет 31), ароматты протондар (6-9 м.ү.) біршама басымдылық көрсеткен. Сонымен қатар алифатты топтың протондары (0,5-2,5 м.ү.), карбоксил протондар (2,5-4,0 м.ү.), фенолдық және ароматты топ протондарының жалпы құрамы (6.5-8.0 м.ү.) бірдей интегралды қарқындылықты (0,09 м.ү.) көрсетті.



а)



б)

Сурет 32 - Тұзкөл пелоиды ГҚ-ның 1Н ЯМР - спектрлері

«Тұзкөл» көлінің пелоидының гумин қышқылының 1Н ЯМР спектрінің интегралды қарқындылығы (сурет 32) «Сақ» көлінің пелоидты гумин қышқылының 1H ЯМР спектрімен салыстырғанда карбоксил тобының протондары (2.5-4.0 м.ү.) және карбинол тобының протондары (ОСН3, ОСН2) (3.0-4.1 м.ү.) біршама басымдылық көрсетті. Бірақ қаныққан алифаттық топ (0.6-1.7 м.ү.) пен аллил протондарының және фрагменттердің ароматты құрылымымен қос байланысқан метилен тобының сигналдары (1.8-2.8 м.ү.) бірдей шамада.

Кесте 13 - Пелоидты ГҚ-ның 1Н ЯМР спектрлері

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1Н ЯМР спектрінің интегралды аймағы | 1Н ЯМР спектрінің интегралды қарқындылығы | |
| ГҚ Сақ | ГҚ Тұзкөл |
| алифатты топтың протондары - 0.5-2.5 м.ү. | 0.09 | 0.09 |
| карбоксил тобының протондары- 2.5-4.0 м.ү. | 0.09 | 0.11 |
| фенолдық және ароматты топ протондарының жалпы құрамы - 6.5-8.0 м.ү. | 0.09 | 0.09 |
| қаныққан алифаттық топ сигналдары - 0.6-1.7 м.ү. | 0.05 | 0.05 |
| аллил протондарының және фрагменттердің ароматты құрылымымен қос байланысқан метилен тобының сигналдары -1.8-2.8 м.ү. | 0.05 | 0.05 |
| карбинол тобының протондары (ОСН3, ОСН2) -3.0-4.1 м.ү. | 0.06 | 0.10 |
| ароматты протондар - 6.0-9.0 м.ү. | 0.18 | 0.18 |

Пелоидты гумин қышқылдарының 1Н ЯМР спектрлерін салыстыратын болсақ, 13-кестеден айқын көрініп тұрғандай «Тұзкөл» пелоиды гумин қышқылының 1Н ЯМР – спектрлерінің интегралды сигнал қарқындылығы «Сақ» пелоиды гумин қышқылының спектрлерінен аса жоғары. Фенолдық және ароматты топ протондарының жалпы құрамы (6.5-8.0 м.ү.) барлық үлгілерде бірдей шамада, қаныққан алифатты топ (0.6-1.7 м.ү.) пен аллил протондарының және фрагменттердің ароматты құрылымымен қос байланысқан метилен тобының сигналдары (1.8-2.8 м.ү.) шамамен тең.

3.2.8 Пелоид пен оның гумин қышқылдарын электронды сканерлеуші микроскопиялық әдісімен талдау

«Тұзкөл» көлінен алынған пелоид және одан бөлініп алынған гумин қышқылдарының үлгілері электронды сканирлеуші микроскоп Quanta-3D 200i (FEI, США компания) көмегімен әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетіне қарасты ашық типті Ұлттық нанотехнологиялық лабораториясында зерттелінді. Зерттеу нәтижесінде алынған олардың микрофотографиялары 33-36 - суреттерде кескінделген.

C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\1_001.tifC:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\1.tif

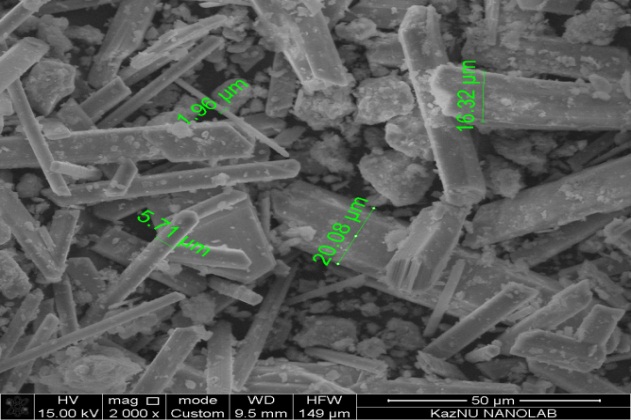
а) х2000

**C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\1_002.tifC:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\1_003.tif**

б) х5000

Сурет 33 - «Сақ» пелоидының (а, б) микросуреттері

2000х және 5000х есе үлкейтілген масштабта пелоидтың ұсақөлшемді бөлшектері 1,89; 66,47; 29,63 және 5,63, сәйкесінше 4,40; 8,87; 5,32 және 2,06 мкм-ге дейінгі бөлшектердің беттік морфологиясы зерттелініп, біркелкі еместігі анықталды [175].

****C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\2_001.tif

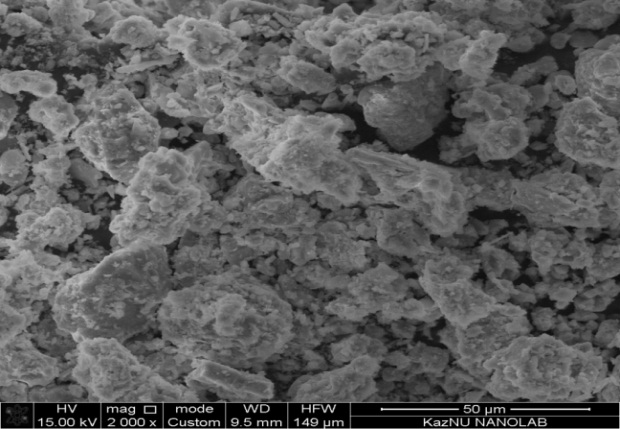
а) х2000

C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\2_003.tifC:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\2_002.tif

б) х5000

Сурет 34 - «Сақ» пелоиды гумин қышқылының (а, б) микросуреттері

34-суреттен көрінгендей, 2000х есе үлкейтілген масштабта айқындалған гуминдік заттардың беттік морфологиясындағы бөлшектердің өлшемі біркелкі емес 5,71; және 1,96; және 16,32; 20,08; мкм-ге тең екендігі анықталынды. Ал 5000х есе үлкейтілген масштабтағы ұсақөлшемді бөлшектері әр түрлі және біртекті емес, яғни 1,40; 2,09; 4,70 және 537,3 мкм-ге тең екендігі анықталды.

C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\3.tif****

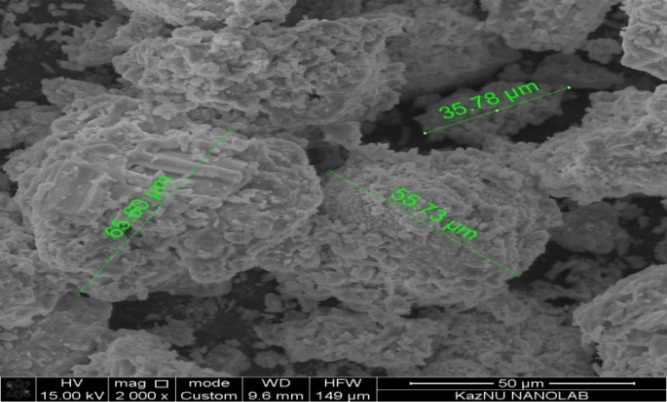
а) х2000

**C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\3_002.tif**C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\3_003.tif

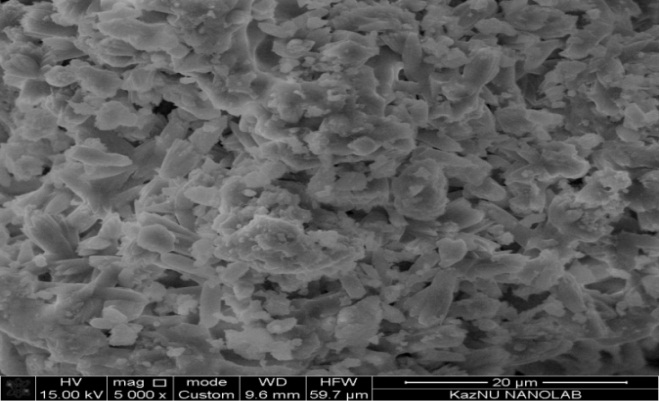
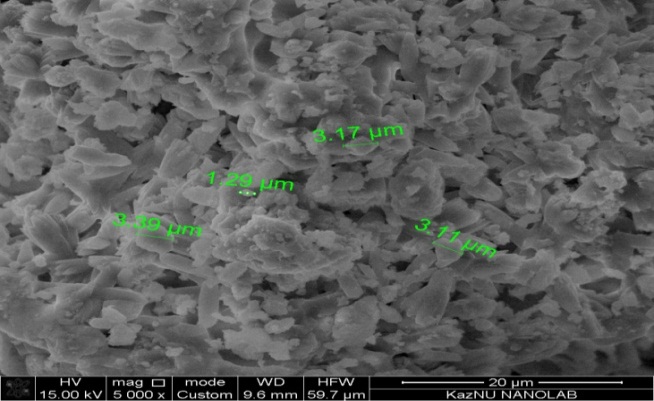
б) х5000

Сурет 35 - «Тұзкөл» пелоидының (а, б) микросуреттері

2000х және 5000х есе үлкейтілген масштабта пелоидтың ұсақөлшемді бөлшектері 20,15; 22,44; 20,98 және 32,73, сәйкесінше 2,74; 1,03; 1,61 және 1,15 мкм-ге дейінгі бөлшектердің беттік морфологиясы зерттелініп, біркелкі еместігі анықталды.

**C:\Users\User\Desktop\Дидар\Микрофотграфия\4_001.tif**

а) х2000

****

б) х5000

Сурет 36 - «Тұзкөл» пелоиды гумин қышқылының (а, б) микросуреттері

36-суреттен көрінгендей, 2000х есе үлкейтілген масштабта айқындалған гуминдік заттардың беттік морфологиясындағы бөлшектердің өлшемі біркелкі емес 65,60; 55,73; және 35,78 мкм-ге тең екендігі анықталынды. Бірақ осы масштабтағы гуминдік заттар бөлшектерінің өлшемі пелоид бөлшектрінен ірі екендігі көрінеді. Ал 5000х есе үлкейтілген масштабтағы ұсақөлшемді бөлшектері керісінше ұсақтау және біртекті, яғни 3,39; 3,11; 3,17 және 1,29 мкм-ге тең екендігі анықталды.

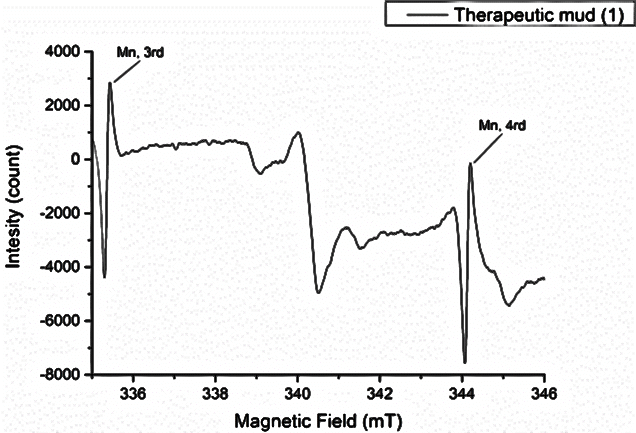
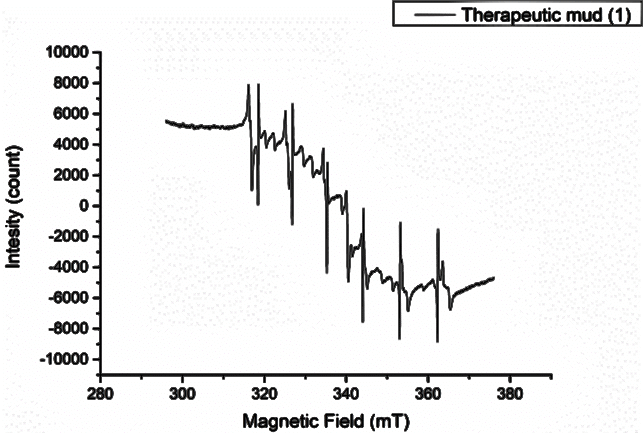
Қорыта келгенде, «Сақ» пен «Тұзкөл» көлінен алынған пелоидтардың, олардан бөлініп алынған гумин қышқылдары үлгілерінің беттік морфологиясындағы бөлшектердің өлшемі біркелкі емес екендігі анықталды.

3.2.9 Пелоид пен одан бөлініп алынған гумин қышқылының парамагниттік қасиеттері (ЭПР)

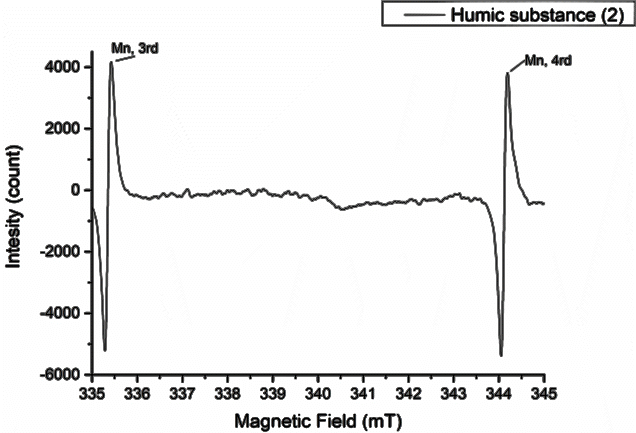
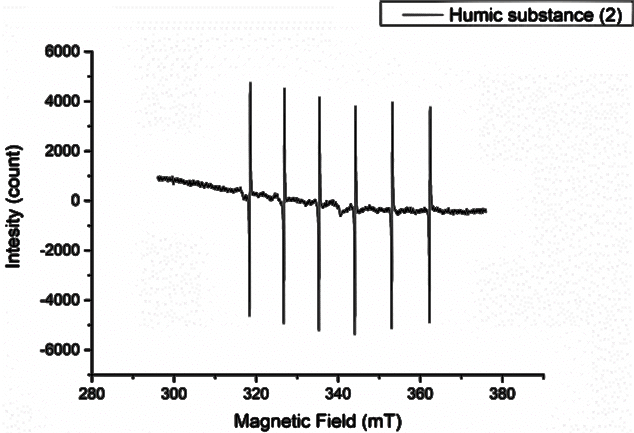
Эксперименттердің көптігі арқылы семихиноидтық типтегі бос органикалық радикалдардың және топырақтың органикалық заттарының биохимиялық процестерінің маңызды рөлі болып табылады.

Электрондық парамагниттік-резонанстық әдіс жоғары сезімталдық пен бос радикалдары бар заттардың құрылымы туралы кең ақпарат береді [178]. Бұл әдіс заттардың парамагниттік спинмен магнит өрісімен өзара әрекеттесуіне негізделген. Парамагниттер орналастырылғанда және магнит өрісі болғанда, парамагнит осы өріске тартылады, бұл магниттік моменттердің болуымен байланысты. Магниттік моменттер жұтылмаған электрондар арқылы жасалады. Электронның магниттік моментінің көрінісі электронның өз осінің айналасында (айналдыру қозғалысы) айналуына байланысты, нәтижесінде айналу осі бойына бағытталған магнит өрісі пайда болады. Егер химиялық тотығу-тотықсыздану реакциясы кезінде молекулада тақ электрондар пайда болса, онда мұндай молекула парамагниттік қасиеттерге ие болады. Түрлі молекулалардың санынан тұратын күрделі биологиялық жүйелерде парамагниттік молекулалардың құрамы салыстырмалы түрде аз. Бұл, атап айтқанда, бос радикалдардың көпшілігі жоғары реакциялық қабілетке ие және әртүрлі жасушаішілік қосылыстармен химиялық реакцияларға оңай енуіне байланысты, олардың өмір сүру ұзақтығы өте қысқа болады. Сондықтан дәстүрлі магнитометриялық әдістерді қолдану арқылы күрделі биологиялық жүйелердегі парамагниттік молекулалардың химиялық өзгеруін бақылау іс жүзінде мүмкін емес. Тек ЭПР әдісі ғана биологиялық жүйелердегі әртүрлі парамагниттік бөлшектердің электрондық құрылымын іріктеп анықтауға және зерттеуге мүмкіндік береді.

ЭПР спектрлерінің негізгі параметрлеріне резонанстық сызықтың қарқындылығы, формасы мен ені, g-фактор жатады. Резонанстық сызықтың қарқындылығы үлгінің парамагниттік бөлшектерінің санына пропорционал болатын абсорбция қисығының астындағы ауданмен анықталды.

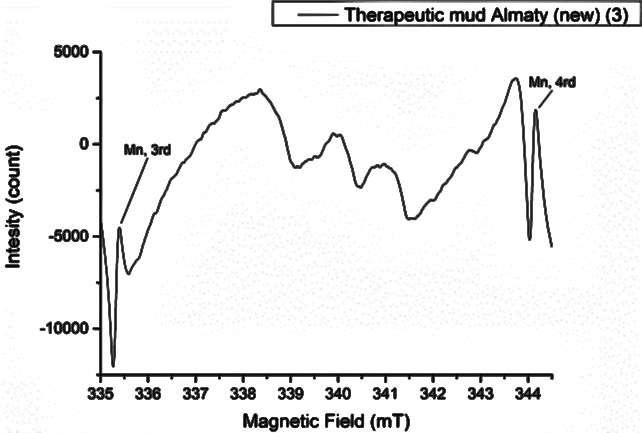
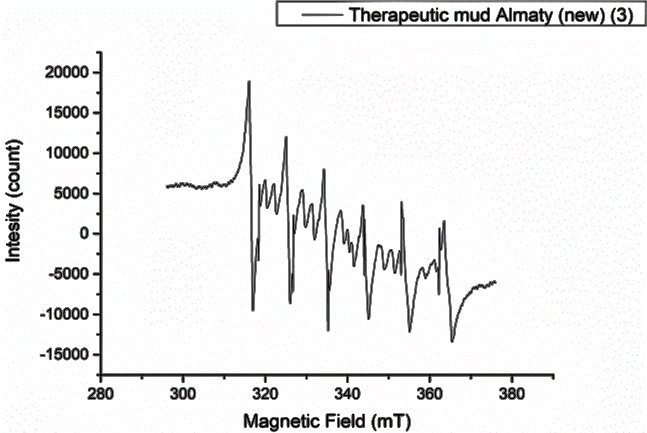


а) б)

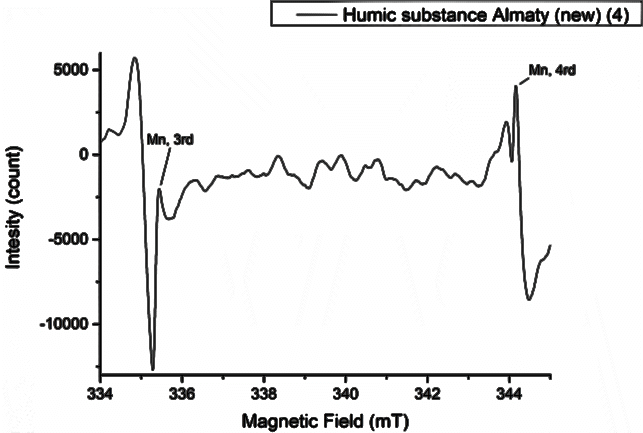
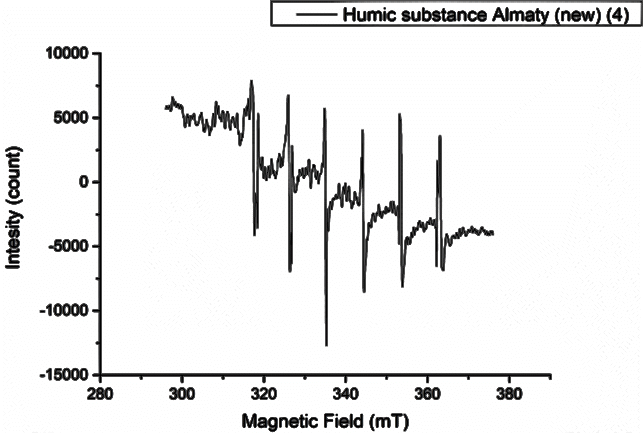


в) г)

Сурет 37 - «Сақ» пелоидының (а, б) және оның ГҚ-ның (в, г) ЭПР спектрлері



а) б)



в) г)

Сурет 38 - «Тұзкөл» пелоидының (а, б) және оның ГҚ-ның (в, г) ЭПР спектрлері

Пелоид пен одан бөліп алынған гумин қышқылдарының құрамындағы парамагниттік орталықтар құрамының салыстырмалы өзгеруін анықтадық. ЭПР спектріндегі резонансты жұтылу сызығының орнын анықтайтын параметр ретінде Ланде ыдырауы спектроскопиялық факторды немесе электронды магниттік моменттің толық бұрыштық моменттінің қатынасына тең g-факторды қарастыруға болады (кесте-14).

Кесте 14 - Пелоид пен оның гумин қышқылының g-фактор мен бос радикалдар концентрациясының сипаттамасы

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Үлгінің аты | БРК, N, спин/г | Сызықтың ені  ЭПР, ∆H, mT | g-фактор |
| 1 | «Сақ» пелоиды | 1,38∙1019 | 0,486 | 2,0031 |
| 2 | «Сақ» пелоидының ГҚ | 8,83∙1017 | 0,526 | 2,0029 |
| 3 | «Тұзкөл» пелоиды | 8,7∙1018 | 0,566 | 2,0026 |
| 4 | «Тұзкөл» пелоидының ГҚ | 3,75∙1018 | 0,617 | 2,0018 |

Абсорбциялық сызықтардың интегралды қарқындылығын есептеу пелоид пен гуминдік заттардың үлгілерінде толтырылмаған электрондардың концентрациясын бағалауға мүмкіндік берді. Зерттелетін препараттардың спектрінде орташа g = 2,002 болатын бір қарқынды кең сызықты анықтауға болады, бұл бос электронның g-факторының (g = 2,0023) жақын мәні бар гуминдік заттар құрылымында бос радикалдардың болатындығын көрсетеді (37-38 сурет). Күрделі ароматты құрылымдар гуминді заттар құрылымындағы бос радикалдарды тұрақтандырады [168, с. 17]. Спектрлердің біртиптілігі зерттелетін заттардың ұқсас құрылымын дәлелдейді.

ЭПР сигналдарының болуы гумин қышқылдарынң жақсы дамыған конъюгацияланған қос байланысты жүйесі бар полимерлер екенін көрсетеді.

Парамагниттік орталықтардың концентрациясы 3,66•1015 спин/г құрайтын көмір қабаты (уголный пек) спиндерінің белгілі концентрациясы бойынша есептелген. Парамагниттік орталықтардың концентрациясын талдау (кесте 14) «Сақ» көлінің пелоидының молекулалары бос радикалдардың ең аз санын құрайтындығын көрсетеді. «Сақ» көлінің пелоидты гуматының парамагниттік орталықтардың концентрациясы 8,83∙1017 спин/г мәнді құрады, бұл пелоид пен оның гуминдік заттарының максималды мәніне жетеді. «Тұзкөл» көлінің пелоидының бос радикалдардың концентрациясы 8,7∙1018 спин/г шаманы құрайды [175, с. 134].

Пелоидты гумин қышқылдарының парамагниттік орталықтарының концентрация мәндерін салыстыратын болсақ ең жоғарғы мәнді «Сақ» көлінің пелоидты гуматы (8,83∙1017 спин/г), ең төмеңгі мәнді «Тұзкөл» көлінің пелоидынан бөліп алынған гумат (3,75∙1018 спин/г) құрады.

«Сақ» көлінің пелоидының парамагниттік орталықтарының төмен концентрациясы олардың құрамы туралы, сондай-ақ аз конденсацияланған құрылымдармен сипатталатын, яғни ароматты құрылымдардың төменгі құрамымен сипатталатын, осы фракциялардың конъюгацияланған жүйелерінің қол жетімді бос орбитальдарының бөлшектерін тұрақтандыру мүмкіндігін көрсетеді. Бұл заттар R немесе ROO радикалдарымен әрекеттесіп, тотығу тізбектерін бұзып, липидтердің тотығуын тежейді.

Пелоидты гумин қышқылдарының парамагниттік орталықтардың жоғары мөлшері молекулада бос радикалдардың болуын сипаттайды, өйткені бұл қосылыстар ароматты компоненттің жоғары құрамымен сипатталады. Мүмкін, бұл радикалдар «тұзақ» емес, электронды донорлар болуы мүмкін.

Гумин қышқылдарының элементтері мен құрылымдық құрамы туралы мәліметтер қатардағы ароматтылықтың жоғарылағанын көрсетеді: «Тұзкөл» көлінің пелоидынан бөліп алынған гумин қышқылы, «Сақ» көлінің пелоидты гумин қышқылының бұл фракциялардың конденсацияланған құрылымда бос радикалдар түзу қабілетін сипаттайды. Біз осындай қатарды парамагниттік орталықтардың концентрациясының жоғарылауына сәйкес дайындау арқылы аламыз.

3.2.10 Азминералды лай сульфидті батпақтардан бөлініп алынған гумин қышқылының антиоксиданттық касиеттерін амперометриялық әдіс арқылы анықтау

Оттегінің активті түрлерінің шамадан тыс жинақталуы қорғаныс антиоксиданттық жүйелерінің қалыпты жұмысының бұзылуына әкеледі. Бұл биомолекулалардың тотығу зақымдануы мен химиялық модификациясының жоғарылауына, ағза ұлпалары мен жасушалардың қызметінің бұзылуына әкеледі. Осы негізде химиялық қосылыстардың биологиялық белсенділігінің маңызды сипаттамасы жануарлар мен адам ағзаларының қажетсіз асқын тотығу процесін тежеу ​​мүмкіндігі болып табылады. Антиоксиданттармен әрекеттесу олардың зерттелетін заттардың тотығу-тотықсыздану қасиеттерімен тығыз байланысты болғандықтан [83, с. 19].

Үлгідегі антиоксиданттың жалпы мөлшерін тікелей өлшеуге мүмкіндік беретін әдістердің бірі - амперометриялық [169, с. 132, 170, с. 70], онда белгілі бір потенциалдағы жұмыс істейтін электродтың бетіндегі сынақ затының электрохимиялық тотығуынан пайда болатын электр тогы өлшенеді. Реакция кезінде пайда болатын реакциялық қоспалардың (атап айтқанда, бос радикалдардың) тежелуі бағаланатын әдістер бар [170, с. 70, 180].

Жаңа химиялық технологиялар мен материалдарды ғылыми-зерттеу институтында осы құрал үшін ұсынылған кверцетиннің градуирленген графигін құру үшін стандартты кверцетин ерітінділерінің сигналдары олардың концентрациясының өсу реті бойынша тіркелді. Алынған нәтижелер бойынша кверцетин концентрациясына тәуелді шың ауданының (сигнал мәні) графигі құрылды.

Сурет 39 - Кверцетин концентрациясына тәуелді шың ауданының графигі

Нәтижелер бес рет өлшенген ортаща арифметикалық мән ретінде алынып (салыстырмалы орташа квадраттық ауытқу 5%-дан аспайды), градуирленген график салынды (сурет 39).

Зерттелетін үлгілердегі кверцетинге тең антиоксиданттардың массалық концентрациясы алынған хроматограммалардан шыңның ауданын есептеу арқылы кверцетиннің градуирлеу графигі анықталды. Антиоксиданттардың жалпы құрамы 0,001%; 0,010%; 0,100 және 1,000% (масс.).

Кесте 15 - Кверцетинге қатысты антиоксиданттар жалпы мөлшері (АЖМ) мәнінің амперометриялық әдісі

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| р/с | Ерітінді концентрациясы (масс.%) | АЖМ\* 10-2 мг/мл | | | |
| 0,001 | 0,010 | 0,100 | 1,000 |
| 1 | «Сақ» пелоиды | 0,03 | 1,24 | 5,01 | 32,79 |
| 2 | «Сақ» пелоидының ГҚ | 0,12 | 2,02 | 8,13 | 69,32 |
| 3 | «Тұзкөл» пелоиды | 0,05 | 0,71 | 4,28 | 40,72 |
| 4 | «Тұзкөл» пелоидының ГҚ | 0,09 | 0,93 | 5,37 | 49,81 |

15-кестеде келтірілген мәліметтерден гумин қышқылының құрамындағы антиоксиданттардың жалпы мөлшері олардың концентрациясының жоғарылауына байланысты біртіндеп артуы байқалады, ал «Сақ» көлі мен «Тұзкөл» көлінің пелоидтары мен олардың гумин қышқылдарымен салыстыратын болсақ гумаин қышқылдарынан жоғары антиоксидант мөлшері байқалды (сурет 40). Гумин қышқылдарының ішінде «Сақ» көлі пелоидты гумин қышқылы 0,001% концентрациясында антиоксиданттардың мөлшері «Тұзкөл» көлінің пелоидынан бөліп алынған гумин қышқылынан 1,3 есе көп.

Гумин қышқылы ерітінділерінің концентрациясының жоғарылауымен зерттелген фракциялардағы антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің жоғарылауы байқалды.

Сурет 40 - 1% (масс.) концентрациядағы пелоид және оның гумин қышқылдарының антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің өзгеруі

«Сақ» көлінің пелоиды мен гумин қышқылы 4 есе, «Тұзкөл» көлінің пелоиды мен гумин қышқылы 4,5 есе артты. Пелоид және олардың гумин қышқылдарының концентрациясының бұдан әрі 0,1-ден 1% -ға дейін артуымен антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің өзгеруі «Сақ» көлінің пелоидты гумин қышқылы, «Тұзкөл» көлінің пелоидынан бөліп алынған гумин қышқылы, «Тұзкөл» көлінің пелоиды, «Сақ» көлінің пелоиды сәйкесінше 9, 7, 8, 10, 7, 9, 6, 8,5 және 8,7 есе артқандығы байқалды [175, с. 135].

Алынған нәтижелерден пелоид және олардың гумин қышқылдары антиоксиданттық қасиеттерге ие, ал олардың аздаған белсенділігі аз концентрацияда байқалады деп қорытынды жасауға болады.

Антиоксиданттың жалпы құрамының препарат концентрациясына тәуелділігін анықтау үшін концентрация диапазонындағы антиоксидант құрамының өзгеру жылдамдығын есептедік: 0,001% - 0,01%, 0,01% - 0,1% және 0,1% -1%, формула бойынша:

, (10)

мұндағы, ν - антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің өзгеру жылдамдығы;

∆АЖМ - гуминд қышқылдарының әртүрлі концентрацияларындағы антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің айырмашылығы; ∆W - гумин қышқылдарының концентрациясының (%) айырмашылығы.

Сурет 41 - Пелоид пен ГҚ әртүрлі концентрацияларының антиоксиданттар мөлшеріне тәуелділігі

Антиоксиданттардың жалпы мөлшерінің өзгеру жылдамдығының мәні 41-суретте диаграмма түрінде көрсетілген.

Берілген графиктерден көріп отырғандай, концентрацияның артуымен антиоксиданттық қасиеттердің өзгеру қарқындылығы айқын байқалды.

Осылайша, «Сақ» және «Тұзкөл» көлі пелоидты гумин қышқылдарының антиоксиданттық қасиеттерін көрсетудің тиімділігі препараттың мөлшеріне (дозасына) тәуелді, әсіресе «Сақ» көлінің пелоидты гумин қышқылының (дозадан) тәуелділік әсері көп. Жалпы антиоксидант құрамының өзгеруінің заңдылықтары ерітінділер концентрациясының жоғарылауымен гумин қышқылдарының макромолекулалары арасындағы молекулааралық және молекулаішілік өзара әрекеттесудің артуымен байланысты болуы мүмкін. Макромолекулалардың функционалды топтары арасындағы өзара әрекеттесудің өсуі гумин қышқылының антиоксиданттық қасиеттердің көрінісін тежейді.

Пелоидты гумин қышқылындағы табиғи антиоксиданттардың жалпы құрамының мәні оларды жеке терапия ретінде, сондай-ақ антиоксиданттық белсенділігі бар жаңа дәрілік заттарды жасау үшін ұсынуға мүмкіндік береді.

3.2.11 Пелоидты гумин қышқылдарының биологиялық қолжетімділігі

Гумин қышқылдарының, сондай-ақ олардың туындыларының фармакотерапиялық әсері қосылыстардың биологиялық мембраналар арқылы өту қабілетіне тікелей байланысты. Пелоидты компоненттерді биомембраналар арқылы тасымалдау олардың жоғары молекулалық салмағына байланысты елеулі қиындықтар туғызады. Сонымен қатар, гумин қышқылдарының құрылымы стохастикалық типке ие және жоғары дәрежедегі бұзылулармен сипатталады. Макромолекулаларда сутектік байланыстардағы иондық жұптардың есебінен әртүрлі молекулалық конгломераттардың түзілуін тудыратын белсенді фрагментаралық әрекеттесулер болады. Гумин қышқылдарының макромолекулалары әртүрлі формада болуы мүмкін екені белгілі, олардың пішіні температура, заттардың концентрациясы, ортаның рН, иондық күші және т.б. факторларға байланысты болады [181, 182, 183]. Осыған байланысты биологиялық қолжетімділігін және пелоидты препараттарды анықтау мәселесі өзекті болып табылады.

Гумин қышқылы препараттарының биожетімділігін анықтау келесі әдіс бойынша жүргізілді: бірдей көлемдегі (2 мл) және әртүрлі концентрациядағы гумин қышқылдарының ерітінділері 10 мл тазартылған суы бар (оңтайлы көлемдер эмпирикалық түрде анықталды) диализатқа арналған стаканға батырылған диализаторға орналастырылды. 1 сағаттан кейін диализаттың оптикалық тығыздығы UviLine 9100 құрылғысында толқын ұзындығы 320-1100 нм, қалыңдығы 10 мм кюветтерде анықталды. Гумин қышқылдарының мөлшері бұрын алынған калибрлеу қисығы бойынша анықталды (сурет-42).

Сурет 42 - Пелоидты гумин қышқылдары ерітінділерінің оптикалық тығыздығының олардың концентрациясына тәуелділігі

Диализдің сандық сипаттамаларын алу үшін ерітінділердің оптикалық тығыздығының (D) олардың 10-3 - 7\*10-3 (масс.) (сурет 42); корреляция коэффициенті 0,9841 болды.

Алынған нәтижелер негізінде гумин қышқылдарының ену дәрежесі (ε) формула бойынша есептелді:

%, (11)

мұндағы, W(диал.) – диализден кейінгі ерітіндідегі гумин қышқылдарының массалық үлесі;

W (бастапқы) – диализаторға салынған гумин қышқылы ерітінділерінің массалық үлесі.

Алынған мәліметтерден көрініп тұрғандай (кесте 16), гумин қышқылдарының жекелеген фракцияларының биологиялық мембраналар арқылы ену қабілеттілігі ерітінділердің қышқылдығына байланысты.

Кесте 16 - Ортаның әртүрлі рН мәндеріндегі гумин қышқылдарының биомембраналар арқылы ену дәрежесі

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Биомембраналар арқылы ену дәрежесі, | | | | |
| pH | 4,0 | 6,0 | 7,4 | 9,0 |
| ГҚ | 2,7 | 19,7 | 20,1 | 20,9 |

Белгіленген заңдылық фракциялардың молярлық массаларының шамаларының диапазонына сәйкес келеді.

рН мәндерінің 9,0-ге дейін жоғарылауымен қосылыстардың диализінің рН 7,4 кезіндегі коэффициент мәндеріне қатысты 8-9% симбатикалық жоғарылауы байқалады (16-кесте, 43-сурет).

Диализдің жоғарыда аталған ерекшеліктері гумин қышқылдарының конформация формасының өзгермелілігімен анықталады. Жалпы, диализдің макромолекула құрамындағы ионогендік топтардың санына тәуелділігі қадағаланады.

рН

Сурет 43 - Гумин қышқылының биомембраналар арқылы ену

дәрежесінің ерітіндінің рН тәуелділігі.

рН мәндерінің жоғарылауымен гумин қышқылының макромолекулалары ұзартылған конфигурацияға ие болады. Бұл натрий катиондары бар сілтілі ортада тұз түзілу процестерінің күшеюіне байланысты қышқыл топтарының иондану дәрежесінің жоғарылауына байланысты. Бұл жағдайда молекулалық құрылымның ұқсас зарядталған фрагменттерінің өзара электростатикалық тебілуінің жоғарылауы байқалады, бұл макромолекуланың ұзаруына және оның пішінінің сызықтыға жақындауына ықпал етеді. рН мәні 4,0-ге дейін төмендеуімен диализге қабілетті молекулалар санының күрт төмендеуі макромолекулалардың сфераға жақын пішінді алатынын көрсетеді. Макромолекуланың бұралуы көптеген сутектік байланыстардың пайда болуына байланысты болуы мүмкін. Нәтижесінде стохастикалық орамның бетінде құрылымның алифатты және ароматты фрагменттері басым болады, бұл мембраналар арқылы мұндай конгломераттардың диализіне кедергі келтіреді.

Жоғарыда келтірілген болжамдар күміс иондарымен модификацияланған фракциялардың диализдік қабілетін зерттеу арқылы расталады (2-кесте).

Гумин қышқылдарының диализіне катиондардың әсеріне мысал ретінде күміс иондары арқылы жүзеге асырылды. Күміс ионы жұмсақ Льюис қышқылы бола отырып, макромолекулаларға натрий ионымен бірдей бағытта әсер етіп, макромолекулалардың ұзартылған кеңістіктік пішінінің пайда болуына ықпал етеді. Ол үшін заттың 0,1% (мас.) ерітіндісі күміс нитратының 0,02 моль-экв/л ерітіндісінің 0,5 мл қосу арқылы өзгертілді

Көріп отырғанымыздай (сурет 44) күміс гуматының диализі гумин қышқылдарының диализіне қарағанда 1,2 есе қарқынды. Диализ диметил сульфоксиді (ДМСО) трансагентінің қатысуымен 0,1 % концентрацияда жүргізілді; 1,0; 5; және 10% масс. Спектроскопия нәтижелері көрсеткендей, диметилсульфоксид пелоидты препараттардың биологиялық мембраналар арқылы ену дәрежесін арттырады. Диметилсульфоксидтің 0,1% ерітіндісі гумин қышқылдарының енгіштігіне айтарлықтай әсер етпейді, ДМСО 1% ерітіндісін енгізгенде ену дәрежесі 31,65% артады. Гумин қышқылдары мен күміс гуматы үшін оңтайлы концентрация 10% ДМСО құрайды, бұл кезде пелоидтық препараттардың максималды шығымы және ену дәрежесінің 1,6 есе жоғарылауы байқалады [184].

Кесте 17 - Әртүрлі рН мәндерінде күміс иондарымен модификацияланған пелоидты гумин қышқылдарының диализ дәрежесі

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Биомембраналар арқылы ену дәрежесі, | | | | |
| pH | 4,0 | 6,0 | 7,4 | 9,0 |
| ГК | 4,9 | 21,3 | 29,5 | 32,1 |

Сурет 44 - Гумин қышқылының биомембраналар арқылы ену дәрежесінің диметилсульфоксид концентрациясына тәуелділігі

Алынған нәтижелер биологиялық мембраналар арқылы гумин қышқылы мен олардың туындыларының енуінің түбегейлі мүмкіндігін көрсетеді. Ену дәрежесі ортаның қышқылдығына, иондық күшіне және трансагенттердің болуына байланысты. Зерттелетін пелоидтық препараттардың биожетімділігі әлсіз сілтілі ортада жоғарылайды және қышқылда төмендейді, бұл макромолекулалардың кеңістіктік конфигурациясының өзгеруіне байланысты.

Тәжірибе нәтижесінде гумин қышқылдары мен олардың күміс иондарымен комплекстерінің биомембрана арқылы су ортасына өтуінің әртүрлі факторларға тәуелділік сипатын анықтадық. Әлсіз сілтілі орта гумин қышқылының макромолекулаларының бетінде теріс заряды бар ионогендік топтардың көбеюіне ықпал етеді, бұл, шамасы, молекуланың жеке фрагменттерінің электростатикалық кері итеруінің жоғарылауымен бірге жүреді. Мүмкін, стохастикалық орамның үстіңгі құрылымдары бұзылып, молекулалардың кеңістіктік пішінінің өзгеруіне әкеледі.

Қорытынды: алынған нәтижелер биологиялық мембраналар арқылы гумин қышқылдарының және олардың күміс иондарымен кешендерінің енуінің іргелі мүмкіндігін және осы заттардың биологиялық қолжетімділігінің қышқылдық, ерітіндінің иондық күші және трансагенттердің болуына тәуелділігін көрсетеді.

**ҚОРЫТЫНДЫ**

1. Ой-Қарағай қоңыр көмірінің элементтік құрамын, физика-химиялық және техникалық сипаттамаларын анықтау (*W*а=7,8 %, Аа=12,0 %, *Vdaf* =35,8%, C*daf*=78,49 %, H*daf* =4,97 %, S*daf* =0,10 %, N*daf* =0,10 %, O*daf* =16,34 %, С/Н=15,8; O/C = 0,20) негізінде зерттеуге алынған көмір гумин қышқылын бөліп алуға жарамды деген қорытынды жасалды.
2. Алғаш рет Тұзкөл пелоидынан гумин қышқылын бөліп алудың жаңа әдістемесі жасалды. Жаңа әдістеме бойынша гумин қышқылының шығымы 6,5% артты. Алынған нәтижелер бойынша әдістемелік нұсқаулық (ISBN 978-601-04-6240-3) жарыққа шықты.
3. Қоңыр көмір мен пелоид және олардың гумин қышқылдарының құрылымдық компоненттерін заманауи физика-химиялық әдістерімен зерттеу нәтижесінде төмендегідей қорытынды жасалды:

* ИҚ-спектроскопия нәтижесі бойынша метиленді тізбек, карбоксил топтары, гидроксил тобының және СО байланыстары, карбоксил топтарындағы ОН-топтары, азотты және күкіртті қосылыстары деформация тербелісі барлық үлгіде де анықталғандығы көрсетілді;
* УК-спектроскопия нәтижесі бойынша гумин қышқылының түс коэффициенті (4.8±0,02) анықталынды. Бұл өз кезегінде зерттеуге алынған үлгінің гумин қышқылы екендігін дәлелдейді және оның құрамында ароматтық топтардың басым екендігін көрсетеді.
* ЯМР-спектроскопия нәтижесі бойынша гумин қышқылының түзілуі кезінде ароматты фрагменттердің жойылатынын және тұрақтырақ өнімдердің жинақталатындығы көрсетілді;
* Пелоидты гумин қышқылдарының парамагнитті орталықтарының жоғары мөлшері молекулада бос радикалдардың болуын сипаттайды және бұл қосылыстар ароматты компоненттің жоғары екендігін көрсетеді.

1. Амперометриялық әдіс арқылы бастапқы өнім мен олардың гумин қышқылының антиоксиданттық белсенділігі анықталды. Пелоидты гумин қышқылдарының антиоксиданттардың жалпы құрамының жоғары мәні (49,81\*10-2 мг/мл) оларды жеке терапия ретінде, сондай-ақ антиоксиданттық белсенділігі бар жаңа дәрілік заттарды жасау үшін ұсынуға мүмкін деп қорытынды жасауға болады.
2. Антиоксиданттық белсенділігі бойынша алынған нәтижелер Алматы технологиялық университетінің «Азық–түлік өнімдерінің сапасы мен қауіпсіздігін бағалау» ғылыми-зерттеу орталығында жүргізілген сынау актісімен расталды.
3. Гумин қышқылының биологиялық белсенділік қасиеті ауыл шаруашылығы саласындағы өсімдіктер мен дақылдардың өніп-өсуіне биологиялық ынталандырғыш ретінде қолдануға болатындығы өндіріске ендіру актісі және ҚР пайдалы модельге патентімен (№8559) дәлелденді.
4. Алынған нәтижелер пелоидты гумин қышқылдарының және олардың күміс иондары бар кешендерінің биологиялық мембраналар арқылы енуінің мүмкіндігі, сондай-ақ аталған заттардың биологиялық қолжетімділігінің ерітіндінің қышқылдығына, иондық күшіне және трансагенттердің болуына тәуелділігін көрсетті.

**ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ**

* 1. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К.,

Байжомартов Б.Б. «Теория и практика переработки угля» Монография. – Алматы: Издательство «Білім», 2013, – 496 с.

* 1. Каирбеков Ж.К., Жалгасулы Н., Аубакиров Е.А. «Новые технологии добычи и переработки полезных ископаемых»: Монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 224 с.
  2. Каирбеков Ж.К.Переработка твердых горючих ископаемых. Книга, – Алматы: типография «BTS print», – 2014, – 260 с.
  3. Евсеева ММ. Пелоидотерапия в современной гинекологической практике // Вести. восстановительной медицины. 2008. - №1(23). - С. 54-59.
  4. Лещинский А.Ф. Пелоидо- и фармакотерапия при воспалительных заболеваниях. - Киев, 1985. -184 с.
  5. Калинин С.В. Физиология грязелечения как частный случай неспецифической адаптации организма // Вопр. курортологии. - 2003. - № 4. - С. 52-53.
  6. Нечипуренко О.Н. Грязи - природные биогенные стимуляторы, механизмы целебного действия // Провизор. - 1998. - №6. - С. 54-57.
  7. Strampfcr M.J. Smoking, estrogen, and prevention of heart disease in women // Mayo elin. proc. - 19#9. - Vol. 84. - P. 1553-1657.
  8. Семионова, М.А. Химико-фармацевтическое и организационно - экономическое обоснование применения гуминовых кислот пелоидов: автореф. дис канд. фарм. наук - Самара, 2006. – 20 с.
  9. Шустов, Л.П. Экстракты иловой сульфидной грязи и обоснование их приме­нения в клинической практике // Вопр. курортологии. - 1999.- №6. -С. 35-37.
  10. Улащик, B.C. Общая физиотерапия: учебник. - Минск, 2004. - 327с.
  11. Шинкаренко, А.Л. Органическое вещество донных отложений // Тамбуканское озеро и era лечебная грязь. - Ставрополь, 1954. – С. 50-68.
  12. Шустов, Л.П. Экстракты иловой сульфидной грязи и их лечебное примене­ние - Томск, 1996. -182 с.
  13. Чуков, С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещест­ва почв в условиях антропогенного воздействия. - СПб.: СПбГУ, 2001.-216 с.
  14. Адилов В.Б., Бережнов Е.С., Требухова Т.М., Требухов Я.А. Природные лечебные ресурсы Самарской области // Вопр. курортологии, физио­терапии и ЛФК. - 2008. - Да 2. - С. 45-47.
  15. Аввакумова Н.П. Противовоспалительная активность препаратов в ряду гу­мусовых кислот низкоминерализованных иловых сульфидных грязей // Международный журнал по иммунореабилитации. - 2002. - Т. 4, №1. - С. 190-191.
  16. Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертифика­ции: метод, указания № 2000/34 / В.Б. Адилов. Н.С. Бережнов, И.Н. Бобровницкий и др.
  17. Пунтус, Ф.А. Изучение химической природы гумусовых кислот сапропелей: автореф. дисс. канд. хим. наук. - М., 1976. – 18 с.
  18. Жданова А.В. Изучение структурных компонентов и физико-химических свойств гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей как источника антиоксидантных лекарственных средств: дисс.канд.фарм.наук - Самара, 2011. - 134 с.
  19. Бахман В.И. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов). - М.: ЦНИИКиФ, 1965. – 217 с.
  20. Черепанова, М.Н. Групповой состав органических веществ лечебных грязей // Вопр. изучения лечебных минеральных вод, 1ри- зей и климата. - М., 1976. -Т. 31. - С. 142-146.
  21. Абдрахманов, A.P. Xapaктеристика микрофлоры, выделенной при хрониче­ских иднекситах, и влияние бальлеолечения на биологические свойства микроорганизмов в эксперименте в клинике. // Вопр. курортологии, физиотерапии *и* -ЛФК. -2004. - №4. - С. 21-23.
  22. Холопов. А.П., Шагиель В. Грязелечение - М.: ЭКО НЕДРА, 2005. - 55с.
  23. Косьянова, З.Ф. Химическая характеристика и биологическая активность гу­мусовых кислот некоторых лечебных грязей: автореф. дис. канд. биол. наук. - М., 1985. - 20с.
  24. Кречетова Е.В. Гуминовые кислоты горючих сланцев. Их свойства и строение: автореф. дисс. канд. биол. наук. - М., 1994.-20 с.
  25. Катунина В.В. Экологическая и биохимическая активность гиматемелановых кислот пелоидов: автореф. дис. канд. биол. наук. - Самара, 2007. -20 с.
  26. Лодыгин В.Д., Безосиков В.А., Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзонистых болотно-подзонистых почв/ СпБ.: Наука,2077.-с.5-8.
  27. Попов А.И., под.ред. Ермакова Е.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование/ СПб., 2004.-248с.
  28. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ/ Гуминовые вещества в биосфере. -1993.- №4.-С.1626.
  29. Агапов А.И. Специфические органические вещества лечебных грязей как источник пелоидопрепаратов гуминового ряда: автореф. дис. д-ра биол. наук. - Самара,1999.-58 с.
  30. Никопова С.И., Чуков С.Н. Применение метода ЭПР к изучению модельных гумусово-железистых соединений / Моделирование почвообразовательных процессов гумидной зоны.-Л.: Изд-во ленингр. уп-та, 1984, С. 115-128.
  31. Копонова М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения / М.;1963-292 с.
  32. Свободнорадикальное окисление и сердечно-сосудистая патология: коррекция антиоксидантами, М. 2003. - С.22
  33. Зенков, Н.К. Окислительный стресс: Биохимический и патофизиологический аспекты. - М.: Наука / Интерпериодикс, 2001. – 343с.
  34. Perez. M.G. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage system by EPR, С NMR, FTlR and fluorescence spectroscopy M.G. Pcrez, Neto L.M., Saah S.C. // Geoderma-2004.-Vol. 118- P. 171 - 190.
  35. Владимиров Ю.А. Свободные радикалы в биологических системах // Соросовский образовательный журн. 2000.- № 12.- С.3-19.
  36. Мехтиев С.Н., Гриневич В.Б., Кравчук Ю.А. Острый алкогольный гепатит: прогноз и подходы к терапии // Рос. журн. гастроэнтероло­гии, гепатологии, колопроктологии. - 2008. - Т. XVIII, № 6. - С. 43-49.
  37. Шинкаренко А.Л. Органические вещества лечебных грязей и их роль в ме­ханизме действия на организм: метод, рекомендации. - Пятигорск, 1973. – 27с.
  38. Меньщикова К.Н., Зенков Н.К., Ланкин В.З. Окислительный стресс: патологические состояния и заболевания - Новосибирск: АРТА. 2008. – 284 с.
  39. Мартинович. Г.Г. Окислительно-восстановительные процессы в клетках. - Минск: БГУ, 2006. – 154 с.
  40. Ланкин В.З. Перекисное окисление липидов в этимологии и патогенезе аэро-склероза // Арх. патолог. - 1989. - Т.51. Вып. 1.-С. 80-84.
  41. Шанин Ю.Н. Антиоксидантная терапия и клинической практике (теорети­ческое обоснование и стратегия поведения. - СПб., ЭЛВИ, 2003. - 128с.
  42. R.C. Averett, J.A. Leenheer Humic Substances in die Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures // U.S. Geological Sur­vey Open-File Report - Denver, Colorado, 1989. - 377 p.
  43. Oрлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации // Химия почв. - М.: МГУ. 1992. – 325 с.
  44. Перминова И.В. Гуминовые вещества вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. - 2008 - №1. - 60 с.
  45. Лодыгин В.Д - Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ почв. - СПб.: Наука. 2007. - С. 5-8.
  46. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение. - СПб., 2004.-248 с.
  47. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. - 1993. №4. - С. 16-26.
  48. Ковалевский Д. В. Исследование структуры гуминовых методами спектроскопии ЯМР 1Н и 13С: дис. канд. хим. наук. – М. 1998. – 140 с.
  49. Куликова Н.А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к рас­тениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов: автореф. дис д-pa биол. наук. - М., 2008. – 48 с.
  50. Bollag J.M. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pol­lutants to humic substances. // Sci. Total Environ. 1992. V. 117/118. P. 357-366.
  51. Мурадов С.В., Рогатых С.В. Физико-химические свойства растворов лечебной грязи и основы технологии получения пелоидных препаратов // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. №3. С.214-217.
  52. Жилин Д.М. Исследование реакционной способности и детоксицируюших свойств гумусовых кислот: по отношению к соединениям ртути (ІІ): автореф. дис... канд. хим*.* наук. - М., 1998. -24с.
  53. Кухаренко Т.А. О молекулярной структуре гуминовых кислот // Гуминовые вещества в биосфере. - 1993. -№ 4. - С. 27-36.
  54. Лодыгин В. Д - Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ почв. - СПб.: Наука. 2007. - С. 5-8.
  55. Schnitzer, M. The synthesis, chemical structure, reaction and functions of humic 165 substances // Humic substances effect on soil and plants. – 1986. – № 3. – Р. 26-28.
  56. Stevenson F. J. Humic Chemistry: Genesis, Composition // John Wiley & Sons. New York. – 1994. – pp. 34-41.
  57. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соровский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56-63.
  58. Кухаренко Т. А. О молекулярной структуре ГС. // Гуминовые вещества в биосфере. – М., 1993. – С. 27-35.
  59. Перминова, И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис…док. хим. наук. – М., 2000. – 359 с.
  60. Стригуцкий, В. П. Подобие структур ароматического ядра нативного гуминового комплекса и препаратов гуминовых кислот // Химия твёрдого топлива. – 1996. – № 6. – С. 29-32.
  61. Aruoma, O.I. Evalution on the Antioxidant and Prooxidant Action on Gallie Acid and Its Derivatives. // I. Agric. Food. Chem., № 41 - 1993, P. 1880-1885.
  62. Глебова, Г.И. Гиматомелановые кислоты почв. - М.: МГУ. 1985. - 73с.
  63. Кухаренко, Т.А. О молекулярной структуре гуминовых кислот // Гуминовые вещества в биосфере. - 1993. -№ 4. - С. 27-36.
  64. Аввакумова, H.И. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. - Самара: ГП Перспектива; СамГМУ, 2002. – 124 с.
  65. Kappler A. Synthesis and characterization of specifically J 4C-labeled

humic model compounds for feeding trials with soil-feeding termites // Soil Biol, Biochem. -2000 - V.32 - pp. 1271-1280.

* 1. Никонова, С.И. Применение метода ЭПР к изучению модельных, гумусово-железистых соединений // Моделирование почвообразовательных процессов гумидной зоны. - Л.: Изд-во Ленингр. уп-та. 1984. С. 115-128.
  2. Екатеринина Л.И. Исследование производных гуминовых кислот (к вопросу о механизме реакции с двухлористым оловом) // Почвоведение. - 1971. - № 3. - С. 68-75.
  3. Сыркин А.Л., Коган А.Х., Дриницин С.В. Применения антиоксиданта коэнхима Q10 как вариант цитопротекции при ишемической болезни сердца / Клип. мед. - 1998. - №7. - С. 24-27.
  4. [Margaret Suárez Muñoz,](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131714004554?via%3Dihub#!) [Clara Melián Rodríguez](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131714004554?via%3Dihub" \l "!), [Alina Gelen Rudnikas and other autors](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131714004554?via%3Dihub#!)  Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses, [Applied Clay Science](https://www.sciencedirect.com/science/journal/01691317), [Volume 104](https://www.sciencedirect.com/science/journal/01691317/104/supp/C), February 2015, Pages 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.029>
  5. Глебова Г.И. Определение размеров и формы частиц гуминовых кислот с помощью электронной микроскопии // Почвоведение. –1973. №7. С. 115–117.
  6. Chen Y., Banin A., Schnitzer M. Use of the scanning electron microscope for structural studies on soil and soil components // Scanning electron microscopy. Рart 3: Proceeding of the workshop on techniques for particulate matter studies on SEM. – Chicago, 1976. – Р.425–432.
  7. Stevenson L., Schnitzer M. Transmission electron microscopy of extracted fulvic and humic acids // Soil Sсience. – 1982. – Vol 133. – №3. – Р.179–185.
  8. Орлов Д.С., Чуков С.Н. II Всероссийская конференция «Гуминовые вещества в биосфере» // Обзор материалов II Всерос. конф.«Гуминовые вещества в биосфере», прошедшей 3–6 февр. 2003 года на фак.почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова
  9. Горовая А.И. Роль физиологически активных гуминовых веществ в адаптации растений к действию ионизирующей радиации и пестицидов// Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, 1993.- С. 144-150.
  10. Обозовская В.Б. Дешевый и эффективный разжижитель шлама // Цемент. – 1961. – №1. – С. 24–27.
  11. Posner A.M., Greeth S.M. A studу of humic acids by aguili-brium ultracentrifugation // Soil Sсi. – 1972. – Vol. 23. – №3. – Р.333–341
  12. Забрамный Д.Т., Победоносцева Н.И. Окисление бурых углей месторождения Кызыл-Кия кислородом под давлением до максимального содержания гуминовых кислот // Материалы I науч.-техн. конф. по использованию углей Киргизии: Тр. Фрунз. политехн. ин-та. – Фрунзе, 1971. – С. 282–287.
  13. Жоробекова Ш.Ж., Исаев Ш. Аминокислотный состав фракций гуминовых кислот торфа // Тр. молодых уч-х. – Фрунзе, 1974. –Вып. 2. С. 94–101.
  14. Логинов А.Ф., Комиссаров И.Д. Катодная поляризация свинцового электрода в сернокислых растворах в присутствии гуминовых кислот // Гуминовые препараты. – Тюмень, 1970. – С. 162–180
  15. Кухаренко Т.А. Окисление ископаемых углей кислородом в щелочной среде // Химия твердого топлива. – 1973. – №1. – С. 167–169.
  16. Забрамный Д.Т., Победоносцева И.С., Победоносцева Н.И., Умаров Т.Ж. / Углегуминовые кислоты и их использование – Ташкент: Фан, 1980. – 151 с.
  17. Христева Л.А. О природе действия физиологически активных форм гуминовых кислот и других стимуляторов роста растений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Киев: Урожай, 1968. С. 13–27.
  18. Гумаров Р.Х. Брикетирование шаргуньской угольной мелочи с присадкой аммониевых солей гуминовых кислот // Узб. хим. журн. –1964. – №6. – С. 67–71.
  19. Гумаров Р.Х. Применение выветрелых Кызыл-Кийских углей в качестве связующих для брикетирования каменноугольной мелочи//Материалы I науч.-техн. конф. по использованию углей Киргизии: Тр. Фрунзен. политех. ин-та. – Фрунзе, 1971. – С. 361–364.
  20. Джаманбаев А.С., Текенов Ж.Т., Баймендиева А.Ш. Брикетирование углей Киргизии. – Бишкек: Илим, 1991. – 124 с.: табл.
  21. Драгунов С.С. Органо - минеральные удобрения и химическая характеристика гуминовых кислот // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Харьков: Изд-во Харьковск. ин-та. 1957.- С. 11-18.
  22. А.с. 116144 (СССР) Способ получения гуминовых удобрений из твердого горючего ископаемого / А.А. Хотунцев, Т.А. Кухаренко, Г.М. Волков. – Опубл. 1958, Бюл. №11.
  23. Святец И.Е., Агроскин А.А. Бурые угли как технологическое сырье. – М.: Недра, 1976. – 123 с.
  24. Христева Л.А., Ярчук И.Н. Использование торфа, выветрившихся каменных углей и углистых сланцев для получения гуминовых удобрений // Тр. совещания «Новые методы рационального использования местных топлив». - Рига: Изд-во АН Латвийской ССР, 1959.
  25. Кухаренко Т.А., Екатернина Л.Н., Кулаков В.К., Мельников В.В. Использование бурых углей Ирша-Бородинского и Назаровского разрезов для получения гуминовых удобрений // Химическая переработка топлив (химия и технология) - М.: Наука, 1965.- С. 43-54.
  26. Екатернина Л.Н., Кулаков В.К., Мельников В.В., Кухаренко Т.А. Получение гуминовых удобрений и стимуляторов роста из окисленных бурых углей действующих разрезов Канско-Ачинского бассейна // Химия и классификация ископаемых углей. - М.: Наука, 1966.
  27. Батячев Е.Б., Тенклевский М.М. Приготовление гуминовых торфоминерально-аммиачных удобрений на дозировочно-смесительной установке // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Киев: Урожай, 1968.- Ч.3.- С. 291-293.
  28. Реутов В.А., Вигдергауз Л.М. Основы технологии производства гуминовых удобрений из бурых углей и их сырьевая база на Украине// Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Киев: Урожай, 1968.- Ч.3.-С. 176-188.
  29. Таджиев А.Т., Далиев М. Технология получения гуминовых удобрений из бурого угля и гидролизного лигнина и эффективность их внесения под сельскохозяйственные культуры // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Киев: Урожай, 1968. - Ч. 3. – С. 258-265.
  30. Технологическая схема производства аммонизированных углегуминовых удобрений и гумофоса / М.Н. Набиев, Д.Т. Забрамный, А.Т. Таджиев, В.И. Базилев // Полимерные и гуминовые препараты в народном хозяйстве. – Ташкент, 1964. – С. 7–10.
  31. Забрамный Д.Т. К вопросу о дифференцированном и более эффективном использовании сырья при производстве гуминовых удобрений // Полимерные и гуминовые препараты в народном хозяйств. - Ташкент: ФАН, 1964.- С.21-25.
  32. Аннаева Г. Эффективность различных норм и сроков внесения углегумата аммония на урожайность тонковолокнистого хлопчатника: Автореф. дисс. …канд. сельхоз. наук. - Ташкент, 1989.
  33. Забрамный Д.Т., Таджиев А.Т., Далиев М. Технология получения гранулированных углегуминовых удобрений из выветрившихся углей месторождения Кызыл-Кия // Тр. Фрунзенского политехн.ин-та: Мат-лы I Науч.-техн.конф. по использованию углей Киргизии.- Фрунзе, 1971.- С. 300-303.
  34. Христева Л.А., Ярчук И.И., Кузько М.А. Физиологические принципы технологии гуминовых удобрений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1957.- С. 163-184.
  35. Кононова М.М. Важнейшие итоги исследования почвенного гумуса // Почвоведение. – 1957. – №11. – С. 43–61.
  36. Горовая А.И. Роль физиологически активных веществ гумусовой природы в адаптации растений и ионизирующей радиации и пестицидам: Автореф. дис.… д-ра биол. наук. - Минск, 1984.- 45 с.
  37. Назарова Н.И., Курбатов М.С., Королева Р.П., Ясынова А.А., Сарымсаков Ш.И., Вошакина В.А. Выветрившиеся угли Киргизии и перспективы их использования в сельском хозяйстве// Удобрения и стимуляторы роста из бурых углей и эффективность: Тез.докл.на межвуз.научн.конф.-Уфа, 1965.-С. 38-40.
  38. Лебедева Л.П., Шарашова В.С., Ионова Р.Н., Назарова Н.И. Новый вид удобрений для пастбищ Киргизии. - Фрунзе: Кыргызстан, 1979.-44 с.
  39. Патент РФ. Способ получения гуминовых веществ. (II) номер патента 2174529, (46). Дата публикации: 10.10.2001. (51) МКП 7: С10G 1/04.
  40. Патент РФ. Способ получения гуминосодержащего органоминерального удобрения. (II) номер патента 95105946, (51) МПК: С05F0 11/02.
  41. Попов В.С., Борминский С.И., Юсупходжаев М. Сохранение и восстановление содержаний гумуса в почвах // Современные проблемы развития минерально-сырьевой базы Республики Узбекистан: Тез. научн.-практ. конф. (2 октября 2001 г.). –Ташкент: UMP, 2001. - С. 238-239.
  42. Патент РФ. Гуматизированное минеральное удобрение и способ его получения. (II) номер публикации патента №96115600. (51) МПК: СО5С009/02, СО5G001/00.
  43. Шнапер Б.И., Ткаченко П.В. Состояние и перспективы производства углещелочного реагента и буроугольного воска // Тр. совещ. по химии и технологии твердого топлива. - М.,1988.-С. 2-7.
  44. Шарипова Х.Т. Состав и свойства углей Туркмении и основы технологии получения гуминовых регуляторов роста растений: Автореф. дисс. … канд. техн. наук. Минск, 1991.
  45. Роде В.В. Изучение влияния термохимических воздействий при получении гуминовых препаратов на их состав и свойства: Отчет о НИР МУП СССР, № гос. регистрации 01860018488.- М., 1987.
  46. Раковский В.Е., Дьячков Г.С., Круглов В.П. Способ получения стимулирующих удобрений. А.С. 763309. СССР. - 1980.
  47. Гаврильчик Е.И., Гордин И.В., Колосов М.А. Способ получения стимулятора роста растений из трофа. А.С. 808076. СССР. - 1981.
  48. Лиштван И.И., Абрамец А.М. Гуминовые препараты и охрана окружающей среды // Гуминовые вещества в биосфере. – М., 1993. –С. 126–139.
  49. Забрамный Д.Т, Победоносцева И.О., Победоносцева Н.И., Умаров Т.Ж. Углегуминовые кислоты и их использование. - Ташкент: ФАН, 1980.- 151 с.
  50. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. – М.: Госгортехиздат, 1960. – 328 с.
  51. Биоорганический препарат (БОП) ТУ 780-4 МП-А 176-001-92.- Бишкек, 1992.
  52. Препарат Биоорганический «Тушум». ТУ 9291-20375423-01-95.- Бишкек: Кыргызстандарт, 1995.
  53. Арзиев Ж.А., Жоробекова Ш.Ж., Текенов Ж.Т. и др. Окисленные бурые угли Кыргызской Республики как сырье для выработки из них гуминовых удобрений: Сб. научн. тр. ОшТУ. - 1997.-Вып. 1.- С. 34-37.
  54. Арзиев Ж.А., Текенов Ж.Т. Использование бурых углей Кыргызстана как сырья для производства гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений // К природно-сырьевым ресурсом через высокие технологии: Сб. научн. тр. ЮО НАН КР. - Бишкек: Илим, 2001.- Вып.2.-С. 7-10.
  55. Аболина Г.И., Ташходжаев А.Т. Влияние гуминовых удобрений, получаемых из угля, на активность физиологических процессов в растениях и урожай картофеля в условиях Узбекистана // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Киев: Урожай, 1968 - Ч.3. – С. 356-362
  56. Арзиев Ж.А. Угли Кыргызстана как основа для получения гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений // Современные проблемы науки и техники: Сб. научн. тр. региональной научн. - теорет. конф. / Жалалабатский гос.техн.ин-т.- Жалалабат, 2002.- Ч. 1. С. 34-38.
  57. Арзиев Ж.А., Жоробекова Ш.Ж., Текенов Ж.Т. Гуминовые удобрения из окисленных бурых углей Кыргызской Республики и их применение: Сб. тез. докл. VII Конф. по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ (20-22 ноября, 1996). - М., 1996.- С. 96.
  58. Арзиев Ж.А., Жапарова Ш.Ж., Джолдошева Т., Текенов Ж.Т. К вопросу комплексной переработки кыргызских углей: Сб. тез. докл. VII Конф.по химии и технологии твердого топливо России и стран СНГ. (20-22 ноября, 1996). - М., 1996.- С. 87.
  59. Арзиев Ж.А. Технология переработки бурых углей Кыргызской Республики с целью получения из них органоминеральных гуминовых удобрений // Вестн. ОшГУ. -2005.- №3.- С. 192-195.
  60. Арзиев Ж.А., Алехина Л.И. Гуматы из окисленных бурых углей Кыргызской Республики // Физика и техника: Сб. научн. тр./Ош технол. ун -т.- Ош, 1999.- Ч.2.- Вып.2.- С. 97-100.
  61. Христева Л.А. Стимулирующее влияние гуминовой кислоты на рост высших растений и природа этого явления // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та. 1957.- С. 75-94.
  62. Христева Л.А. Физиологическая функция гуминовой кислоты в процессах обмена веществ высших растений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1957.- С. 95-106.
  63. Христева Л. А. Действие физиологически активных гуминовых кислот на растения при неблагоприятных внешних условиях// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Т. 4. Днепропетровск, 1973
  64. Лисин Г.Р., Попов А. М., Покинбара В. А. Полевые испытания гуминовых веществ, извлеченных из твердых бытовых отходов городского мусора // Полевые эксперименты для устойчивого землепользования / Труды Третьего Междунар. коллоквиума Междунар. организации механизации полевых экспериментов и исследований. Т. I. СПб., 1999
  65. Popov A., Lisin G. R, Pokinbara V. A. et al. Humic Substances from Municipal Solid Waste as Plant Growth Stimulators// Entering the 3rd Millenium with a common approach to Humic Substances and organic Matter in Water, Soils and Sediments / Proc. of the 10th Int. Meeting of the IHSS. Vol. 2. Toulouse, 2000.
  66. Попов А. И., Шитова М. Ф. Действие гуминовых веществ на биохимический состав различных сельскохозяйственных культур // Там же. СПб., 2001.
  67. Чуков С.Я. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия, 2001.
  68. Chen K, Aviad T. Effects of humic substances on plant growth// Humic Substances in soil and Crop Sciences: Selected Readings/ Eds P. MacCarthy, С. E. Clapp. R. L. Malcolm, P. R. Bloom. Madison, 1990.
  69. Poapsl P. A., Schnitzer M. Fulvic acid and adventitious root formation // Soil Biol. Biochem. 1971. Vol. 3.
  70. Горовая А. И., Кулик А. Ф., Огинова И. А. Роль физиологически активных гумусовых препаратов в регуляции процессов клеточного цикла // Регуляция клеточного цикла / отв. ред. И. Н. Гудков. Киев, 1985.
  71. Ku-Tsen-Chui Influence of Isolated Humus Components upon the Differentiation of the Growing Point of Wheat // Studies about Humus: Symp. Humus and Plant / Eds S. Prat, V. Ryp&fcek. Prague, 1962.
  72. Тихы В. Биологическое действие лигноцелюлоз, находящихся в разной степени разложения и гумификации// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Pr&i, V. Ryp££ek. Prague, 1962
  73. Стефанова Н. А., Попов А. И. Влияние внекорневой обработки гуминовыми веществами на посевные качества семян ячменя // Агро-Пилот: Информац.-анапитич. бюл. Комитета по с.-х. правительства Ленингр. области. СПб., 2002. № 18-19. Май.
  74. Гостищева, М. В. Химико-фармакологическое исследование нативных гуминовых кислот торфов Томской области: автореф. дис. ...канд. фарм. наук: 15.00.02. – Пермь, 2008. – 23 с.
  75. Зыкова, М. В. К вопросу об исследованиях биологической активности гуминовых кислот // Материалы VIII Всероссийской с международным участием научной школы «Болота и биосфера». – Томск: ТГПУ. – 2012. – С. 47-56.
  76. Аввакумова, Н. П. Антиоксидантные свойства гуминовых веществ пелоидов // Химико-фармацевтический журнал. – 2011. – № 3. – С. 50-51.
  77. Комиссаров, И. Д. Химическая природа и биологическое действие гуминовых кислот // Изучение и хозяйственное использование торфяных и сапропелевых ресурсов. – Тюмень, 2006. – С. 315-321.
  78. Наумова, Г. В. Связь молекулярной структуры гуминовых кислот и их биологической активности // Химия твёрдого топлива. – 2001. – № 2. – С. 3-13.
  79. Klocking, R. Anti HSV-1 activity of synthetic humic acids-like polymers derived from p-diphenolic starting compounds // Antiviral chemical Chemotherapy. – 2002. – № 13. – pp. 241-249.
  80. Klocking, H.-P. In vitro toxicological study on combinations of humic acids with surfactants // Proceedings of the 13th International Humic Substances Society «Humic Substances - Linking Structure to Functions». Band 45-1. – Karlsruhe, Germany. – 2006. – pp. 393-396.
  81. Смирнова, Ю. В. Механизм действия и функции гуминовых препаратов // Агрохимический вестник. – 2004. – №1. – С. 22-23.
  82. Дёмин, В. В. Механизм действия гуминовых веществ на живые клетки // Тезисы докладов II международной конференции «Гумусовые вещества в биосфере». – М., СПб. – 2003. – С. 34-35.
  83. Орлов, Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. - 1993. №4. - С. 16-26.
  84. Аввакумова, H.И. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. - Самара: ГП Перспектива; СамГМУ, 2002. – 124 с.
  85. Орлов Д.С. Органическое вещество почв Российской Федерации. - М.: Наука, 1996. - 256 с.
  86. Перминова, И.В. Гуминовые вещества вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. - 2008 - №1. - 60 с.
  87. Современные методы исследования гуминовых веществ почв - проблемы и перспективы // Гуминовые вещества в биосфере: тез. III Всерос. конф. - СПб., 2005. - С. 58-59.
  88. Oрлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации // Химия почв. - М.: МГУ. 1992. — 325с.
  89. Абдрахманов, A.P. Xapaктеристика микрофлоры, выделенной при хрониче­ских иднекситах, и влияние бальлеолечения на биологические свойства микроорганизмов в эксперименте в клинике. // Вопр. курортологии, физиотерапии *и* -ЛФК. -2004. - №4. - С. 21-23.
  90. Аввакумова, H.И. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. - Самара: ГП Перспектива; СамГМУ, 2002. - 124с.
  91. Степанова, Е. А. Химические свойства и строение гуминовых кислот сапропелей: автореф. дис. ... канд. биол. наук. - М., 1996. - 21с.
  92. M. Isabel Carretero. Clays in pelotherapy. A review. Part I: Mineralogy, chemistry, physical and physicochemical properties [Applied Clay Science](https://www.sciencedirect.com/science/journal/01691317) [Volume 189](https://www.sciencedirect.com/science/journal/01691317/189/supp/C), May 2020, 105526
  93. M. Isabel Carretero. Clays in pelotherapy. A review. Part II: Organic compounds, microbiology and medical applications. Applied Clay Science, 189 (2020), 105531
  94. Русьянова Н.Д. Углехимия. – М.:Наука, 200. 316с
  95. Якимова Л.С. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 19 с.
  96. Савченко И.А., Корнеева И.Н., Гончаров Д.С., Лукша Е. А. Изучение структурных особенностей гуминовых веществ. Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2
  97. Гостищева М.В. Химико-фармакологическое исследование натив-ных гуминовых кислот торфов Томской области: дис…канд. д-ра фарм. наук. Сиб. гос. мед. университет. Пермь. 2008.
  98. Яшин, Л.Л. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детек­тором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Рос. хим. журн. - 2008. - Т. 52. № 2. – С.130-135.
  99. Dzheldybaeva I.M.,.Kairbekov Zh.K, Maloletnev A.S., Abilmazhinova D.Z., Suimbaeva S.M. Physicochemical and Antioxidant Properties of Humic Substances from Coals of the Oy-Karagay and Kiyakty Deposits in the Republic of Kazakhstan / Solid Fuel Chemistry, 2022, Vol. 56, No. 6, pp. 471 - 477.
  100. Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Каирбеков А.Ж. Қоңыр көмірден гумин қышқылдары мен олардың тұздарын бөліп алу: әдістемелік нұсқаулық. – Алматы: Қазақ Университеті, 206. – 26 б.
  101. Аввакумова Н.П., Агапов А.И., Гильмиярова Ф.Н. Парамагнитные спектры и биологическая активность гуминовых пелоидопрепаратов // Биомедицинская химия, 2003. Том 49 №2. С.177-182
  102. Варламова, P.M. Групповое и индивидуальное иммунохимическое определе­ние некоторых биологически значимых соединений с амперометрическим де­тектированием: автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Казань, 2007. - 26с.
  103. Яшин Л.Л. Инжекционно -проточная система с амперометрическим детек­тором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // рос. хим. журн. - 2008. - Т. 52. № 2. – С.130-135
  104. Бережной В.С., Смирнова О.В., Ефимова И.В., Хилько С.Л. Определение антиоксидантной и антирадикальной активности низкотемпературных фракций гуминовых веществ // Вестник Новгородского государственного университета, 2013, №73 Т.2, С.68-71
  105. Аввакумова Н.П., Герчиков А.Я., Хайруллина В.Р., Жданова А.В. Антиоксидантные свойства гуминовых веществ пелоидов // Химико-фармацевтический журнал. Том 45, 2011, №3, С.50-51
  106. Мурадов С.В, Рогатых С.В. Физико-химические свойства растворов лечебной грязи и основы технологии получения пелоидных препаратов // Научно-технический вестник Повольжья №3, 2013, С.214-217
  107. Кривопалова М.А., Аввакумова Н.П., Глубокова М.Н., Жданова А.В., Шарипова С.Х. Компоненты иловых сульфидных грязей – гуматы. Способы идентификации // Полезные ископаемые. 2015, С. 289-292
  108. Kairbekov Zh.K., Dzheldybaeva I.M., Abilmazhinova D.Z., Suimbaeva S.M. Physicochemical and antioxidant properties of humic acids of low-mineralized peloids of the Tuzkol deposit. New of the Academy of Sciences of the RK. 2021,- No.3(447), - P. 48-53
  109. Джелдыбаева И.М., Абильмажинова Д.З., Ермолдина Э.Т., Каирбеков Ж.К. Способ получения гуминовых веществ из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей (пелоидов) // V Международные Фарабиевские чтения, материалы 4-ой международной Российско-Казахстанской конференции «Химические технологии функциональных материалов», Алматы, 12-13 апреля, 2018, С. 133-135.
  110. Использование ИК-спектроскопии в медицине, экологии и фармации: под ред. проф. А.В. Каргаполова. - Тверь: Триаде, 2003,- 216с.
  111. Никонова, С.И. Применение метода ЭПР к изучению модельных, гумусово-железистых соединений / С.И. Никонова, С.К. Чуков // Моделирование почвообразовательных процессов гумидной зоны. - Л.: Изд-во Ленингр. уп-та. 1984. С. 115-128.
  112. Yabuta H., Fukushima M., Kawasaki M. Multiple polar components in poorly-humified humic acids stabilizing free radi­cals: Carboxil and nitrogen-containing carbons // Org.geochem. - 2008. - №9.- P. 1319-1335.
  113. Шацкая П.Р., Зубарева А.О. Гуминовые кислоты как перспективные природные актиоксиданты // «Студенческая наука и медицина ХХІ века:традиции, инновации и приоритеты» ХІІ Всероссийская (86-я Итоговая) студенческая научная конференция СНО с международным участием, Самара, 2018, С. 422-423
  114. Аввакумова Н.П., Глубокова М.Н., Катунина Е.Е. Исследование антиоксидантных свойств гуминовых кислот пелоидов / Полезные ископаемые, 2013, С. 1160-1162
  115. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Шпакодраев К.М., Исмагулов З.Р. Биологическая активность нативных и модифицированных гуминовых кислот // Химия тверндого топлива. - 2020. -№4.- С.3-7
  116. Аввакумова Н.П., Глубокова М.Н., Кривопалова М.А., Жернов Ю.В., Жданова А.В., Семионова М.А. Сезонные изменения группового состава низкоминерализованных пелоидов Самарского региона как показатель уровня их биологической активности // Полезные ископаемые. 2015. С.247-250.
  117. Полуянова И.Е. Биологическая активность гуминовых веществ, получаемых из торфа, и возможности их использования в лечебной практике // Международные обзоры: клиническая практика и здоровье. 2017. №4. С.114-122.
  118. Zh. K. Kairbekov, S. M. Suimbaevа, I. M. Dzheldybaeva, M.Z. Esenalieva, A. Zh. Kairbekov, D.Z. Abilmazhinova. Antioxidant activity and bioavailability of humic acids of low-mineralized sulphide mud // Engineered Science. 2023, 25, 941. <https://dx.doi.org/10.30919/es941>
  119. ПАТЕНТ на полезную модель №8559. 2023/0633.2 от 08.06.2023 г. «Применение гуминовой кислоты в качестве биологического стимулятора роста растений»/Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж., Каирбеков А.Ж., Суймбаева С.М., Абильмажинова Д.З.