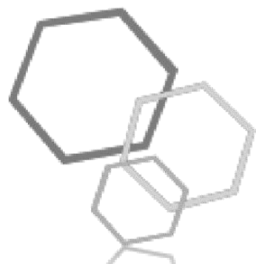


pISSN 2306-871X (Print)

ISSN 2313-4984 (Online)

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE



JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Scientific journal

Volume 27, Issue 1, 2019

Published semiannually

Published since 1993

Dnipro
Oles Honchar Dnipro National University

Founder:
Oles Honchar Dnipro National University

*Issue considered and recommended for publication by the decision of Academic Council of Oles Honchar
Dnipropetrovsk National University, protocol № 6 from 21.12.2017.*

The journal publishes new research papers in the field of applied and theoretical chemistry dedicated to the synthesis of organic compounds, formation of polymeric compositions, analysis of different objects, development of technologies for producing plating, studying the mechanisms of chemical reactions, investigation of coordination compounds and some aspects of the history of science.

For professors, lecturers, researchers, post-graduate and graduate students of chemistry and chemical technology.

EDITOR-IN-CHIEF Professor **S. I. Okovytyy** DSc (Chem.)
EXECUTIVE SECRETARY **K. A. Plyasovskaya**, PhD (Chem.)

EDITORIAL BOARD MEMBERS (UKRAINE):

Prof. V. F. Vargalyuk, DSc (Chem.); Prof. A. B. Vishnikin, DSc (Chem.); Prof. O. V. Harchenko, DSc (Chem.); Prof. O. B. Velichenko, DSc (Chem.); Prof. V. K. Lukashev, DSc (Chem. Tech.), Prof. O. V. Chervakov, DSc (Chem. Tech.); Prof. K.M. Sukhyy, DSc (Chem. Tech.); Prof. Y. A. Vashchenko, DSc (Chem. Tech.); Doc. I. M. Tarabara, PhD (Chem.); Doc. K. Y. Varlan, PhD (Chem. Tech.); Prof. E. A. Sporyagin, DSc (Chem. Tech.); Prof. V. I. Ovcharov, DSc (Chem. Tech.); Doc. N. V. Kondratyuk, PhD (Food tech.); L. O. Ivanitsa, PhD (Chem.)

FOREIGN MEMBERS OF EDITORIAL BOARD:

Prof. J. Leszczynski (Jackson State University, USA); Prof. R. Paton (University of Oxford, UK); Dr. O. Zhurakovskiy (University of Bristol, UK); Prof. L. Gorb (Jackson State University, USA); Prof. L. Ye (Lund University, Sweden); Prof. J. A. Torres (University of Granada, Spain); Dr. O. Isaev (University of North Carolina at Chapel Hill, USA); Dr. Y. Pauku (University of Minnesota, USA); Dr. A. Arbuznikov (Technical University of Berlin, Federal Republic of Germany); Prof. B. Rasulev (North Dakota State University, USA)

Certificate of Registration
KB № 23401-13241ПП from 24.05.2018

Publisher	Oles Honchar Dnipro National University
Address of founder	72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
	tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com
Journal site	http://chemistry.dnu.dp.ua

TABLE OF CONTENTS

History of Science

1 The first dean of the chemical faculty

Valerij S. Kovalenko, Viktor Vargalyuk F. Vargalyuk, Nadiia V. Stets

9 The modern state and prospects of the international relations of Ukraine in the field of chemical safety

Oleksandra Dvurechenska, Ihor Ishchenko

Chemical Technology

31 Influence of multifunctional modification on stabilization of chemical composition of wheel steels

Sergiy O. Polishko

40 Optimized concentration of exogenous antioxidants for the storage of zucchini fruit

Olesya P. Priss, Valentina F. Zhukova

48 Changes of pectin substances content during the pear fruits storage with antioxidant compositions treatment

Marina Ye. Serdyuk

58 Estimation of the possibilities for using the solid hydrocarbon fuels in autophagy launch vehicle

Vitaly V. Yemets, Mykola M. Dron', Olena S. Kositsyna

Analytical Chemistry

65 State-of-the-art of express analytical methods of research of material objects in criminal process

Vladimir M. Tertyshnyk, Olga L. Sokolenko, Alexander V. Sachko

71 Assessment of influence of various factors on stability of molybdenum heteropoly anions with Keggin structure

Andriy B. Vishnikin, Olena V. Vishnikina, Yuliia V. Miekh, Olena A. Lykholat

79 Variation of chemical composition of medicinal herbs of different producers

Tetiana M. Derkach, Olena O. Starikova

Electrochemistry

91 The synthesis and electrocatalytic activity of PbO₂-polyelectrolyte and PbO₂-surfactant composite coatings

Tatiana V. Luk'yanenko, Alexander B. Velichenko, Olesia B. Shmychkova, Carolina V. Yanova, Natalia I. Krivonosova



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 378.4(477.63)(092)+54(477.63)(092)

THE FIRST DEAN OF THE CHEMICAL FACULTY

Valerij S. Kovalenko, Viktor F. Vargalyuk, Nadiia V. Stets*

Oles Honchar Dnipro National University,

72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 25 March 2019; accepted 30 April 2019; available online 9 June 2019

Abstract

There was examined the way of life and creative work of the well-known scientist chemist, Doctor of Chemical Sciences, Professor M. A. Rozenberg, the student and the follower of Academician L. V. Pisarzhevsky who was the one of the founders and the first Dean of the Chemical Faculty of the Dnepropetrovsk University.

The scientific research of M. A. Rozenberg was mainly continuation of the works of Academician L. V. Pisarzhevsky. It was related to the electronic chemistry, magneto- and electrochemistry. The kinetics and mechanism of electron-ion reactions in solutions was studied, the idea about the catalytic role of the Hydrogen ions in these processes was put forward. This idea was the start of the application of the magnetic phenomena in chemical researches. It was shown that the permanent magnetic field restrained the processes of dissolution of ferro- and paramagnetic metals in the acids and accelerated the dissolution of the diamagnetic metals. The cycle of researches on the defence of metals and alloys from corrosion, which is important for the development of metallurgical industry of city, was conducted.

The Professor for many years taught the course of inorganic chemistry at the Chemical Faculty of the Dnepropetrovsk State University. He is the author of about 40 scientific articles and 4 textbooks on inorganic chemistry. The "Inorganic chemistry" textbook written in collaboration with L. V. Pisarzhevsky, was the first consistently expounded book applicable to electronic presentations.

Keywords: M. A. Rozenberg, electronic chemistry, oxidation-restoration processes, corrosion of metals, magnetochemistry, chemical faculty.

ПЕРШИЙ ДЕКАН ХІМІЧНОГО ФАКУЛЬТЕТУ

Валерій С. Коваленко, Віктор Ф. Варгалюк, Надія В. Стець

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна*

Анотація

Розглядається життєвий та творчий шлях відомого вченого-хіміка, доктора хімічних наук, професора М. А. Розенберга, учениці та послідовниці академіка Л. В. Писаржевського, одного з ініціаторів створення хімічного факультету Дніпропетровського університету та його першого декана. Розкрито основні напрямки її наукової, педагогічної та науково-організаційної діяльності.

Ключові слова: М. А. Розенберг, електронна хімія, окисно-відновні процеси, корозія металів, магнітохімія, хімічний факультет.

ПЕРВЫЙ ДЕКАН ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Валерий С. Коваленко, Виктор Ф. Варгалюк, Надежда В. Стец

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,
просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина*

Аннотация

Рассматривается жизненный и творческий путь известного ученого-химика, доктора химических наук, профессора М. А. Розенберг, ученицы и последовательницы академика Л. В. Писаржевского, одного из инициаторов создания химического факультета Днепропетровского университета и его первого декана. Раскрыты основные направления её научной, педагогической и научно-организационной деятельности.

Ключевые слова: М. А. Розенберг, электронная химия, окислительно-восстановительные процессы, коррозия металлов, магнитохимия, химический факультет

*Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: nvstets@i.ua

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081901



Вступ

Наприкінці 2018 року виповнилося 130 років від дня народження відомого вченого-хіміка, доктора хімічних наук, професора М. А. Розенберг, учениці, найближчої соратниці і послідовниці засновника хімічної наукової школи в Дніпропетровську, академіка Л. В. Писаржевського, продовжувачці і пропагандистці його наукових і педагогічних ідей. Понад 40 років життя і діяльності М. А. Розенберг були пов'язані з хімічним факультетом Дніпропетровського університету (ДДУ), одним з ініціаторів створення якого і першим його деканом вона була.

Основні віхи біографії. Мальвіна Асирівна Розенберг народилася 18 листопада 1888 року в м. Єлизаветграді Херсонської губернії (зараз – м. Кропивницький Кіровоградської області) в сім'ї службовців [1; 2]. Її батько працював провізором, згодом став власником аптеки. Коли Мальвіні виповнилось вісім років, сім'я переїхала до Нижньодніпровська, а ще через чотири роки – до Катеринослава. Дівчинка в шкільні роки виявила хист до природничих наук (Катеринославську гімназію закінчила з медаллю), тому вищу освіту здобувала на природничому відділенні спочатку Вищих жіночих курсів у Москві, а згодом фізико-математичного факультету Харківського університету [2]. Після закінчення останнього у 1911 р. деякий час викладала в школі, працювала в хіміко-бактеріологічному кабінеті (м. Москва).

На початку 1917 р. Мальвіну Асирівну запросили до Катеринослава на посаду асистента з біохімії медичного факультету щойно відкритих у цьому місті Вищих жіночих курсів (наступного року на базі останніх було створено університет, а дещо пізніше і медичний інститут). В той час курс хімії в Гірничому інституті і на Вищих жіночих курсах (а згодом – в університеті) читав добре відомий уже вчений-хімік Л. В. Писаржевський. Лев Володимирович тоді якраз інтенсивно працював над розробкою уявлень нового розділу хімічної науки – електронної хімії [3; 4]. Свої лекції він будував з використанням окисно-відновних реакцій, розглядаючи окиснення і відновлення як процеси віддачі та приєднання електронів.

В ті роки електронні уявлення лише вводились в хімію, тому на лекції

Писаржевського приходили не лише студенти-хіміки, а й викладачі інших кафедр і факультетів. Одним із таких слухачів була Мальвіна Асирівна. Очевидно, лекції відомого вченого, його особистість справили позитивне враження на молоду викладачку, і в 1920 р. вона стає асистентом кафедри неорганічної хімії Катеринославського інституту народної освіти (так став називатися університет після реорганізації в 1920 р.), яку очолював тоді Лев Володимирович. А незабаром почала вести наукові дослідження в його лабораторії. С. А. Гусинська, одна з перших учениць академіка Л. В. Писаржевського, згадує [5]: «Ми вже пройшли курс якісного аналізу, коли лекції Лева Володимировича почала відвідувати молода темноволоса жінка – Мальвіна Асирівна Розенберг. Скоро вона стала працювати на кафедрі... Якимось непомітно Лев Володимирович перевів її до нашої п'ятірки (дослідницької групи – Авт.) і дав для розробки одну тему «Електронна природа реакцій окиснення». Згодом вона стала дружиною Писаржевського. Спільні їхні праці добре відомі...»

Досить швидко М. А. Розенберг стала найближчою помічницею Л. В. Писаржевського на кафедрі; її обирають доцентом, а в 1925 р. – завідувачем кафедри неорганічної хімії [6] (Писаржевський вирішив зосередити свою організаційну діяльність на науково-дослідній кафедрі електронної хімії, яку йому вдалося організувати при Гірничому інституті в 1922 р.). У 1934 р. комісія НКО УРСР (рішення від 13.05.1934 р., прот. №17) підтвердила вчене звання професора, надане М. А. Розенберг раніше, а в 1936 р. їй присвоєно науковий ступінь доктора хімічних наук (рішення Президії АН УРСР від 09.09.1936 р., прот. №30) без захисту дисертації [1].

З 1922 р. М. А. Розенберг виконувала наукові дослідження на вже згадуваній кафедрі електронної хімії (була, доречі, одним із трьох перших її співробітників), а з 1927 р. – в організованому на базі кафедри Інституті фізичної хімії [7]. Паралельно вела викладацьку діяльність у Фармацевтичному інституті (у 1926–1932 рр. – завідувач кафедрою неорганічної хімії) та на хімічному відділенні металургійного факультету Гірничого інституту (1921–1927 рр.) в Дніпропетровську, Політехнічному інституті в Тбілісі (1929–1935 рр.).

Під час Великої Вітчизняної війни, перебуваючи в евакуації на сході країни, очолювала кафедри неорганічної хімії в

Фармацевтичному інституті, що розміщувався тоді в П'ятигорську, а пізніше – в Інституті інженерів залізничного транспорту, який евакуювався до Новосибірська [1]. В дуже важких умовах М. А. Розенберг змогла налагодити навчальний процес і створити належні умови для науково-дослідницької діяльності [8]. Нагороджена медаллю «За доблестный труд в Великой Отечественной войне» [1].

У 1944 р. вона повернулася на кафедру неорганічної хімії Дніпропетровського університету, якою завідувала до 1952 р., коли через погіршення стану здоров'я вийшла на пенсію. Все ж М. А. Розенберг продовжувала викладацьку діяльність на кафедрі неорганічної хімії (до 1961 р.) на умовах почасової оплати. Померла вона 10 вересня 1965 р., похована на Запорізькому кладовищі в м. Дніпрі.



A monument is on the grave of M. A. Rozenberg in Dnepr

Пам'ятник на могилі М. А. Розенберг в м. Дніпрі

Головні напрямки наукових досліджень

Наукову діяльність М. А. Розенберг розпочала, як уже зазначалось, у 1920 р. в лабораторії Писаржевського при Гірничому інституті (своїх лабораторних приміщень університет тоді не мав). Тому її перші, а значною мірою і всі наступні наукові праці, були продовженням робіт академіка Л. В. Писаржевського в галузі електронної хімії. «Принципиально темы мои, – писала пізніше Мальвина Асирівна в автобіографії [2], – являлись развитием научных идей моего учителя Л. В. Писаржевского».

«В наших совместных работах по электронной химии, – згадував академік Л. В. Писаржевський, – Мальвина Асирівна Розенберг очень скоро с роли ученицы перешла на роль товарища, совместно со мною разрабатывающего как теорию, так и эксперимент для проверки теории. Значительная часть того нового, что внесено мною в область электронной химии, является нашей совместной работой, в которой М. А. проявила большую инициативу... Вскоре М. А. пошла по вполне самостоятельному и вполне

оригинальному пути в области электронной неорганической и физической химии» [1].

Сфера наукових інтересів М. А. Розенберг була досить широкою, та все ж переважна більшість досліджень виконана у трьох напрямках: механізм електронно-йонних реакцій в розчинах; електромагнітна природа хімічних процесів; захист металів та сплавів від корозії.

Перша група робіт, виконана ще у 20-ті роки, стосувалась досліджень кінетики і механізмів йонних окисно-відновних реакцій в кислих розчинах та підтвердження їх електронної природи. «Электронная природа ионных реакций, типа перехода электронов от одних атомов и ионов к другим, – писал Л. В. Писаржевський, характеризуючи науковий доробок М. А. Розенберг, – несомненно должна быть связана с электромагнитной природой атомов и ионов. Только при её учете можно надеяться дать полную картину внутренней жизни химических процессов. Эта мысль впервые была высказана МАР и положена ею в основу изучения электронно-ионных реакций в растворах» [1]. Окремі роботи цього циклу виконані нею спільно зі своїм учителем. Значний інтерес викликали дослідження, в яких вивчалась специфічна роль іонів Гідрогену в окисно-відновних системах. Гідроген-іони, як показала М. А. Розенберг на ряді прикладів, виконують каталітичну функцію і, як правило, спрощують механізм цих процесів, знижують порядок реакції. В ході цих досліджень нею був запропонований оригінальний метод визначення порядку реакції [2].

Другий цикл досліджень, розпочатих у 30-ті роки, присвячений вивченню впливу магнітного поля та ультрафіолетового випромінювання на перебіг хімічних процесів. Найбільший інтерес викликають роботи, зв'язані з вивченням впливу магнітного поля на розчинення металів у кислотах. Було виявлено, зокрема, що магнітне поле гальмує розчинення феромагнітних і парамагнітних матеріалів і прискорює розчинення діамагнітних. Пояснюючи ці факти, Мальвіна Асирівна враховувала магнітні властивості атомарного Гідрогену, які впливали на перебіг зворотних процесів. Результати цих досліджень були узагальнені в надрукованій 1930 р. монографії «До питання про механізм електронно-йонних реакцій в розчинах».

У 60–70-ті роки результати магнітохімічних досліджень М. А. Розенберг привернули увагу

багатьох дослідників у зв'язку з виявленням парамагнітних властивостей вільних радикалів та встановлення їхньої ролі в механізмі хімічних реакцій. Із праць довоєнного періоду слід назвати також написану спільно з акад. Л. В. Писаржевським монографію «Електрон в химии растворов и в электрохимии» [9], в якій дістали узагальнення результати їхніх піонерських досліджень механізмів іонних окисно-відновних реакцій.

Третій, найбільший за обсягом і найтриваліший за часом цикл досліджень Мальвіни Асирівни зв'язаний з корозійною тематикою. Її праці передвоєнних років присвячені вивченню процесів розчинення тонких, так званих «вакуумних», плівок заліза, хрому, нікелю, міді в кислотах [10]. В роботах післявоєнного періоду велись пошуки найбільш ефективних методів захисту металів, насамперед заліза, титану та їх сплавів, від корозії [11–13]. Детально вивчені, наприклад, процеси електрохімічного захисту заліза у водах різного складу в присутності інгібіторів. Установлена концентрація інгібіторів, що забезпечує повний захист металу від корозії, визначена мінімальна захисна густина струму. М. А. Розенберг і її співавтори (Л. М. Фальковська, Є. І. Погорельський, Ф. Б. Юрковська) встановили зокрема, що зі збільшенням концентрації катодних інгібіторів захисна густина струму зменшується [11]. Автори пояснювали знайдені ними закономірності з використанням теорії багатоелектронних систем Акімова-Томашова. Були досліджені також потенціали монокристалів ряду металів в кислотах і солях, запропонований оригінальний потенціометричний метод вивчення процесу корозії [12]. Проф. М. А. Розенберг та співробітники очолюваної нею кафедри значну увагу приділяли допомозі промисловим підприємствам у розв'язанні їхніх поточних проблем. На Придніпровській залізниці, наприклад, кафедра впровадила методи зм'якшення води, видалення накипу з поверхні парових котлів, а на ряді промислових металургійних підприємств міста – процеси кислотного травлення прокату чорних металів [14]. За пропозицією металургійного заводу ім. Леніна (м. Дніпропетровськ) виконано цикл досліджень з інтеркристалічної корозії Fe–Cr–Ni–Ti сталей [2].

Організаційна та педагогічна діяльність

Багато сил та енергії Мальвіна Асирівна віддавала організаційній діяльності. З 1922 р., як вже зазначалось, вона виконувала теоретичні та експериментальні дослідження на науково-дослідній кафедрі електронної хімії при Гірничому інституті. Статус науково-дослідної мало тоді дуже невелике число кафедр, у Катеринославі їх було створено лише вісім і не всі вони виявились життєздатними. Діяльність же кафедри електронної хімії була досить успішною, кількість членів кафедри і аспірантів стрімко зростала. У Л. В. Писаржевського визріла думка про створення на її базі науково-дослідного інституту [7]. М. А. Розенберг разом з Л. В. Писаржевським та О. І. Бродським взяла найактивнішу участь в організації такого закладу – Всеукраїнського інституту фізичної хімії Наркомосвіти УРСР (зараз – Інститут фізичної хімії АН України ім. Л. В. Писаржевського, працює в Києві). В ньому Мальвіна Асирівна тривалий час очолювала відділ прикладної електрохімії [15].

У 1929 р. М. А. Розенберг (разом з Л. В. Писаржевським) одержала запрошення Наркомосвіти Грузинської РСР взяти участь в організації науково-дослідного інституту хімічного профілю в Тбілісі та налагодженні його діяльності [2; 16]. Того ж року Інститут хімії АН ГрузРСР було створено (з 1965 р. він став називатись Інститутом фізичної та органічної хімії ім. П. Г. Мелікішвілі). Мальвіна Асирівна провела в Грузії з перервами майже п'ять років – півроку вона жила в Тбілісі, а інші півроку – в Дніпропетровську.

В перші роки діяльності Катеринославського університету його хімічні кафедри входили до складу фізико-математичного факультету. Хімічного ж факультету, як окремої структурної одиниці, не існувало. Проф. М. А. Розенберг доклала чимало сил і турботи для його створення. Її діяльність у цьому напрямку активно підтримував Л. В. Писаржевський [2; 17; 18]. Обоє вони входили до складу комітету сприяння організації університету, опікувались організацією хімічного факультету [2]. Їхні спільні зусилля незабаром досягли мети: у 1933 р. в структурі Дніпропетровського університету з'явився новий підрозділ – хімічний факультет [19].



**L. V. Pisarzhevskiy, F. I. Berezovskaya,
M. A. Rosenberg (from left to right) with employees of
the Institute of Chemistry of the Georgian RSSR
(Tbilisi, 1930)**

**Л. В. Писаржевський, Ф. І. Березовська,
М. А. Розенберг (зліва направо) зі співробітниками
інституту хімії Грузинської РСР (м. Тбілісі, 1930 р.)**

Цілком природно, що першим його деканом було призначено саме Мальвіну Асирівну; в 1938 р. її повторно обрали на цю посаду [2; 6].

Характеризуючи особливості організації навчального і наукового процесів на хімічному факультеті у статті, присвяченій 40-річчю ДДУ, М. А. Розенберг відзначала, що Дніпропетровський університет як молодий навчальний заклад, у 30-ті роки «не сковувався рамками усталених традицій і сприймав усе нове – в науці, викладанні, у підборі і вихованні кадрів радянських спеціалістів» [20].

Упродовж багатьох років (понад 30) М. А. Розенберг читала на хімічному факультеті університету загальний курс неорганічної хімії, постійно шукала нові підходи у викладанні. Вона відіграла значну роль у перебудові курсу неорганічної хімії, викликаній впровадженням у навчальну практику електронних уявлень [8]. Цю діяльність, розпочату нею спільно з академіком Л. В. Писаржевським ще в 20-ті роки, вона успішно продовжувала протягом всього життя. «Треба знайомити студентів з наукою в її русі», – цей девіз акад. Л. В. Писаржевського став і її кредо.

Підручники з хімії «Курс лекцій по неорганической химии» [21], «Неорганічна хімія» (1934) [22] (витримав 4 видання), написані спільно з Л. В. Писаржевським, та «Хімія» [23], створений одноосібно, стали одними з перших, у яких весь матеріал хімії послідовно викладений з погляду електронних уявлень. Ці ідеї знайшли відображення і в написаному нею практикумі з курсу загальної хімії [24]. Інша особливість

підручників та посібників, створених М. А. Розенберг, полягала в тому, що описовій частині передувало викладення основ будови речовини, а фактичний матеріал ілюстрував тісну залежність властивостей елементів періодичної системи та їх сполук від будови атомів. Сьогодні така побудова курсів хімії є загальноприйнятою у переважній більшості підручників та посібників.

Академік Ю. С. Ляліков, який навчався на хімічному відділенні університету і слухав її лекції, згадував [25]: «Лекції Мальвіни Асирівни завжди були глибокими за змістом. Вона уважно слідувала за новинками вітчизняної та зарубіжної наукової літератури, в яскравій та доступній формі вводила їх до своїх лекцій, які завжди відображали останнє слово науки.

У своїх лекціях Розенберг розвивала ідеї Лева Володимировича і показувала значення їх з погляду найновіших хімічних теорій. Продовжуючи традиції Писаржевського, вона особливу увагу приділяла демонстраційному експерименту. На її лекціях досліди були завжди ефектними і бездоганно опрацьованими. Навіть спецкурси, як, наприклад, «Хімія перехідних металів», супроводжувались оригінальними дослідженнями...



**M. A. Rosenberg (in the center) with the staff of
the Department of Inorganic Chemistry, DDU (from
left to right: associate professors R. B. Yampolskaya,
E. I. Pogorelskiy, L. M. Falkovskaya,
F. B. Yurkovskaya; 1946)**

**М. А. Розенберг (у центрі) зі співробітниками
кафедри неорганічної хімії ДДУ (зліва направо:
доценти Р. Б. Ямпольська, Є. І. Погорельський,
Л. М. Фальковська, Ф. Б. Юрковська; 1946 р.)**

Мальвіна Асирівна була дивовижно тонким та тактичним вихователем. «А чи читали Ви ось таку статтю?» – ніби випадково цікавилась вона у розмові з молодими співробітниками і

додавала два-три штрихи, які характеризували статтю. Як правило, вже наступного дня ця стаття лежала на столі співробітника і ретельно ним опрацьовувалась... Нічого й казати, як підвищувала така атмосфера науковий рівень і авторитет кафедри».

Високий рівень лекцій М. А. Розенберг відзначали і інші автори: «Её лекции, оригинально построенные на новейших достижениях химии, увлекали много-национальную широкую аудиторию студентов, привлекали широкий круг химиков и педагогов» [16]. В. Пік, інженеру з Братська (Росія), в студентські роки поталанило слухати лекції Мальвіни Асирівни з електронної хімії, які залишили враження на все життя і згодом вилились у поетичні рядки [26], що закінчувались словами:

Да, сказка не сможет увлечь тебя
Так, как короткий доклад!
О ней прозвучать бы песнями,
Цветами ей путь устлать!
За то, что сумела зажечь она
В наших сердцах огонек!
Стройная, чуткая женщина –
Профессор и педагог!

Проф. М. А. Розенберг була автором і співавтором понад 40 наукових праць, двох монографій, шести підручників та навчальних посібників; під її керівництвом виконано і успішно захищено 10 кандидатських дисертацій. У 1946 р. вона отримала почесне звання «Відмінник народної освіти УРСР».

Насамкінець, про особисте життя Мальвіни Асирівни. Вона двічі виходила заміж. У першому шлюбі в неї народилась дочка Ніна, яка деякий час жила в сім'ї Мальвіни Асирівни з Левом Володимировичем Писаржевським [3]. Пізніше Ніна Самойлівна Шрейдер тривалий час працювала доцентом на кафедрі історії зарубіжної літератури історико-філологічного факультету ДДУ.



N. S. Schrader
Н. С. Шрейдер



V. L. Pisarzhevskiy
В. Л. Писаржевський

Син Л. В. Писаржевського від першого його шлюбу Віктор також жив разом з ними. У

1941 р. він пішов добровольцем на фронт і з війни не повернувся, помер від ран.

Сімейні стосунки Мальвіни Асирівни і Лева Володимировича були дружніми. В їхній сім'ї завжди панували злагода, взаємоповага і повне взаєморозуміння. Хоча спільних дітей



L. V. Pisarzhevskiy and M. A. Rosenberg on rest
(Sevastopol, 1927)

Л. В. Писаржевський та М. А. Розенберг на відпочинку (м. Севастополь, 1927 р.)



L. V. Pisarzhevskiy and M. A. Rosenberg at dinner
(1934)

Л. В. Писаржевський та М. А. Розенберг за обідом (1934 р.)

у них не було, та й сімейний стан свій вони так офіційно і не оформили.

Бібліографічні посилання

- [1] Особова справа М. А. Розенберг // Архів ДНУ. – Ф. 1, оп.1, спр.3061.
- [2] Розенберг М. А. Автобіографія // Державний архів Дніпропетровської обл. – Ф. 4554, оп. 1, спр. 14.
- [3] Коваленко В. С. Академік Лев Володимирович Писаржевський. Серія «Видатні постаті університету»/В. С. Коваленко, В. Ф. Варгалюк, Н. В. Стець. – Д.: Вид-во ДНУ, 2013. – 112 с.

- [4] Писаржевский Л.В. Электрон в химии / Л. В. Писаржевский. – К.: Изд. АН УССР, 1956. – 191 с.
- [5] Гусинская С. А. В лаборатории Писаржевского / С. А. Гусинская // Химия и жизнь. – 1974. – №12. – С.70–76.
- [6] Коваленко В.С. Розенберг Мальвина Асировна / В. С. Коваленко // Професори Дніпропетровського національного університету: біобібліогр. довідник. 2-е вид., перероб. і доп. – Д., 2008. – С.423–424.
- [7] Писаржевський Л. В. Історія розвитку катедри та заснування інституту / Л. В. Писаржевський // Вісті Укр. наук.-дослід. ін-ту фіз. хімії. – 1929. – Т.2. – С.1–9.
- [8] Мальвина Асировна Розенберг (некролог) // Укр. хим. журн. – 1966. – Т. XXXII, вып. 4. – С. 426–427.
- [9] Писаржевский Л.В. Электрон в химии растворов и в электрохимии /Л.В. Писаржевский, М.А. Розенберг. – Госиздат Укр., 1923. – 137 с.
- [10] Розенберг М. А. Растворение «вакуумных» пленок металлов в кислотах/ М. А. Розенберг// Научн. записки ДГУ. – 1940. – Т. 15, вып. 2. – С.127–135.
- [11] Розенберг М. А. Электрохимическая защита железа в водах различного состава в присутствии замедлителей / М. А. Розенберг, Л. М. Фальковская, Ф. Б. Юрковская // Там само. – 1954. – Т. 49. – С. 21–24.
- [12] Розенберг М. А. Потенциометрические титрования как метод коррозионного исследования поверхности железа / М. А. Розенберг, Р. Б. Ямпольская// Там само. – 1948. – Т. 23, вып. 2. – С. 9–18.
- [13] Розенберг М. А. Применение ингибированной соляной кислоты для травления малоуглеродной стали /М. А. Розенберг, Л. М. Фальковская, Р. Б. Ямпольская// Там само. – 1954. – Т. 49. – С. 25–32.
- [14] Развитие неорганической химии на Украине /отв. ред. А.В. Горыдыский. – К.: Наук. думка, 1987. – 224 с.
- [15] Бродский А. И. 20 лет Института физической химии им. Л. В. Писаржевского Академии наук УССР / А. И. Бродский // 20 лет Института физической химии им. Л. В. Писаржевского. – К., 1950. – 183 с.
- [16] Авалиани К. В. М. А. Розенберг в Грузии / К. В. Авалиани, Р. Н. Николадзе // Державний архів Дніпропетровської обл. – Ф. 4554, оп. 1, спр. 80, 81.
- [17] Тридцять лет химическому факультету / М. А. Розенберг, Ф. И. Березовская, О. К. Скарпе и др. // Материалы к истории ДГУ. – Д. – Музей історії ДНУ. – КП 3428. – Арх. 270.
- [18] Розенберг М. А. Материалы к докладу о 30-летию химического факультета Днепропетровского госуниверситета / М. А. Розенберг// Державний архів Дніпропетровської обл. – Ф. 4554, оп. 1, спр. 20.
- [19] Коваленко В.С. Історія хімічного факультету ДНУ (наукові напрями, події, люди)/ В.С. Коваленко, Ф. О. Чмиленко, В.Ф. Варгалюк. – Д.: Вид-во ДНУ, 2011. – 192 с.
- [20] Розенберг М. А. 40 лет ДГУ. – Д. – Музей історії ДНУ. – КП 165. – Арх. 273.
- [21] Писаржевский Л. В. Курс лекций по неорганической химии / Л. В. Писаржевский, М. А. Розенберг. – Д.: Исполбюро Днепроп. горн. инст-та, 1927. – 438 с.
- [22] Писаржевский Л. В. Неорганическая химия /Л. В. Писаржевский, М. А. Розенберг. – Х.- К.: Госнаучтехиздат Украины, 1934. – 564 с.
- [23] Розенберг М. А. Хімія / М. А. Розенберг. – Д.: ДНУ, 1928. – 144 с.
- [24] Розенберг М. А. Практикум по курсу загальної хімії / М. А. Розенберг. – Д.: Держвидав України, 1928. – 162 с.
- [25] Ляликов Ю. С. Человек, который «видел» электроны / Ю. С. Ляликов. – Кишинев: Катря Молдаванескэ, 1978. – 160 с.
- [26] Пик В. Только над коридорами песнь прозвенит звонок // Державний архів Дніпропетровської обл. – Ф. 4554, оп. 1, спр. 76.

References

- [1] [Malvina Assirovna Rosenberg. Personal file]. Archive of DNU. F. 1, dec.1, file 3061 (in Ukrainian).
- [2] [Malvina Assirovna Rosenberg]. State Archive of the Dnepropetrovsk area. F. 4534, dec.1, file 14 (in Ukrainian).
- [3] Kovalenko, V. S., Vargalyuk, V. F., & Stets, N. V. (2013). [Academician Leo Volodymyr Pysarzhevskiy. Series are the «Prominent figures of university»]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Vyd-vo DNU (in Ukrainian). library.dsu.dp.ua/Metodichki/pisarijevskiy.pdf
- [4] Pysarzhevskiy, L. V. (1956). [Electron in chemistry]. Kiev, USSR: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR (in Russian). <https://freedocs.xyz/divu-455127023>.
- [5] Gusinskaya, S. A. (1974) [In the laboratory of Pysarzhevskiy] *J. Chemistry and life*, (12), 70–76 (in Russian). [Div-3.3M](#)
- [6] Kovalenko, V. S. (2008) [Rosenberg Malvina Asirovna] In Professors of the Dnepropetrovsk national university: biobibliograph. reference book. Dnipropetrovsk, Ukraine: Vyd-vo DNU (in Ukrainian). www.dnu.dp.ua/docs/dnu/profesorSDNU.pdf
- [7] Pysarzhevskiy, L. V. (1929) [History of development of department and founding of institute]. *News of the Ukrainian research institute of physical chemistry*, II, 1–9 (in Ukrainian).
- [8] (1966) [Rosenberg Malvina Assirovna (obituary)]. *Ukrainian chemical J.*, XXXII (4), 426–427 (in Russian).
- [9] Pysarzhevskiy, L. V. & Rosenberg, M. A. (1923). [Electron in solution chemistry and electrochemistry]. State Publishing House of Ukraine, USSR (in Russian).
- [10] Rosenberg, M. A. (1940). [Dissolution of «vacuum» metal films in acids]. *Scientific notes DGU*, 15 (2), 127–135 (in Russian).
- [11] Rosenberg, M. A., Falkovskaya, L. M. & Yurkovskaya, F. B. (1954) [Electrochemical protection of iron in waters of different composition in the presence of moderators]. *Scientific notes DGU*, 49, 21–24 (in Russian).
- [12] Rosenberg, M. A. & Yampolskaya, R. B. (1948) [Potentiometric Titrations as a Method for the

- Corrosive Study of the Surface of Iron]. Scientific notes DGU, 23 (2), 9–18 (in Russian).
- [13] Rosenberg, M. A., Falkovskaya, L. M. & Yurkovskaya, F. B. (1954) [Use of inhibited hydrochloric acid for etching low-carbon steel]. Scientific notes DGU, 49, 25–32 (in Russian).
- [14] Gorodynskiy, A. V. (Ed.) (1987). [Development of inorganic chemistry in Ukraine]. Kiev, USSR: Nauk. dumka (in Russian).
- [15] Brodskiy, A. I. (1950). [20th anniversary of L. V. Pisarzhevskii's Physical Chemistry Institute of Academy of Sciences of Ukraine]. In 20th years of L. V. Pisarzhevskii's Physical Chemistry Institute. Kiev, USSR (in Russian).
- [16] Avaliani, K. V. & Nikoladze, R. N. [M.A. Rozenberg in Georgia]. State Archive Dnipropetrovsk region. F. 4554, dec. 1, file 80–81 (in Russian).
- [17] Rosenberg, M. A., Berezovskaya, F. I. & Skarre, O. K. [There are thirty years to the chemical faculty]. Materials to history of DSU, Museum of history of DSU, KP 165, file 273.
- [18] Rosenberg, M. A. [Materials for a report on the 30th anniversary of the Faculty of Chemistry, Dnipropetrovsk State University]. State Archives Dnipropetrovsk region. F. 4554, dec. 1, file 20.
- [19] Kovalenko, V. S., Chmilenko, F. O., & Vargalyuk, V. F. (2011). [The history of Chemical Faculty of Dnipropetrovsk National University (scientific directions, events and people)]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Vyd-vo DNU (in Ukrainian).
- [20] Rosenberg, M. A. [40 years old, DSU]. Materials to history of DSU, Museum of history of DSU, KP 165, file 273.
- [21] Pisarzhevskiy, L. V. & Rosenberg, M. A. (1927) [Course of lectures on inorganic chemistry]. Dnipropetrovsk: Dnepr. Ispolbyuro. Dnipropetrovsk Mining Institute, USSR (in Russian).
- [22] Pisarzhevskiy, L. V. & Rosenberg, M. A. (1934) [Inorganic Chemistry]. Kharkov-Kiev: Gosnaughtekhzdat Ukraine, USSR (in Russian).
- [23] Rosenberg, M. A. (1928) [Chemistry]. Dnipropetrovsk: DINO, USSR (in Ukrainian).
- [24] Rosenberg, M. A. (1928). [Workshop on general chemistry course]. Dnipropetrovsk: State Publishing House on Ukraine, USSR (in Ukrainian).
- [25] Lyalikov, Yu. S. (1978). [The man who «saw» electrons]. Chisinau: Karta Moldavaneske, USSR (in Russian).
- [26] Peak V. [Just above the corridors the song will ring the bell]. State Archives Dnipropetrovsk region. F. 4554, dec. 1, file 76.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 327:351.753](477)

THE MODERN STATE AND PROSPECTS OF THE INTERNATIONAL RELATIONS OF UKRAINE IN THE FIELD OF CHEMICAL SAFETY

Ihor V. Ishchenko, Oleksandra S. Dvurechenska

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 26 January 2019; accepted 29 January 2019; available online 9 June 2019

Abstract

There are no chemical and biological weapons on the territory of Ukraine, however, in the industrial and everyday use there is a large number of chemicals, which can become chemical weapons. This determines the active participation of Ukraine in the processes of ensuring chemical safety at the global and regional levels. Ukraine takes part in the leading international agreements on chemical disarmament. Ukraine signed the Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and their Destruction and participated in the establishment of The Organization for the Prohibition of Chemical Weapons. Annually, Ukraine prepares national declarations on chemical industry objects on its territory, accepts inspections of the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons and participates in various activities of this multilateral institute. Ukraine participates in all international export control regimes and has been actively developing the national system for controlling the international transfers of military and dual-use goods since 1991. Ukraine actively builds on the cooperation with the leading countries of the world chemical industry, international organizations and regional security institutions in the field of chemical safety. The problem of neutralization and utilization of harmful chemicals is a priority for Ukraine. The development of the national chemical safety system and the international cooperation of Ukraine will make possible the development of the foreground directions of reforming the chemical industry in Ukraine.

Keywords: poisonous substances; toxins; chemical weapons; weapons of mass destruction; military and dual-use goods; chemical safety; chemical disarmament.

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ МІЖНАРОДНИХ ВІДНОСИН УКРАЇНИ У СФЕРІ ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ

Ігор В. Іщенко, Олександра С. Двуреченська

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Досліджено загрози та небезпеки України в хімічній галузі. Охарактеризовано основні етапи та сучасний стан міжнародних відносин у сфері хімічної безпеки. Проаналізовано міжнародну нормативно-правову базу забезпечення хімічної безпеки, зокрема Конвенцію про заборону розробки, виробництва, накопичення, використання хімічної зброї та про її знищення. Акцентовано увагу на імплементацію міжнародних норм у сфері хімічної безпеки в українське законодавство та виокремлено провідні нормативні документи України у даній галузі. Визначено провідні багатосторонні інститути щодо забезпечення хімічної безпеки та рівень участі у їх діяльності України, в першу чергу, в Організації із заборони хімічної зброї, міжнародних режимах експортного контролю. Акцентовано увагу на специфіку утилізації хімічної зброї в Україні. Подано рекомендації щодо напрямів реформування сфери хімічної безпеки України.

Ключові слова: отруйні речовини; токсини; хімічна зброя; зброя масового знищення; товари військового призначення та подвійного використання; хімічна безпека; хімічне роззброєння.

Corresponding author: tel.: +380563749869; fax: +380563749841; e-mail: mv_dnu@i.ua

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081902

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МЕЖДУНАРОДНЫХ ОТНОШЕНИЙ УКРАИНЫ В СФЕРЕ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Игорь В. Ищенко, Александра С. Двуреченская

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

Исследованы угрозы и опасности Украины в химической отрасли. Охарактеризованы основные этапы и современное состояние международных отношений в сфере химической безопасности. Проанализирована международная нормативно-правовая база обеспечения химической безопасности, в частности Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления, применения химического оружия и о его уничтожении. Акцентируется внимание на имплементацию международных норм в сфере химической безопасности в украинское законодательство и выделены ведущие нормативные документы Украины в данной области. Определены ведущие многосторонние институты по обеспечению химической безопасности и уровень участия в их деятельности Украины, в первую очередь, в Организации по запрещению химического оружия, международных режимах экспортного контроля. Акцентируется внимание на специфику утилизации химического оружия в Украине. Даны рекомендации по направлениям реформирования сферы химической безопасности Украины.

Ключевые слова: ядовитые вещества; токсины; химическое оружие; оружие массового уничтожения; товары военного назначения и двойного использования; химическая безопасность; химическое разоружение.

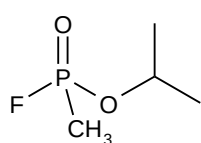
Вступ

Хімічні речовини, здатні заподіяти шкоду людині та навколишньому середовищу, у якості засобу боротьби під час збройних конфліктів відносяться до зброї масового ураження (ЗМУ). Переважна більшість хімічних речовин сьогодні використовується у мирних цілях. Однак надмірна концентрація на перший погляд звичайних хімічних сполук, наприклад, кухонної солі чи етилового спирту, також здатна спричинити летальні наслідки для людини. Результатом використання хімічної зброї у поєднанні з доступністю її виготовлення, транспортування та активації, перетворює даний вид зброї на один з найбільш небезпечних. Через швидку дію ряду отруйних речовин виникають складності у захисті населення або складність виявлення зараження, якщо хімікати чи токсины мають повільну дію.

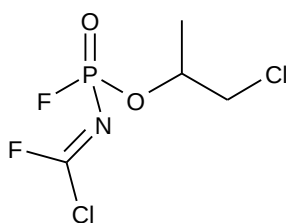
Традиційно використання хімічної зброї пов'язують з міждержавними конфліктами. Під час військового конфлікту в Сирії з 2012 р.

хімічну зброю було застосовано майже 200 разів. Відносна легкість використання хімічних речовин у якості зброї розширює коло суб'єктів її застосування. Класичним прикладом використання хімічних речовин у якості зброї злочинними угрупованнями слугує діяльність японського релігійного культу «Аум-Сінрікьо», який протягом першої половини 90-х рр. XX ст. здійснив 12 спроб застосувати хімічну зброю. Одна з таких спроб призвела до теракту 20 березня 1995 р. у Токійському метро. Внаслідок застосування газу зарин постраждало понад 1000 осіб, 12 з яких померло.

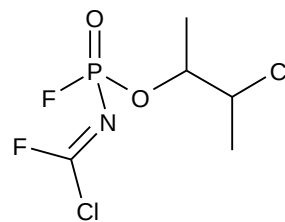
Застосування отруйної речовини «Новичок» у Великобританії кілька разів протягом 2018 р. показало масштаби дії хімічної речовини (Схема 1), навіть якщо її використовувати проти конкретних осіб. Дані приклади доводять, що міжнародні інструменти попередження та ліквідації наслідків застосування хімічної зброї виявилися неефективними та потребують подальшого вдосконалення.



sarin
зарин



novichok-5
новичок-5



novichok-7
новичок-7

Схема 1. Хімічні формули речовин зарину, новичка-5 та новичка-7
Scheme 1. Chemical formulas of sarin substances, novichok-5 and novichok-7

Причиною високої токсичності зарину та інших фосфорорганічних отруйних речовин є хімічне зв'язування холінестерази з утворенням фосфонільованого фермента, внаслідок чого фермент втрачає здатність каталізувати розклад ацетилхолін, який є хімічним передатчиком нервових імпульсів (Схема 2) [1]. Ацетилхолін, що зберігається у

незмінному вигляді в міжнейронних, нервово-м'язових та нервово-рецепторних синапсах, перезбуджує мимовільні м'язи та секреторні залози. В результаті перезбудження виникають судоми м'язів, що переходять в паралічі, запаморочення голови, пітливість, утруднення дихання, збільшення слиновиділення.

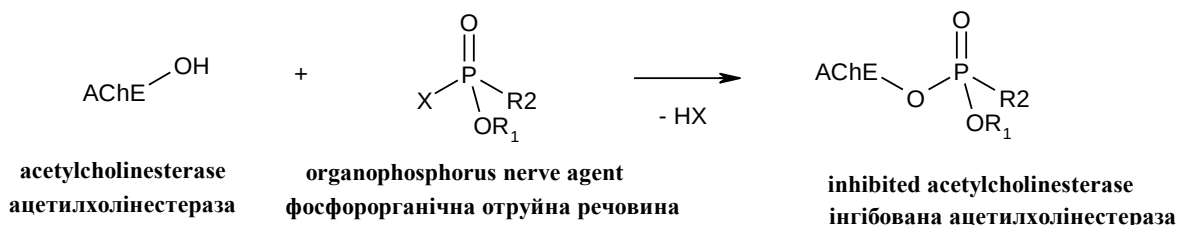


Схема 2. Утворення інгібованої ацетилхолінестерази
Scheme 2. Formation of inhibited acetylcholinesterase

Україна має розвинуту хімічну промисловість та велику кількість підприємств, які працюють з хімічними речовинами, що дозволяє постійно накопичувати досвід роботи з отруйними матеріалами та формує значний потенціал участі держави у формуванні міжнародної системи хімічної безпеки. На території України існують об'єкти господарювання, на яких використовуються токсичні, в тому числі сильнодіючі, отруйні речовини. Частина цих об'єктів знаходиться на території, тимчасово не підконтрольній уряду України. Враховуючи тимчасово окуповані території, в Україні знаходиться близько двох тисяч об'єктів господарювання, на яких зберігаються або використовуються сильнодіючі отруйні речовини, здатні нанести шкоду близько 20 млн. осіб лише на території України [2, с. 51]. На січень 2018 р. в Державному реєстрі потенційно небезпечних об'єктів містяться дані про 26567 об'єктів, на яких використовуються речовини різного ступеню безпечності. Найбільша кількість таких об'єктів знаходиться в Донецькій (3244), Дніпропетровській (2396) та Харківській (1914) областях [3]. Небезпеку становить також аміакопровід, який проходить через територію України.

До головних хімічних загроз та небезпек в Україні належать: застосування хімічних речовин у господарстві; наявність заборонених або непридатних пестицидів; викиди шкідливих речовин у повітря; застарілі технології та зношені технічні фонди підприємств, які працюють з отруйними речовинами, недотримання ними

санітарно-гігієнічних норм; стихійні лиха; транспортування та утилізація хімічних відходів; незаконне перевезення хімікатів через кордон; можливість використання хімічних речовин у військових конфліктах та терористичних актах; злочинні дії людей (наприклад, спалювання ізоляції кабелю для добування міді призводить до утворення небезпечного гідроген хлориду); розробка хімічної зброї для потреб правоохоронних цілей. Кожна з таких загроз здатна заподіяти шкоду населенню та навколишньому середовищу не лише в межах України, але й вплинути на стабільність регіональної системи безпеки.

Для регулювання питань хімічної безпеки у 2008 р. в Україні було схвалено Концепцію підвищення рівня хімічної безпеки з метою визначення основних шляхів і способів формування збалансованої державної політики з питань підвищення рівня хімічної безпеки [4]. Однак, практична реалізація положень концепції відбувається недостатньо активно.

Стан хімічної безпеки України обумовлює необхідність міжнародної співпраці держави у сфері протидії розробці, виробництву, розповсюдженню хімічної зброї, її знищенню та ліквідації наслідків застосування, а також контролю за отруйними речовинами. Досвід виробництва хімічної зброї Російською Федерацією та військовий конфлікт між РФ та Україною робить таку співпрацю безальтернативною.

Мета роботи – дослідити основні напрями, охарактеризувати сучасний стан та визначити

перспективи зовнішніх відносин України у сфері хімічної безпеки.

Проблематика участі України у міжнародних відносинах щодо забезпечення хімічної безпеки знайшла епізодичне висвітлення в науковій літературі. Вплив наявності отруйних хімічних речовин на території України на забезпечення хімічної безпеки проаналізовано доктором медичних наук О. Є. Левченко [5]. Кандидат біологічних наук С. М. Кучеренко здійснив аналіз основних положень Конвенції про заборону розробки, виробництва, накопичення і застосування хімічної зброї та про її знищення й розкрив діяльність України щодо її реалізації [6]. Київські науковці у колективній монографії розкривають сутність, механізм та значення міжнародних режимів експортного контролю, наслідки участі України у їх реалізації [7]. В контексті євроінтеграційного напрямку зовнішньої політики України актуальним є дослідження відносин України з ЄС в сфері цивільного захисту, включно з елементами хімічного захисту [8; 9]. Ряд спеціалізованих праць дозволив більш ґрунтовно ознайомитися з хімічними формулами, процесами утворення та нейтралізації небезпечних речовин [1; 10–23]. Наявність в Україні небезпечних хімічних речовин обумовлює комплексне дослідження міжнародних відносин України у сфері хімічної безпеки.

Результати та їх обговорення

Отруйні речовини у якості зброї почали використовувати ще з часів стародавніх держав (у Єгипті, Індії, Китаї). Перша міжнародна домовленість щодо обмеження використання хімічної зброї була досягнута у 1675 р. між Францією та Німеччиною. Вона стосувалася заборони використання отруйних куль. Значного масштабу використання отруйних речовин під час військових конфліктів набуло у XIX ст. під час Кримської (1853 – 1856 рр.) та англо-бурської (1899 – 1902 рр.) війн. Існували плани щодо використання хімічних речовин під час Громадянської війни у США (1861 – 1865 рр.). Наслідки використання хімічної зброї змусили світову спільноту сконцентрувати зусилля на забороні використання даного виду зброї. У 1874 р. на конференції в Брюсселі був підготовлений проект Декларації про закони і звичаї війни, який містив в тому числі і заборону на

використання отруйних речовин під час війни (стаття 13) [24, с.4]. Декларація не була прийнята. Вперше відповідний документ був ухвалений державами у 1899 р. на конференції в Гаазі. Учасники конференції прийняли конвенцію «Про невикористання снарядів, що мають єдиним призначенням розповсюджувати задушливі чи шкідливі гази». Положення документу були уточнені на Гаазькій конференції в 1907 р. У документах акцентовано увагу, в першу чергу, на речовини, які завдають людині надмірних страждань. Деякі дослідники вважають, що декларації забороняли використовувати отруйні речовини (як віроломну зброю), а не хімічну зброю [24, с.10]. Гаазькі конвенції, безумовно, сприяли формуванню певного типу свідомості щодо використання отруйних речовин, однак загострення міжнародних відносин на початку XX ст. довели декларативний характер даних міжнародних документів.

Використання хімічної зброї сучасного типу розпочалося під час Першої світової війни. Вже у 1914 р. Франція для боротьби із супротивником почала застосовувати гранати із сльозогінним газом. Подібну речовину використовувала також Німеччина. До значних людських жертв це не призвело. У битві при Нев-Шапелі у жовтні 1914 р. Німеччина застосувала шрапнель із тринітротолуеном та діанізидином (хлоросульфонатом) з метою знищення солдат ворожої армії. Спроба була невдалою через неправильні розрахунки напрямку вітру. Помилку було виправлено через кілька місяців. Застосування Німеччиною хлору проти солдат французької армії у квітні 1915 р. біля м. Іпр (Бельгія) призвело до загибелі 5000 чоловік відразу ж на місці застосування. Окрім хлору під час Першої світової війни супротивники застосовували фосген, іприт, гідроген ціанід, миш'як.

Після Першої світової війни у провідних країнах (Великобританія, Канада, Німеччина, США, СРСР, Франція, Японія) розпочалося широке наукове дослідження потенціалу застосування різних хімічних речовин у якості зброї та розробка засобів хімічного захисту. Ряд наукових установ в цій галузі, заснований у той час, продовжив існувати і на початку XXI ст. Об'єктами дослідження стають іприт, гідроген ціанід, хлороціан, фосген, декафтородисульфід, арилкарбамати, фтороцтова, фосфатна та алкифосфорна кислоти, табун, зарин, зоман.

У міжвоєнний період хімічна зброя застосовувалася у воєнних конфліктах в Африці та Азії. У 1936 р. німецький науковець Г. Шредер винайшов отруйну речовину нервово-паралітичної дії. Німецьким науковцям належать також відкриття зарину та зоману. Розпочинається розробка іригантів.

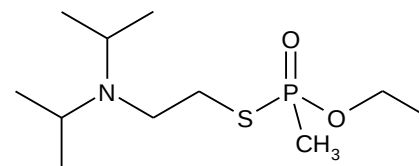
Одночасно у міжнародних відносинах можна визначити протилежну тенденцію: прагнення обмежити використання отруйних речовин. У текстах мирних договорів з Німеччиною та її союзниками містилися пункти про заборону використання задушливих, отруйних та інших газів і усіх подібних рідин, речовин або приладів, їх виробництво та ввезення у дані країни. Стаття про заборону отруйних речовин декларативного характеру містилася у Вашингтонському договорі. Незважаючи на це, через кілька років Німеччина та СРСР почали спільні таємні наукові дослідження хімічної зброї.

У 1925 р. під тиском громадянського суспільства провідними міжнародними акторами було підписано багатосторонній міжнародний договір – Женевський протокол про заборону застосування на війні задушливих, отруйних або інших подібних газів та бактеріологічних засобів. Протокол започаткував формування міжнародної правової бази щодо хімічної зброї, однак у міжвоєнний період вплив документа на міжнародні відносини був незначним. Причин неефективності Женевського протоколу як міжнародного правового механізму було кілька. По-перше, документ не забороняв виробництво, зберігання та поширення хімічної зброї. По-друге, його авторами були ті самі країни, які у міжвоєнний період прагнули до посилення свого регіонального або міжнародного лідерства, і хімічна зброя дозволяла їм досягти поставлених зовнішньополітичних завдань. Проте на початку ХХІ ст. вже нараховувалося 140 країн, які ратифікували документ або приєдналися до нього [25].

Зважаючи на масштаби виробництва та використання хімічної зброї у міжвоєнний період, варто було очікувати застосування хімічної зброї під час нового світового конфлікту. У перші тижні Другої світової війни практично усі провідні країни, в тому числі і Німеччина, і ті, хто не були учасниками Женевського протоколу, заявили, що не будуть використовувати хімічну зброю. Під

час Другої світової війни з невідомих причин хімічна зброя дійсно не застосовувалася.

Після Другої світової війни Женевський протокол лишався основним документом, у якому заборонялося використання хімічної зброї. Проблемою хімічного роззброєння активно починає займатися ООН. Продовжується обговорення даного питання провідними міжнародними акторами. У другій половині ХХ ст. внаслідок «холодної війни» дослідження хімічної зброї досягло значного масштабу. В цей час у США та СРСР була синтезована речовина VX (різновид фосфорилтіохоліна). VX стала найнебезпечнішою отруйною речовиною нервово-паралітичної дії (Схема 3). Адже висока температура кипіння та низька леткість дозволяли вразити велику територію, а для досягнення летального наслідку людині потрібна незначна кількість речовини. Крім того, VX вимагає більш складного захисту людини. Часу, який людина витратила на організацію індивідуального хімічного захисту, було достатньо для повноцінної дії речовини. Ситуація у сфері міжнародної хімічної безпеки ускладнювалася невдалими спробами СРСР та США підписати спільні домовленості щодо хімічної зброї.



VX

Схема 3. Хімічна формула речовини VX
Scheme 3. The chemical formula of substance VX

Дослідження отруйних речовин були спрямовані не лише на розробку зброї летальної дії, за мету ставилися також досягнення ефекту дезорієнтації людини, заспокоєння/збудження її психіки, подразнення шкіри та шляхів дихання. Активно розроблялися речовини для знищення рослин, зокрема злакових та технічних культур, лісів. Хоча перераховані речовини міжнародна спільнота не відносить до хімічної зброї, наслідки застосування, наприклад, гербіцидів та дефоліантів під час В'єтнамської війни можна спостерігати і сьогодні.

Дослідження отруйних властивостей рослин та тварин дозволило виявити ряд небезпечних токсинів, наприклад, рицин (у шість разів отрутніший за ціанід калію) та

палітоксин, але масового виробництва зброї на їх основі не розпочалося. Токсини одночасно належать і до біологічної, і до хімічної зброї, оскільки вони є продуктами життєдіяльності організмів, але не є живими організмами. Токсини були заборонені Конвенцією про біологічну і токсичну зброю 1972 р.

З ініціативи Великобританії та в результаті тривалих перемовин у 1972 р. була підписана, а в 1975 р. набула чинності Конвенція про заборону розробки, виробництва і накопичення бактеріологічної (біологічної) і токсинної зброї і про її знищення (КБТЗ). В документі йшлося також про необхідність заборони розробки, виробництва та накопичення хімічної зброї. У ст. IX КБТЗ сторони зобов'язалися продовжити обговорювати заборону хімічної зброї [26]. КБТЗ розглядається як важливий етап до підписання Конвенції про заборону хімічної зброї. У Конвенції держави зобов'язалися ні за яких обставин не розробляти, не виробляти, не накопичувати, не розповсюджувати, не купувати мікроорганізми, біологічні агенти або токсини (за виключенням тих випадків, коли вони потрібні для мирних цілей), зброю, обладнання та засоби доставки таких організмів та речовин. Країни також зобов'язувалися знищити або почати використовувати виключно у мирних цілях агенти та токсини. Конвенцією передбачені консультації та обмін інформацією між державами з приводу предмету Конвенції. Конвенція має необмежений термін дії та відкрита до підписання. Передбачений також механізм виходу з Конвенції. У той самий час документ не передбачає контрольних механізмів для спостереження за дотриманням положень КБТЗ та санкцій у разі порушення статей. У зв'язку зі значним розвитком біології та хімічної галузі виникає нагальна необхідність складення переліку мікроорганізмів, біологічних агентів або токсинів, враховуючи генетично модифіковані мікроорганізми.

Україна, як співавтор КБТЗ, підписала документ у 1972 р., а ратифікувала у 1975 р. На території України відсутня біологічна зброя, однак є ряд установ (лікувально-медичні, наукові, промислові тощо), які використовують мікроорганізми та продукти їх життєдіяльності, які підпадають під дію КБТЗ [7, с. 19]. Україна після ратифікації Конвенції дотримується взятих зобов'язань і добровільно надає щорічно звіти ООН про

виконання положень документу, намагається враховувати положення КБТЗ в рамках внутрішньополітичної діяльності.

Новий етап обговорення проблем хімічної безпеки розпочався у 70-х рр. XX ст. У цей час було представлено кілька проектів відповідних міжнародних договорів та розпочалися радянсько-американські перемовини з хімічної зброї. Конструктивний етап перемовин настав лише у другій половині 1980-х рр. у зв'язку з активним застосуванням хімічної зброї в ірано-іракській війні та покращенням відносин між СРСР та США. У результаті у 1990 р. країни підписали «Угоду про знищення і невиробництво хімічної зброї та заходи щодо сприяння багатосторонній конвенції про заборону хімічної зброї» та розробили план знищення частини власної хімічної зброї. Угода так і не вступила в дію. У постбіполярний період в Росії залишилася потужна наукова та виробнича база хімічної зброї. За офіційними даними Організації із заборони хімічної зброї Росія на вересень 2017 р. остаточно знищила усі запаси хімічної зброї [27]. Іншим наслідком ірано-іракської війни стало утворення у 1985 р. режиму експортного контролю через Австралійську групу. Остання є міжнародною організацією. До її компетенції належить формування керівних принципів міжнародного режиму експортного контролю.

Після завершення «холодної війни» проблема хімічного роззброєння не втратила актуальності у міжнародних відносинах. На початку 90-х рр. XX ст. було підписано ряд договорів між країнами Латинської Америки, пострадянського простору щодо заборони хімічної зброї. Важливим досягненням у постбіполярний період стало зобов'язання у 1992 р. Індії та Пакистану, країн, які знаходяться у стані конфлікту, не розробляти, не виробляти, не використовувати та не набувати хімічну зброю.

У 1993 р. на Конференції по роззброєнню було підписано Конвенцію про заборону розробки, виробництва, накопичення, використання хімічної зброї та про її знищення (КХЗ). Генеральний секретар ООН став депозитарієм Конвенції. Документ набув чинності у 1997 р. Конвенція стала першим і лишається єдиним ґрунтовним міжнародним документом у сфері хімічного роззброєння. Станом на квітень 2017 р. Конвенцію ратифікувало 192 країни [28].

Відповідно до Конвенції про заборону розробки, виробництва, накопичення,

застосування хімічної зброї та про її знищення, хімічна зброя – це токсичні хімікати та їх прекурсори, за винятком тих випадків, коли вони мають призначення для цілей, які не забороняються Конвенцією, за умов, що: їх види та кількості відповідають таким цілям; боєприпаси та пристрої, спеціально призначені для смертельного ураження або заподіяння іншої шкоди за рахунок токсичних властивостей, токсичних хімікатів, які вивільняються у результаті використання таких боєприпасів та пристроїв; будь-яке обладнання, спеціально призначене для використання безпосередньо у зв'язку із застосуванням боєприпасів та пристроїв [29].

Конвенція ставила за мету знищення хімічної зброї та підприємств з її виробництва та передбачала ряд заходів для її досягнення. Під час укладення КХЗ знищення всієї хімічної зброї у світі планували здійснити протягом десяти років з моменту набуття чинності документу. На даний момент це завдання не реалізоване.

КХЗ також передбачені випадки, за яких країна має право розробляти, виробляти, придбавати іншим чином, зберігати, передавати і використовувати токсичні хімікати та їх прекурсори. Важливим є наявність в КХЗ трьох списків хімікатів, в залежності від їх небезпеки. У документі звертається увага на міжнародне співробітництво у використанні хімікатів в мирних цілях, а також хімікатів подвійного призначення, надаються деякі переваги країнам-учасникам під час експорту/імпорту хімічних речовин. У випадках застосування хімічної зброї в КХЗ передбачається надання міжнародної допомоги. В рамках КХЗ передбачено утворення режиму міжнародного контролю за військовими та цивільними об'єктами хімічної галузі. Механізмом перевірки дотримання положень КХЗ є інспекції.

Для контролю за дотриманням КХЗ, внесення змін до документу та прийняття необхідних супутніх документів було утворено Організацію із заборони хімічної зброї. Під час урочистого підписання Конвенції в Парижі була прийнята спеціальна резолюція про утворення Підготовчої комісії для ОЗХЗ. Це означало, що країни визнають необхідність хімічного роззброєння, а здійснення його можливо лише під міжнародним контролем, який буде здійснювати спеціально уповноважений

орган. Україна брала участь у всіх пленарних засіданнях та засіданнях груп експертів Підготовчої комісії. ОЗХЗ була утворена у 1997 р. зі штаб-квартирою у Гаазі (Нідерланди) і складається з трьох основних органів: Конференція держав-учасниць, Виконавча рада та Технічний секретаріат.

Усі учасники КХЗ автоматично стають членами ОЗХЗ. Вихід з ОЗХЗ не може бути застосований навіть у якості санкцій, оскільки це означає вихід з КХЗ. Так, ОЗХЗ є інструментом виконання КХЗ, виявлення порушень та застосування покарань. Отже, мета ОЗХЗ – контроль за роззброєнням та нерозповсюдженням хімічної зброї. КХЗ повністю регламентує діяльність ОЗХЗ.

Механізм контролю за виконанням положень КХЗ здійснюється ОЗХЗ через ряд стадій: збір загальної інформації та інформації щодо результатів виконання державою взятих на себе зобов'язань, кваліфікація та оцінка поведінки держави щодо відповідності прийнятих зобов'язань. Ліквідацію хімічної зброї здійснюють безпосередньо національні держави. ОЗХЗ перевіряє знищення хімічної зброї та здійснює ряд заходів проти відновлення її виробництва. Організація також забезпечує захист та допомогу в боротьбі з хімічною зброєю, заохочує міжнародне співробітництво у використанні хімічних речовин у мирних цілях [30]. Ще однією метою діяльності ОЗХЗ є сприяння приєднанню до КХЗ усіх держав світу. Діяльність ОЗХЗ постійно вдосконалюється відповідно до оптимізації виконання КХЗ. У червні 2018 р. ОЗХЗ отримала право називати виконавців хімічних атак.

Україна ратифікувала Конвенцію у 1998 р. Національним органом України, який відповідає за виконання КХЗ, Указом Президента України у 1999 р. призначено Міністерство закордонних справ України. МЗС виступає посередником у відносинах між Україною та ОЗХЗ. Україна активно співпрацює з ОЗХЗ у справі хімічного роззброєння. Відбувається імплементація положень КХЗ у національне законодавство. На даний момент існує необхідна нормативно-правова база для сприяння виконанню положень КХЗ.

У 1997 р. була розроблена та з 1999 р. почала діяти Національна програма виконання КХЗ. У 2012 р. Указом Президента України був затверджений План заходів на 2012 – 2021 роки з виконання КХЗ. Україна

взяла на себе зобов'язання проводити щорічно в установлені строки збір, аналіз, перевірку, зведення та подання до ОЗХЗ національних декларацій України, здійснювати заходи щодо забезпечення проведення в Україні інспекційної діяльності, здійснювати державний контроль за перевезенням хімікатів територією України, проводити інструктивні наради, навчальні семінари за участю представників зацікавлених центральних органів виконавчої влади, інших державних органів з питань виконання КХЗ, удосконалювати нормативне, методичне та аналітичне забезпечення роботи державної аналітичної лабораторії, забезпечувати захист інформації з обмеженим доступом у хімічній галузі [31].

За період членства Україна чотири рази була у складі Виконавчої ради ОЗХЗ від Східноєвропейської регіональної групи. Також кандидатуру України затвердили на членство у Виконавчій раді ОЗХЗ на період 2018 – 2020 рр.

Хоча Україна не володіє хімічною зброєю, однак на території держави розташовано ряд об'єктів хімічної промисловості, які підпадають під дію КХЗ. У зв'язку з цим Україна готує щорічно національні декларації стосовно даних об'єктів хімічної промисловості, приймає та супроводжує інспекції ОЗХЗ, проводить спільні міжнародні заходи з проблематики хімічної зброї. Зокрема, у щорічних національних деклараціях Україна подає інформацію про об'єкти хімічної промисловості, діяльність яких підпадає під контроль з боку ОЗХЗ, про експорт/імпорт хімікатів, національні програми захисту від хімічної зброї. На території України вже було проведено 22 інспекції ОЗХЗ на 15 об'єктах хімічної промисловості. З 2012 р. більше 100 українських фахівців пройшли навчання на міжнародних курсах ОЗХЗ. Один із фахівців працює в Технічному секретаріаті ОЗХЗ. Українці брали активну участь у багатонаціональних навчаннях «Joint Assistance 2005» (Україна) та ASSISTEX 3 (2010, Туніс), у штабних навчаннях щодо попередження терористичних актів із застосуванням хімікатів на хімічному підприємстві (2010, Польща) та штабному навчанні CHEMSHIELD 2011 (Нідерланди). На території України організовують семінари та навчальні курси для рятувальних служб, фахівців у галузі аналітичної хімії, фахівців митної та прикордонної служб [32].

Таким чином, Україна набуває та вдосконалює досвід діяльності у справі хімічного роззброєння. Приєднання до КХЗ долучило Україну також до міжнародної діяльності із знищення зброї масового ураження, що сприяє більш ефективній співпраці, наприклад, між Україною та НАТО в цій сфері.

Окрім базових документів з хімічної безпеки, міжнародним співтовариством було прийнято ряд конвенцій, які регулюють обіг окремих хімічних речовин. На зустрічах в Йоганнесбурзі (2002 р.) та Нью-Йорку (2005 р.) глави держав і урядів схвалили формування комплексного підходу до охорони здоров'я людини та навколишнього середовища. У 2006 р. спільними зусиллями Програми ООН з навколишнього середовища, Міжорганізаційної програми з раціонального управління в галузі хімічних речовин та Міжурядового форуму з хімічної безпеки була організована Міжнародна конференція з управління в галузі хімічних речовин в Дубаї (ОАЕ). На конференції за участю більш ніж ста представників урядів, громадянського суспільства, приватного сектора був прийнятий «Стратегічний підхід до міжнародного регулювання хімічних речовин» (СПМРХР/SAICM). Причому СПМРХР прийнятий на консенсусній основі та без юридичних зобов'язань. Загальна мета СПМРХР полягає в досягненні раціонального управління хімічними речовинами протягом всього їхнього життєвого циклу таким чином, щоб до 2020 року виробництво та використання хімікатів набуло мінімального негативного впливу на навколишнє середовище та здоров'я людей [33]. Особливістю СПМРХР є схвалення на найвищому політичному рівні та встановлення зв'язку хімічної безпеки з проблемами сталого розвитку, фінансуванням, регулюючою інфраструктурою, контролем за виконанням законодавства. СПМРХР дозволяє країнам отримувати політичну підтримку та фінансування відповідних проектів. Україна подає свої проекти до Програми швидкого старту. У 2014 р. український Проект «Зміцнення потенціалу для безпечного управління біоцидів (пестициди і дезінфікуючі засоби) для зменшення впливу на населення в Україні» посів перше місце і був реалізований протягом 2017 – 2018 рр. за підтримки Європейського регіонального бюро ВООЗ та Європейського центру ВООЗ з

охорони навколишнього середовища та здоров'я [34].

Однією зі складових режиму забезпечення міжнародної безпеки є режим експортного контролю. Міжнародний експортний контроль містить такі структурні компоненти як нормативно-правові документи, систему заходів контролю за товарами та послугами військового або подвійного призначення, які можуть бути використані для виготовлення зброї масового ураження, засобів доставки її та іншої зброї й військової техніки.

В свою чергу, головна мета експортного контролю в Україні полягає у нерозповсюдженні зброї масового знищення, засобів її доставки, обмеженні передачі звичайних озброєнь та протидія тероризму. Засіб реалізації експортного контролю полягає у встановленні державного контролю за здійсненням міжнародних передач товарів військового призначення та пов'язаних з ними товарів подвійного призначення [35].

Виникнення режиму експортного контролю було пов'язано з подіями «холодної війни» та необхідністю встановити контроль над ядерною зброєю.

Україна бере участь в усіх сучасних організаціях міжнародних режимів експортного контролю: «Вассенаарська домовленість» (ВД), «Режим контролю за ракетними технологіями» (РКРТ), «Група ядерних постачальників» (ГЯП) та Комітет Цангера (КЦ), «Австралійська група» (АГ). Перелічені режими доповнюють один одного та сприяють виконанню міжнародних договорів у сфері роззброєння. Усі режими, за виключенням «Групи ядерних постачальників» та Комітету Цангера (стосуються ядерного експорту), пов'язані з хімічною безпекою.

«Режим контролю за ракетними технологіями» пов'язаний з хімічною зброєю через використання ракет як носіїв хімічної зброї. Режим був сформований у 1987 р. на основі спільної заяви США, Канади, Великобританії, Франції, ФРН, Італії та Японії. Установчий документ відсутній, тому РКРТ є неформальним об'єднанням держав, які домовилися дотримуватися керівних принципів. З метою посилення домовленостей в рамках РКРТ у 2002 р. у Гаазі (Нідерланди) був підписаний «Міжнародний кодекс поведінки проти розповсюдження балістичних ракет», де конкретизувався і дещо розширювався комплекс завдань та зобов'язань держав-учасниць РКРТ.

РКРТ немає формальних зв'язків з ООН, але діє в контексті політики ООН щодо боротьби з розповсюдженням ЗМЗ та контролю за експортом. У РКРТ відсутній також керівний орган. Зустрічі групи проводяться щорічно. Усі рішення на зустрічах приймаються на основі консенсусу.

Сьогодні до РКРТ приєдналося 35 країн. Режим контролю за ракетними технологіями доповнює Договір про нерозповсюдження ядерної зброї. Мета РКРТ – запобігання поширенню систем постачання, які можуть посприяти розповсюдженню зброї масового ураження (крім пілотованих літальних апаратів), і робота над координацією заходів з ліцензування національного експорту, націлена на запобігання поширенню систем постачання [36]. Під обмеження підпадають також технології, матеріали та устаткування, які можуть бути використані для виробництва ракет. Україна приєдналася до РКРТ у 1995 р., але офіційно стала членом лише у 1998 р. Для вступу Україні довелося відмовитися від можливості у майбутньому володіти високоточним ракетним озброєнням навіть для захисту власної безпеки. Внаслідок перемовин певний компроміс щодо цієї вимоги був знайдений [37]. Разом з тим, РКРТ не перешкоджає національній космічній програмі України. Крім того, існують широкі можливості для обміну ракетними технологіями та міжнародного співробітництва між членами РКРТ.

Зобов'язання України як члена РКРТ полягають в утриманні від експорту компонентів засобів доставки зброї масового ураження (Категорія 1) у країни-неучасниці РКРТ та від експорту товарів, що можуть бути використані при розробці та створенні засобів доставки зброї масового ураження (Категорія 2), якщо в аналогічному експорті було відмовлено одній з країн-учасниць РКРТ, без попередніх консультацій з урядом цієї країни-учасниці [38]. В рамках РКРТ Україна брала участь у програмі «Морський старт», а ще раніше під час «холодної війни» – виконувала провідну роль у розробці та виробництві ракет. До того ж, беручи активну участь у РКРТ у постбіполярний період, Україна має можливість запропонувати світовій спільноті свій досвід та науковий потенціал у сфері ракетних технологій та розвивати співробітництво з провідними країнами світу в ракетно-космічній галузі. На початку 90-х рр. XX ст. Україна добровільно відмовилася від власних ракет, і тому участь у РКРТ сприяє

також захисту національних інтересів держави.

Першим режимом експортного контролю став Координаційний Комітет зі здійснення контролю над експортом (COCOM – Coordinating Committee in Export Control) утворений у 1949 р. Мета режиму полягала у контролі за військовим експортом та пов'язаних з ним товарів подвійного використання, запобіганні потрапляння цих товарів до соціалістичних країн. Було складено список товарів, до яких застосовувалися спеціальні правила експорту. Членами режиму стали всі країни НАТО (крім Ісландії), Японія та Австралія [7, с. 53]. Загальна кількість членів склала 17 країн. Як і у РКРТ, в КОКОМ не існувало установчих документів. Рішення носили рекомендаційний характер, однак до порушників застосовувалися економічні санкції. Після розпаду СРСР зовнішньополітична ситуація змінилася, і у 1993 р. було прийнято рішення про припинення існування КОКОМ і укладення нових домовленостей (тимчасова назва «Новий форум»), до яких відкрили доступ і колишнім соціалістичним країнам. Остаточна угода була укладена у 1995 р. у м. Вассенаарі (Нідерланди) та вступила у дію у 1996 р. Участь у «Вассенаарських домовленостях про експортний контроль за звичайними озброєннями і товарами і технологіями подвійного призначення» (ВД) пов'язана з обов'язковою участю у ДНЯЗ, КХЗ і КБТЗ та наявністю розвинутого військово-промисловий потенціалу. Україна приєдналася до ВД в 1996 р.

Мета ВД полягає у сприянні регіональній та міжнародній безпеці та стабільності шляхом підвищення прозорості і посилення відповідальності у передачах звичайних озброєнь та товарів і технологій подвійного використання, запобігаючи таким чином дестабілізуючим накопиченням [39]. ВД доповнює інші режими експортного контролю. Основна увага ВД зосереджена на озброєннях, що містяться в Регістрі звичайних озброєнь ООН. Даний Регістр був створений у 1991 р. та охоплює сім категорій озброєнь: бойові броньовані машини, танки, артилерія великих калібрів, бойові літаки, бойові вертольоти, військові кораблі і ракети.

ВД не забороняє країнам здійснювати торгову діяльність з будь-якими країнами, не спрямована проти конкретної держави чи групи держав та дозволяє придбати законні

товари для власної самооборони. Останній принцип роботи є доволі суперечливим у контексті забезпечення міжнародної безпеки. Механізми функціонування ВД включають обмін інформацією та консультації з приводу товарів військового призначення, а також подвійного використання. Значну роль у вирішенні питань експорту/імпорту продукції та технологій надається національним системам експортного контролю та самостійним рішенням держав.

На лютий 2018 р. участь у ВД беруть 42 країни. Штаб-квартира та секретаріат знаходяться у Відні (Австрія). Пленарні засідання відбуваються раз на рік. Голову обирають на основі принципу ротації. Щорічно складають переліки товарів військового призначення та подвійного використання, серед яких детально перераховуються хімічні речовини, що можуть бути застосовані у якості зброї та у якості дезактивації об'єктів [40]. Наприклад, у переліку товарів подвійного призначення детально перераховуються хімічні сполуки, які використовуються в процесі хімічного випарювання та можуть бути застосовані для виготовлення отруйних речовин. Товари подвійного призначення розподілені за категоріями, і в кожній категорії звертається увага на хімічні процеси та елементи, які застосовуються у виробництві даних товарів [41].

Режим експортного контролю Австралійська група (АГ) стосується безпосередньо контролю за нерозповсюдженням хімічної та біологічної зброї. АГ була утворена внаслідок виявлення факту використання Іраком хімічної зброї під час ірано-іракської війни (1980 – 1988 рр.). Експерти встановили, що частину компонентів для хімічної зброї Ірак придбав цілком легально. Деякі держави відразу запровадили режим експортного контролю за хімічними речовинами та матеріалами. Для узгодження національних систем експортного контролю Австралія запропонувала провести нараду цих держав для підвищення ефективності співпраці. Нарада відбулася в Брюсселі у 1985 р. за участі 14 країн та Європейської комісії. З того часу наради відбуваються щорічно в Парижі. Станом на січень 2018 р. до складу Групи входить 43 держави. Усі держави-члени АГ повинні бути учасниками КХЗ та КБТЗ. АГ має неформальний статус, а її рішення не набувають зобов'язального характеру. АГ

були розроблені переліки речовин, матеріалів, технологій та обладнання, які можуть бути використані для виробництва хімічної та біологічної зброї. Україна запровадила правила та списки розроблені в рамках режиму у 1997 р., але членства набула лише у 2005 р. Країни-учасниці також обговорюють питання реагування на загрози та небезпеки.

Метою нарад АГ є пошук можливостей підвищення ефективності існуючих методів контролю, включаючи інформаційний обмін, забезпечення узгодженості національних правил експортного ліцензування та, де це можливо, введення додаткових заходів [42]. Діяльність країн-членів спрямована на обмеження експорту 63 речовин, які можуть стати вихідним матеріалом для виробництва хімічної зброї. З метою сприяння прозорості торгових операцій країни зобов'язалися ліцензувати експорт за наступними напрямками: хімічні виробничі засоби та обладнання подвійного призначення і пов'язані з ними технології; збудники захворювань рослин; збудники захворювань тварин; біологічні агенти; біологічне обладнання подвійного призначення. У своїй діяльності АГ використовує: Перелік експортного контролю: Матеріали-попередники («прекурсори») хімічної зброї, Контрольний перелік виробничих засобів та обладнання для виготовлення хімічних сполук подвійного призначення та пов'язаних з ними технологій і програмного забезпечення, Контрольний перелік біологічного обладнання подвійного призначення і пов'язаних з ним технологій та програмного забезпечення, Список збудників захворювань людини і тварин для експортного контролю, Перелік збудників захворювань рослин для експортного контролю. Крім того, існує перелік країн, торгівля хімічними товарами з якими знаходиться під особливим контролем.

Головним завданням країн-учасниць Австралійської групи є використання системи ліцензування експортної діяльності для забезпечення більш жорсткого контролю над експортом певного виду хімічних речовин, біологічних агентів, а також хімічних та біологічних технологій і обладнання подвійного призначення, які могли б бути використані для виробництва, розповсюдження хімічної і біологічної зброї [43]. Темати пленарних засідань неодноразово стає використання хімічних

речовин для здійснення терактів та обговорення засобів попередження цього. Боротьба з тероризмом стає одним з провідних напрямів діяльності АГ. Мета Керівних принципів АГ є зниження ризиків розповсюдження та терористичної діяльності із використанням хімічної та біологічної зброї [44].

Зважаючи на наявність на території України підприємств хімічної галузі та тих, які працюють з хімічними речовинами, співпраця з АГ сприяє обміну інформацією у сфері хімічних технологій на предмет застосування їх у якості зброї та виробленню ефективної системи національного та міжнародного захисту.

Україна бере активну участь у діяльності усіх міжнародних режимів експортного контролю завдяки регулярній участі у пленарних засіданнях, роботі експертних груп, постійному обміну інформацією, в тому числі про надання дозволу чи відмові експорту певних товарів, роботі над вдосконаленням національної та міжнародної нормативно-правової бази у сфері безпеки. Україна також бере на себе ряд зобов'язань щодо реалізації основних завдань, корегує перелік товарів військового та подвійного призначення.

В Україні державний контроль експорту на законодавчому рівні був запроваджений Законом «Про зовнішньоекономічну діяльність» (1991 р.). Через рік було утворено Урядову експертно-технічну комісію. Внаслідок чисельних трансформацій урядового органу, відповідального за експортний контроль, у 2001 р. з'явилася Державна служба експортного контролю України зі статусом центрального органу виконавчої влади [45]. Одночасно відбувалося вдосконалення нормативно-правової бази. Провідним документом, який регламентує діяльність України щодо режиму експортного контролю є Закон України «Про державний контроль за міжнародними передачами товарів військового призначення та подвійного використання» (2003 р. із подальшими змінами) [46]. Після приєднання України до міжнародних режимів експортного контролю міжнародні нормативи були імplementовані до національної правової бази.

У 1993 р. урядом був затверджений Перелік видів сировини, матеріалів, обладнання і технологій, вивіз яких за межі України може здійснюватися тільки за спеціальним

дозволом. Держекспортконтроль активно взаємодіє з даними організаціями. До повноважень Держекспортконтроля входить виконання зобов'язань України в рамках Конвенції про заборону розробки, виробництва, накопичення і застосування хімічної зброї та про її знищення, а також Конвенції про заборону бактеріологічної (біологічної) й токсинної зброї. У цьому контексті відбувається активна міжнародна співпраця України в рамках різних програм. Так, США взаємодіє з нашою країною в рамках Програми з експортного контролю та безпеки кордонів, ЄС – Програми зі співробітництва з питань контролю за товарами військового призначення та подвійного використання. До того ж, на двосторонній основі відбувається співробітництво України з Чехією, Швецією, Японією [47].

Міжнародні режими експортного контролю доповнюють основні міжнародні документи в сфері хімічної безпеки та сприяють їх реалізації. Участь у міжнародних режимах експортного контролю є взаємовигідною для України та міжнародної спільноти, зважаючи на участь України у виробленні військової зброї за часів біполярної системи та сучасний транзитний потенціал. Крім того, співробітництво з провідними країнами світу сприяє формуванню позитивного іміджу України, ознайомленню міжнародної спільноти з українським товарами та розвитку зовнішньополітичних й зовнішньоекономічних зв'язків.

Протидія застосуванню хімічної зброї входить також до компетенції міжнародних організацій, які займаються питаннями безпеки (ООН, НАТО, ОБСЄ, ЄС). Україна активно дотримується відповідних резолюцій ООН, рішень ОБСЄ, за можливості долучається до програм ЄС та НАТО у сфері хімічної безпеки.

Наприклад, спільно з Координатором проектів ОБСЄ в Україні здійснюється ряд заходів у сфері зміцнення хімічної безпеки. Серед значимих спільних проектів, які реалізуються в Україні, можна відзначити «Вдосконалення національної системи нормативного регулювання у сфері хімічної безпеки та захисту» (2018 р.), «Підвищення спроможності України реагувати на загрози хімічної безпеки» (2017 р.), «Надання Уряду України допомоги в реабілітації територій, забруднених вибухонебезпечними предметами часів минулих війн, в районі міст Керч,

Севастополь і Біла Церква» (2008 – 2011 рр.), «Підвищення обізнаності про ризики і загрози, пов'язані з вибухонебезпечними залишками війн (ВЗВ)» (2012 р.), «Підвищення спроможності Уряду України щодо виконання робіт з підводного очищення від вибухонебезпечних залишків війн акваторій Чорного та Азовського морів» (2012 р.). Підтримку реалізації проектів ОБСЄ з хімічної безпеки в Україні надають ЄС та США. У грудні 2017 р. в рамках Міжнародного семінару з питань зміцнення хімічної безпеки та захищеності в Україні була визнана науково-технічна можливість створення у державі лабораторії з ідентифікації хімічних речовин. Це дозволить Україні претендувати на входження до мережі лабораторій ОЗХЗ [48].

У 2017 р. ОБСЄ в Україні запланували реалізацію чотирьох проектів загальною вартістю 2 млн євро. Проекти стосуються вдосконалення законодавства, покращення матеріальної бази ідентифікації хімічних речовин, заборони перевезення хімічних речовин через кордон та проведення тренінгів з хімічної безпеки. До реалізації проектів планується залучити ОЗХЗ, Міжнародний центр з хімічного захисту та безпеки (ICCSS), Німеччину, Польщу, США.

На території України утворена неурядова організація Союз хіміків України, діяльність якої включає науково-технічну складову, розробку пропозицій для Верховної Ради та уряду, міжнародну співпрацю і зачіпає окремі аспекти хімічної безпеки. Партнерами Союзу хіміків України є, зокрема, Міжнародний центр з хімічного захисту та безпеки (ICCSS), Міжнародна рада хімічних асоціацій (ICCA), Європейська рада хімічної промисловості, Міжнародний центр хімічної безпеки (Польща).

Основна мета співпраці України з ICCSS полягає в підвищенні хімічної безпеки й безпеки при розробці, виробництві, використанні, торгівлі та транспортуванні токсичних хімічних речовин, енергоносіїв, а також для безпечної утилізації токсичних відходів [49]. Партнерами виступають Центр попередження конфліктів ОБСЄ, Управління ООН з питань роззброєння та Союз хіміків України. Серед спільних проектів України та ICCSS: підтримка роботи Підгрупи хімічної безпеки Глобального партнерства під керівництвом українського і польського уряду; організація курсу з підвищення кваліфікації для країн-партнерів НАТО, що

фінансуються НАТО в рамках програми «Наука заради миру та безпеки» (2014 р., Польща); розробка та реалізація гранту ЄС «Мережа університетів та інститутів з підвищення обізнаності щодо подвійного використання хімічних матеріалів», сприяння хімічній безпеці та безпеці країн Східного партнерства у мирному застосуванні хімії, включаючи транспортування хімікатів та носіїв енергії.

В рамках взаємодії України та ICCSS проводиться ряд заходів як самостійних, так і у співпраці з ОБСЄ. Серед останніх – Міжнародний саміт з питань хімічного захисту та безпеки CHEMSS-2016 (Польща), присвячений результатам співпраці та першим підсумкам Комплексної програми хімічної безпеки та охорони здоров'я в Україні. У роботі саміту взяли участь державні представники, науковці та представники громадськості. Завдяки підтримці Координатора проектів ОБСЄ від України на саміті були присутні більше 30 осіб з різних установ, пов'язаних з хімічною безпекою. У рамках саміту відбувся Український форум з питань хімічної безпеки (2016, Польща). На Форумі активно обговорювалася Програма комплексної хімічної безпеки та захисту (ICSSP), яка дозволяє не лише залучити широкі кола громадськості до вирішення проблем хімічної безпеки, але й іноземних партнерів. Перші результати впровадження програми виявили ряд проблем в галузі хімічної безпеки (неналежну увагу уряду до системи хімічної безпеки, відсутність концепції хімічного захисту та безпеки, недостатній рівень координації між урядом та експертами, необхідність подальшого вдосконалення нормативно-правової бази) [50]. Міжнародний саміт та Український форум були також спрямовані на розвиток співпраці України та Польщі в галузі хімічної безпеки.

Співпраця з Європейською Радою Хімічної Промисловості (CEFIC) дозволяє здійснювати обмін інформацією щодо контролю, класифікації та маркування хімічних речовин.

У сфері хімічної безпеки Україна розвиває відносини з ЄС. Предметним полем цієї співпраці є нова система регулювання виробництва та використання хімічної продукції REACH, яка діє в ЄС з 2007 р. Вона включає реєстрацію, оцінку та авторизацію хімічних речовин. Головна мета REACH полягає у забезпеченні захисту людини та навколишнього середовища. Її ефективність

ґрунтується на альтернативних методах оцінки небезпечності речовин, а також вільному обігу хімічних речовин на внутрішньому ринку ЄС з метою підвищення конкурентоспроможності хімічної промисловості країн ЄС та сприяння впровадженню інноваційних технологій [9, с. 7]. Закон REACH спрямований на регулювання виробництва та використання хімічних речовин на території ЄС. Відповідальним за реалізацію закону виступає Європейське хімічне агентство. Зважаючи на значний експорт української продукції до ЄС, REACH сприяє активізації співпраці України з Європейським Союзом в хімічній галузі. Доступ на європейський ринок продукції ускладнюється через необхідність її сертифікації, що сприяє впровадженню в українське виробництво ряду європейських правил, пов'язаних з хімічною безпекою.

У 2002 р. на саміті Групи восьми було започатковано ініціативу «Глобальне партнерство проти розповсюдження зброї та матеріалів масового ураження». В рамках Глобального партнерства здійснюється співробітництво з Україною, в тому числі українські делегації беруть участь у засіданні Робочих груп. Одним з наслідків співпраці стало укладення у 2015 р. угоди між Україною та ФРН про співробітництво у сфері біологічної та хімічної безпеки і ядерного/радіологічного захисту. У рамках угоди ФРН надає кошти на закупівлю техніки з безпеки та інших предметів устаткування, надання послуг з будівництва і транспортування, консультування, інженерно-технічних послуг, а також тренінгів й підготовки [51]. Пролонгація угоди із деякими змінами відбулася у грудні 2017 р.

Важливим для зміцнення хімічної безпеки України та подальшого розвитку євроінтеграційної політики є участь у Механізмі цивільного захисту Європейського Союзу, створеного у 2001 р. Механізм передбачає підготовку груп швидкого реагування, експертів, проведення інформаційних заходів та оперативну допомогу у разі надзвичайних ситуацій. Україна розпочала співпрацю з Механізмом через Центр моніторингу та інформації ЄС з 2008 р. і вже неодноразово отримувала допомогу, однак повноцінним учасником поки що не стала.

Утилізація непридатних для подальшого використання і зберігання ракет і боєприпасів

та компонентів ракетного палива є однією із важливих складових зниження реальної загрози виникнення техногенно-екологічних катастроф. За результатами виконання Державної програми утилізації протягом 2008 – 2017 рр. в Україні утилізовано 234.843 тис. т звичайних видів боєприпасів, непридатних для подальшого використання та зберігання. На складах Збройних Сил України зберігається більше 300 т надлишкових компонентів рідкого ракетного палива, які потребують утилізації [52].

Основними застосовуваними методами знищення хімічної зброї є спалювання і нейтралізація [17; 21]. Більшість бойових отруйних речовин є нестійкими до лужного гідролізу. Гідроліз фосфорорганічних сполук відбувається за P-F зв'язком (Схема 4).

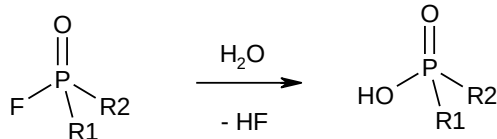


Схема 4. Процес гідролізу фосфорорганічних сполук

Scheme 4. The process of hydrolysis of organophosphorus compounds

Зарин гідролізує з періодом напівперетворення 5 год., перетворюючись на менш токсичні продукти (Схема 5).

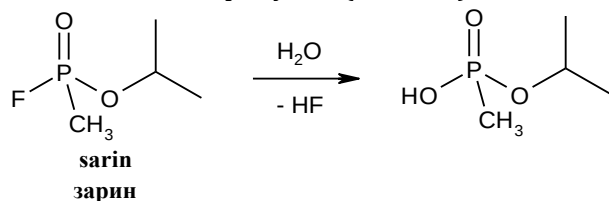


Схема 5. Процес стандартного гідролізу газу зарину

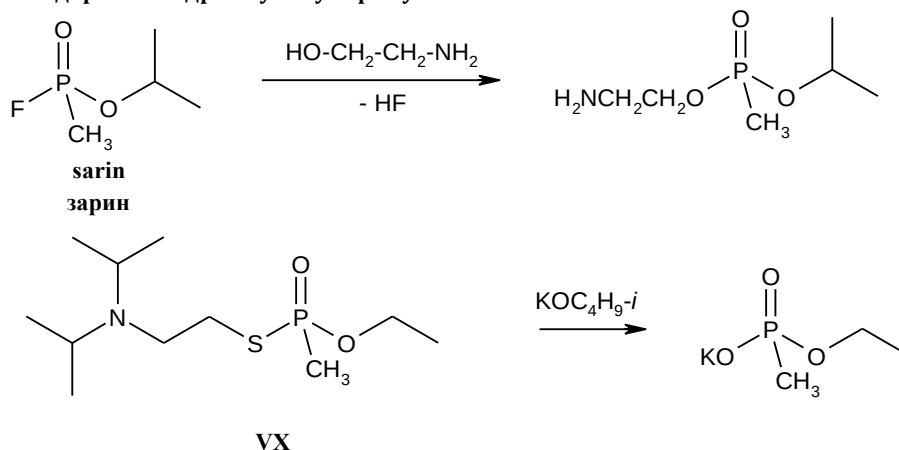


Схема 8. Процес утилізації газу зарину та VX
Scheme 8. The utilization process of sarin gas and VX

Схема 5. The standard hydrolysis process of sarin gas

У слабколужному розчині (pH 9) час зменшується до 25 хв. (Схема 6). Для детоксикації зарину застосовують 5% розчин луку або 25% розчин аміаку.

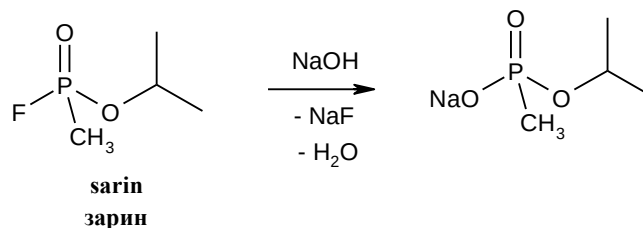


Схема 6. Процес стандартного гідролізу газу зарину у слабколужному розчині
Scheme 6. The standard hydrolysis process of sarin gas in the weakly alkaline solution

Іприт також швидко гідролізує у лужному середовищі (Схема 7).

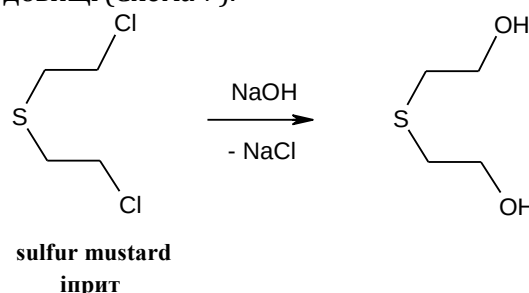


Схема 7. Процес гідролізу газу іприту у лужному середовищі
Scheme 7. The hydrolysis process of sulfur mustard gas in alkaline condition

Однак процес ускладнюється малою розчинністю іприту у воді. Натомість реакцію з лугом проводять у середовищі спирту.

Іншим способом утилізації фосфорорганічних сполук є їх взаємодія з етаноламіном (для зарину) та калій ізобутилатом (для VX) (Схема 8) [10].

Розповсюдженими токсичними вибуховими речовинами є нітроароматичні сполуки і нітраміни (тринітротолуєн, динітроанізол, гексоген, октаген та ін.). Найбільш ефективними методами

детоксикації нітросполук є лужний гідроліз, фотоліз, окисно-відновні процеси [12–16; 18 – 20; 22; 23]. У процесі гідролізу нітрогрупа заміщується на гідроксильну групу [13; 15; 16]. В подальшому бензольне або гетероциклічне кільце розривається з утворенням суміші сполук, які містять карбонільну, карбоксильну групи (Схема 9).

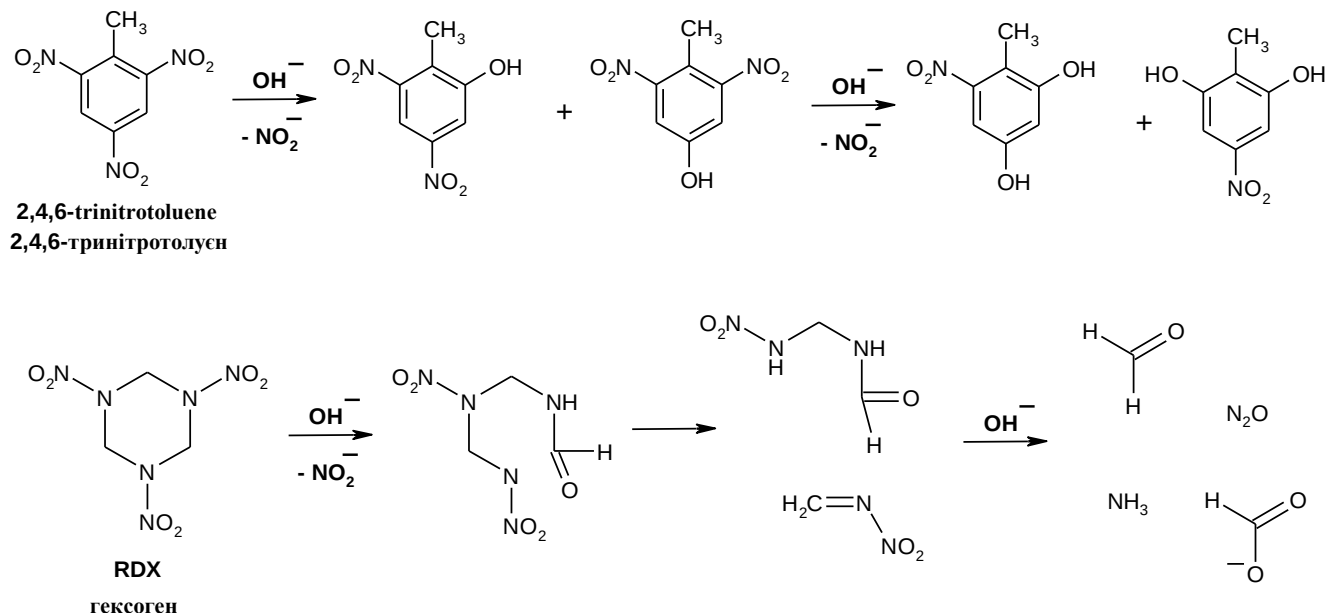


Схема 9. Процес детоксикації нітросполук
Scheme 9. The process of detoxification nitro compounds

Відновлення нітросполук призводить до завершення за 3 год для гексогену (Схема 10) [12; 18]. утворення менш токсичних амінів. Процес каталізується сполуками перехідних металів і

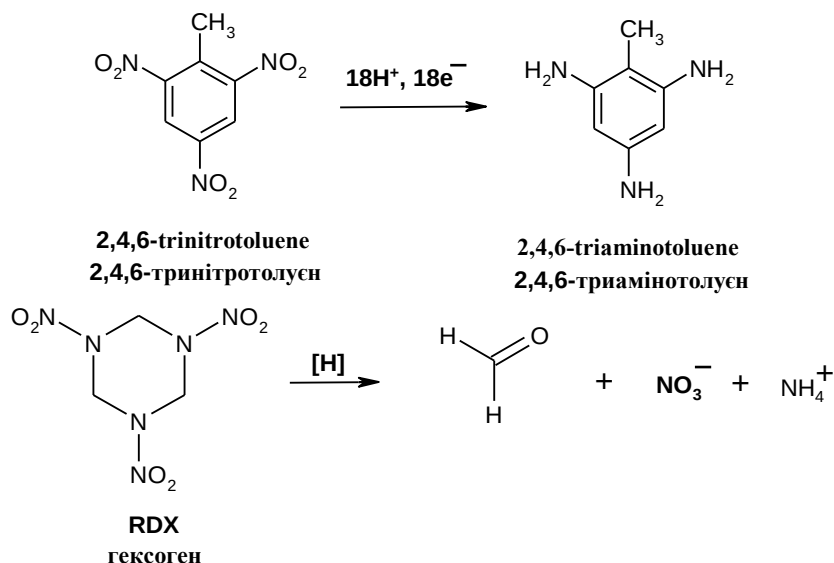


Схема 10. Процес детоксикації тринітротолуєну і гексогену
Scheme 10. The process of detoxification of hexogen

Окиснення нітросполук відбувається шляхом взаємодії зі сполуками, які легко генерують гідроксид-радикал (Схема 11). Повне перетворення ТНТ відбувається за 24

год. Даний процес прискорюється шляхом УФ- опромінення і завершується за 1 год [9; 23].

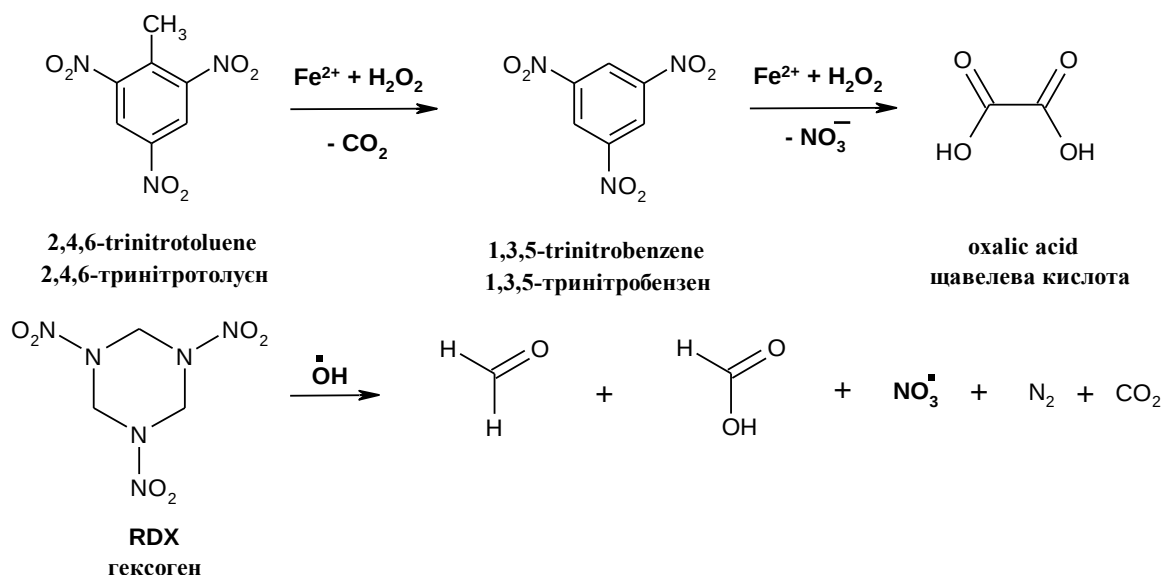


Схема 11. Процес окислення нітросполук
Scheme 11. The process of oxidation of nitro compounds

Все більшої уваги привертають до себе методи біодеградації токсичних речовин. Виявлено мікроорганізми, які містять ферменти, що здатні каталізувати гідроліз фосфорорганічних сполук, відновлення

нітросполук [14; 22]. Перетворення нітрогруп на аміногрупи відбувається за допомогою нітроредуктаз, які присутні у бактеріях, рослинах, грибах і тваринах (Схема 12).

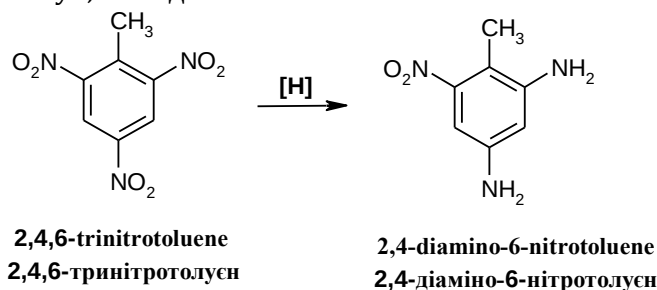


Схема 12. Перетворення нітрогрупи на аміногрупи
Scheme 12. Conversion of the nitro group into the amino group

За анаеробних умов початкова відбувається двома шляхами: нітро-біотрансформація циклічних нітрамінів відновленням і розкриттям циклу (Схема 13).

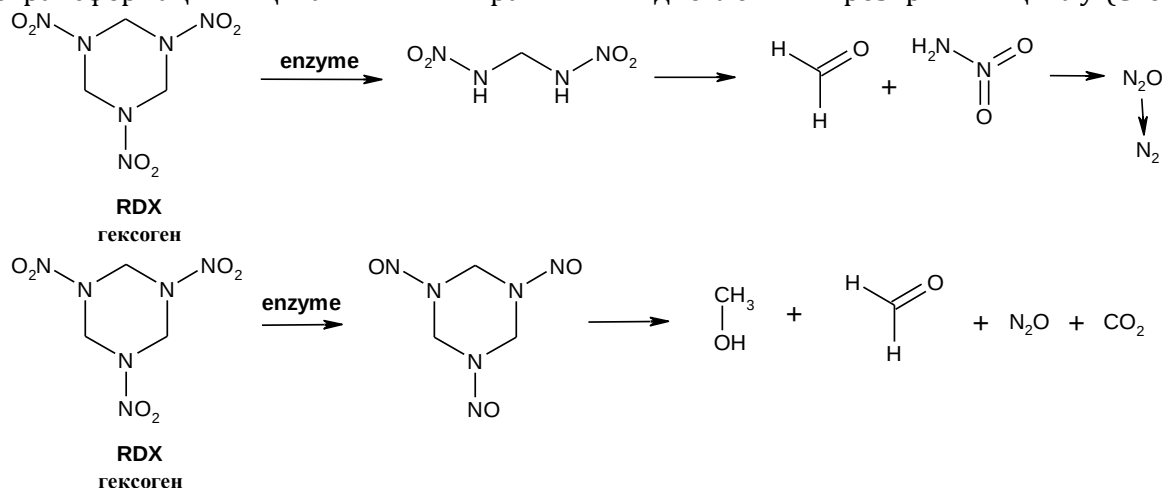


Схема 13. Процес біотрансформації циклічних нітрамінів
Scheme 13. The process of biotransformation of circular nitramines

За aerobicних умов відбувається денітрування (Схема 14).

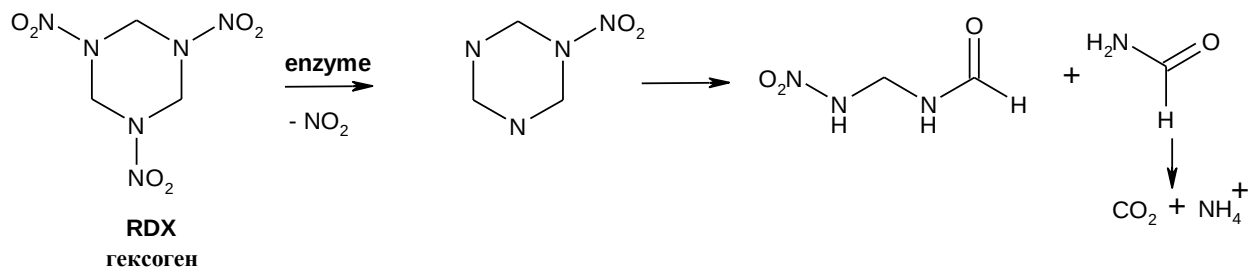


Схема 14. Процес денітрування за aerobicних умов
Scheme 14. The process of denitrification under aerobic conditions

Біотрансформація зазвичай триває довше, ніж хімічна детоксикація (тижні, і навіть місяці, залежно від будови речовини), але виведені мутантні види здатні розкласти хімічні токсичні речовини за хвилини [20].

На сьогоднішній день в Україні гостро стоїть питання про знешкодження високотоксичних хлорорганічних пестицидів, які заборонені до використання, а також органофосфорних пестицидів, які втратили придатність до використання. Загальновизнаним способом знешкодження є спалювання, яке відбувається у печах, оздоблених системами видалення небезпечних речовин та обладнанням для очищення димових газів. Одним з вагомих недоліків методу спалювання є утворення токсичних діоксинів.

Більш перспективним методом є безкисневе знищення пестицидів, яке відбувається шляхом відновлення за високих температур у газовій фазі в присутності природного газу або водяної пари [11]. При цьому процесі досягається повний розклад органічної складової пестицидного препарату. Основними продуктами є метан, водень, оксиди карбону (II, IV). Сульфуровмісні продукти знешкодження представлені такими сполуками, як сульфур, гідрогеносульфур, карбон дисульфід. Із нітрогеновмісних сполук в продуктах знешкодження наявні гідроген ціанід, аміак та нітроген. Із сполук фосфору наявні відновлений фосфором та фосфін. Розширення міжнародної співпраці України в хімічній галузі, безумовно, сприяє обміну досвідом утилізації та нейтралізації небезпечних хімічних сполук.

Висновки

Таким чином, сьогодні Україна розвиває співпрацю з міжнародними акторами у сфері хімічної безпеки в кількох напрямках: вона є учасником основних міжнародних документів

та усіх існуючих міжнародних режимів експортного контролю, бере участь у діяльності відповідних міжнародних організацій, програмах, розвиває двосторонні контакти. Крім того, Україна є учасницею усіх провідних міжнародних договорів та конвенцій у сфері заборони виробництва та застосування хімічної зброї. Дані міжнародні договори корелюють з іншими міжнародними договорами та ініціативами у сфері контролю над озброєнням. Україна входить до складу Організації із заборони хімічної зброї.

Міжнародна співпраця України у сфері хімічної безпеки надає стимулу для подальшого реформування в Україні хімічної галузі. Серед пріоритетних змін можна відзначити такі: подальша імплементація міжнародних нормативних документів, втілення положень Концепції підвищеного рівня хімічної безпеки, яка була схвалена українським урядом у 2008 р., приєднання до Механізму цивільного захисту Європейського Союзу, оптимізація співпраці та координації зусиль державних та недержавних суб'єктів хімічної галузі, реформування митної політики щодо експорту/імпорту хімічних речовин та токсинів, регулярне оновлення списків речовин військового та подвійного призначення, що можуть стати сировиною для виготовлення хімічної зброї, постійних моніторинг підприємств хімічної галузі і тих, які використовують хімічні речовини, оновлення матеріально-технічної бази об'єктів (підприємства, об'єкти зберігання), які пов'язані з небезпечними речовинами, встановлення систем раннього виявлення загроз та оповіщення, постійні перевірки здатності системи національної безпеки реагувати на хімічні загрози, постійне оновлення переліку хімічних загроз та небезпек, вдосконалення системи ліквідації наслідків застосування хімічних речовин, приділення максимальної уваги застосуванню, зберіганню та утилізації

добрий, небезпечний для людини, перегляд системи фінансування хімічної галузі, в тому числі сприяння залученню інвестицій, з позиції спрямування ресурсів у безпекову складову, практична реалізація взятих міжнародних та національних зобов'язань суб'єктами хімічної галузі, більш активна підтримка з боку держави хімічної науки, підготовка спеціалістів-хіміків, популяризація серед цивільного населення правил хімічної безпеки. Потребують подальшого доопрацювання механізми контролю над отруйними речовинами подвійного використання, які можуть стати основою для вироблення хімічної зброї або нанести шкоду живим організмам. Хімічна безпека нерозривно пов'язана з іншими видами безпеки держави, тому важливими є вироблення ґрунтовного комплексного підходу до системи національної безпеки. В умовах взаємозв'язку міжнародної та національної системи безпеки обмін досвідом та міжнародна підтримка у проведенні необхідних змін обумовлює подальше розширення співпраці України з міжнародними акторами та участь у регіональних та міжнародних проектах у сфері хімічної безпеки.

Бібліографічні посилання

- [1] Theoretical investigations of Human Acetylcholinesterase inhibition efficiency by neurotoxic organophosphorus compounds / O. V. de Oliveira, T. Cuya, E. C. Ferreira, A. da Silva Gonçalves // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – Volume 706. – P. 82 – 86.
- [2] Тероризм: сучасний стан та міжнародний досвід боротьби / Р. А. Калужний, В. П. Журавльов, В. В. Колосков [та ін.]. – К.: Національна академія внутрішніх справ України, 2003. – 452 с.
- [3] Державний реєстр потенційно небезпечних об'єктів [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.niss.gov.ua/public/File/2018_table/Krivulkin_IM.pdf
- [4] Концепція підвищення рівня хімічної безпеки [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/1571-2008-%D1%80>
- [5] Левченко О. Є. Хімічна безпека як елемент національної безпеки / О. Є. Левченко // *Наука і практика*. – 2014. – № 1. – С. 38 – 49.
- [6] Кучеренко С. М. Конвенція про заборону хімічної зброї і України: історичний досвід, сучасний стан і перспективи / С. М. Кучеренко // *Науковий вісник Дипломатичної академії України*. – 1999. – Вип. 2. – С. 193 – 201.
- [7] Експортний контроль в системі міжнародної безпеки: навч. посіб. / С. П. Галака, О. М. Гришуткін, С. І. Кондратов, Г. М. Перепелиця, О. І. Сівер. – К.: КВІЦ, 2013. – 368 с.
- [8] Подскальна О. А. Приєднання України до механізму цивільного захисту Європейського Союзу — один із пріоритетів її європейського вибору / О. А. Подскальна // *Інвестиції: практика та досвід*. – 2015. – № 19. – С. 130 – 134.
- [9] Анализ европейского законодательства REACH и его применения в контексте практической внешнеторговой деятельности товаропроизводителей и трейдеров химической и нефтехимической продукции в Украине / Разработчик Т. В. Ковеня. – Черкаси: НИИТЭХИМ 2007. – 115 с.
- [10] Математическое описание процессов детоксикации фосфорорганических отравляющих веществ / А. Ю. Уткин, Б. М. Либсман, В. Б. Кондратьев [и др.] // *Рос. Хим. Журн.* – 2007. – Том LI, № 2. – С. 12 – 18.
- [11] Хоха Ю. В. Склад продуктів високотемпературного відновлення органічних сполук, що містять хлор, фосфор та сульфур / Ю. В. Хоха, Л. С. Жеребецька // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. – 2015. – № 3. – С. 35 – 42.
- [12] 2,4-Dinitrotoluene (DNT) and 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) removal kinetics and degradation mechanism using zero valent iron-silica nanocomposite / N. Shukla, V. Gupta, A. S. Rawat [et al.] // *J. Environ. Chem. Engin.* – 2018. – Vol. 6, N 4. – P. 5196 – 5203.
- [13] Balakrishnan V. K. Alkaline Hydrolysis of the Cyclic Nitramine Explosives RDX, HMX, and CL-20: New Insights into Degradation Pathways Obtained by the Observation of Novel Intermediates / V. K. Balakrishnan, A. Halasz, J. Hawari // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37, N 9. – P. 1838 – 1843.
- [14] Biotransformation and degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by microbial metabolism and their interaction / M. Y. Serrano-Gonzalez, R. Chandra, C. Castillo-Zacarias [et al.] // *Defence Technology*. – 2018. – Vol. 14, N 2. – P. 151–164.
- [15] Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation / S. Chatterjee, U. Deb, S. Datta, C. Walther, D. K. Gupta // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 184. – P. 438 – 451.
- [16] Comprehensive investigations of kinetics of alkaline hydrolysis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene) and DNAN (2,4-dinitroanisole) / L. K. Sviatenko, C. A. Kinney, L. Gorb [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 48, N 17. – P. 10465 – 10474.
- [17] Haralampiev M. S. A short review of the technologies for destruction of chemical weapons / M. S. Haralampiev // *Eastern Academic Journal*. – 2015. – July, Issue 2. – P. 46 – 52.
- [18] Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) reduction by granular zero-valent iron in continuous flow reactor / A. Terracciano, J. Ge, A. Koutsospyros [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2018. – Vol. 25. – P. 28489.
- [19] Li Z. M. Nitrotoluene Destruction by UV-Catalyzed Fenton Oxidation / Z. M. Li, P. J. Shea, S. D. Comfort // *Chemosphere*. – 1998 – Vol. 36, N 8. – P. 1849 – 1865.
- [20] Manco G. Enzymatic detoxification: a sustainable means of degrading toxic organophosphate pesticides and chemical warfare nerve agents / G. Manco, E. Porzio, Y. Suzumoto // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2018. – Vol. 93, N 8. – P. 2064 – 2082.
- [21] Morifusa Eto. Organophosphorus Pesticides / Eto Morifusa. – London: CRC Press, 2017. – 399 p.
- [22] Validation of Stable Isotope Ratio Analysis to Document the Biodegradation and Natural Attenuation

- of RDX. ESTCP Project ER-201208 / P. B. Hatzinger, M. E. Fuller, N. C. Sturchio, J. K. Bohlke // U.S. Department of Defense, Environmental Science and Technology Certification Program. – United States, 2018. – 144 p.
- [23] Zoh K.-D. Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) / K.-D. Zoh, M. K. Stenstrom // Water Research – 2002. – Vol. 36, N 5. – P. 1331 – 1341.
- [24] Пунжин С. М. Химическое оружие и международное право / С. М. Пунжин. – М.: Волтерс Клувер, 2009. – 432 с.
- [25] Protocol for the Prohibition of the Use in War of Asphyxiating, Poisonous or Other Gases, and of Bacteriological Methods of Warfare [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://disarmament.un.org/treaties/t/1925/deposit/a/sc>
- [26] Конвенція о забороні розробки, виробництва і накоплення запасів бактеріологічного (біологічного) і токсинного озброєння і об'їх знищенні [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/995_054
- [27] OPCW Director-General Commends Major Milestone as Russia Completes Destruction of Chemical Weapons Stockpile under OPCW Verification [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.opcw.org/news/article/opcw-director-general-commends-major-milestone-as-russia-completes-destruction-of-chemical-weapons-stockpile-under-opcw-verification/>
- [28] Чечєук Л. В. Хімічна і біологічна зброя та Австралійська група [Електронний ресурс] / Л. В. Чечєук – Режим доступу: http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=51529&cat_id=35380
- [29] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=IND&mtsg_no=XXVI-3&chapter=26&clang=en
- [30] OPCW Mission Statement [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.opcw.org/about-opcw/mission/>
- [31] План заходів на 2012-2021 роки щодо забезпечення виконання Україною зобов'язань за Конвенцією про заборону розробки, виробництва, накопичення і застосування хімічної зброї та про її знищення [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/637/2012>
- [32] Співробітництво України з ОЗХЗ [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://netherlands.mfa.gov.ua/ua/ukraine-nl/opcw>
- [33] SAICM Overview [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.saicm.org/About/SAICMOverview/tabid/5522/language/en-US/Default.aspx>
- [34] Виконання міжнародних проєктів [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.health.gov.ua/www.nsf/all/u03-001?opendocument>
- [35] Чечєук Л. В. Загальна інформація про організації міжнародних режимів експортного контролю / Л. В. Чечєук [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=51501&cat_id=35380
- [36] MTCR Annex Handbook [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://mtcr.info/mtcr-annex/>
- [37] Міжнародні режими експортного контролю: історія створення і участь у них України (інформаційно-аналітична записка) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.db.niss.gov.ua/docs/dis/50.htm>
- [38] Режим контролю ракетних технологій [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.nkau.gov.ua/nsau/catalogNEW.nsf/46B9F32BD2479D02C225705A004100CA/D72199AC7731FDBFC22573B0004E9004?OpenDocument>
- [39] About us [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.wassenaar.org/about-us/>
- [40] The Wassenaar arrangement on export controls for conventional arms and dual-use goods and technologies munitions list December 2017 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.wassenaar.org/app/uploads/2017/12/Stand-Alone-Munitions-List-WA-2017.pdf>
- [41] Griffiths Ph. List of Dual-Use Goods and Technologies and Munitions List [Електронний ресурс] / Ph. Griffiths – Режим доступу: <https://www.wassenaar.org/app/uploads/2016/12/List-of-Dual-Use-Goods-and-Technologies-and-Munitions-List-Corr.pdf>
- [42] Gregory M. Activities [Електронний ресурс] / M. Gregory – Режим доступу: <http://www.australiagroup.net/en/activities.html>
- [43] Gregory M. Objectives of the Group [Електронний ресурс] / M. Gregory – Режим доступу: <http://www.australiagroup.net/en/objectives.html>
- [44] Gregory M. Guidelines for Transfers of Sensitive Chemical or Biological Items [Електронний ресурс] / M. Gregory – Режим доступу: <http://www.australiagroup.net/en/guidelines.html>
- [45] Створення і розвиток національної системи експортного контролю України (історична довідка) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=35039&cat_id=35038
- [46] Закон України «Про державний контроль за міжнародними передачами товарів військового призначення та подвійного використання» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/549-15>
- [47] Рудобаба П. О. Публічний звіт виконуючого обов'язки голови Державної служби експортного контролю України за 2017 рік / П. О. Рудобаба [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=54434&cat_id=46036
- [48] Міжнародний семінар з питань зміцнення хімічної безпеки та захищеності в Україні підтриманий Координатором проєктів ОБСЄ в Україні та Центром запобігання конфліктам Секретаріату ОБСЄ [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.osce.org/uk/project-coordinator-in-ukraine/362281>
- [49] Chemical Security in Ukraine [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.iccss.eu/our-programmes/chemical-security-in-ukraine/>
- [50] Український форум з питань хімічної безпеки UCSF [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://eesri.org/events-new/events/chemss-ucsf-kielce-2016/chemss-ucsf-kielce-2016-ukr/>

- [51] Угода (у формі обміну нотами) між Кабінетом Міністрів України та Урядом Федеративної Республіки Німеччина про співробітництво у сфері біологічної та хімічної безпеки і ядерного/радіологічного захисту в рамках ініціативи Групи Семи «Глобальне партнерство проти розповсюдження зброї і матеріалів масового знищення» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/276_101
- [52] Біла книга 2017: Збройні Сили України: Щорічник. – К.: Міністерство оборони України, 2016. – 152 с.
- [53] Вассенаарська домовленість щодо контролю за експортом звичайних озброєнь та товарів і технологій подвійного використання [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/998_177
- [54] Державний реєстр потенційно небезпечних об'єктів [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.niss.gov.ua/public/File/2018_table/Krivulkin_IM.pdf
- [55] «Порядку здійснення державного контролю за міжнародними передачами товарів військового призначення», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 20.11.03 № 1807 (з наступними змінами та доповненнями) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1807-2003-%D0%BF>
- [56] Постанова КМУ від 28 січня 2004 р. № 86 Про затвердження Порядку здійснення державного контролю за міжнародними передачами товарів подвійного використання [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/ru/86-2004-%D0%BF/page>
- [57] Стратегический подход к управлению в области химических веществ на международном уровне. Тексты и резолюции СПУХВМУ Международной конференции по управлению в области химических веществ [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://fsci.tj/images/stories/img_text1/svrkha/Ssylka/SAICM_publication_RU.pdf
- [58] Arias F. Genesis and Historical Development [Електронний ресурс] / F. Arias – Режим доступу: <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/genesis-and-historical-development/>
- [4] Order of the Ukraine Cabinet of Ministers. (2008). [The concept of improving chemical safety]. (N 1571-p - 12.17.2008). Kyiv, Ukraine: Viddil Baz danykh normatyvno-pravovoi informatsii (in Ukrainian).
- [5] Levchenko, O. Ye. (2014). [Chemical safety is one of the elements of national security]. *Nauka i Praktyka*, 1, 38–49 (in Ukrainian). http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FILA=&S21STR=nauipr_2014_1_8
- [6] Kucherenko, S. M. (1999). [How Ukraine implements the Convention on the Prohibition of Chemical Weapons: Historical Experience, Current State and Prospects]. *Naukovyi visnyk Dyplomatychnoi akademii Ukrainy*, 2, 193–201 (in Ukrainian).
- [7] Ghalaka, S. P., Ghryshutkin, O. M., Kondratov, S. I., Perepelycia, Gh. M., Siver, O. I. (2013). [Export control in the international security system]. In O. M. Ghryshutkin (Ed.). Kyiv, Ukraine: Computer-Publishing Information Center (in Ukrainian). <http://www.ntc.kiev.ua/download/izdaniya/posibnik/Posibnik.pdf>
- [8] Podskalna, O. Ye. (2015). [Ukraine's important priority is accession to the European Union's civil protection mechanism]. *Investysii: praktyka ta dosvid*, 19, 130–134 (in Ukrainian). http://www.investplan.com.ua/pdf/19_2015/28.pdf
- [9] Kovenya, T. V. (2007). [Analysis of the European legislation REACH and its application in the context of the practical foreign trade activities of producers and traders of chemical and petrochemical products in Ukraine]. Cherkasy, Ukraine: NIITEKhIM (in Russian). www.niitehim.ck.ua/text_reach.doc
- [10] Utkin, A. Yu., Liberman, B. M., Kondratev, V. B., Kapashin, V. P., Kholstov, V. I. (2007). [Mathematical description of detoxification processes in organophosphorus toxic substances]. *Russian Journal of general chemistry*, 2(LI), 12–18 (in Russian).
- [11] Khokha, Yu. V., Zhrebetska, L. S. (2015). [The composition of the products of high-temperature recovery of organic compounds containing chlorine, phosphorus & sulfur]. *Visnyk Vinnytskoho politekhnichnoho instytutu*, 3, 35–42 (in Ukrainian).
- [12] Shukla, N., Gupta, V., Rawat, A. S., Gahlot, V. K., Shrivastava, S., Rai, P. K. (2018). 2,4-Dinitrotoluene (DNT) and 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) removal kinetics and degradation mechanism using zero valent iron-silica nanocomposite. *J. Environ. Chem. Engin.* 4(6), 5196–203. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.018>
- [13] Balakrishnan, V. K., Halasz, A., Hawari, J. (2003). Alkaline Hydrolysis of the Cyclic Nitramine Explosives RDX, HMX, and CL-20: New Insights into Degradation Pathways Obtained by the Observation of Novel Intermediates. *Environ. Sci. Technol.*, 9(37), 1838–1843. <https://doi.org/10.1021/es020959h>
- [14] Serrano-Gonzalez, M. Y., Chandra, R., Castillo-Zacarias, C., Robledo-Padilla, F., Rostro-Alanis, M. de J., Parra-Saldivar, R. (2018). Biotransformation and degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by microbial metabolism and their interaction. *Defence Technology*, 2(14), 151–164. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.01.004>
- [15] Chatterjee, S., Deb, U., Datta, S., Walther, C., Gupta, D. K. (2017). Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation. *Chemosphere*, (184), 438 – 51. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.008>

References

- [1] de Oliveira, O. V.; Cuya, T.; Ferreira, E. C.; da Silva Gonçalves, A. (2018). Theoretical investigations of Human Acetylcholinesterase inhibition efficiency by neurotic organophosphorus compounds. *Chemical Physics Letters*, 706, 82–86.
- [2] Kaliuzhnyi, R. A., Zhuravljov, V. P., Koloskov, V. V., Bantyshev, V. F., Melnyk, A. O., Muzhenko, P. M., Romaniuk, B. V., Usenko, O. V. (2003). [The current state and international experience in the fight against terrorism]. Kyiv, Ukraine: National Academy of Internal Affairs of Ukraine (in Ukrainian). <http://er.nau.edu.ua:8080/handle/NAU/26824>
- [3] [State register of potentially hazardous objects]. (2018). Resolution of the Cabinet of Ministers of Ukraine (№1288-8.29.02) (in Ukrainian). www.niss.gov.ua/public/File/2018_table/Krivulkin_IM.pdf

- [16] Sviatenko, L. K., Kinney, C. A., Gorb, L., Hill, F. C., Bednar, A. J., Okovyty, S. I., Leszczynski, J. (2014). Comprehensive investigations of kinetics of alkaline hydrolysis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene) and DNAN (2,4-dinitroanisole). *Environ. Sci. Technol.* 17(48), 10465–10474. <https://doi.org/10.1021/es5026678>
- [17] Haralampiev, Mihail S. (2015). A Short review of the technologies for destruction of chemical weapons. *Eastern Academic Journal*, (2), 46 – 52.
- [18] Terracciano, A., Koutsospyros, J. Ge. A., Meng, X., Smolinski, B., Arienti, P. (2018). Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) reduction by granular zero-valent iron in continuous flow reactor. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (25), 28489. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2871-8>
- [19] Li, Z. M., Shea, P. J., Comfort, S. D. (1998). Nitrotoluene Destruction by UV-Catalyzed Fenton Oxidation. *Chemosphere*, 8(36), 1849–1865. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)10073-x](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)10073-x)
- [20] Manco, G., Porzio, E., Suzumoto, Y. (2018). Enzymatic detoxification: a sustainable means of degrading toxic organophosphate pesticides and chemical warfare nerve agents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 8(93), 2064–2082. <https://doi.org/10.1002/jctb.5603>
- [21] Morifusa, Eto. (2017). Organophosphorus Pesticides. London, Great Britain: *Chemical Rubber Company Press*.
- [22] Hatzinger, P. B., Fuller, M. E., Sturchio, N. C., Bohlke, K. (2018). Validation of Stable Isotope Ratio Analysis to Document the Biodegradation and Natural Attenuation of RDX. ESTCP Project ER-201208. United States: U.S. Department of Defense, Environmental Science and Technology Certification Program.
- [23] Zoh, K.-D., Stenstrom, M. K. (2002). Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). *Water Research*, 5(36), 1331–1341. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00285-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00285-8)
- [24] Punzhin, S. M. (2009). [Chemical weapons in international law]. Moscow, Russian Federation: Volters Kluver (in Russian).
- [25] Protocol for the Prohibition of the Use in War of Asphyxiating, Poisonous or Other Gases, and of Bacteriological Methods of Warfare (1928). New York, United States: United Nations Office for Disarmament Affairs (UNODA) http://disarmament.un.org/treaties/t/1925/deposit/a_sc
- [26] United Nations. (1972). Convention on the Prohibition of the Development, Production and Stockpiling of Bacteriological (Biological) and Toxin Weapons and on their Destruction. London, Great Britain, Moscow, USSR, Washington, USA: Codification Division, Office of Legal Affairs United Nations. <http://legal.un.org/avl/ha/cpdpsbttwd/cpdpsbttwd.html>
- [27] Üzümcü, A. (2017). OPCW Director-General Commends Major Milestone as Russia Completes Destruction of Chemical Weapons Stockpile under OPCW Verification. The Hague, Netherlands: Organization for the Prohibition of Chemical Weapons. <https://www.opcw.org/news/article/opcw-director-general-commends-major-milestone-as-russia-completes-destruction-of-chemical-weapons-stockpile-under-opcw-verification/>
- [28] Checheiuk, L. V. (2019). [Chemical and biological weapons and the Australian group]. Kyiv, Ukraine: State Export Control Service of Ukraine (in Ukrainian). http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=51529&cat_id=35380
- [29] United Nations Treaty Collection. (1992). Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction. Geneva, Switzerland: Office of Legal Affairs. https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=IND&mtdsg_no=XXVI-3&chapter=26&clang=en
- [30] Arias, F. (2019a). OPCW Mission. The Hague, Netherlands: Organization for the Prohibition of Chemical Weapons. <https://www.opcw.org/about-opcw/mission/>
- [31] Decree of the President of Ukraine. (2012). [Ukrainian action plan to fulfill obligations under the Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on Their Destruction for 2012-2021]. Kyiv, Ukraine: Official Bulletin of the President of Ukraine № 637/2012 (in Ukrainian). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/card/637/2012>
- [32] Embassy of Ukraine in the Kingdom of the Netherlands. (2012). [Ukraine's cooperation with the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons]. The Hague, Kingdom of the Netherlands: Ministry of Foreign Affairs of Ukraine (in Ukrainian). <https://netherlands.mfa.gov.ua/ua/ukraine-nl/opcw>
- [33] United Nations program environment. (2019). SAICM Overview. Geneva, Switzerland : Strategic Approach to International Chemicals Management Secretariat. <http://www.saicm.org/About/SAICMOverview/tabid/5522/language/en-US/Default.aspx>
- [34] [Implementation of international projects]. (2013). Kyiv, Ukraine: State Institution O. M. Marzeiev Institute For Public Health (in Ukrainian). <http://www.health.gov.ua/www.nsf/all/u03-001?opendocument>
- [35] Checheiuk, L. V. (2019). [How the Australian Group works to control chemical and biological weapons]. Kyiv, Ukraine: State Export Control Service of Ukraine (in Ukrainian). www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=51529&cat_id=35380
- [36] United States Government (2017). Missile Technology Control Regime (MTCR) Annex Handbook. Washington, USA: The Office of Website Management. <http://mtcr.info/mtcr-annex/>
- [37] Shevtsov, A. I., Budnyk, M. V., Shumbasov, V. I. (2001). [How international export control regimes were created and what is the role of Ukraine in them (Information and analytical note)]. Dnipropetrovsk, Ukraine: The National Institute for Strategic Studies. Branch (in Ukrainian). <http://www.db.niss.gov.ua/docs/dis/50.htm>
- [38] Checheiuk, L. V. (2019b). [Missile Technology Control Regime]. Kyiv, Ukraine: State Export Control Service of Ukraine (in Ukrainian). http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=51523&cat_id=35380
- [39] About us. (2018). The Wassenaar arrangement on export controls for conventional arms and dual-use goods and technologies. Vienna, Austria: Wassenaar arrangement secretariat. www.wassenaar.org/about-us/
- [40] Munitions list. (2017). The Wassenaar arrangement on export controls for conventional arms and dual-use goods and technologies. Vienna, Austria: Wassenaar

- Arrangement Secretariat.
<https://www.wassenaar.org/app/uploads/2017/12/Stand-Alone-Munitions-List-WA-2017.pdf>
- [41] Griffiths, Ph. (2017). List of Dual-Use Goods and Technologies and Munitions List. Vienna, Austria: Wassenaar Arrangement Secretariat.
<https://www.wassenaar.org/app/uploads/2016/12/List-of-Dual-Use-Goods-and-Technologies-and-Munitions-List-Corr.pdf>
- [42] Gregory, M. (2019). Activities. Barton, Australia: Australia Group Secretariat.
<http://www.australiagroup.net/en/activities.html>
- [43] Gregory, M. (2019). Objectives of the Group. Barton, Australia: Australia Group Secretariat.
<https://australiagroup.net/en/objectives.html>
- [44] Gregory, M. (2015). Guidelines for Transfers of Sensitive Chemical or Biological Items. Barton, Australia: Australia Group Secretariat.
<http://www.australiagroup.net/en/guidelines.html>
- [45] Kryva, V. V. (2019). [The historical background describes the process of how the export control system of Ukraine was created and developed]. Kyiv, Ukraine: State Export Control Service of Ukraine (in Ukrainian).
www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=35039&cat_id=35038
- [46] The Law of Ukraine (2003). [As state control is carried out on international transfers of military and dual-use goods]. Vidomosti Verkhovnoi Rady Ukrainy (N 2530-VIII.-9.06.18). (in Ukrainian).
- [47] Rudobaba, P. O. (2017). [There is Public Report of the Acting Chairman of the State Export Control Service of Ukraine for 2017]. Kyiv, Ukraine: State Export Control Service of Ukraine (in Ukrainian).
http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?art_id=54434&cat_id=46036
- [48] Khorovytska, L. (2017). [An international seminar took place on strengthening chemical safety and security in Ukraine, supported by the OSCE Project Coordinator and the OSCE Secretariat Conflict Prevention Center]. Materials of International seminar, Kyiv, Ukraine (in Ukrainian).
<https://www.osce.org/uk/project-coordinator-in-ukraine/362281>
- [49] Paturej, K. (2014). Chemical Security in Ukraine. Warsaw, Poland: International Centre for Chemical Safety and Security.
<http://www.iccss.eu/our-programmes/chemical-security-in-ukraine/>
- [50] Khyenko, M. (2016). [The Ukrainian Chemical Security Forum]. Keltse, Poland: East European Security Research Initiative (in Ukrainian).
<http://eesri.org/events-new/events/chemss-ucsf-kielce-2016/chemss-ucsf-kielce-2016-ukr/>
- [51] International Agreement. (2015). [Agreement between the Ukrainian Cabinet of Ministers and the Government of the Federal Republic of Germany on cooperation in the field of biological and chemical safety and nuclear / radiological protection in the framework of the Seven Group's Global Partnership Against the Spread of Weapons and Materials of Mass Destruction]. (276_101). Kyiv, Ukraine: Cabinet of Ministers of Ukraine (in Ukrainian).
http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/276_101
- [52] Rusnak, I., Chernobai, O., Dudko, S., Makarchenko, I., Melikhov, O., Dublian O. (2016). [White paper 2017: Armed Forces of Ukraine: Yearbook]. Kyiv, Ukraine: Ministry of Defence of Ukraine (in Ukrainian).
- [53] [Wassenaar Arrangement to control the export of conventional weapons, dual-use goods and technologies]. (1996). (in Ukrainian).
http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/998_177
- [54] [State register of potentially hazardous objects]. (2018). Resolution of the Cabinet of Ministers of Ukraine (№1288-8.29.02) (in Ukrainian).
www.niss.gov.ua/public/File/2018_table/Krivulkin_IM.pdf
- [55] Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine. (2003). [State control should be over international transfers of military goods, its order is approved by this decree]. (1807-2003-п). Kyiv, Ukraine: Cabinet of Ministers of Ukraine (in Ukrainian).
<http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1807-2003-%D0%BF>
- [56] Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine. (2004). [State control should be over international transfers of dual-use goods, its order is approved by this decree]. (86-2004-п). Kyiv, Ukraine: Cabinet of Ministers of Ukraine (in Ukrainian).
<https://zakon.rada.gov.ua/laws/card/ru/86-2004-п>
- [57] United Nations program environment. (2007). [Strategic approach to chemicals management at the international level in texts and resolutions of an international conference]. Geneva, Switzerland: Strategic Approach to International Chemicals Management Secretariat (in Russian).
http://fsci.ti/images/stories/img_text1/svrkha/Ssvlka/SAICM_publication_RU.pdf
- [58] Arias, F. (2019). Genesis and Historical Development. The Hague, The Netherlands: Organization for the Prohibition of Chemical Weapons.
<https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/genesis-and-historical-development/>



UDC 66.96

INFLUENCE OF MULTIFUNCTIONAL MODIFICATION ON STABILIZATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF WHEEL STEELS

Sergiy O. Polishko

*Oles Honchar Dnipro National University**Received 26 January 2019; accepted 3 April 2019; available online 9 June 2019*

Abstract

This article deals with the impact of the chemical elements of the multifunctional modifier on the stabilization of chemical composition of the wheel steels KP-2 and KP-T. Increasing of the level of mechanical characteristics of such steels have been considered. Also, the causes of instability of the chemical composition of the wheel steel for locomotives of the class «C» have been studied. It has been established, that the injection of the multifunctional modifiers into the steel melt caused the increasing of the stability of chemical composition and the level of mechanical characteristics of steel. The systematic thermodynamic investigations of the probable influence of the components of specific modifiers on the melt have been carried out. The basic thermodynamic parameters of compounds, formed in the melt of steels after the injection of special modifiers have been determined. It has been established, that modification contributes to the improvement of the morphology of nonmetallic inclusions in the investigated steels, which-causes the increasing of the mechanical characteristics of the ones.

Key words: chemical composition; stabilization; wheeled steels; non-metallic inclusions; thermodynamic and mechanical characteristics.

ВПЛИВ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА СТАБІЛІЗАЦІЮ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ КОЛІСНИХ СТАЛЕЙ

Сергій О. Полішко

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

У даній статті розглядається вплив багатофункціонального модифікатора на стабілізацію хімічного складу колісних сталей КП-2 і КП-Т. Розглянуто підвищення рівня механічних характеристик таких сталей. Також були вивчені причини нестабільності хімічного складу колісної сталі для колеса для локомотивів класу «С». Установлено, що введення багатофункціональних модифікаторів в сталевий розплав призводить до підвищення стабільності хімічного складу і рівня механічних характеристик. Проведені систематичні термодинамічні дослідження можливого впливу компонентів специфічних модифікаторів на розплав. Визначені основні термодинамічні параметри сполучених, що утворюють розплави сталей після введення спеціальних модифікаторів. Встановлено, що модифікація здатна поліпшити морфології неметалічних функцій в досліджуваних сталях, що також призводить до підвищення їх механічних характеристик.

Ключові слова: хімічний склад; стабілізація; колісні сталі; неметалеві включення; термодинамічні та механічні характеристики.

* Corresponding author: e-mail: polishkopsa@gmail.com

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081903

ВЛИЯНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОЛЕСНЫХ СТАЛЕЙ

Сергей А. Полишко

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010. Украина

Аннотация

В данной статье рассматривается влияние многофункционального модификатора на стабилизацию химического состава колесных сталей КП-2 и КП-Т. Рассмотрено повышение уровня механических характеристик таких сталей. Также были изучены причины нестабильности химического состава колесной стали для колес для локомотивов класса «С». Установлено, что введение многофункциональных модификаторов в стальной расплав приводила к повышению стабильности химического состава и уровня механических характеристик стали. Проведены систематические термодинамические исследования вероятного влияния компонентов специфических модификаторов на расплав. Определены основные термодинамические параметры соединений, образующихся в расплаве сталей после введения специальных модификаторов. Установлено, что модифицирование способствует улучшению морфологии неметаллических включений в исследуемых сталях, что также приводит к повышению их механических характеристик.

Ключевые слова: химический состав, стабилизация, колесные стали, неметаллические включения, термодинамические и механические характеристики.

Introduction

Wheel steel in the modern conditions of production is a multicomponent system. But to date, many problems of transporting the metal have not been solved. Studies of the measurement of the crystallographic texture of a set of rail wheel steel samples with different regimes of thermo-mechanical treatment and with and without modification by system Al-Mg-Si-Fe-C-Ca-Ti-Ce for improving the quality of finished products have been carried out [1]. Also, such tasks as significant interlacing and in-situ spread (within the same fusion without any violation of normative documentation) of the chemical composition remain unresolved. This leads to a decreasing of the dispersion of the structure, the coarsening of the morphology of nonmetallic inclusions, the destabilization of mechanical characteristics and the not predictable decreasing of performance of the wheel steels. Despite the use of technologies for evacuation of alloys in the liquid state, the using of continuous casting, the processing of melts by aluminum rod of various ligatures such as FeSi, FeMn, SiMn, FeV, FeMo, SiCa, Al, CaO, CaF₂ and others, the problem of stabilizing of the chemical composition and improving the quality of the finished wheels remains relevant [2-4].

Results and its discussion

Improving the characteristics and the structure is possible by using deoxidation, modification, microalloying and refining of the steel melt in the liquid state and heat treatment in the solid state. However, the most progressive

way to improve the quality of carbon steels is to treat them in a liquid state [5-10].

In recent years the multifunctional modification has been actively used in the industry. As a result of this process, the level of mechanical characteristics of various materials is has been increased. To solve the problem of the instability of the chemical composition of various alloys it was proposed to modify the melts of low-alloyed alloys with nanodispersed compositions obtained by plasma-chemical synthesis. In the same time a significant (in 2 ... 3.5 times) grain refinement and stabilization of the alloy structure as a result of nanopowder modification of titanium carbonitride has been achieved [8-16].

In connection with the above, pilot-industrial smelting with the use of multifunctional modifiers was carried out in "INTERPIPE NTZ" [17]. Wheel steels of grades KP-T, KP-2 and class «C» were smelted in the 100 ton unit of a ladle furnace. After this, the array of data from the chemical composition and mechanical characteristics of these brands of wheel steels of the open-hearth and electric steelmaking modes was collected and systematized to determine the degree of instability of each of the characteristics of the transported metal. To do this, the coefficients of variation in the chemical composition of the steels were determined (Table 1). As is known, the lower is the coefficient of variation, the more stable is the system.

The results in the table 1 show the average concentrations of components and the coefficients of variation of their values. The coefficients have small values for the content of

the main alloying elements of both the serial and modified steels. At the same time, in the serial metal these coefficients for harmful impurities (S and P) are significant and range from 0.01 to 0.30 for sulfur and 0.01 to 0.34 for phosphorus. In the modified metal, such coefficients are lower: from 0.01 to 0.15 for sulfur and from 0.01 to 0.30 for phosphorus. These impurities occur in different amounts in almost all the materials of the charge, which was used in the process of steel smelting and its secondary processing. The impurities are

caused by the dispersion of their concentrations in the smelted steel [18].

Coefficients of variation of the residual concentrations of the elements in the modifier (Al and Ti) range from 0.08 to 0.10 for titanium and from 0.02 to 0.23 for aluminum. At the same time, the variation coefficients in the modified metal are not that different, but are still lower: from 0.07 to 0.08 for titanium and from 0.05 to 0.09 for aluminum.

Table 1

Indicators of stability of the chemical composition of wheeled serial and modified steels												
Steel	Parameter	Components										
		C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Ti	V	Al
KP-2	Average	Serial										
		0.60	0.74	0.34	0.01	0.01	0.07	0.05	0.06	0.01	0	0.03
	Coefficients of variation	Modified										
		0.63	0.73	0.33	0.01	0.01	0.13	0.13	0.05	0.01	0.03	0.02
		Serial										
		0.03	0.01	0.05	0.27	0.08	0.17	0.12	0.14	0.09	0	0.10
KP-T	Average	Modified										
		0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.03	0.07	0.09	0.08	0.01	0.05
	Coefficients of variation	Serial										
		0.66	0.76	0.31	0.01	0.01	0.19	0.13	0.06	0.01	0.10	0.02
		Modified										
		0.67	0.76	0.32	0.01	0.01	0.21	0.14	0.06	0.01	0.09	0.03
Class «C»	Average	Serial										
		0.72	0.76	0.33	0.01	0.01	0.15	0.05	0.06	0.01	0	0.02
	Coefficients of variation	Modified										
		0.02	0.01	0.03	0.15	0.30	0.03	0.10	0.31	0.07	0.04	0.09

To determine the reasons for the stabilization of the chemical composition, systematic thermodynamic studies have been carried out on the possible influence of the components of special modifiers in their interaction with the melt [19].

The key thermodynamic parameters of the compounds which can be formed in the fusion

steels after the injection of special modifiers are shown in the fig. 1 - 3. Melting temperature, enthalpy and entropy of formation of carbides, nitrides, oxides and sulfides, which are submicroscopic compounds, arised in the fusion after the modifying with special deoxidizers is illustrated.

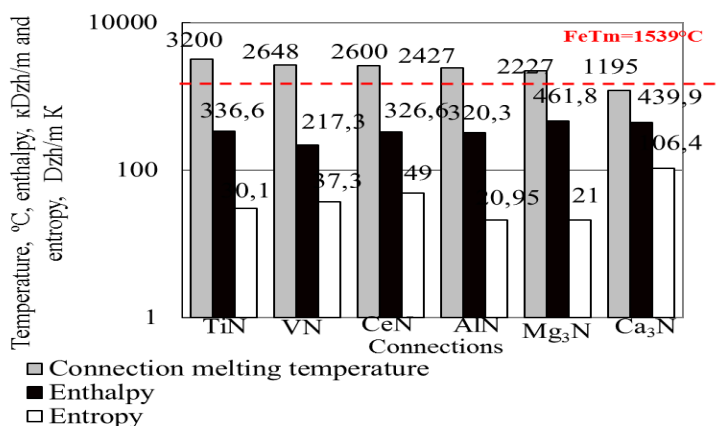


Fig. 1. Melting temperatures, enthalpy and entropy of formation of nitrides (half-logarithmic scale)

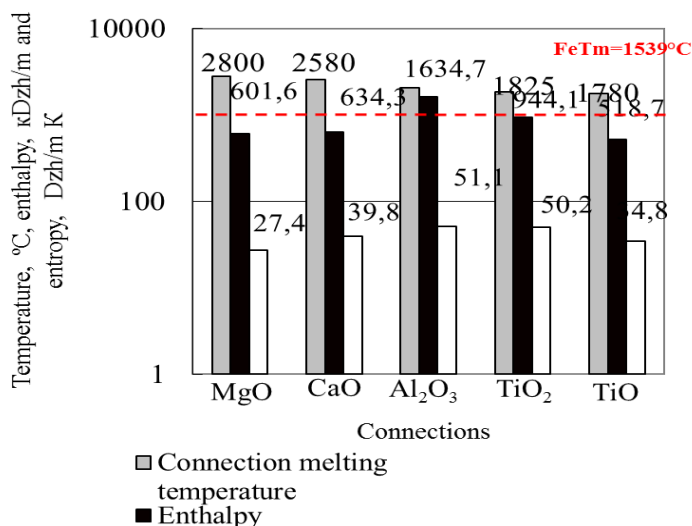


Fig. 2. Melting temperatures, enthalpy and entropy formations of oxides (half-logarithmic scale)

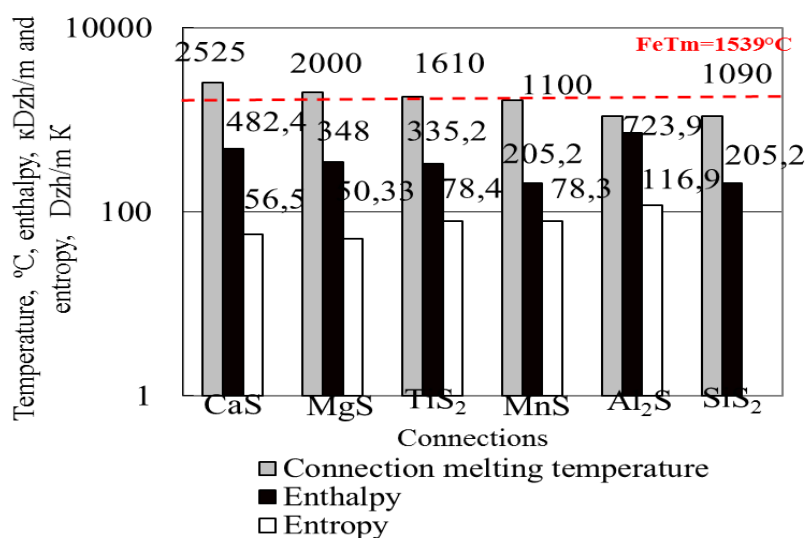


Fig. 3 - Melting temperatures, enthalpy and entropy of formation of sulfides (half-logarithmic scale)

The red dotted line indicates the iron melting temperature - 1539 °C. If the formed compound has a higher melting temperature than the steel it becomes the center of crystallization and could be related to the modifier of a sort II (by the inoculation mechanism). However, it is also important to know the values of enthalpy and entropy to define the stability of a compound as modifier. As it can be seen in the fig. 1-3, the following compounds have an optimum combination of three key thermodynamic parameters: TiN, VN, CeN, AlN, Mg₃N₂, CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, TiO, CaS, TiS₂, MnS, MgS, TiS, CaS [20–27].

According to the formation of a large number of stable submicroscopic compounds, it is possible to expect the increasing of chemical uniformity of the metal. Usually, the

crystallization expands from a mold wall in an ingot by the growth of dendrites, the great bulk of which sprout deeply into in the direction of an axis of the ingot where there is a significant amount of non-metallic inclusions where the steel crystallizes. There is the homogeneous grain here, as shown on the scheme. After the modifying there are formed the centers of crystallization as a result of interaction of special multicomponent deoxidizing modifiers with the steel fusion. They are proportionally distributed in the metal because of the special physical and chemical characteristics, structure of deoxidizing modifiers, constancy of their geometrical form and weight. When an ingot hardens, it generally takes place the volume crystallization, not oriented on the heat sink. The dominance of the volume mechanism of crystallization is one of basic reasons of stabilization of chemical

composition of the steels, modified by special deoxidizing modifiers [28-31].

Modifying has led to improvement of morphology of non-metallic inclusions. The structure and morphology of non-metallic

inclusions were investigated on the scanning JEOL JSN-6360LA electron microscope equipped with the JED-2300 system. The results are represented on fig. 4 (table 2, 3).

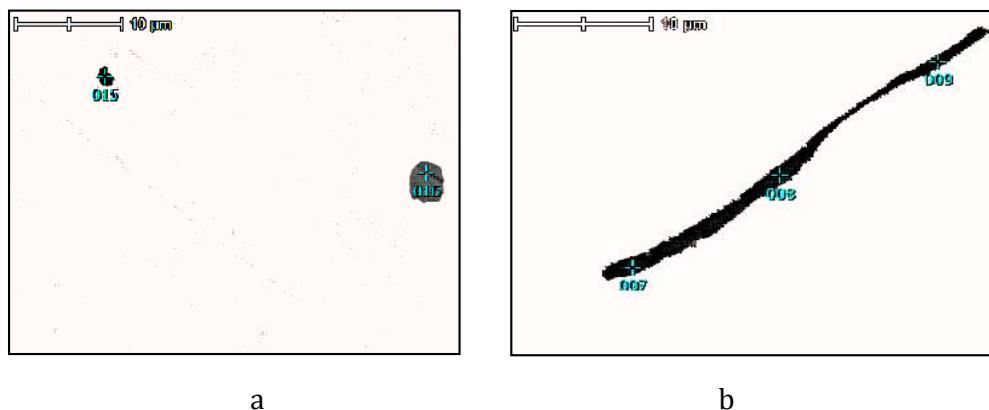


Fig. 4. Non-metallic inclusions in the serial and modified KP-T steel, h3000

Structure of non-metallic inclusions of the modified KP-T steel

Nº point	O	Si	S	Ca	Mn	Fe	Amount, %
015	0	0	31.2	6.3	62.5	0	100
016	0	0	33.6	2.8	63.7	0	100

Structure of non-metallic inclusions of the KP-T serial steel

Nº point	S	Mn	Fe	Amount, %
007	29,84	61,79	8,38	100
008	28,67	57,41	13,93	100
009	26,26	57,72	16,03	100

The data obtained confirm that the non-metallic inclusions in the modified steel even after magnification have the globular structure and do not act as the concentrators of tension. Also, the modification caused the increasing of the mechanical characteristics of modified steels of grades KP-2 and KP-T, as can be seen on the tables 4 and 5.

It was determined that the obtained characteristics of the modified KP-T steel are higher than the characteristics of the serial steel of the same grade: in 1.02 times in the tensile strength σ_B , in 1.14 times in the KCU toughness,

in 1.02 times in the relative elongation $\delta, \psi (?)$ in 1,06 times (what exactly number?), and in 1,006 times in hardness.

The mechanical characteristics of the low-carbon constant, both serial and modified, are given in Table 4, 5.

The value of the mechanical characteristics of modified steels is higher than their value in the serial metal. This ensures a higher reliability of reinforced concrete and wheels, being used in construction of vehicles due to the increasing of the level of mechanical characteristics.

Table 2

Table 3

Table 4

Mechanical characteristics of serial and modified steel KP-2

Type	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	HB ₃₀ , МПа	KCU, Dzh m /cm ²	
					rim	drive
Requirements	1020- 1180	≥9	≥16	3200- 3600	≥18	≥20
Serial						
Average	1000	11,5	21	2910	-	25
Coefficients of variation	0,02	0,07	0,1	0,03	-	0,15
Modified						
Average	1052	11,5	22,9	2982	-	29
Coefficients of variation	0,01	0,02	0,08	0,03	-	0,11

Table 5

Mechanical characteristics of serial and modified steel KP-T

Type	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	HB ₃₀ , МПа	KCU, Dzh m /cm ²	
					rim	drive
Requirements	1020- 1180	≥9	≥16	3200- 3600	≥18	≥20
Serial						
Average	1132	11.1	22.9	3254	23	20
Coefficients of variation	0.02	0.14	0.15	0.05	0.15	0.34
Modified						
Average	1153	11.2	26.2	3273	27	24
Coefficients of variation	0.01	0.08	0.11	0.03	0.15	0.28

Conclusions

It was set that the effect of multifunctional modifiers provides a reduction of the content of non-metallic inclusions and stabilization of both the chemical composition and the level of mechanical characteristics of the KP-T wheel steel. The results prove that modifying is the most effective way of eliminating such essential drawback as instability of the chemical composition. The reduction of the content of harmful impurities such as phosphorus and sulfur, undoubtedly leads to the improvement of the quality of the finished wheels. Stabilized chemical composition and mechanical characteristics plays an important role in the usage of the ready-made wheels. Modification without significant additional costs ensures the stabilization of the chemical composition and characteristics of steel and is possible by the implementation of the mechanism of bulk crystallization of the melt, reduction of liquation, grinding of structural components.

Бібліографічні посилання

- [1] Investigation of rail wheel steel crystallographic texture changes due to modification and thermomechanical treatment / A.F. Sanin, T.A. Lychagina, D.I. Nikolayev, J.V. Tatarko // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2015. – P. 1–6.
- [2] Полішко, С.О. Комплексное влияние вредных примесей (S, P, As) и основных легирующих элементов на механические свойства стали Ст1кп / С.О. Полішко // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки: Вип. 1. 3б. наук. праць. – 2015. – Т. 18. – С. 78–83.
- [3] Polishko S. A. Effect of modification on the formation of nonmetallic inclusions in kp-t wheel steel TM / S. A. Polishko // Техническая механика. – 2017. – № 4. – P. 111–114.
- [4] Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами. / Л.А. Смирнов, В.А. Ровнушкин, А.С. Орыщенко [и др.] // Металлург. – 2016. – № 1. – С. 41–48.
- [5] Интеграция элементов наружной трехслойной панели теплозащитной конструкции многоразовых космических аппаратов // Т.А. Манько, И.А. Гусарова, А.М. Потапов [и др.] // Журнал Автоматическая сварка. – 2017. – № 3. – С. 76–81.
- [6] Влияние шпатовых материалов на измельчение структуры алюминия дисперсными композициями

- // Н.Е. Калинина, Т.В. Носова, М.В. Грекова, М.В. Гученков // Вестник двигателестроения. – 2017. – №2 – С. 116–122
- [7] Влияние микролегирования и модифицирования на структурное упрочнение и свойства сплавов // Н.Е. Калинина, Т.В. Носова, А.В. Давидюк, О.П. Юшкевич // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки. – 2016. – Т. 22. – С. 79–84.
- [8] Носова Т.В. Получение нанодисперсных модификаторов плазмохимическим синтезом / Т.В. Носова, А.В. Калинин // Вестник двигателестроения. – 2017. – №1 – С. 63–37.
- [9] Ресурсосберегающая технология изготовления шарбаллонов из титановых сплавов / Н.Е. Калинина, Т.В. Носова, М.В. Грекова, А.В. Кашенкова // Вестник двигателестроения. – 2017. – №1 – С. 43–47.
- [10] Investigation of the influence of nanodispersed compositions obtained by plasmochemical synthesis on the crystallization processes of structural alloys / Y. Dzhur, N. Kalinina, M. Grekova, M. Guchenkov // Eureka: physics and engineering– 2017. – №6. – Р. 63–68.
- [11] Investigation of the influence of nanodispersed compositions obtained by plasmochemical synthesis on the crystallization processes of structural alloys / Y. Dzhur, A. Kalinin, M. Grekova, M. Guchenkov // Eureka: physics and engineering. – 2017. – № 6. – Р. 56–61.
- [12] Санин А.Ф. Исследования по разработке способа получения порошков алюминиевых сплавов для изготовления заготовок с высокими конструкционными свойствами. / А.Ф. Санин, А.Ф. Леднянский, М.В. Приходько // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки. – 2015. – Т. 17. – С. 69–74.
- [13] Санин А.Ф. Формирование ячеистой субструктуры в дисперсноупрочненном алюминиевом сплаве. / А.Ф. Санин, К.В. Бечке, А.Д. Тулегулов // Хабарши-Вестник Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева. – 2015. – Вып 6, Т. 1. – С. 73–81.
- [14] Санин А.Ф. Основы металлургического производства концевое режущего инструмента / А.Ф. Санин, В.П. Бобылев, В.А. Доморацкий // Теория и практика металлургии. – 2015. – Вып 2. – С. 95–98.
- [15] Изготовление прецизионных корпусных деталей ракетного вооружения из алюминиевых сплавов / А.Ф. Санин, О.В. Бондаренко, Ю.П. Бунчук, М.В. Приходько // Збірник наукових праць Харківського університету повітряних сил. – 2015. – Вип. 1 (8) – С. 115–120.
- [16] Джур О.Є. Напрямки удосконалення підприємницьких структур в космічній галузі / О.Є. Джур // ЕКОНОМІКА: реалії часу. – 2015. – Вип №6. – С. 62–70.
- [17] Пат 93684 Україна МПК (2011.01) C22C 35/00 C21C 7/04. Розкислювач-модифікатор для обробки розплавів сталей і сплавів. / О.М Шаповалова, В.П. Шаповалов, Шаповалов О.В., Полішко С.О. Заявник та патентоутримувач Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара. – №а200801124, заявл. 30.01.2008 р., опубл. 10.03.2011 р. – Бюл №5.
- [18] Полішко С.О. Влияние модифицирования на распределение легирующих элементов в микрообъемах малоуглеродистой стали Ст1кп // С.О. Полішко // Вісник Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара. Серія Ракетно-космічна техніка. – 2016. – Вип.1. – С. 115–119.
- [19] Полішко С.О. Влияние элементов-модификаторов на свойства колесной стали марки КП-Т. / С.О. Полішко // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки. – 2016. – Вип. 20. – С. 49–54.
- [20] Полішко С.О. Влияние модифицирования многофункциональными модификаторами на структуру и свойства колесных сталей // С.О. Полішко // Первый независимый научный вестник. – 2016. – Вип № 6. – С. 87–96.
- [21] Бечке К.В. Определение параметров распыления, обеспечивающих максимальную скорость охлаждения частиц порошка алюминиевого сплава / К.В. Бечке, А.Ф. Санин, М.А. Шандрыга // Современное материаловедение: опыт, проблемы и перспективы развития. – 2015. – С. 81–83.
- [22] Джур О.Є. Державне регулювання підприємствами космічної галузі України: нові реалії та виклики / О.Є. Джур // Ефективна економіка. – 2015. – № 1. – С. 35–42.
- [23] Приходько М.В. Вопросы прочности и жаропрочности алюминиевых сплавов для транспортного машиностроения / М. В. Приходько, А.Ф. Леднянский, А.Ф. Санин // Вестник Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева. Серия Естественно-технических наук. – 2016. – Вип №2. – С. 301–307.
- [24] Джур О.Є. Ієрархія стратегічних намірів в управлінні конкурентоспроможністю підприємства космічної галузі / О.Є. Джур // Ефективна економіка. – 2016. – №11. – С. 125–132.
- [25] Проектирование размеростабильных оболочечных конструкций из композиционных материалов / А.В. Кулик, С.И. Москалев, А.Ф. Санин, А.П. Щудро // Механика гироскопических систем. – 2016. – №31. – С. 115–120.
- [26] Обґрунтування вибору скандію для мікролегуювання і модифікування високоміцних алюмінієвих сплавів / Н.Є. Калініна, О.П. Юшкевич, В.Т. Калінін, М.В. Грекова // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2017. – Вип. 95.– С. 93–99.
- [27] Полишко С.А. Влияние модифицирования на стабилизацию химического состава и повышение уровня механических свойств колесной стали марки КП-2 / С.А. Полишко // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки. – 2017. – Вип. 22. – С. 25–32.
- [28] Полишко С.А. Стабилизация химического состава при выплавке колесной стали класса «С» // С.А. Полишко // Вісник Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Серія: Ракетно-космічна техніка. – 2017. – Вип.1. – С. 62–68.
- [29] Полишко С.А. Влияние химического состава колесной стали марки R7 на механические свойства при парной и групповой корреляциях / С.А. Полишко // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки. – 2017. – Вип 24. – С. 56–61.
- [30] Полішко С.О. Влияние модифицирования на структуру и распределение основных легирующих элементов в микрообъемах малоуглеродистой стали Ст1кп / С.О. Полішко // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2015. – Вип 68, ч.1. – С. 52–59.
- [31] Полішко С.О. Неметаллические включения в малоуглеродистых сталях / С.О. Полішко // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки. – 2015. – Вип 19. – С. 153–158.

References

- [1] Sanin, A.F., Lychagina, T.A., Nikolayev, D.I., Tatarko, J.V., Sanin, A.F. (2015). Investigation of rail wheel steel crystallographic texture changes due to modification and thermomechanical treatment. *IOP Publishing Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/82/1/012107>
- [2] Polishko, S.O. (2015). [Complex influence of harmful impurities (S, P, As) and basic alloying elements on the mechanical properties of steel St1kp]. *Systemne proektuvannja ta analiz kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniki*, 1(18), 78–83 (in Ukrainian).
- [3] Polishko, S. A. (2017). [Effect of modification on the formation of nonmetallic inclusions in KP-T wheel steel TM]. *Tekhnicheskaja mekhanika*, 4, 111–114. <http://dx.doi.org/10.15587/2312-8372.2019.157676>
- [4] Smirnov, L.A. Rovnushkin VA, Oryshchenko AS, Kalinin G. Yu., Milyut V. G. (2016). [Modification of steel and alloys by rare earth elements]. *Metalurg*, 1, 41–48 (in Russian).
- [5] Manko, T.A., Gusarova I.A. (2017) [Integration of elements of the outer three-layer panel of the heat-shielding design of reusable space vehicles]. *Avtomaticheskaja svarka*, 3, 76–81.
- [6] Kalinina, NE, Nosova, T.V., Grekova, M.V., Guchenkov, M.V. (2017). [Influence of shpatovih materials on the grinding of the structure of aluminum by dispersed compositions]. *Vestnyk dvyghatelestroenyja*, (2), 116–122 (in Russian).
- [7] Kalinina, N.E., Nosova, T.V., Davidyuk, A.V., Yushkevich, O.P. (2016). [Influence of microalloying and modifying on structural hardening and properties of alloys]. *Systemne proektuvannja ta analiz kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniki*, 22, 79–84 (in Russian).
- [8] Nosova, T.V., Kalinin, A.V. (2017). [Preparation of nanodispersed modifiers by plasma-chemical synthesis]. *Vestnyk dvyghatelestroenyja*, 1, 63–37 (in Russian).
- [9] Kalinina, N.E., Nosova, T.V., Grekova, M.V., Kashenkova, A.V. (2017). [Resource-saving technology of manufacturing of balloons from titanium alloys]. *Vestnyk dvyghatelestroenyja*, 3(1), 43–47.
- [10] Dzhur, Y., Kalinina, N., Grekova, M., Guchenkov, M. (2017). Investigation of the influence of nanodispersed compositions obtained by plasmochemical synthesis on the crystallization processes of structural alloys. *Eureka: physics and engineering*, 6, 63–68.
- [11] Dzhur, Y., Kalinin, A., Grekova, M., Guchenkov, M. (2017). [Investigation of the influence of nanodispersed compositions obtained by plasmochemical synthesis on the crystallization processes of structural alloys]. *Eureka: physics and engineering*, 6, 56–61. <http://dx.doi.org/10.21303/2461-4262.2017.00500>
- [12] Sanin, A. Lednyansky, A., Prikhodko, M. (2015). [Studies on the development of a method for producing aluminum alloy powders for the production of billets with high structural properties]. *Systemne proektuvannja ta analiz kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniki*, 17, 69–74 (in Russian). <http://dx.doi.org/10.21303/2461-4262.2017.00500>
- [13] Sanin, A., Bechke, K., Tulegulov K. (2015). [Formation of a cellular substructure in a dispersion-reinforced aluminum alloy]. *Khabarshy-Vestnyk Evrazijskogho nacyonaljnogho unyversyteta ym. L.N. Ghumyleva*, 1(6), 73–81 (in Russian).
- [14] Sanin, A. Bobylev V., Domoratsky, V. (2015). [Basis of metallurgical production of the end cutting tool]. *Teoriya y praktyka metallurghyy*, (2), 95–98 (in Russian).
- [15] Sanin, A., Bondarenko, O., Bunchuk, Y., Prikhod'ko, M. (2015). [Production of precision hull details of rocket weapons from aluminum alloys], *Zbirnik naukovykh prac Kharkivskogo University unexplored forces*, 1 (8), 115–120 (in Russian).
- [16] Dzhur, O. (2015). [Directions of perfection of pidermont structures in the space domain]. *EKONOMIKA: realy hour*, 6, 62–70 (in Ukrainian).
- [17] Shapovalova, O., Shapovalov, V., Shapovalov, O., Polishko, S. (2011). *Ukraine Patent № 93684*. Dnipropetrovsk, Ukraine. Oles Honchar Dnipropetrovsk National University.
- [18] Polishko, S.O. (2016) [Influence of the modification on the distribution of alloying elements in the micro-volumes of a non-carbon steel ST1kp]. *Visn. Dnipro. nac. Univer. im. Olesja Ghonchara. Serija Raketno-kosmichna tekhnika*, 1(16), 115–119 (in Russian).
- [19] Polishko, S.O. (2016) [Influence of modifying elements on the properties of the KP-T wheel steel]. *Systemne proektuvannja ta analiz kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniki*, 20, 49–54 (in Ukrainian).
- [20] Polishko, S.O. (2016) [Influence of modification by multifunctional modifiers on the structure and properties of wheel steels]. *Pervyy nezavisimyy nauchnyy vestnik*, (6), 87–96 (in Ukrainian).
- [21] Bechke, K., Sanin, A., Shandryga, M. (2015). [Determination of spray parameters providing the maximum rate of cooling of particles of aluminum alloy powder] *Sovremennoye materialovedeniye: opyt, problemy i perspektivy razvitiya*, 81–83 (in Russian).
- [22] Dzhur, O.E. (2015). [State regulation by enterprises of the space industry of Ukraine: new realities and challenges]. *Efektivna ekonomika*, 1, 35–42 (in Ukrainian).
- [23] Prikhodko, M., Lednyansky, A., Sanin, A. (2016) [Problems of durability and heat resistance of aluminum alloys for transport machine building]. *Vestnik Yevraziyskogo natsional'nogo universiteta im. L.N. Gumileva*, 2, 301–307 (in Russian).
- [24] Dzhur, O.E. (2016) [Hierarchy of Strategic Intent in Managing the Competitiveness of the Space Industry Enterprise]. *Efektivna ekonomika*, 11, 125–132 (in Ukrainian).
- [25] Kulik, A, Moskalev, S., Sanin, A. (2016) [Kindly Design of Dimensional Shell Structures from Composite Materials]. *Mekhanika giroskopicheskikh sistem*, 31, 115–120 (in Russian).
- [26] Kalinina, N.E., Yushkevich, A., Kalinin, V., Grekov A. (2017) [Rationale for microalloying scandium and modification of high aluminum alloys]. *Stroitel'stvo, materialovedeniye, mashinostroyeniye*, 95, 93–99 (in Ukrainian).
- [27] Polishko, S.A. (2017) [Effect on modyfytsirovaniya stabilization of chemical composition and mechanical properties urovnja Increase kolesnoy steel grade KP-2]. *Systemne proektuvannja ta analiz kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniki*, 22, 25–32 (in Russian).
- [28] Polishko, S.A. (2017) [Stabilization of the chemical composition during the smelting of the wheel of the class "C"]. *Visn. Dnipro. nac. univer. im. Olesja Ghonchara. Serija Raketno-kosmichna tekhnika*, 1, 62–68 (in Russian).
- [29] Polishko, S.A. (2017) [The Influence of the Chemical Composition of R7 Wheel Rolled on Mechanical Properties in Couple and Group Correlation]. *Systemne proektuvannja ta analiz kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniki*, 24, 56–61 (in Russian).
- [30] Polishko S.O. (2015) [Influence of modification on the structure and distribution of the main alloying elements

-
- in the microcosm of the low-carbon steel St1kp]. *Metalloznavstvo ta termichna obrobka metaliv*, 68(1), 52–59 (in Russian). *kharakterystyk aerokosmichnoji tekhniky*, 19, 153–158 (in Russian).
- [31] Polishko, S.O. (2015) [Nonmetallic inclusions in low-carbon steels]. *Systemne proektuvannja ta analiz*



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC:[664.8.037:635.623]:678.048

OPTIMUM CONCENTRATION OF EXOGENOUS ANTIOXIDANTS FOR THE STORAGE OF ZUCCHINI FRUIT

Olesya P. Priss, Valentina F. Zhukova

Tavria State Agrotechnological University, 18, Bogdana Khmel'nitskogo Avenue, Melitopol, the Region of Zaporizhzhia, 72312, Ukraine

Received 10 February 2019; accepted 17 March 2019; available online 9 June 2019

Abstract

The article investigates the influence of exogenous antioxidant substances (chlorophyllipt, ionol and lecithin) on the duration of storage and the quality of zucchini fruit (Kavili F1 and Tarmino F1). It has been established that the use of compositions of the listed antioxidants allows for lengthening of the storage of zucchini for 6 ... 12 days, depending on the type of treatment. It has been shown that in an antioxidant composition, the optimum concentration for ionol is 0.048% and 0.75% for chlorophyllipt. It has been found out that for creating a delamination-resistant preparative form of the antioxidants the required concentration of lecithin amounts to 4%. The joint effect of optimum concentrations of ionol and chlorophyllipt, as well as of the three-component composition, which includes 0.75% chlorophyllipt; 0.048% ionol and 4% lecithin, has been investigated. It has been shown that during the application of the complex antioxidant composition, the average daily weight loss is 2.73 ... 3.14 times reduced as compared with control variants and 1.36 ... 1.86 times reduced as compared with other types of treatment depending on the hybrid of the zucchini. It has been established that the use of such a composition allows for lengthening the storage time of zucchini up to 24 days, which is twice as long as compared with the group of control. Thus the output of standard products of processed zucchini after storage is 91,88 ... 91,95%, taking into account natural mass losses.

Keywords: storage; zucchini; heat treatment; antioxidants; concentration.

ОПТИМАЛЬНІ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕКЗОГЕННИХ АНТИОКСИДАНТІВ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ПЛОДІВ КАБАЧКА

Олеся П. Прісс, Валентина Ф. Жукова

Таврійський державний агротехнологічний університет, пр. Б. Хмельницького, 18, м. Мелітополь, Запорізька обл. 72310, Україна

Анотація

Досліджено вплив екзогенних антиоксидантних речовин (хлорофіліпт, іонол та лецитин) на тривалість зберігання та якість плодів кабачка (Кавілі F1 та Таміно F1). Встановлено, що застосування композицій з перелічених антиоксидантів дозволяє подовжити тривалість зберігання кабачків на 6...12 діб залежно від виду обробки. Показано, що в антиоксидантній композиції оптимальна концентрація іонолу становить 0,048 %, хлорофіліпту 0,75 %. Виявлено, що для створення стійкої до розшаровування препаративної форми антиоксидантів необхідна концентрація лецитину складає 4 %. Вивчено сумісний вплив оптимальних концентрацій іонолу та хлорофіліпту, а також трьохкомпонентної композиції, до складу якої входили 0,75% хлорофіліпту; 0,048 % іонолу та 4 % лецитину. Показано, що під час застосування комплексної антиоксидантової композиції, середньодобові втрати маси скорочуються у порівнянні з контрольними варіантами у 2,73...3,14 рази та в 1,36...1,86 порівняно з іншими обробками залежно від гібриду кабачків. Встановлено, що використання такої композиції дозволяє подовжити тривалість зберігання кабачків до 24 діб, що вдвічі довше при порівнянні з контролем. При цьому вихід стандартної продукції оброблених кабачків після зберігання складає 91,88...91,95 % з урахуванням природних втрат маси.

Ключові слова: зберігання; кабачкі; теплова обробка; антиоксиданти; концентрація.

*Corresponding author: e-mail: zhuzhuvf@gmail.com

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081904

ОПТИМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКЗОГЕННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ КАБАЧКА

Олеся П. Присс, Валентина Ф. Жукова

Таврический государственный агротехнологический университет, пр. Б. Хмельницкого, 18, м. Мелитополь,
Запорожская обл. 72310, Украина

Аннотация

Исследовано влияние экзогенных антиоксидантных веществ (хлорофиллипт, ионол и лецитин) на продолжительность хранения и качество плодов кабачка (Кавили F1 и Тамино F1). Установлено, что применение композиций из перечисленных антиоксидантов позволяет продлить срок хранения кабачков на 6 ... 12 суток в зависимости от вида обработки. Показано, что в антиоксидантной композиции оптимальная концентрация ионола составляет 0,048%, хлорофиллипта 0,75%. Выявлено, что для создания устойчивой к расслаиванию препаративной формы антиоксидантов необходимая концентрация лецитина составляет 4%. Изучено совместное влияние оптимальных концентраций ионола и хлорофиллипта, а также трехкомпонентной композиции, в состав которой входили 0,75% хлорофиллипта; 0,048% ионола и 4% лецитина. Показано, что при использовании комплексной антиоксидантной композиции, среднесуточные потери массы сокращаются по сравнению с контрольными вариантами в 2,73 ... 3,14 раза и в 1,36 ... 1,86 по сравнению с другими обработками в зависимости от гибрида кабачков. Установлено, что использование такой композиции позволяет продлить срок хранения кабачков до 24 суток, что вдвое дольше при сравнении с контролем. При этом выход стандартной продукции обработанных кабачков после хранения составляет 91,88 ... 91,95% с учетом естественной убыли массы.

Ключевые слова: хранение; кабачки; тепловая обработка; антиоксиданты; концентрация.

Introduction

Ukraine has entered the top five vegetable producing countries in the world, since 18% of Europe's vegetables and 33% of the vegetables in the CIS countries are grown here [1]. Today Ukrainian producers supply about 2.15 million tons of tomatoes, 1.88 million tons of cabbage, 0.94 million tons of cucumbers and 0.53 million tons of zucchini to the domestic market [2]. But consumption of vegetables in our country remains low, despite the growing production rate - about 240 kg / one person per year [3]. Taking into account feeding costs (16%), losses in storage (12%), exports (3%), seeding (1%), the consumer receives only 163 kg / one person.

All of these positions require a correction of loss during the storage of products. Potential manufacturers are experiencing an acute need of scientific knowledge. The results of scientific research can reduce the loss of products and increase their shelf life, in particular, of such popular vegetables as zucchini. This will be a convincing rationale for investors.

Problem Statement. At present, Ukraine has 1343 storage facilities with the capacity of 2.4 million tonnes for the storage of vegetable products [4]. But the use of refrigeratory conditions in the storage of fruit of tropical and subtropical cultures proved to have low efficiency due to the damage of subambient temperature and rapid loss of quality [5–8].

The task of improving the livability of zucchini fruit, which represent tropical crops, is still

unresolved [9]. The traditional refrigeratory storage results in the coldness stress of zucchini. It is an adaptive response to low temperature conditions.

The damaging influence of excessive free radicals concentration on biological structures is an established fact [10; 11]. Under the influence of extreme factors, oxidative stress provokes an increase in the level of active forms of oxygen, which can damage molecules, suppress the activity of enzymes, and destroy cell membranes. In these pathological conditions, the fruit quickly lose their quality [12; 13].

Analysis of Recent Studies and Publications

Scientists around the world are working on the development and improvement of the products that can prevent the development of the stress state of the fruit on condition of cooling and prolong the storage time [14–17]. It is important to block the processes of free radical oxidation at the initial stages of their development.

Excessive synthesis of active forms of oxygen suppresses the function of endogenous antioxidants, which prompts the development of reliable sources of counteraction. The search for inexpensive, non-toxic antioxidants is under way around the world [18; 19]. But the main attention of scientists is focused on natural oxidation inhibitors, because they play a key role in preventing the oxidation of biological structures [20].

To compensate for the damaging effect of low temperatures, leading world scientists recommend using post-harvest heat treatment of fruit with antioxidants [21; 22].

Statement of the Objectives of the Study. The heat treatment of zucchini fruit with the compositions of natural and synthetic antioxidants will provide the effective support of protective functions of the antioxidant system of fruit only under the condition of proper choice of concentrations. Increased concentrations of some exogenous antioxidant substances can be toxic due to their pro-oxidant effect at high doses [23]. Insufficient level of antioxidants in the agents for heat treatment of zucchini will not provide the desired result. Therefore, the purpose of the work is to choose the optimum concentration of antioxidants for the heat treatment of zucchini before storage.

Research methods and materials

The research was carried on the basis of the Laboratory of Processing and Storage Technology of Agricultural Products at the Research Institute of Agro-Technologies and Ecology of Tavria State Agrotechnological University (Ukraine).

The subject of the study was the fruit of Kavili F1 and Tarmino F1 zucchini. Healthy fruit with a 16-21 cm long fruitstalk were put for storage.

Fruit of zucchini were immersed in the

solutions of antioxidant compositions at the temperature of 42 °C for 10 minutes. They were preserved at 8 ± 0.5 °C and the relative humidity of 95 ± 1 %. The temperature and duration of heat treatment are based on literary sources [21, 22].

The compositions consisted of the following components [24; 25]:

- chlorophyllipte (Ch) prepared from an alcoholic chlorophylliposol solution (PJSC "Halychpharm", Lviv),
- ionol (I) by Sterlitamak Scientific-Production Plant (Russia),
- lecithin (L) 96.55% pure, obtained from sunflower seeds (Sunny Ltd., Dnipro). Untreated fruit were taken for control.

Results and discussion.

Selection of Ionol Concentration. Higher concentrations of ionol (0.036, 0.048, 0.060%) and Chlorophyllipt (0.5%, 0.75%, 1%), which are characterized by minimal antioxidant status, were tested for correction of the antioxidant protection of zucchini tissues. To create a resistant to stratification of antioxidant formulation, the required concentration of lecithin is 4%.

The use of antioxidants extends the shelf life to 18 days, which is 1.5 times more than for the control group (Table 1).

Table 1

Natural Loss of the Mass of Zucchini Due taking into account the action of Antioxidants; $\bar{X} \pm \text{SX}$, n=5

Treatment Version	Duration of Storage, days	Kavili		Tarmino	
		Natural Loss of the Mass,%	Average Daily Loss of the Mass,%	Natural Loss of the Mass,%	Average Daily Loss of the Mass,%
Control	12	2.32±0.09	0.19±0.01	3.02±0.05	0.25±0.00
0,036 I+L	18	1.88±0.06	0.10±0.00*	2.43±0.06	0.14±0.00*
0,048 I+L	18	1.81±0.05	0.10±0.00*	2.44±0.06	0.14±0.00*
0,060 I+L	18	1.85±0.06	0.10±0.00*	2.48±0.08	0.14±0.00*
0,50 Ch+L	18	2.26±0.05	0.13±0.00*	2.92±0.07	0.16±0.00*
0,75 Ch+L	18	2.11±0.05	0.12±0.00*	2.59±0.06	0.14±0.00*
1,00 Ch+L	18	2.06±0.06	0.11±0.00*	2.63±0.06	0.15±0.00*
HIP _{0,95}	-	0.18	0.01	0.20	0.01
S _x , %	-	3.08	3.41	2.53	2.44

Note. * - difference is likely to be comparable to the control group, $p \leq 0.05$.

Antioxidants also reduce the natural loss of the weight of zucchini. The experimental fruit had less natural weight loss for 18 days of storage, than the control group for 12 days. The average daily weight loss in the experimental variants of Kavili hybrid was 1.5 ... 1.9 times less than in the control group. The natural loss of mass for the antioxidant treated Tarmino

zucchini is 1,6...1,8 times less than in the control group. The concentrations of ionol and chlorophyllipt probably do not differ according to the effect on the reduction of weight loss. The two-factor analysis to determine the effect of processing and the hybrid on the average daily weight loss confirms the predominant influence

of the antioxidant processing factor, being 74,2 % (Fig. 1).

A short period of the storage of zucchini (12 days in control group) is due to their rapid yellowing and development of microbiological

diseases. Changes in the coloring of Tarmino zucchini is less noticeable. So, Tarmino has a higher yield of standard fruit, both in the group of control and in the experimental one due to its intense dark green color.

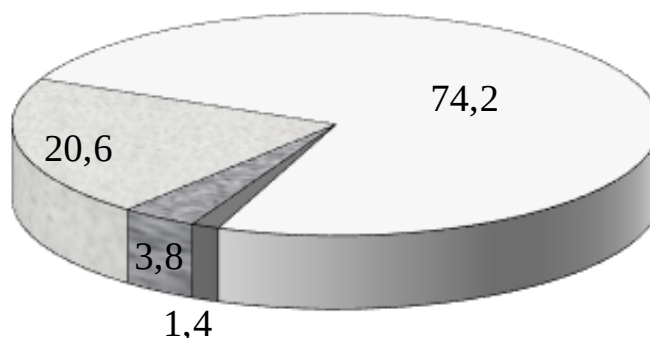


Fig. 1. Share of the Influence of the Factors on the Average Daily Weight Loss:
 □ – antioxidant treatment; ▨ – zucchini hybrid; ▩ – interaction of factors; ▪ – residual

In treated fruit, the yield of standard products after storage for 18 days varied from 87.11 to 92.99%, depending on the hybrid of zucchini and

the variant, taking into account natural mass losses (Fig. 2).

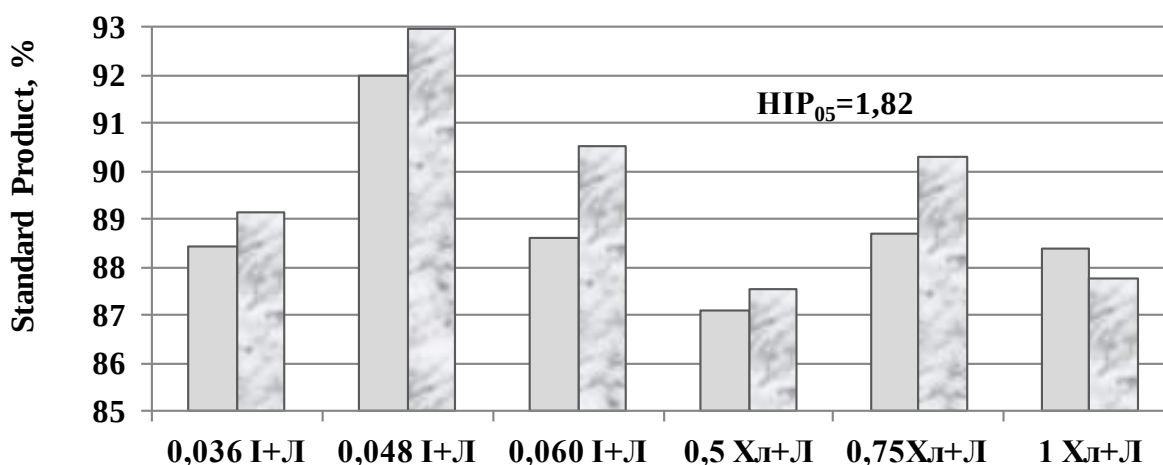


Fig. 2. Output of standard production of zucchini after storage under the action of antioxidants:
 □ – Kavili, ▨ – Tarmino

For experimental data, control and experimental fruit were stored for 18 days. The regression model was constructed using averaged data output of the standard production of both hybrids of zucchini for the effects of various concentrations of ionol. The dependence of the output of standard products on the concentration of ionol is described by the following model:

$$y = -5,36x^2 + 33,53x + 41,66, R^2=0,99 \quad (1)$$

where y shall mean the output of standard production of zucchini, %; x shall mean the concentration of ionol, %.

Graphical representation of the predictive theoretical curve is shown in Fig. 4.

Thus, the optimum concentration of ionol to increase the yield of standard products after storage shall be 0.048 %.

Selection of Chlorophyllipt Concentration. Studying the influence of different concentrations of Chlorophyllipt on the output of the standard product showed that for the Kavili hybrid of zucchini, unlike Tarmino, the increase of the

standard product output on condition of the use Fig. 3).
0.75 Ch is misleading with respect to 0.5 Ch (see.

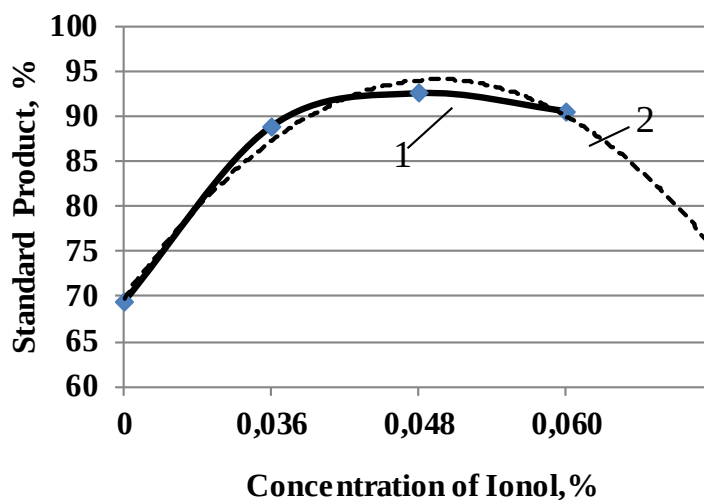


Fig. 3. Dependence of the Output of Standard Zucchini Production on the Concentration of Ionol: 1 – experimental curve; 2 – expectation parabola

The results of studies built very accurate (R²=0,98) dependence of the yield of standard zucchini product from concentration of Chlorophyllipt (Fig. 4).

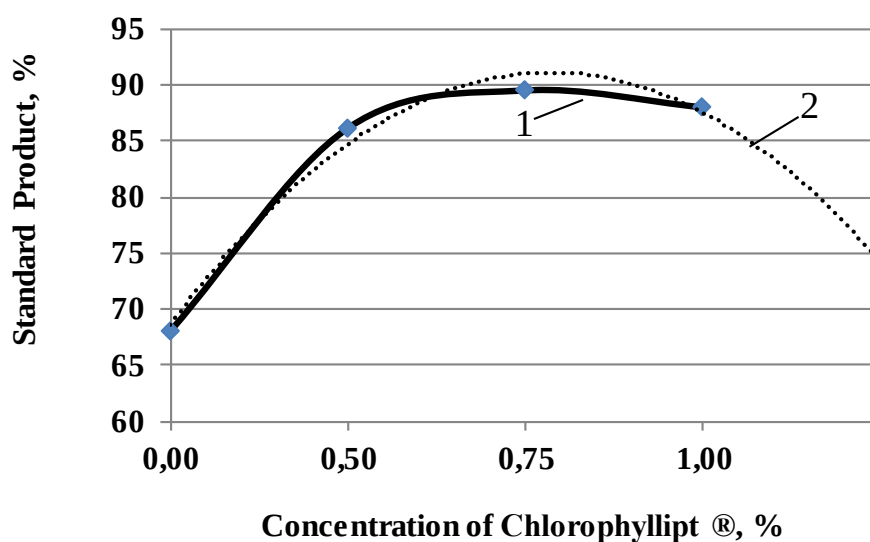


Fig. 4. Dependence of the Output of Standard Zucchini Production on the Concentration of Chlorophyllipt: 1 – experimental curve; 2 – expectation parabola

Dependence is described with a regression model:

$$y = -4,89x^2 + 30,75x + 42,78, \quad (2)$$

where y shall mean the output of standard product after storage,%; x – shall mean the concentration of Chlorophyllipt, %.

Thus, 0,75% of Chlorophyllipt shall be the optimum concentration to increase the yield of standard zucchini after storage.

In the course of studies, the combined effect of optimum concentrations of ionol and Chlorophyllipt have been studied, as well as a three-component composition consisting of 0.75% Ch; 0.048 % I and 4 % L. The use of this composition for processing the zucchini fruit allows to extend storage to 24 days (2 times longer in comparison with the control group). When using the composition Ch + I + L, the output of standard products after storage is 91.88 ... 91.95% depending on the hybrid of zucchini, taking into account natural mass losses. Average

daily natural mass losses are reduced 2.73 ... 3.14 times in comparison with the control group and 1.36 ... 1.86 times compared to other treatments depending on the hybrid of zucchini (Fig. 5).

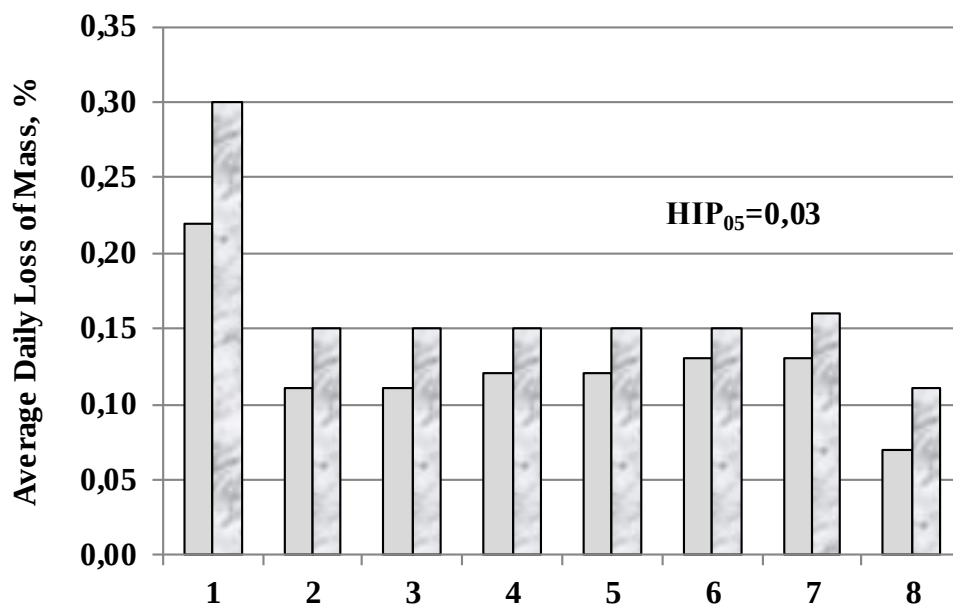


Fig. 5. Average Daily Loss of Mass During the Period of Zucchini Storage Under the Influence of Antioxidants:

□ – Kavili, ■ – Tarmino;
 1 – control, 2 – 0,048 I + L; 3 – 0,060 I + L; 4 – 0,50 Ch + L;
 5 – 0,75 Ch + L; 6 – 1 Ch + L; 7 – 0,75Ch + 0,048I; 8 – Ch + I + L

Conclusions

The use of biologically active substances (I (0.036, 0.048, 0.060%), Ch (0.5%, 0.75%, 1%), L (4%)) allows to extend the shelf life of zucchini (Kavili F1 and Tarmino F1) for 6 ... 12 days depending on the treatment. Average daily weight loss due to antioxidant activity is reduced by 1.5 ... 1.9 times.

Optimum concentration of ionol shall be 0.048%, concentration of Chlorophyllipt shall be 0.75 %.

The developed three-component composition Ch + I + L (0.75% Ch; 0.048 % I and 4 % L) allows to reduce the average daily weight loss of fruit by 2.73 ... 3.14 times, depending on the zucchini variety. The use of such a composition allows you to store zucchini for 24 days with a yield by weight after storage, 91.88 ... 91.95% (taking into account the natural weight loss).

Бібліографічні посилання

- [1] Корнієнко С.І. Основні положення галузевої комплексної програми «ОВОЧІ УКРАЇНИ-2020» / С.І. Корнієнко, В.П. Рудь // Овочівництво і баштанництво. – 2015. – Вип 61. – С. 277-288.
- [2] Саблук П. Состояние и перспективы развития агропромышленного комплекса Украины / П. Саблук // Экономика Украины. – 2008. – № 12. – С. 4.
- [3] Лишенко М.О. Основні тенденції збуту та формування цін на овочі в Україні / М. О. Лишенко // Економіка і суспільство. – 2016. – Вип. 5. – С. 207–215.
- [4] Соломаха І.В. Стан та тенденції розвитку овочового ринку в Україні / І. В.Соломаха, В. Жабинская // Проблеми і перспективи економіки та управління. – 2015. – № 3 (3). – С. 126–134.
- [5] Wang C.Y. Chilling injury of tropical horticultural commodities / C.Y. Wang // HortScience. – 1994. – Vol. 29(9). – P. 986–988.
- [6] Postharvest treatments of fresh produce / P.V. Mahajan, O.J. Caleb, Z. Singh, C.B. [et al.] // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2014. – Vol. 372, Issue 2017. – P. 20130309–20130309.
- [7] Toivonen P.M.A. Benefits of combined treatment approaches to maintaining fruit and vegetable quality / P. M. A. Toivonen // Fresh Produce. – 2009. – Vol. 3. – P. 58–64.
- [8] Wang C.Y. Alleviation of chilling injury in tropical and subtropical fruits / C.Y. Wang // Proceedings of the III International symposium on tropical and subtropical fruits. – Fortaleza, Ceara, Brazil, 2010. – P. 267–274.
- [9] Wang C.Y. Reducing chilling injury and maintaining quality of horticultural crops with natural products and their derivatives / C.Y. Wang // Acta Hort. – 2006. – P. 285–290.
- [10] Дульнев П.Г. Антиоксидантна активність сполуки Д-4ЯН / П.Г. Дульнев, Х.І. Васишин, І.Ю. Висоцький // Актуальні питання теоретичної та клінічної медицини : збірник тез доповідей V Міжнародної науково-практичної конференції студентів та молодих вчених, Суми : СумДУ, 20-21 квітня 2017 р. – 2017. – С. 130.
- [11] Oxidative Stress Associated with Chilling Injury in Immature Fruit: Postharvest Technological and

- Biotechnological Solutions / J. Valenzuela, S. Manzano, F. Palma [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2017. – Vol. 18, Issue 7. – P. 1467.
- [12] Laamim M. Treatments to reduce chilling injury in harvested cucumbers // M. Laamim, Z. Lapsker, E. Fallik // *Advances in horticultural science*. – 1998. – Vol. 12, Issue 4. – P. 175–178.
- [13] Balandrán-Quintana R. R. Irreversibility of chilling injury in zucchini squash (*Cucurbita pepo* L.) could be a programmed event long before the visible symptoms are evident / R.R. Balandrán-Quintana, A.M. Mendoza-Wilson, A.A. Gardea-Béjar // *Biochemical and biophysical research communications*. – 2003. – Vol. 307, №3. – P. 553–557.
- [14] Development of fruit diseases of microbial origin during storage at treatment with antioxidant compositions / M. Serdyuk, D. Stepanenko, O. Priss [et al.] // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2017. – № 3(11). – С. 45–51.
- [15] Postharvest treatments of fresh produce / P.V. Mahajan, O.J. Caleb, Z. Sing [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2017. – Vol. 372. – P. 20–30.
- [16] Прісс О.П. Скорочення втрат під час зберігання овочів чутливих до низьких температур / О.П.Прісс, В.В. Калитка // *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. – 2014. – Вип. 1. – С. 209–221.
- [17] Priss O. Investigation of the respiration rate during storage of fruit vegetables under the influence of abiotic factors / O. Priss, V. Yevlash, V. Zhukova [et al.] // *EUREKA: Life Sciences*. – 2017. – Issue 6. – P. 10–15.
- [18] Сімахіна Г.О. Перспективи створення концентратів антиоксидантної дії з лікарських трав / Г.О.Сімахіна // *Лікарське рослинництво: від досвіду минулого до новітніх технологій: матеріали III Міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції, Полтава, 15-16 травня 2014 р.* – Полтава. – 2014. – С. 149–153.
- [19] Priss O.P. Effect of heat treatment with antioxidants on oxygen radical scavenging during storage of zucchini squash / O.P. Priss, V.V. Kalytko // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. – № 6(10). – С. 47–53.
- [20] Kolupaev Y.Y. Plants antioxidative system: participation in cell signaling and adaptation to influence of stressors / Y.Y. Kolupaev, Y.V. Karpets, O.I.Oboznii // *The Bulletin of Kharkiv National Agrarian University. Series Biology*. – 2011. – Vol. 1 (22). – P. 6–34.
- [21] Wang C.Y. Combined treatment of heat shock and low temperature conditioning reduces chilling injury in zucchini squash / C.Y. Wang // *Postharvest Biology and Technology*. – 1994. – № 4. – P. 65–73.
- [22] Lurie S. Fundamental aspects of postharvest heat treatments / S. Lurie, R. Pedreschi // *Horticulture Research*. – 2014. – Vol. 30. – P. 1–7.
- [23] Bouayed J. Exogenous antioxidants – double-edged swords in cellular redox state: health beneficial effects at physiologic doses versus deleterious effects at high doses / J. Bouayed, T. Bohn // *Oxid Med Cell Longev*. – 2010. – № 3 (4). – P. 228–237.
- [24] Пат. 41177 UA, A23B 7/00, A23L 3/34. Речовина для обробки плодів овочів перед зберіганням / О.П.Прісс, Т. Ф. Прокудіна, В. Ф. Жукова. – у 2008 13962; заявл. 04.12.2008; опубл. 12.05.09; Бюл. № 9.
- [25] Пат. 31851 України, МПК А 23 В 7/14. Речовина для обробки ягід і плодів овочів перед зберіганням / О.П. Прісс, М.Є. Сердюк, В.В. Коляденко, Т.Ф.Прокудіна, В.Ф. Жукова; заявник та власник охоронного документа Таврійський державний агротехнологічний університет. – № у 2007 13781; заявл. 10.12.07 ; опубл. 25.04.08, Бюл. № 8.

References

- [1] Korniienko, S.I., Rud, V.P. (2015). Osnovni polozhennia haluzevoi kompleksnoi prohramy «OVOCHI UKRAINY–2020». *Ovochivnytstvo i bashdannystvo*, 61, 277–288.
- [2] Sabluk, P. (2008). Sostoyanie i perspektivy razvitiya agropromyshlennogo kompleksa Ukrainy. *Ekonomika Ukrainy*, 12, 4.
- [3] Lyshenko, M.O. (2016). Osnovni tendentsii zbutu ta formuvannia tsin na ovochi v Ukraini. *Ekonomika i suspilstvo*, 5, 207–215.
- [4] Solomakha, I.V., Zhabynskaia, V. (2015). Stan ta tendentsii rozvytku ovochevoho rynku v Ukraini. *Problemy i perspektivy ekonomiky ta upravlinnia*, 3/3, 126–134.
- [5] Wang, C.Y. (1994). Chilling injury of tropical horticultural commodities. *HortScience*. 29(9), 986–988.
- [6] Mahajan, P.V., Caleb, O.J., Singh, Z., Watkins, C.B., Geyer, M. (2014). Postharvest treatments of fresh produce. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 372/2017, 20130309–20130309. <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0309>
- [7] Toivonen, P.M.A. (2009). Benefits of combined treatment approaches to maintaining fruit and vegetable quality. *Fresh Produce*, 3, 58–64.
- [8] Wang, C.Y. (2010). Alleviation of chilling injury in tropical and subtropical fruits. *Proceedings of the III International symposium on tropical and subtropical fruits*. – Fortaleza, Ceara, Brazil. 267–274. <https://doi.org/10.17660/actahortic.2010.864.35>
- [9] Wang, C.Y. (2006). Reducing chilling injury and maintaining quality of horticultural crops with natural products and their derivatives. *Acta Hort.* 712, 285–290. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2006.712.31>
- [10] Valenzuela, J., Manzano, S., Palma, F., Carvajal, F., Garrido, D., Jamilena, M. (2017). Oxidative Stress Associated with Chilling Injury in Immature Fruit: Postharvest Technological and Biotechnological Solutions. *International Journal of Molecular Sciences*. 18/7, 1467. <https://doi.org/10.3390/ijms18071467>
- [11] Laamim, M., Lapsker, Z., Fallik E. (1998). Treatments to reduce chilling injury in harvested cucumbers. *Advances in horticultural science*. 12/4, 175–178.
- [12] Balandrán-Quintana, R. R., Mendoza-Wilson, A.M., Gardea-Béjar, A.A. (2003). Irreversibility of chilling injury in zucchini squash (*Cucurbita pepo* L.) could be a programmed event long before the visible symptoms are evident. *Biochemical and biophysical research communications*, 307/3, 553–557.
- [13] Serdyuk, M.E., Stepanenko, D., Priss, O., Kopylova, T., Gaprindashvili, N., Kulik, A., Atanasova, V., Kashkano, M., Kozonova J. (2017). Development of fruit diseases

- of microbial origin during storage at treatment with antioxidant compositions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3/11, 45–51. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103858>
- [14] Mahajan, P.V., Caleb, O.J., Sing, Z., Watkins, C.B., Geyer M. (2017). Postharvest treatments of fresh produce. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372, 20–30. <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0309>
- [15] Priss, O.P., Kalytka, V.V. (2014). Skorochnennia vtrat pid chas zberihannia ovochiv chutlyvykh do nyzkykh temperatur. *Prohresyvni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli*, 1, 209–221.
- [16] Priss, O., Yevlash, V., Zhukova, V., Kiurchev, S., Verkholantseva, V., Kalugina I. (2017). Investigation of the respiration rate during storage of fruit vegetables under the influence of abiotic factors. *EUREKA: Life Sciences*, 6, 10–15. <https://doi.org/10.21303/2504-5695.2017.00494>
- [17] Simakhina, H.O. (2014). Perspektyvy stvorennia kontsentrativ antyoksydantnoi dii z likarskykh trav. *Likarske roslinnytstvo: vid dosvidu mynuloho do novitnikh tekhnolohii : materialy III Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi Internet-konferentsii, Poltava, 15-16 travnia 2014 r. Poltava*, 149–153.
- [18] Priss, O.P., Kalytka, V.V. (2015). Effect of heat treatment with antioxidants on oxygen radical scavenging during storage of zucchini squash. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/10, 47–53.
- [19] Kolupaev, Y.Y. Karpets, Y.V., Oboznyi, O.I. (2011). Plants antioxidative system: participation in cell signaling and adaptation to influence of stressors. *The Bulletin of Kharkiv National Agrarian University. Series Biology*, 1 (22), 6–34.
- [20] Wang, C.Y. (1994). Combined treatment of heat shock and low temperature conditioning reduces chilling injury in zucchini squash. *Postharvest Biology and Technology*, № 4, pp. 65–73.
- [21] Wang, C.Y. (1994). Combined treatment of heat shock and low temperature conditioning reduces chilling injury in zucchini squash. *Postharvest Biology and Technology*, 4, 65–73.
- [22] Lurie, S., Pedreschi, R. (2014). Fundamental aspects of postharvest heat treatments. *Horticulture Research*. – Vol. 30. – P. 1–7.
- [23] Bouayed, J., Bohn, T. (2010). Exogenous antioxidants - double-edged swords in cellular redox state: health beneficial effects at physiologic doses versus deleterious effects at high doses. *Oxid Med Cell Longev*, 3 (4), 228–237.
- [24] Pat. 41177 UA, A23V 7/00, A23L 3/34. Rechovyna dlia obrobky plodovykh ovochiv pered zberihanniam / O. P. Priss, T. F. Prokudina, V. F. Zhukova. – u 2008 13962; zaiavl. 04.12.2008; opubl. 12.05.09; Biul. № 9.
- [25] Pat. 31851 Ukrainy, MPK A 23 V 7/14. Rechovyna dlia obrobky yahid i plodovykh ovochiv pered zberihanniam / O.P. Priss, M.Ye. Serdiuk, V.V. Koliadenko, T.F. Prokudina, V.F. Zhukova; zaiaavnyk ta vlasnyk okhoronnoho dokumenta Tavriiskyi derzhavnyi ahrotekhnolohichniy universytet. – № u 2007 13781; zaiavl. 10.12.07 ; opubl. 25.04.08, Biul. № 8.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 664.8.037.1: 581.192

CHANGES IN PECTIC SUBSTANCE CONTENT DURING PEAR FRUIT STORAGE AFTER ANTIOXIDANT COMPOSITION TREATMENT

Marina Ye. Serdyuk^{*1}, Liudmyla N. Pylypenko², Nona A. Gaprindashvili¹, Elena I. Sukharenko¹, Svitlana S. Baiberova¹

¹ Tavria State Agrotechnological University, 18, Bogdana Khmel'nitskogo Avenue, Melitopol, the Region of Zaporizhzhia, 72312, Ukraine

² Odessa National Academy of Food Technologies, Kanatna str., 112, Odesa, 65039, Ukraine

Received 24 September 2018; accepted 17 March 2019; available online 9 June 2019

Abstract

Aim. The research is devoted to determination of the regularities of pectic substance changes in pears during refrigeration storage after antioxidant composition treatment. **Methods.** The content of pectic substances was determined by titrimetric method, which was based on alkaline titration of the pre-selected and prepared pectic substances before and after hydrolysis. The titration results are proportional to the number of free esterified carboxylic groups, and when multiplied by the corresponding equivalents, they indicate the content of polygalacturonic acid residues in the pectic substances of the product. **Results.** The research showed that late ripening pears had greater content of pectic substances when put to storage. During the first 30 days of storage an insignificant (1...4%) increase of pectic substance content was observed in the fruit of control variants, during further storage (130 ... 180 days) a decrease was recorded. The loss of pectic substances by the control fruit amounted to 49 % for the entire storage period. During fruit storage after antioxidant composition treatment the increase of pectic substance content had been lasting for 2-4 months longer than of the control variants fruit, and further transfer of protopectin to the soluble pectin was taking place at a slower rate. It provided for the best preservation of pectic substances during storage. The loss of pectic substances by fruit treated with antioxidants amounted to 15 % for the entire storage period. **Conclusions.** Minimal losses of pectic substances (7%) were found out at the storage of pears of the varieties Victoria, Conference, Cure, Izyuminka Crimea, which had been treated with the antioxidant composition DL.

Keywords: pectic substances; protopectin; pectin; antioxidants; pear fruit; refrigerated storage.

ЗМІНИ ВМІСТУ ПЕКТИНОВИХ РЕЧОВИН ПРИ ЗБЕРІГАННІ ПЛОДІВ ГРУШІ ЗА ОБРОБКИ АНТИОКСИДАНТНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ

Марина Є. Сердюк¹, Людмила М. Пилипенко², Нона А. Гапріндашвілі¹, Олена І. Сухаренко¹, Світлана С. Байберова¹

¹Таврійський державний агротехнологічний університет, пр.Б. Хмельницького, 18, м. Мелітополь, Запорізька обл. 72310, Україна

²Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, Україна

Анотація

Дослідження присвячені визначенню закономірностей змін пектинових речовин плодів груші протягом холодильного зберігання за обробки антиоксидантними композиціями. В результаті досліджень встановлено, що в період закладання плодів на зберігання більшим вмістом пектинових речовин характеризувалися плоди груші пізнього терміну досягання. Протягом перших 30 діб зберігання у плодах контрольних варіантів спостерігалася незначне збільшення вмісту суми пектинових речовин, при подальшому зберіганні зафіксоване її зниження. При зберіганні плодів за обробки антиоксидантними композиціями зростання вмісту пектинових речовин тривало на 2 – 4 місяці довше, ніж у плодів контрольних варіантів, а подальший перехід протопектину у розчинний пектин відбувається більш повільними темпами. Це забезпечувало кращу збереженість пектинових речовин протягом зберігання. Основною тенденцією зміни показника динамічної твердості плодів було зменшення його кількісного значення протягом усього терміну зберігання незалежно від варіанту обробки. Однак, швидкості його зниження у плодів контрольних варіантів були істотно вищими. Найбільший позитивний ефект для всіх сортів плодів встановлений при використанні композиції ДЛ.

Ключові слова: пектинові речовини; протопектин; пектин; антиоксиданти; плоди груші; холодильне зберігання.

*Corresponding author: tel.: +38(067)1633371; e-mail: kowtun.marina2013@gmail.com

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081905

ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ХРАНЕНИИ ПЛОДОВ ГРУШИ С ОБРАБОТКОЙ АНТИОКСИДАНТНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

Марина Е. Сердюк¹, Людмила Н. Пилипенко², Нонна А. Гаприндашвили¹, Елена И. Сухаренко¹,
Сетлана С. Байберова¹

¹ Таврический государственный агротехнологический университет, пр. Б. Хмельницкого, 18, г. Мелитополь,
Запорожская обл. 72310, Украина

² Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, м. Одеса, 65039, Украина

Аннотация

Исследования посвящены определению закономерностей изменений пектиновых веществ в плодах груши в течение холодильного хранения с обработкой антиоксидантными композициями. В результате исследований установлено, что в период закладки плодов на хранение большим содержанием пектиновых веществ характеризовались плоды груши позднего срока созревания. В течение первых 30 суток хранения в плодах контрольных вариантов наблюдалось незначительное увеличение содержания суммы пектиновых веществ, при дальнейшем хранении зафиксировано ее снижение. При хранении плодов с обработкой антиоксидантными композициями увеличение содержания пектиновых веществ продолжалось на 2 - 4 месяца дальше, чем у плодов контрольных вариантов, а последующий переход протопектина в растворимый пектин происходил более медленными темпами. Это обеспечивало лучшую сохранность пектиновых веществ при хранении. Основной тенденцией изменения показателя динамической твердости плодов было уменьшение его количественного значения в течение всего срока хранения независимо от варианта обработки. Однако, скорости его снижения у плодов контрольных вариантов были существенно выше. Наибольший положительный эффект для всех сортов плодов установлен при использовании композиции ДЛ.

Ключевые слова: пектиновые вещества; протопектин; пектин; антиоксиданты; плоды груши; холодильное хранение.

Introduction

Pectic substances (PS) are present in almost all plants. Fruit are especially rich in them. Pectic substances form part of the fruit cell walls, participate in the regulation of the water regime of tissues, regulate transpiration [1]. Their transformation during ripening and storage, the transition from an insoluble form to a soluble one and reverse determines the consistency of fruit pulp. In this regard, the rate of the fruit ripening and their keeping capacity are determined by the nature of the metabolism of pectic substances [2].

However, the study of pectic substances conversion processes was carried out with a limited amount of fruit products. The apple fruit, used as raw materials in the canning and confectionery industry to produce products with a jelly-like consistency were studied in the majority of scientific works. Difficulties in extracting individual fractions, their stabilization and separation from other substances have led to the fact that existing data on post-harvest metabolism of pectic substances are inadequate and contradictory. Data on the intensity of the processes of pectic substance conversion during the storage of pear fruit in general are absent.

From this point of view, the research of post-harvest metabolism of pectic substances under the influence of antioxidant compositions during the pear fruit refrigeration is an actual one.

Analysis of literary data and problem statement. Pectic substances have the properties of lyophilic colloids and are high-molecular compound of

carbon nature. They are considered to be the main components of the primary cell membrane matrix, and are also contained in the intercellular substance. This substance forms a middle blade and glues the walls of adjacent cells [3].

Pectinic acid is in the basis of the pectic substance molecule structure (Fig.1). It is formed from the remnants of galacturonic acid coupled with ($\alpha 1 \rightarrow 4$)- links. Pectic acid can be found in the cell walls in a free state or in the form of salts and ethers [4].

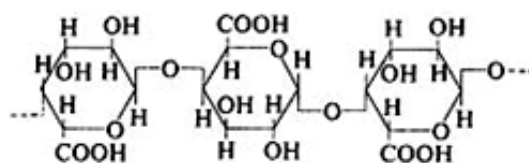


Fig.1. Part of the pectic (polygalacturonic) acid molecule

Carboxyl groups of pectinic acid easily form ethers with methyl alcohol. Methylated pectinic acid is called soluble pectin. Due to the presence of free carboxyl groups of galacturonic acid, soluble pectin is capable of binding both heavy metals and radionuclides, with the formation of insoluble complexes that are excreted from the organism [5].

Besides soluble pectin, pectic substances in fruit are presented by propectine, pectin and pectic acid.

Protopectin molecule consists of a large number of polygalacturonic acid molecule remnants, which are joined in long chains. These

chains are interconnected through calcium and magnesium ions. Replacing Ca^{2+} i Mg^{2+} ions with monovalent ions of sodium and potassium leads to a break in the bonds between the chains and the transition of protopectin into the soluble form – pectin [6].

Unripe fruit are characterized by high content of protopectin. As they ripe, protopectin transfer into pectin under the action of enzymes, and the fruit become softened. With the beginning of the post climacteric period, the amount of pectic substances in the fruit significantly decreases and they acquire an unpleasant puffy consistency [7].

When overripe and aged, the pectin under the action of enzymes turns into pectin and pectinic acids. As a result, the fruit become overly sour taste [8].

When stored pectic substances take an active part in the carbohydrate metabolism of fruit. At the same time, they, together with hemicelluloses and cellulose, undergo significant quantitative changes in the direction of decline. Pectic substance content reducing is connected with their hydrolysis and the cost of respiration. [9].

It is known that pear fruit contain less pectic substances than apple fruit do. Along with this, the conversion of protopectin into pectin in pears occurs in a shorter time than in apples [10].

In fruit that genetically have high keeping capacity, the transition of protopectin into pectin occurs at a slower pace, due to the weak activity of pectolytic enzymes. Fruit of late term ripening even after 4 months of storage were characterized by a dominant content of protopectin over soluble pectin, which is evidence of a high potential of variety preservation [11].

Along with this, there are assertions that the content of pectic substances during the fruit products storage may increase. It occurs due to the oxidation of monosaccharides to galacturonic acid, as well as due to the complex compounds decomposition, which include pectin, with the activation of hydrolytic enzymes, for example, protopectinase [12].

Pectic substances also serve as protective colloids that regulate the transpiration process rate during fruit storage, and cause the turgor to be preserved.

Thus, the main task during fruit products storage is to reduce the rate of pectic substances post-harvest metabolism.

The dynamics of pectic substances changes during the pear fruit storage was studied by Kaur, K., Dhillon, W.S., & Mahajan, B.V. [1]. At the same time, various packaging materials were used to store pear fruit. The authors determined that the

best packaging material which promotes the pectin solubilization rate reducing and which prevents fruit softening are high density polyethylene lined CFB boxes (see annotation below).

A promising way of slowing down the pectic substances conversion is the use of antioxidant compositions. The antioxidant compositions reduce the rate of post-harvest metabolism and they will contribute to the valuable phytonutrients preservation [13; 14].

The effect of edible coatings such as shellac and Semperfresh™ (sucrose-polyester based coating) on the pectic substances metabolism in pear fruit has been studied [15]. However, the authors do not reveal the question of the regulation of after-harvesting metabolism of the pectin complex rates.

Thus, the analysis of literary sources showed that many issues of after-harvesting metabolism of pectic substances have not been studied enough and remain controversial ones.

Purpose and objectives of the research. The conducted studies aimed at determining the patterns of changes in pectic substances of pear fruit during their refrigeration after the antioxidant composition treatment.

To achieve this goal it was necessary to solve the following tasks:

- to determine changes in the content of pectic substances during the refrigeration of pear fruit;
- to investigate the effect of antioxidant compositions on the intensity of post-harvest metabolism of pectic substances in pear fruit;
- to determine the dynamic hardness of the pear fruit at the stages of storage;

- to substantiate scientifically the correlation of the pectic substances conversion intensity and changes in the consistency of fruit during refrigeration after the antioxidant composition treatment.

Materials and methods

Experimental researches were carried out in the laboratory of technology of primary processing and storage of crop products by the Research Institute of Agro-technologies and Ecology of the Tavria State Agrotechnological University (Melitopol, Ukraine). The objects of the research were the pear fruit of medium term ripening varieties Victoria and Conference and of the late term ripening – Cure and Izyuminka Crimea.

The fruit were processed by immersion in the following antioxidant compositions (AOC): ACM – a mixture of dimethyl sulfoscid, ionol and

polyethylene glycols; AARL – a mixture of ascorbic acid, routine and lecithin; DL – a mixture of dimethylsulphoside, ionol and lecithin. For control (C) fruit was treated with water. The exposure was 10 seconds. The replicate was fivefold. The mass of one replicate was 25 kg.

The storage was carried out at a temperature of $0 \pm 1^\circ \text{C}$, relative humidity of 90-95%. The shelf storage of the fruit of the pear varieties Victoria, Conference: control – 160 days, ACM - 210 days, AARL and DL – 220 days; Cure and Izyuminka Crimea Crimea varieties: control -- 215 days, ACM, AARL and DL – 260 days.

The content of pectic substances was determined by titrimetric method, which was based on alkaline titration of the pre-selected and prepared pectic substances before and after hydrolysis. The titration results are proportional to the number of free esterified carboxylic groups and when multiplied by the corresponding equivalents, they indicate the content of polyuronides in the pectic substances of the product.

To determine separately pectin and protopectin from the prepared median sample of two hinges of 30–50 g each was taken. To degrease the selected hinges, they were placed in a cartridge of filter paper and dried at a temperature of $70\text{--}80^\circ \text{C}$. The dried sample was placed in a flask of 250 or 500 cm^3 volume with a slice, poured 30–40 cm^3 of ether and heated in a water bath at a temperature of $40\text{--}50^\circ \text{C}$ with a reflux condenser for 20–30 minutes. Then the ether was carefully drained or filtered through a paper filter. Fat separation was repeated four or five times. The degreasing of the sample can be carried out in the Soxhlet's apparatus.

The fat-free remnants of the filtered sample were added to a flask of the fat-free hinge, poured 100 cm^3 of distilled water heated to $60\text{--}70^\circ \text{C}$ and then the extraction of pectic substances was held.

To remove water-soluble pectin, the hinge of the test product was placed in a flask of 250 or 300 cm^3 volume, poured 100 cm^3 of distilled water heated to $60\text{--}70^\circ \text{C}$ and shaken for 30 minutes. Then the contents were transferred quantitatively to distilled water into a volumetric flask of 200 or 250 cm^3 volume, cooled, kept to the mark, carefully mixed and separated the liquid by centrifugation. The resulting extract of water-soluble pectin was transferred to a dry dish.

The total content of pectic substances was determined in another hinge of the product after hydrolysis of hydrochloric acid to convert protopectin into a soluble state. For this, the hinge of the test material was placed in a flask of 250 or

300 cm^3 volume, poured 100 cm^3 of a hydrochloric acid solution at a concentration of 0.05 mol / dm^3 (pH of the mixture 1.8–2.0) and heated in a water bath for 30 minutes at a temperature of $85\text{--}90^\circ \text{C}$. Then the contents of the flask quantitatively to distilled water was transferred to a volumetric flask of 200 or 250 cm^3 volume, cooled, kept to the mark, stirred and left for 1–1.5 h. to level the concentration of pectic substances in the liquid and solid phases. The extract was separated by centrifugation and collected into a dry dish.

The resulting solutions of pectic substances were purified by precipitation with an alcoholic-acid mixture. For this purpose, 25, 50 or 100 cm^3 of extract (depending on the pectin content) were added to the chemical bottle with a pipette, a double amount of the alcohol-acid mixture was added, carefully mixed and left for 1–1.5 h. to form a precipitate.

The precipitate was filtered through a funnel with a porous plate with a layer of 0.5–0.7 cm sand. The bottle and the precipitate were washed with a solution of 70% ethyl alcohol acidified with hydrochloric acid for three times at 15–20 cm^3 , then with a solution of 70% ethyl alcohol to a negative reaction to chlorine ion with silver nitrous oxide. For one sample washing 90–100 cm^3 of 70% solution of ethyl alcohol was spent.

The funnel with the washed precipitate was set in a clean flask with a tube of 250 cm^3 volume and quantitatively dissolved the pectin containing precipitate with water at a temperature of $60\text{--}70^\circ \text{C}$. The bottle, where the precipitation was conducted, was also washed twice or three times with warm water. The solution was cooled to room temperature; 6 drops of the Hinton indicator were added and titrated with a solution of sodium hydroxide in a concentration of 0.05 mol / dm^3 before the transition of yellow coloration into the crimson one, which did not disappear within 20–30 seconds. Then to the solution in the flask with the help of a pipette or a burette, 20 cm^3 of sodium hydroxide solution in a concentration of 0.1 mol / dm^3 was added, corked and left for 30 minutes. Then, with a burette, the solution of hydrochloric acid in a concentration of 0.1 mol / dm^3 was added, the exact amount of which was determined by preliminary titration of 20 cm^3 of sodium hydroxide in a concentration of 0.1 mol / dm^3 with the same acid solution with the Hinton indicator. The mixture in the flask was again titrated with a solution of sodium hydroxide in a concentration of 0.05 mol / dm^3 .

The mass concentration of polyuronides (X) was calculated by formula 1:

$$X = \frac{(m_1 \cdot V_1 + m_2 \cdot V_2) \cdot c \cdot V}{V_3 \cdot m} \cdot 10^{-1}, \quad (1)$$

where V_1, V_2 are the volumes of sodium hydroxide solution, which are spent on the first and second titrations, cm^3 ; V_3 is the volume of the extract selected for precipitation and titration, cm^3 ; c is the exact concentration of the sodium hydroxide solution used for titration, mol / dm^3 ($0.05 \text{ mol} / \text{dm}^3$, multiplied by the correction factor); V is a total volume of extract, cm^3 ; m is the weight of a hinge, g; m_1 is the molecular weight of polygalacturonic acid chain, $m_1 = 176 \text{ g} / \text{mol}$; m_2 is the molecular weight of the etherified chain of polygalacturonic acid, $m_2 = 190 \text{ g} / \text{mol}$.

The degree of extracted pectic substances etherification (ε) in percentagewise is calculated by formula 2:

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot 100 \quad (2).$$

The amount of protopectin is determined by the difference between the total content of pectic substances and the content of water-soluble pectin.

The calculations were carried out with three significant figures. As the final outcome the arithmetic mean of the results of two parallel determinations, the allowable absolute difference between which should not exceed 0.10% during the determination of polyuronides and 4.0% in determining the degree of etherification was taken. To determine the dynamic hardness, at least 30 fruit were selected and 3 punctures in the equatorial region were made on each variant with

a penetrometer GY-3 with a cylindrical steel probe of 11 mm.

The calculation of the conversion of pectic substances rate constant was carried out using formula 3, the mathematical calculation of which is given in the previous publications [16]:

$$k = \frac{\ln \frac{PS_1}{PS_2}}{\tau_2 - \tau_1}$$

where k is a constant rate of pectic substances conversion, % per day⁻¹, PS_1, PS_2 is the initial and final content of pectic substances, %, τ_1, τ_2 is the initial and final moment of time, days.

The processing and analysis of the experiments were carried out using standard methods of variation statistics using the computer programs "MSoffice Excel 2007", the package "Statistica 6" and the personal computer.

Results of the study of the antioxidant compositions effect on the pectic substances metabolism during the storage

When placed fruit in storage, the pear fruit of late term ripening were characterized by the highest content of pectic substances (Table 1). The average long-term content of pectic substances in pear fruit of medium term ripening was 1.15% and was 12% lower than that of late term ripening pears. This indicator was characterized by low variability, as evidenced by the coefficient of variation V (see Table 1). The highest content of pectic substances among all four varieties was recorded in the fruit of pears of the Izyuminka Crimea variety.

Table 1

The content of pectic substances in pear fruit when placed in storage

Pomological variety	The content of pectic substances, %		
	average value	min max	V on an annual basis
Fruit of medium term ripening			
Victoria	1,170±0,055	1,212 1,107	4,7
Conference	1,122±0,039	1,157 1,079	3,5
Mean for varieties	1,146±0,047	1,212 1,079	4,1
Fruit of late term ripening			
Cure	1,285±0,058	1,327 1,219	4,5
Izyuminka Crimea	1,317±0,038	1,345 1,274	2,9
Mean for varieties	1,301±0,048	1,345 1,219	3,7

It should also be noted that during placing on storage the protopectin content exceeded over the soluble pectin content in the fruit of all the

analyzed varieties. During the first 30 days of storage a slight increase in the content of the

pectic substances amount in all control variants of the fruit was observed.

In the fruit of the experimental variants, the increase of pectic substance content lasted for 2 - 4 months (depending on the variety and variant of treatment) longer than in the control ones. Moreover, the increase in the total content of pectic substances took place due to increased protopectin content. According to some authors [17, 18], such an increase is connected with the transformation of the hemicellulose which contains remnants of glucuronic and galacturonic acids into protopectin.

In the further storage of both control and experimental fruit, there was a decrease in the content of pectic substances. This decrease takes place due to the enzymatic hydrolysis of insoluble protopectin into a soluble form – pectin, which, in its turn, is consumed as a result of participation in carbohydrate metabolism.

During storing fruit with AOC treatment, the transition of protopectin into soluble pectin takes

place at a slower pace, as evidenced by the calculated rate constants (Tab. 2). The highest rate constants of protopectin hydrolysis were obtained for all varieties of control fruit. Moreover, the maximum values are set for the fruit characterized by less keeping capacity, that is, pears of medium term ripening, somewhat lower – for fruit with high keeping capacity – pears of late term ripening.

The positive influence of antioxidant compositions was expressed in the reduction of k_{pp} during the storage of pears of late term ripening with treatment of antioxidant composition ACM in 2.2 times, with AARL treatment – in 3 times, with the DL treatment – in 5 times compared with the fruit of control variants. The highest positive effect of antioxidant compositions was observed for pear fruit of medium term ripening. At the same time, the value of k_{pp} in pears was lower than in the control variant, respectively, in 2, 3.4 and 9.3 times.

Table 2
Rate constants of the protopectin mass fraction reduction in fruit during storage with AOC treatment

Pomological variety	Rate constants of the protopectin mass fraction reduction in fruit with different types of treatments, k_{pp} , day ⁻¹ , $\times 10^{-2}$			
	C	ACM	AARL	DL
Pear fruit of medium term ripening				
Victoria	-0,81	-0,41	-0,24	-0,12
Conference	-1,05	-0,51	-0,30	-0,07
Mean for varieties	-0,93	-0,46	-0,27	-0,10
Pears fruit of late term ripening				
Cure	-0,77	-0,36	-0,24	-0,14
Izyuminka Crimea	-0,61	-0,28	-0,20	-0,14
Mean for varieties	-0,69	-0,32	-0,22	-0,14

After prolonged storage the pear fruit of late term ripening varieties Cure and Izyuminka

Crimea were characterized by the the highest number of pectic substances (Fig. 2).

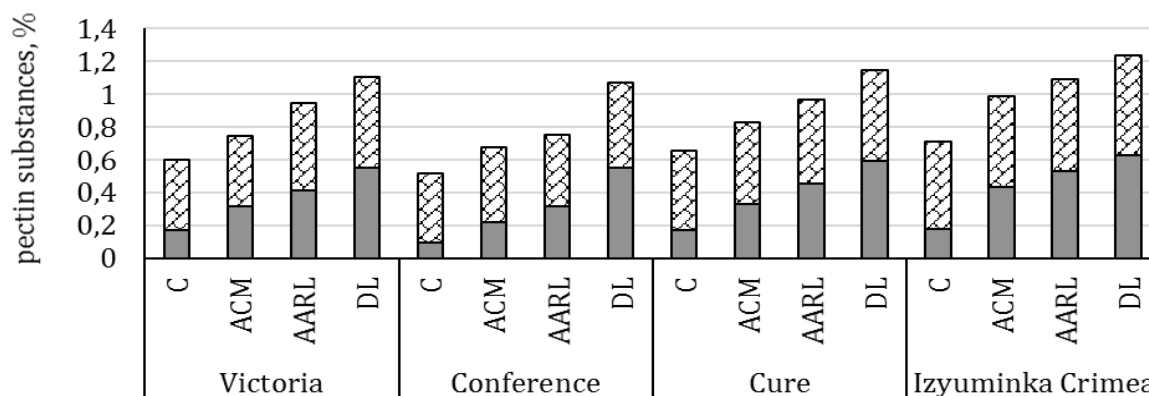


Fig. 2. The content of pectic substances in pears after prolonged storage after the antioxidant composition treatment

The treatment of the fruit with AOC contributed to the better preservation of pectic

substances during storage, which is explained by the inhibitory effect of antioxidants on oxidative-reduction processes, and first of all on respiration.

The greatest positive effect for all varieties of pear fruit is defined with using DL composition (Fig. 2).

Correlated analysis confirmed the participation of pectic substances in the processes of post-harvest metabolism of the pear fruit of late term ripening.

A strong correlated connection between the content of pectic substances and the amount of sugars is defined only during the storage of pears of Izyuminka Crimea variety with all antioxidant composition treatment (correlation coefficients r range from -0.66 to -0.8 depending on the treatment variant) and Cure variety DL composition treatment ($r = -0.75$). A strong negative connection between the content of pectic substances and the intensity of respiration was observed during the storage of the experimental pear fruit of Cure variety with the DL composition treatment ($r = -0.84$). Negative connections of average strength between the indicated indices were defined in the pear fruit of the other analysed varieties.

So, the treatment with antioxidant compositions balances the catabolic and anabolic processes of the transformation of carbohydrates, resulting in the use of pectic substances as the main spare substance for the synthesis of sugars. And negative correlated dependences between the intensity of respiration and pectic substances confirms the active involvement of the latter in the respiratory metabolism of the fruit.

The rate of interconversion of pectic substances during post-harvest fruit ripening affects their consistency. Hydrolysis of protopectin into soluble pectin is accompanied by softening of fruit, which is explained by the separation of adjacent cells from each other. However, with high content of soluble pectin, due to its ability to swell and maintain a large amount of moisture, the turgidity of the fruit tissues remains high. At the last stage of storage, with the rapid consumption of soluble pectin, the fruit lose their succulence and become friable.

According to some authors [19; 22], the decrease in the dynamic hardness of fruit is mainly determined by the protopectin content ratio to the soluble pectin, or the so-called protopectin index (PPI).

The main tendency of dynamic hardness index change of the fruit was the decrease in its quantitative value throughout the shelf life, regardless of the treatment variant. However, the rates of decrease in control and experimental variants were different (Table 3). They were the maximum in the fruit of control variants with the variation of rate constants k_{ph} (PH – pulp hardness) from $-0.31 \cdot 10^{-2}$ in pears of Izyuminka Crimea variety, up to $-0.58 \cdot 10^{-2}$ in pears of Conference variety, minimum – during the storage of all sorts of fruit with DL antioxidant composition treatment.

Table 3

Rate constants of fruit firmness reduction during storage with AOC treatment

Pomological variety	Rate constants of fruit firmness reduction with different kinds of treatment, k_{ph} , day ⁻¹ , $\times 10^{-2}$			
	C	ACM	AARL	DL
Pear fruit of medium term ripening				
Victoria	-0,48	-0,19	-0,14	-0,07
Conference	-0,58	-0,32	-0,14	-0,06
Mean for varieties	-0,530	-0,255	-0,140	-0,065
Pear fruit of late term ripening				
Cure	-0,37	-0,14	-0,07	-0,05
Izyuminka Crimea	-0,31	-0,08	-0,04	-0,03
Mean for varieties	-0,340	-0,110	-0,055	-0,040

Correlated analysis confirmed the existence of close feedback between PPI and the percentage of reduction in the firmness of fruit pulp with correlation coefficients $r = -0.95 \dots -0.98$ depending on the fruit variety and the variant of treatment.

So, the results of our studies proved that the content of pectic substances, including protopectin, in the fruit treated with antioxidant compositions, in comparison with the control ones, was kept at a higher level throughout the

period of storage (220...260 days), which had a positive effect on their qualitative properties.

The after-harvest processing of the fruit and their preparation for storage were carried out according to the developed technological scheme.

At the same time, during the fruit-picking, inspection, sorting and calibration were carried out. Fruit-picking should be done carefully, always with the stalk, in order to preserve the wax coating. Fruit of the highest and first commercial grade were selected for storage. Then the fruit

were immediately transported to the refrigerator. Delaying fruit in the garden for more than 3 hours is not recommended.

Processing products with antioxidant compositions and their simultaneous pre-cooling were performed in the preparatory section of the refrigerator. Pre-cooling was carried out in 2 stages. At the first stage, pear fruit in boxes or containers were loaded into a bath with a working solution of the antioxidant composition with a temperature of 1.5 ± 0.5 °C and kept for 1.5 hours. The temperature of the working solution and the exposure time were determined by experimental studies [14]. Baths with working solutions were installed in refrigerated rooms at a temperature of 2 ... 5 °C. After the end of stage 1, the fruit in the container were raised out of working solutions and placed above the trays to drain the excess solution for 10 ... 15 minutes.

The purpose of the second stage of pre-cooling was to reduce the temperature of the fruit to 1 °C and to remove completely the remaining moisture from their surface. This stage was carried out in the intensive cooling chambers with regime parameters: temperature minus 2 ... minus 5 °C, relative air humidity 95%, air velocity 3 m/s.

The composition of the AOC is determined by the results of studies [21]. The consumption of the preparation was 25 liters of working solution per 1 ton of fruit.

Then the fruit were transported to the storage chamber where the following operating parameters were maintained: temperature 0 ± 1 °C, relative air humidity 90 ... 95%.

The application of the proposed technology for the pear fruit storage with AOC processing, despite the additional explicit costs of the preparation, contributed to an increase in the yield of standard production, a reduction in costs for losses, and, as a result, ensured a high economic effect.

Thus, an increase in the profitability level during the storage of pear fruit of medium term ripening with ACM composition was 59% with an economic effect of 8287.019 UAH/t, with an AARL treatment – 77% with an economic effect of 10838.74 UAH/t and with a DL composition – 92% with the economic effect of 12455.72 UAH/t.

When storing pear fruit of late term ripening, profitability growth was for variants 27% with an economic effect of 3864.095 UAH/t, 42% with an economic effect of 5972.059 UAH/t and 52% with an economic effect of 7034.996 UAH/t respectively.

Thus, the economic indicators analysis of fruit storage has shown that the most effective is the

technology of fruit storage after the DL composition treatment.

Conclusions

When put to storage, pear fruit of the late term ripening varieties was characterized by high content of pectic substances. During the first 30 days of storage a slight increase in the content of pectic substance amount was observed in the control samples. During further storage, a decrease in the content of pectic substances was registered.

During the fruit storage after the antioxidant composition treatment, the growth of pectic substance content had been lasting for 2 - 4 months longer than in the fruit of the control variants, and the further transition of protopectin into the soluble pectin was taking place at a slower rate. This provided for the better preservation of pectic substances during the storage. The greatest positive effect for all fruit varieties was achieved by treating with the DL composition.

The main tendency of dynamic hardness index change of the fruit was the decrease in its quantitative value throughout the shelf life, regardless of the treatment variant. However, the rates of decrease in the fruit of control variants were significantly higher. They were minimal when storing all varieties of pear fruit after the antioxidant DL composition treatment.

The results show that the antioxidant composition DL balances the catabolic and anabolic processes of carbohydrate transformation, resulting in the use of pectic substances as the main storage compound for the synthesis of sugars and pectic substances take place in the respiratory metabolism of the fruit. Along with this, the degree of pectic substances participation is based on varietal features of the fruit. From this point of view, there is a need to conduct the research with a wider range of varieties. This will be the task of our further research.

Bibliography

- [1] Kaur K. Changes in pectin methyl esterase activity with different packaging materials and stages of fruit harvesting during cold storage of pear cv. Punjab beauty / K. Kaur, W. S. Dhillon, B. V. C. Mahajan // Journal of food science and technology. – 2014. – Vol. 51, N 10. – P. 2867-2871.
- [2] Кварацхелия В. Н. Изменение аналитических характеристик пектиновых веществ яблок зимнего срока созревания при длительном влиянии низких температур / В. Н. Кварацхелия, Л. Я. Родионова // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного

- университета. – 2014. – №100(06). [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/06/pdf/49.pdf>.
- [3] Светличенко В. Изменение содержания пектиновых веществ в плодах яблони под влиянием пленкообразующего состава «PELECOL» при длительном хранении / В. Светличенко // *Studia Universitatis Moldaviae-Științe Reale și ale Naturii*. – 2016. – № 6 (86) – P. 33–36.
- [4] Oechslin R. Pectic substances isolated from apple cellulosic residue: structural characterisation of a new type of rhamnogalacturonan I / R. Oechslin, M. V. Lutz, R. Amadò // *Carbohydrate Polymers*. – 2003. – Vol. 51, N 3. P. 301–310.
- [5] Yapo B. M. Pectic substances: From simple pectic polysaccharides to complex pectins – A new hypothetical model / B. M. Yapo // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 86, N 2. – P. 373–385.
- [6] Strasser G. R. Pectic substances from red beet (*Beta vulgaris conditiva*). Part I. Structural analysis of rhamnogalacturonan I using enzymic degradation and methylation analysis / G. R. Strasser, R. Amado // *Carbohydrate Polymers*. – 2001. – Vol. 44, N 1. – P. 63–70.
- [7] Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage / L. Billy, E. Mehinagic, G. Royer, C. M. Renard [et. al.] // *Postharvest Biology and Technology*. – 2008. – Vol. 47, № 3. – P. 315–324.
- [8] Multiscale investigation of mealiness in apple: an atypical role for a pectin methyltransferase during fruit maturation / S. M. Segonne, M. Bruneau, J. M. Celton [et. al.] // *BMC plant biology*. – 2014. – Vol. 14, № 1. – P. 375.
- [9] Lapasin R. The polysaccharides: sources and structures / R. Lapasin, S. Prici // *In Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. – 1995. – P. 1–133.
- [10] Zhou R. Effects of cushioning materials on the firmness of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai cv. Huanghua) during distribution and storage / R. Zhou, S. Su, Y. Li // *Packaging Technology and Science: An International Journal*. – 2008. – V 21, № 1. – P. 1–11.
- [11] Содержание пектинов в различных видах плодовых культур и их физико-химические свойства / Д. Р. Созаева, А. С. Джабоева, Л. Г. Шаова, О. К. Цагоева // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. – 2016. – № 2(68). – С. 170–174.
- [12] Deuel H. Pectic substances and pectic / H. Deuel, E. Stutz // *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 341.
- [13] Priss O. Effect of heat treatment with antioxidants on oxygen radical scavenging during storage of zucchini squash / O. Priss, V. Kalitka // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. – № 6/10 (77). – P. 47–53.
- [14] Serdyuk M. Substantiation of selecting the method of precooling of fruit / M. Serdyuk, D. Stepanenko, S. Baiberova, N. Gavrindashvili, & A. Kulik // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – T. 4. – № 11 (82). – С. 62–68.
- [15] Effect of edible coatings on enzymes, cell-membrane integrity, and cell-wall constituents in relation to brittleness and firmness of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) during storage / R. Zhou, Y. Li, L. Yan, J. Xie // *Food Chemistry*. – 2011. – № 124(2). – P. 569–575.
- [16] Serdyuk M. The study of mass loss intensity of plum fruit during storage / M. Serdyuk, D. Stepanenko, S. Kurchev // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – № 1/10 (79). – P. 42–48.
- [17] Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls / A. G. Voragen, G. J. Coenen, R. P. Verhoef, H. A. Schols // *Structural Chemistry*. – 2009. – Vol. 20(2). – P. 263.
- [18] Новикова О. А. Динамика содержания пектиновых веществ в плодах яблони в процессе хранения / О. А. Новикова, Н. А. Голикова, Р. И. Овчинникова // *Аграрный вестник Урала*. – 2009. – №12(66). – С.49–50.
- [19] Postharvest management of fruit and vegetables storage / H. R. El-Ramady, É. Domokos-Szabolcsy, N. A. Abdalla [et al.] // *In Sustainable agriculture reviews*. – 2015. – P. 65–152.
- [20] Пектиновые вещества как технологический показатель пригодности плодов яблони для производства сока / Е. С. Салина, Н. С. Левгерова, Л. А. Грюнер, И. А. Ильина // *Достижения науки и техники АПК*. – 2010. – № 9. – С. 30–31.
- [21] Substantiation of the choice of optimal concentrations of active ingredients of the antioxidant composition for fruit treatment before storage / M. Serdyuk, I. Velichko, O. Priss [et al.] // *Technology audit and production reserves*. – 2017. – № 3 (3). – P. 44–49.

References

- [1] Kaur, K., Dhillon, W. S., Mahajan, B. V. C. (2014). Changes in pectin methyl esterase activity with different packaging materials and stages of fruit harvesting during cold storage of pear cv. Punjab beauty. *Journal of food science and technology*, 51(10), 2867–2871. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0773-1>.
- [2] Kvaratskheliya, V. N., Rodionova, Y. A. (2014). Izmenenie analiticheskikh kharakteristik pektinovykh veshhestv yablok zimnego sroka sozrevaniya pri dlitel'nom vliyaniem nizkikh temperatur. *Polimatičeskij setevoj ehlektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 100(06) (in Russian). <http://ej.kubagro.ru/2014/06/pdf/49.pdf>.
- [3] Svetlichenko, V. (2016). Izmenenie soderzhaniya pektinovykh veshhestv v plodakh yablони pod vliyaniem plenkoobrazuyushhego sostava «PELECOL» pri dlitel'nom khraneniі. *Studia Universitatis Moldaviae-Științe Reale și ale Naturii*, 6 (86), 33–36 (in Russian).
- [4] Oechslin, R., Lutz, M. V., Amadò, R. (2003). Pectic substances isolated from apple cellulosic residue: structural characterisation of a new type of rhamnogalacturonan I. *Carbohydrate Polymers*, 51(3), 301–310. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00214-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00214-X).
- [5] Yapo, B. M. (2011). Pectic substances: From simple pectic polysaccharides to complex pectins—A new hypothetical model. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 373–385. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.065>.
- [6] Strasser, G. R., Amado, R. (2001). Pectic substances from red beet (*Beta vulgaris conditiva*). Part I. Structural analysis of rhamnogalacturonan I using enzymic degradation and methylation analysis. *Carbohydrate Polymers*, 44(1), 63–70. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00190-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00190-9).
- [7] Billy, L., Mehinagic, E., Royer, G., Renard, C. M., Arvisenet, G., Prost, C., Jourjon, F. (2008). Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 47(3), 315–324. doi.org/10.1016/j.postharvbio.2007.07.011.
- [8] Segonne, S. M., Bruneau, M., Celton, J. M., Le Gall, S., Francin-Allami, M., Juchaux, M., Renou, J. P. (2014).

- Multiscale investigation of mealiness in apple: an atypical role for a pectin methylesterase during fruit maturation. *BMC plant biology*, 14(1), 375. <https://doi.org/10.1186/s12870-014-0375-3>.
- [9] Lapasin, R., Prici, S. (1995). The polysaccharides: sources and structures. In *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*, 1–133.
- [10] Zhou, R., Li, Y., Yan, L., Xie, J. (2011). Effect of edible coatings on enzymes, cell-membrane integrity, and cell-wall constituents in relation to brittleness and firmness of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) during storage. *Food Chemistry*, 124 (2), 569–575 (in Russian).
- [11] Sozaeva, D. R., Džaboeva, A. S., Šaova, L. G., Cagoeva, O. K. (2016). Soderžanie pektinov v različnyh vidah plodovyh kul'tur i ih fiziko-himičeskie svojstva. *Vestnik Voronežskogo gosudarstvennogo universiteta inženeryh tehnologij*, 2(68), 170 – 174. <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2016-2-170-174>.
- [12] Deuel, H., Stutz, E. (2009). Pectic substances and pectic. *H. Deuel, E. Stutz/Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, 20, 341.
- [13] Priss, O., Kalytka, V. (2015). Effect of heat treatment with antioxidants on oxygen radical scavenging during storage of zucchini squash. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(10), 77. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.56188>.
- [14] Serdyuk, M., Stepanenko, D., Baiberova, S., Gaprindashvili, N., Kulik, A. (2016). Substantiation of selecting the method of pre-cooling of fruit. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (11 (82)), 62. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.76235>.
- [15] Zhou, R., Li, Y., Yan, L., Xie, J. (2011). Effect of edible coatings on enzymes, cell-membrane integrity, and cell-wall constituents in relation to brittleness and firmness of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) during storage. *Food Chemistry*, 124(2), 569–575.
- [16] Serdyuk, M., Kurchev, S. (2016). The study of mass loss intensity of plum fruit during storage. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (10/79), 42–48, <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.59694>.
- [17] Voragen, A. G., Coenen, G. J., Verhoef, R. P., & Schols, H. A. (2009). Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, 20(2), 263. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z>.
- [18] Novikova, O. A., Golikova, N. A., Ovchinnikova, R. I. (2009). Dinamika soderzhaniya pektinovykh veshchestv v plodakh yabloni v protsesse khraneniya. *Ovchinnikova, Agrarian herald of the Urals*, 12, 49–50 (in Russian).
- [19] El-Ramady, H. R., Domokos-Szabolcsy, É., Abdalla, N. A., Taha, H. S., & Fári, M. (2015). Postharvest management of fruit and vegetables storage. In *Sustainable agriculture reviews*, 65–152. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09132-7>.
- [20] Salina, E. S., Levgerova, N. S., Gryuner, L. A., Ilina, I. A. (2010). Pektinovy veshchestva kak tekhnologicheskij pokazatel' prigodnosti plodov yabloni dlya proizvodstva soka. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK*, 9, 30–31 (in Russian).
- [21] Serdyuk, M., Velichko, I., Priss, O., Danchenko, O., Kurcheva, L., & Baiberova, S. (2017). Substantiation of the choice of optimal concentrations of active ingredients of the antioxidant composition for fruit treatment before storage. *Technology audit and production reserves*, (3 (3)), 44–49. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2017.105630>.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 629.764

ESTIMATION OF THE POSSIBILITIES FOR USING THE SOLID HYDROCARBON FUELS IN AUTOPHAGE LAUNCH VEHICLE

Vitaliy V. Yemets, Mikola M. Dron', Olena. S. Kositsyna

Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue 72, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 03 July 2019; accepted 28 July 2019; available online 15 August 2019

Abstract

The perspective way of reducing the cost of transport space operations is analyzed. It is shown that using propellant tanks polyethylene covers as fuel is the most effective way to reduce the cost of launching a satellite to low near-Earth orbits. The specific features of the incendiary (autophage) small launch vehicles are the possibility of their implementation in the single-stage version and the lack of design of the tank compartments in the traditional sense that seems promising for the development of launch vehicles for microsatellites. The influence of metal-containing polyethylene fuels additives on the specific thrust impulse autophage engines is investigated.

Ultra high molecular weight polyethylene in combination with oxygen oxidants is a suitable material for the production of incendiary small launch vehicles tank covers by criteria such as theoretical specific impulse, durability, production and processing manufacturability, chemical resistance, safety for the environment, and ability to almost 100% thermal destruction with the formation of gaseous products. The mass and energy gains from the implementation of the concept of the tank covers combustion will not be reduced because of the energy and other characteristics of the fuel.

Keywords: launch vehicle; autophage launch vehicle; high molecular weight polyethylene; metal-containing additives; hydrocarbon fuel; specific thrust impulse

ОЦІНКА МОЖЛИВОСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ ТВЕРДИХ ВУГЛЕВОДНІВ В АВТОФАЖНИХ ДВИГУНАХ РАКЕТ-НОСІЇВ ЛЕГКОГО КЛАСУ

Віталій В. Ємець, Микола М. Дронь, Олена С. Косіцина

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Аналізується перспективний шлях зниження вартості транспортних космічних операцій. Показано, що використання поліетиленових оболонок паливних баків в якості пального є найбільш ефективним способом зниження вартості запуску супутників на низькі навколоремні орбіти. Специфічними особливостями спалимих (автофажних) ракет-носіїв є можливість їх реалізації в одноступеневому варіанті та відсутність конструкції баків відсіків у традиційному розумінні, що видається перспективним для розробки малих ракет-носіїв для мікросупутників. Досліджено вплив металовмісних наповнювачів поліетиленових палив на питомий імпульс тяги автофажних двигунів.

Ключові слова: ракета-носій; автофажні ракети-носії; надвисокомолекулярний поліетилен; металовмісні добавки; вуглеводневе пальне; питомий імпульс тяги.

*Corresponding author: tel.: e-mail: cosiczyna.e@meta.ua

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081906

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АВТОФАЖНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ РАКЕТ-НОСИТЕЛЕЙ ЛЕГКОГО КЛАССА

Виталий В. Емец, Николай М. Дронь, Елена С. Косицина

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

Анализируется перспективный путь снижения стоимости транспортных космических операций. Показано, что использование полиэтиленовых оболочек топливных баков в качестве горючего является наиболее эффективным способом снижения стоимости запуска спутника на низкие околоземные орбиты. Специфическими особенностями сжигаемых (автофажных) ракет-носителей является возможность их реализации в одноступенчатом варианте и отсутствие конструкции баковых отсеков в традиционном понимании, что представляется перспективным для разработки малых ракет-носителей для микроспутников. Исследовано влияние металлосодержащих наполнителей полиэтиленовых топлив на удельный импульс тяги автофажных двигателей.

Ключевые слова: ракета-носитель; автофажные ракеты-носители; сверхвысокомолекулярный полиэтилен; металлосодержащие добавки; углеводородное горючее; удельный импульс тяги.

Вступ

Сучасні засоби доставки корисних вантажів у космос – ракети-носії (РН) – створені за технологією, що була розроблена у 30–80-х роках ХХ-го сторіччя. Вони призначені для забезпечення вантажопотоку Земля – Космос об'ємом порядку 103 тон/рік (в перерахунку на низьку навколоземну орбіту) за умови, що вага одиничного вантажу становить від кількох тон до 100 тон. Беззаперечно, сучасні ракети-носії найбільш придатні для цієї задачі і змогли, навіть, забезпечити польоти автоматичних апаратів до планет Сонячної системи, серію короткочасних пілотованих польотів на Місяць і, можливо, забезпечуватимуть пілотований політ на Марс.

Проте сучасні ракети-носії не-придатні для розв'язання нових задач, наприклад, для масового використання малих супутників вагою в кілька сотень грамів, які мають потенціал стати такими ж поширеними та доступними, як і мобільні телефони. Це також задачі на кшталт космічного туризму, індустріалізації навколоземного простору і найближчих небесних тіл (що потребуватиме збільшення вантажопотоків у космос на кілька порядків) тощо. У різних країнах намагаються розробити нові технології космічного транспортування, які б дозволили розв'язати нові задачі, але поки що позитивних результатів немає. Разом з тим, масове використання малих супутників мало б створити нові прибуткові галузі економіки, а орбітальні сонячні електростанції послабили б всесвітню енергетичну кризу. Однією з перспективних нових технологій може стати запропоноване майже століття тому

використання конструктивних елементів ракет в якості палива. На наш погляд, цю проблему можливо розв'язати за допомогою РН, у яких бакові оболонки використовуватимуться в якості пального (автофажні РН) [1–3]. Ідея використання конструктивних елементів РН в якості пального відома ще з часів піонерів ракетної техніки, але на сьогоднішній день подібні означені ракети не існують і не розробляються із-за очевидної складності їх практичної реалізації. Практична реалізація спалимих РН стає можливою завдяки одержанню протягом останніх десятиріч нових синтетичних полімерів, що використовуються в якості конструкційних матеріалів. Тому на сьогоднішній день потрібна теорія спалимих РН, яка стане науковою базою для відповідних досліджень та проектування.

Використання автофажних РН є перспективним напрямком для вирішення задач виведення засобів відведення космічних об'єктів з низьких навколоземних орбіт, що актуально для боротьби з антропогенним забрудненням космічного простору [4–7].

Особенности использования твердых пальных для спалимых ракет-носителей

Із сучасних палив – як рідких, так і твердих – неможливо виготовляти конструктивні елементи, тому однією з задач реалізації ідеї спалимої ракети є вибір матеріалів, які поєднували б достатню міцність, технологічність виготовлення і обробки з високою теплоутворювальною здатністю, низькою температурою та теплою плавлення або сублімації тощо. На нашу думку, для бакових оболонок спалимих ракет

можливо застосовувати матеріали, запропоновані для гібридних двигунів, а саме: метали, гідриди металів і тверді вуглеводні [8; 9].

Метали здавна широко використовуються в якості ракетного пального [10–12]. Наприклад,

шляхом додавання порошкоподібних металів до рідкого пального підвищують його теплоутворювальну здатність, оскільки продукти згоряння металів мають більш низькі ентальпії утворення, ніж продукти згоряння вуглеводнів (табл.) [13].

Enthalpy of the formation of some combustion products

Table

Ентальпії утворення деяких продуктів згоряння

Таблиця

Fuel	Product of combustion, phase	Enthalpy of formation (ΔH_{298}°), kJ/kg
C	CO ₂ , gas	-8941
H	H ₂ O, gas	-13423
Mg	MgO, condensate	-14924
Al	Al ₂ O ₃ , condensate	-16435
B	B ₂ O ₃ , condensate	-18293
Li	Li ₂ O, condensate	-20008
Be	BeO, condensate	-24365

Завдяки цьому збільшується теплоутворювальна здатність палива, тобто різниця між ентальпіями 1 кг палива (ΔH_{298}°) та 1 кг продуктів згоряння на виході із сопла (ΔH_{ex}°), і, відповідно, збільшується швидкість витікання продуктів згоряння із сопла (w) за наступним співвідношенням:

$$w = \sqrt{2(H_{298}^0 - H_{\Sigma}^{ex})}.$$

Проте, спалювання тільки металів не є доцільним, оскільки висока теплоутворювальна здатність приводить до високих температур у камері згоряння і, внаслідок цього, до неприйнятно великої витрати енергії продуктів згоряння на їх дисоціацію.

Найвищі значення найбільш важливої характеристики ракетного палива – питомого імпульсу тяги ($I_{пит}$) досягаються, якщо в паливі крім металу та окисника присутній водень. При цьому, окисник витрачається на стехіометричне спалювання металу, а водень додається для досягнення максимального питомого імпульсу [8]. Саме зниженням молекулярної маси і, відповідно, збільшенням масової теплоємності продуктів згоряння за рахунок збільшення в них кількості легкого водню пояснюється інтерес до таких сполук як гідрид берилію, алюмогідридів, боргідридів тощо. Імовірно, що із деяких гідридів можливо виготовити бакову оболонку та подавати її до камери згоряння після плавлення або перетворення на газ внаслідок термічної деструкції. Але, на наш погляд, перш за все потрібним є вивчення механічних та фізичних характеристик потенційних матеріалів.

Найбільш доступними та доцільними на сьогодні матеріалами, на нашу думку, можуть виступати тверді вуглеводневі полімери, такі як, наприклад, поліетилен, поліпропілен, полістирол тощо. Їх хімічний склад близький до складу типового вуглеводневого пального, вони достатньо міцні для виготовлення із них конструктивних елементів, легко плавляться та газифікуються, що спрощує влаштування систем подачі.

В якості окисників можна використовувати такі поширені в ракетній техніці рідини як азотний тетроксид та перекис водню. Безумовно, найкращим нетоксичним окисником є рідкий кисень. Проте, майже всі вуглеводневі полімери мають температуру склування значно вищу, ніж точка замерзання рідкого кисню ($-222,65^\circ\text{C}$), отже, область їх застосування обмежується лише окисниками з високими температурами кипіння. Відомо, що високоміцний надвисокомолекулярний поліетилен низького тиску (наприклад, марки 21506–000 з молекулярною масою вище 10^6) можна використовувати в широкому інтервалі робочих температур: від -200 до 130°C [14]. Крім того, надвисокомолекулярний поліетилен має досить високі характеристики міцності, низький коефіцієнт тертя, високу стійкість до агресивних середовищ, високу ударну в'язкість [15–18].

Додатковим аргументом на користь вибору вуглеводневих полімерів є можливість використання їх разом із порошкоподібними металовмісними наповнювачами, що дозволить як уникнути проблем, пов'язаних із

використанням металевих або гідридних баків, так і покращити енергетичні характеристики палива. Відомо, що в деяких твердих паливах вміст порошку алюмінію становить 15–20 % (мас.), що дозволяє підвищити $I_{\text{пит}}$ на 10–15 % [10–12]. Але в рідких паливах застосування металів ускладнено проблемами його зберігання та подачі до камери згоряння.

Введення нанодисперсних наповнювачів приводить до зміни структури полімерної матриці, а отже до суттєвого покращення експлуатаційних властивостей. Нанорозмірні частинки модифікатору рівномірно розподіляються в масі полімеру та забезпечують його стуктурування за рахунок активної поверхні наночастинок [19–23]. Так, автором [24] було встановлено, що введення 2 % (мас.) алюмінієвмісного наповнювача до надвисокомолекулярного поліетилену приводить до підвищення міцності на розрив до 30 %, зносостійкості – на порядок зі збереженням відносного подовження під час розтягування та зменшення коефіцієнту тертя та температури в зоні контакту. При цьому частинки наповнювача поведуться як штучні зародки стуктурування, що сприяє утворенню більш організованої та впорядкованої надмолекулярної структури.

Спалимі ракети, в яких металовмісний порошкоподібний наповнювач вводять до складу полімерної основи під час виробництва бакової оболонки, дозволять розв'язати проблему зберігання металовмісних палив. Крім того, полімерна основа, по-перше, захищатиме гігроскопічні та високо-реакційноздатні гідриди від впливу навколишнього середовища; по-друге, висока в'язкість розплавленого полімеру перешкоджатиме розшаруванню пального в плавильній камері та магістралях подачі (якщо частину полімеру не газифікувати, а лише плавити з метою подачі пального у вигляді суспензії або колоїдного розчину). Враховуючи це, зауважимо, що в спалимій ракеті в якості середовища доцільно використовувати пальне в газоподібному стані.

Таким чином, тверді вуглеводневі полімери є перспективним матеріалом для виготовлення оболонок спалимих ракет. Особливу увагу слід звернути на надвисокомолекулярний поліетилен з огляду

на його високу енергетичну ефективність, безпеку для довкілля та його достатню міцність для конструкцій бакових оболонок.

Із теорії твердих ракетних палив відомо, що для підвищення $I_{\text{пит}}$ доцільно додавати до твердого вуглеводневого пального такі метали як Li, Be, Mg, Al у вигляді простих речовин або у складі сполук. Можна припустити, що в камері двигуна вони одразу повністю окиснюються з утворенням оксидів Li_2O , BeO , MgO , Al_2O_3 . Для цих оксидів реакції сублімації чи випаровування з утворенням газу того ж хімічного складу, що і вихідна речовина, або з розкладом на одноатомні гази в діапазоні температур ракетних двигунів, характеризуються дуже низькими значеннями констант рівноваги, тобто дуже низькими тисками насиченої пари. Тому припускають, що вищенаведені оксиди після утворення практично відразу повністю переходять у конденсований стан і перебувають в ньому протягом всього процесу в камері згоряння і соплі. З цієї причини будь-які реакції за участю Li, Be, Mg, Al або їх сполук не враховувалися за виключенням повного окиснення та конденсації, оскільки вважалося, що для проходження реакції необхідним є перехід цих речовин в газоподібний стан.

Відповідно до [8], прийнятним є припущення, що оксиди Li_2O , BeO , MgO , Al_2O_3 знаходяться в конденсованому стані у вигляді простих речовин без утворення розчинів, тобто, якщо в продуктах згоряння присутні оксиди кількох металів, то кожен з них утворює окрему фазу.

Розрахунки $I_{\text{пит}}$ здійснювали відповідно до [8] для двох типів палив – криогенного та висококиплячого – в яких у якості пального був обраний поліетилен, а в якості окисників – кисень та перекис водню. Співвідношення компонентів приймали стехіометричними. Тиск в камері згоряння та на зрізі сопла становив відповідно 25.3 та 0.02 МПа. В якості наповнювачів, крім вищенаведених металів, були розглянуті їх гідриди: LiH , MgH_2 , LiAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. За умов швидкісної та температурної рівноваги гетерогенних продуктів згоряння розраховано значення $I_{\text{пит}}$, наведені на рисунку у вигляді залежності $I_{\text{пит}}$ від масової частки наповнювача в пальному (η). Для зручності визначення приросту питомого імпульсу $I_{\text{пит}}$ наведена шкала відсотків.

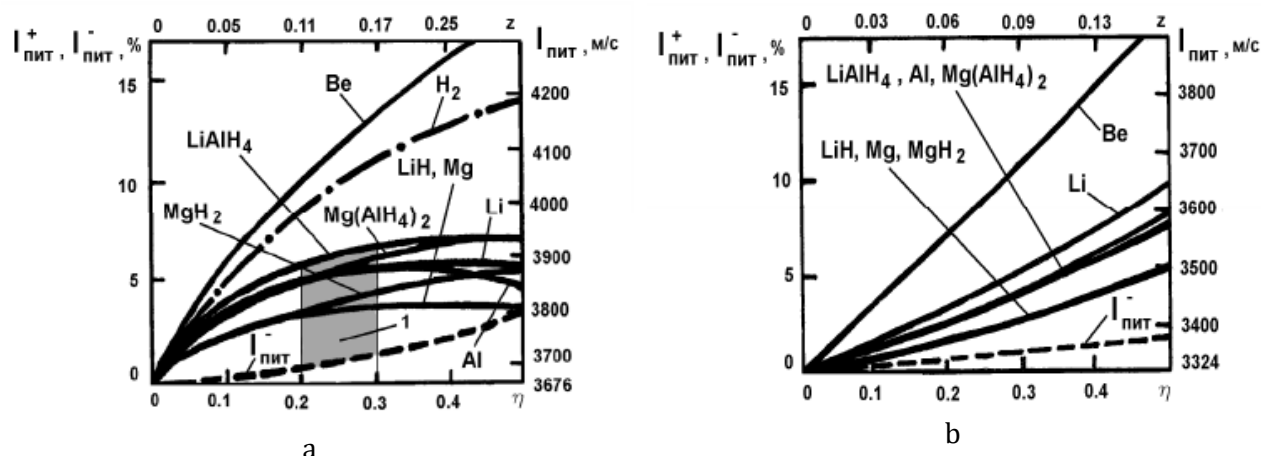


Fig. The theoretical specific thrust impulse $I_{\text{пит}}$, his increase $I^+_{\text{пит}}$ and decrease $I^-_{\text{пит}}$ vs. the filler (η) and condensate mass content (z) in combustion products: a – for polyethylene – oxygen propellant; b – for polyethylene – hydrogen peroxide (98 %) propellant, 1 – $\max(I^+_{\text{пит}} - I^-_{\text{пит}})$ area

Рис. Залежність теоретичного питомого імпульсу $I_{\text{пит}}$, його приросту $I^+_{\text{пит}}$ та приблизної оцінки максимальних втрат $I^-_{\text{пит}}$ від масової частки наповнювача в пальному (η) та масової частки конденсату в продуктах згоряння (z): а – для палива «поліетилен – кисень»; б – для палива «поліетилен – перекис водню (98 %)»; 1 – область $\max(I^+_{\text{пит}} - I^-_{\text{пит}})$

Із наведеної залежності очевидним є значний вплив наповнювачів на $I_{\text{пит}}$. Якщо прийняти, що спалима ракета може бути реалізована з вмістом наповнювача $\eta \approx 0.2-0.3$ (припустимо, що за таких та більш низьких значеннях система подачі ще матиме задовільні характеристики, а при більшому вмісті наповнювача η – неприйнятно ускладниться), то наведене збільшення значення $I_{\text{пит}}$ на 5–7 % в першому випадку та на 3–5 % у другому випадку заслуговує уваги, оскільки кожному додатковому відсотку $I_{\text{пит}}$ відповідатиме приблизно 4–6 % виграшу корисного вантажу на низький навколосемний орбіті.

Висновки

Надвисокомолекулярний поліетилен у поєднанні з кисневими окисниками за такими критеріями, як теоретичний питомий імпульс, міцність, технологічність виробництва та обробки, хімічна стійкість, безпечність для довкілля та здатність до майже стовідсоткової термічної деструкції з утворенням газоподібних продуктів є придатним матеріалом для виробництва бакових оболонок спалимих ракет.

Палива на основі поліетилену за основними характеристиками кращі, ніж палива на основі традиційного сучасного ракетного пального – гасу. Можна припустити, що в подальших дослідженнях масово-енергетичний виграш від реалізації концепції спалення бакової оболонки не зменшуватиметься за рахунок енергетичних та інших характеристик палива.

Завдяки введенню до поліетиленового пального металовмісних наповнювачів для автофажних двигунів одноступеневої ракетиносія, що призначена для виведення корисних вантажів на низькі навколосемні орбіти, можливе зростання виграшу корисного вантажу на 17–21 %, якщо окисником є кисень, і на 12–23 %, якщо окисник – перекис водню. Теоретично такий виграш є суттєвим. Але необхідні подальші дослідження та врахування втрат, пов'язаних з ускладненням системи подачі.

Серед металовмісних наповнювачів палива для автофажних двигунів найбільш перспективним є використання алюмінію у вигляді порошку, оскільки технологія його виробництва поширена у світі та в Україні, відносно дешева, теоретично та експериментально достатньо досліджена [12; 25].

Bibliography

- [1] Autophase Engines: Toward a Throttleable Solid Motor / V. Yemets, P. Harkness, M. Dron' [et al.] // J. Spacecr. Rockets. – 2018. – Vol. 55, N 4. – P. 984–992.
- [2] The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization / V. Yemets, M. Dron', T. Yemets, O. Kostriysyn // 66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12–16 October 2015. – Jerusalem, 2015. – IAC-15, D2,7,7,×28649. – 7 p.
- [3] Caseless throttleable solid motor for small spacecraft / M. Yemets, V. Yemets, P. Harkness [et al.] // 69-th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01–05 October 2018. – Bremen, 2018. – IAC-18-C4.8-B4.5A. – Paper-Nr: IAC – 18, C4, 8-B4.5A, 13, ×48017. – 10 p.

- [4] Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the nearearth orbits / M. Dron', A. Golubek, L. Dubovik [et al.] // *East-Eur. J. Enterp. Technol.* – 2019. – Vol. 2, N 5 (98). – P. 49–54.
- [5] Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles / M. Dron', P. Khorolskiy, L. Dubovik [et al.] // *Program of 63-th International Astronautical Congress, 1 – 5 October, 2012, Naples, Italy.* – Naples, 2012. – P. 2694–2698.
- [6] Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere / M. Dron, A. Dreus, A. Golubek, Y. Abramovsky // *16th IAA Symposium on space debris, Bremen, Germany.* – Bremen, 2018. – IAC-18,A6,IP,39,×43826. – 7 p.
- [7] Дронь Н. М. Пути уменьшения техногенного засорения околоземного космического пространства / Н. М. Дронь, П. Г. Хорольский, Л. Г. Дубовик // *Науковий Вісник Національного гірничого університету.* – 2014. – N 3 (141). – С. 125–130.
- [8] Теория ракетных двигателей / В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, А. П. Тишин; ред. В. П. Глушко. – М.: Машиностроение, 1989. – 464 с.
- [9] Лещенко Е.П. Термодинамика химически реагирующих систем / Е. П. Лещенко. – М.: МАИ, 1991. – 72 с.
- [10] Castillo Griego. Analysis of aluminum particle combustion in a downward burning solid rocket propellant / Castillo Griego, Nadir Yilmaz, Alpaslan Atmanli // *Fuel.* – 2019. – Vol. 237. – P. 405–412.
- [11] Sherif Elbasuneey. Combustion wave of metalized extruded double-base propellants / Sherif Elbasuneey, Ahmed Fahd // *Fuel.* – 2019. – Vol. 237. – P. 1274–1280.
- [12] Порязов В. А. Влияние дисперсности частиц алюминия на скорость горения металлизированных смесевых твердых топлив / В. А. Порязов // *Вестн. Томск. гос. ун-та. Сер. Матем. и мех.* – 2015. – N 1 (33). – С. 96–104.
- [13] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Ч. 4: справочник / В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман [и др.]. – М.: Наука, 1982. – 623 с.
- [14] Архипова З. В. Полиэтилен низкого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. / З. В. Архипова, В. А. Григорьев, Е. В. Веселовская; ред. А. В. Поляков. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
- [15] Lihua Shen. Drawing behavior and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene blends with a linear polyethylene wax / Lihua Shen, John Severn, Cees W.M. Bastiaansen // *Polymer.* – 2018. – Vol. 153. – P. 354 – 361.
- [16] Long H. Nguyen. Numerical Modelling of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Composite under Impact Loading / Long H. Nguyen, Torsten R.Lässig, Shannon Ryan [et al.] // *Procedia Eng.* – 2015. – Vol. 103. – P. 436 – 443.
- [17] Junchun Yu. Thermal conductivity of highly crystallized polyethylene / Junchun Yu, Bertil Sundqvist, Bounphanh Tonpheng, Ove Andersson // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55. – N 1. – P. 195–200.
- [18] A methodology for hydrocode analysis of ultra-high molecular weight polyethylene composite under ballistic impact / Long H.Nguyen, Torsten R.Lässig, Shannon Ryan [et al.] // *CComposites, Part A.* – 2016. – Vol. 84. – P. 224 – 235.
- [19] Fabrication, characterization and gamma rays shielding properties of nano and micro lead oxide-dispersed-high density polyethylene composites / Mohamed E. Mahmoud, Ahmed M. El-Khatib, Mohamed S. Badawi [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2018. – Vol. 145. – P. 160–173.
- [20] Joel J. Aluminum Alloy composites and its machinability studies; A review / J. Joel, Xavier M. Anthony // *Mater. Today: Proc.* – 2018. – Vol. 5, N 5 (2). – P. 13556 –13562.
- [21] Razvan A. Iernutan. Carbon fibre reinforced aluminium mesh composite materials / Razvan A. Iernutan, Florin Babota, Raluca Istioan // *Procedia Manufacturing.* – 2019. – Vol. 32. – P. 901–907.
- [22] Friedrich K. Polymer composites for tribological application / K. Friedrich // *Advanced Industrial and engineering Polymer Research.* – 2018. – Vol. 1, N 1. – P. 3–39.
- [23] Синтез и свойства нанокмпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанопластин графита / П. Н. Бревнов, Г.Р. Кирсанкина, А. С. Заболотнов [et al.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* – 2016. – Т. 58, N 1. – С. 45–54.
- [24] Глоголева О.В. Влияние природных наполнителей на свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена / О. В. Глоголева // *Химия: образование, наука, технология. Сборник трудов всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы; под ред. проф. А.А. Охлопковой.* – Киров: МЦНИП, 2014. – С. 250–256
- [25] Shahjadi Hisan Farjana. Impacts of aluminum production: A cradle to gate investigation using life-cycle assessment / Shahjadi Hisan Farjana, Nazmul Huda, M. A. Parvez Mahmud // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 663. – P. 958 – 970.

References

- [1] Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Pashkov, A., Worrall, K., Middleton, M. (2018). Autophage Engines: Toward a Throttleable Solid Motor. *J. Spacecr. Rockets*, 55 (4), 984–992. <https://doi.org/10.2514/1.A34153>
- [2] Yemets, V., Dron', M., Yemets, T., Kostrytsyn, O. (2015). The Infinite Staging Rocket – A Progress to Realization. *66-th International Astronautics Congress, Jerusalem, Israel, 12 – 16 October 2015.* IAC-15, D2,7,7,×28649 – 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-15/D2/7/28649/>
- [3] Yemets, M., Yemets, V., Harkness, P., Dron', M., Worall, K., Pashkov, A., Kostrytsyn, O., Yemets, T. (2018). Caseless throttleable solid motor for small spacecraft. *69th International Astronautical Congress, Bremen, Germany, 01-05 October 2018*, IAC-18-C4.8-B4.5A, 13, ×48017, 10. <https://iafastro.directory/iac/paper/id/48017/summary/>
- [4] Dron', M., Golubek, A., Dubovik, L., Dreus, A., Heti, K. (2019). Analysis of ballistic aspects in the combined method for removing space objects from the nearearth

- orbits. *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2 (98), 49–54. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.161778>
- [5] Dron', M., Khorolskiy, P., Dubovik, L., Khitko, A., Velikiy I. (2012). Estimation of Capacity of Debris Collector with Electric Propulsion System Creation Taking in a Count Energy Response of the Existing Launch Vehicles. *Prog. of 63-th International Astronautical Congress, 1-5 October, 2012, Naples, Italy*, 2694–2698. <http://iafastro.directory/iac/paper/id/13351/summary/>
- [6] Dron, M., Dreus, A., Golubek, A., Abramovsky, Y. (2018). Investigation of aerodynamics heating of space debris object at reentry to earth atmosphere. *16th IAA Symposium on space debris, Bremen*. IAC-18,A6,IP,39,x43826, 7. <https://iafastro.directory/iac/archive/browse/IAC-18/A6/IP/43826/>
- [7] Dron', N. M., Khorolskiy, P. G., Dubovik, L. G. (2014). [Ways to reduce technogenic pollution of near-Earth space]. *Naukovyj Visnyk Nacional'nogo universytetu*, 3 (141), 125-130 (in Russian). http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis.64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP meta&C21COM=S&S21P03=FILE=&S21STR=Nvngu 2014 3 21
- [8] Alemasov, V. Ye., Dregalin, A. F., Tishin, A.P. (1989). [The theory of rocket motors]. In V. P. Glushko (Ed.). Moscow, Russian Federation: Mashinostroenie (in Russian).
- [9] Leshchenko, Ye. P. (1991). [Thermodynamics of chemically reacting systems]. Moscow, Russian Federation: MAI (in Russian).
- [10] Castillo Griego, Nadir Yilmaz, Alpaslan Atmanli. (2019). Analysis of aluminum particle combustion in a downward burning solid rocket propellant. *Fuel*, 237, 405-412. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.016>
- [11] Sherif Elbasune, Ahmed Fahd. (2019). Combustion wave of metalized extruded double-base propellants. *Fuel*, 237, 1274-1280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.018>
- [12] Poryazov, V. A. (2015). [Influence of the dispersion of aluminum particles on the combustion rate of metallized composition propellants]. *Vestn. Tomsk. gos. un-ta. Ser. Matematika i mekhanika*, 1 (33), 96–104 (in Russian). <https://doi.org/10.17223/19988621/33/10>
- [13] Glushko, V. P., Gurvich, L. V., Bergman, G. A. (Ed.). (1982). [Thermodynamic properties of individual substances: handbook. Vol. 4]. Moscow, Russian Federation: Nauka (in Russian).
- [14] Arkhipova, Z. V., Grigor'ev, V. A., Veselovskaya, Ye. V. (1980). [High density polyethylene. Scientific and technical bases of industrial synthesis]. In A. V. Polyakov (Ed.). Leningrad, Russian Federation: Khimiya (in Russian).
- [15] Shen, Lihua, Severn, John, Bastiaansen, Cees W. M. (2018). Drawing behavior and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene blends with a linear polyethylene wax. *Polymer*, 153, 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.083>
- [16] Long, H. Nguyen, Torsten, R. Lässig, Shannon, Ryan, Riedel, Werner, Mouritz, Adrian P., Orifici, Adrian C. (2015). Numerical Modelling of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Composite under Impact Loading. *Procedia Eng.*, 103, 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.04.043>
- [17] Junchun Yu, Bertil Sundqvist, Bounphanh Tonpheng, Ove Andersson. (2014). Thermal conductivity of highly crystallized polyethylene. *Polymer*, 55 (1), 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.001>
- [18] Long, H. Nguyen, Torsten, R. Lässig, Shannon, Ryan, Riedel, Werner, Mouritz, Adrian P., Orifici, Adrian C.. (2016). A methodology for hydrocode analysis of ultra-high molecular weight polyethylene composite under ballistic impact. *Composites, Part A*, 84, 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.014>
- [19] Mohamed E. Mahmoud, Ahmed M. El-Khatib, Mohamed S. Badawi, Amal R. Rashad, Rehab M. El-Sharkawy, Abouzeid A. Thabet. (2018). Fabrication, characterization and gamma rays shielding properties of nano and micro lead oxide-dispersed-high density polyethylene composites. *Radiat. Phys. Chem.*, 145, 160–173. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.10.017>
- [20] Joel, J., Xavier M. Anthony. (2018). Aluminum Alloy composites and its machinability studies; A review. *Mater. Today: Proc.*, 5 (5), 13556–13562. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.351>
- [21] Razvan, A. Iernutan, Florin, Babota, Raluca, Istoan. (2019). Carbon fibre reinforced aluminium mesh composite materials. *Procedia Manufacturing*, 32, 901–907. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.301>
- [22] Friedrich, K. (2018). Polymer composites for tribological application. *Advanced Industrial and engineering Polymer Research*, 1 (1), 3–39. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.05.001>
- [23] Brevnov, P. N., Kirsankina, G. R., Zabolotnov, A. S., Krashennnikov, V. G., Grinev, V.G., Novokshonova, L.A., Berezkina, N.G., Sinevich, E.A., Shcherbina, M.A. (2016). Synthesis and properties of nanocomposite materials based on ultra-high-molecular-weight polyethylene and graphite nanoplates. *Polymer Science. Series C*, 58 (1), 42–54. <https://doi.org/10.7868/S2308114716010027>
- [24] Glogoleva, O. V. (2014). [The effect of natural fillers on the properties of ultrahigh molecular weight polyethylene]. In A. A. Okhlopko (Eds.). *Khimiya: obrazovanie, nauka, tekhnologiya. Sbornik trudov vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s elementami nauchnoy shkoly* (P. 250–256). Kirov, Russian Federation: MTsNIP (in Russian).
- [25] Shahjadi Hisan Farjana, Nazmul Huda, M. A. Parvez Mahmud. (2019). Impacts of aluminum production: A cradle to gate investigation using life-cycle assessment. *Sci. Total Environ.*, 663, 958–970. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.400>



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



УДК 343.983.3:535.853

STATE-OF-THE-ART OF EXPRESS ANALYTICAL METHODS OF RESEARCH OF MATERIAL OBJECTS IN CRIMINAL PROCESS

Vladimir M. Tertyshnyk¹, Olga L. Sokolenko, Alexander V. Sachko

¹University of Customs and Finance, 2/4 Vernadsky Str., Dnipro, 49000, Ukraine

²Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 13 April 2019; accepted 14 Juny 2019; available online 16 August 2019

Abstract

The article shows what new possibilities can give the complex application of modern methods of express analysis of material evidence in revealing and proving the circumstances of the investigated event in a criminal proceeding by using modern advances in chemistry and other natural and technical sciences. The instruments for rapid analysis used in the investigation practice are considered, including gas analyzers, chemical test systems (SIGMA set), X-ray fluorescence analyzers («EXPERT Mobile»), electronic microscopes, mass-analyzers (EMAL). The EVD-3000, which is today the most recognized portable detector for explosives (including plastic explosives) and their traces, provides an analysis of the result within 15 seconds. Portable gas analyzer of explosives vapor "EHO-M" is used to study material objects at the scene, as well as the Kinovar analyzer and the "Molecule" portable set. To diagnose the presence of drugs, specially made rapid chemical "spray-tests" of the type "Narcotics identification kit" manufactured by "Becton Dickinson" (USA) are used. Incorporated in expert and investigative practice, the portable set of chemical reagents for express analysis of narcotics "SIGMA" is used to identify objects that contain suspicion of the content of narcotic substances. Portable X-ray fluorescence express analyzer for alloys "EXPERT Mobile" allows non-destructive operational analysis of material objects in the field. Mass-analyzers with laser source of ions EMAL, "SELMi" provide the possibility of simultaneous detection of several dozen elements without destroying material objects.

Keywords: evidence; express-analysis; mass-spectral analysis; innovative technology; X-ray fluorescence analysis; gas analyzer; test system

СУЧАСНИЙ СТАН ЕКСПРЕС-АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛЬНИХ ОБ'ЄКТІВ У КРИМІНАЛЬНОМУ ПРОЦЕСІ

Володимир М. Тертишник¹, Ольга Л. Соколенко^{2*}, Олександр В. Сачко²

¹Університет митної справи та фінансів, вул. Вернадського, 2/4, Дніпро, 49000, Україна

²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

У статті показано, які нові можливості в виявленні та доведенні обставин розслідуваної події в кримінальному провадженні може дати комплексне застосування сучасних методів експрес-аналізу речових доказів з застосуванням сучасних досягнень хімії та інших природничих і технічних наук. Розглянуті прилади для експрес-аналізу, які використовуються в практиці розслідування, в тому числі газоаналізатори, хімічні тест-системи (набір «СІГМА»), рентгенофлуоресцентні аналізатори («EXPERT Mobile»), електронні мікроскопи, мас-аналізатори (ЕМАЛ).

Ключові слова: докази; експрес-аналіз; мас-спектральний аналіз; рентгенофлуоресцентний аналіз; газоаналізатор; тест-система

*Corresponding author: e-mail address: sokolenko2003dnu@ukr.net

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081907

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКСПРЕСС-АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ В УГОЛОВНОМ ПРОЦЕССЕ

Владимир М. Тертышник¹, Ольга Л. Соколенко^{2*}, Александр В. Сачко²

¹Университет таможенного дела и финансов, ул. Вернадского, 2/4, Днепр, 49000, Украина

²Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина

Аннотация

В статье показано, какие новые возможности в выявлении и доказательстве обстоятельств расследуемого события в уголовном производстве может дать комплексное применение современных методов экспресс-анализа вещественных доказательств с применением современных достижений химии и других естественных и технических наук. Рассмотрены приборы для экспресс-анализа, использующиеся в практике расследования, в том числе газоанализаторы, химические тест-системы (набор «СИГМА»), рентгенофлуоресцентные анализаторы («EXPERT Mobile»), электронные микроскопы, масс-анализаторы («ЭМАЛ»).

Ключевые слова: доказательства; экспресс-анализ; масс-спектральный анализ; рентгенофлуоресцентный анализ; газоанализатор; тест-система

Вступ

Постановка проблеми. Забезпечення справедливого судочинства в сучасних умовах потребує застосування новітніх технологій швидкого і надійного отримання достовірної доказової інформації, застосування сучасних можливостей хімічного та іншого експрес-аналізу матеріальних об'єктів, які можуть мати значення речових доказів.

Актуальність досліджуваної проблеми обумовлюється тим, що розвиток сучасних експрес-аналітичних методів дослідження матеріальних об'єктів надає широкі можливості для удосконалення і підвищення ефективності доказової діяльності у сфері судочинства, але для покращення такої суспільно важливої роботи досі ще недостатньо використовуються надбання сучасної хімії та інших природничих і технічних наук.

Аналіз останніх наукових досліджень показує, що проблемі використання в слідчій діяльності для розкриття і розслідування злочинів новітніх досягнень науки і техніки приділяється значна увага науковців [1–17]. Але існуючі публікації не вичерпують цю складну проблему повністю, не розкривають усіх можливостей сучасних інноваційних технологій для підвищення ефективності слідчої і судової діяльності.

Мета даної роботи – визначити орієнтири та конкретні засоби і форми втілення окремих досягнень сучасних наукових технологій та приладів для експрес-аналізу у криміналістичну практику.

Результати дослідження

Нові можливості у виявленні та доведенні

обставин розслідуваної події в кримінальному провадженні може дати комплексне застосування сучасних методів експрес-аналізу речових доказів з застосуванням передових досягнень хімії та інших природничих і технічних наук.

У криміналістиці для протидії злочинності часто застосовують методи штучного створення умов для формування реальних слідів злочинної події, все частіше використовуються так звані хімічні пастки.

Для роботи правоохоронних органів у зоні АТО в сучасних умовах практичну користь може мати унікальний прилад EVD-3000, який сьогодні є найбільш визнаним переносним детектором наявності вибухових речовин (зокрема пластикових вибухівок) та їх слідів, забезпечує видачу результату аналізу протягом 15 секунд. Для дослідження матеріальних об'єктів на місці події використовуються переносний газоаналізатор парів вибухових речовин "Ехо-М", а також аналізатор "Кіновар" та портативний набір «Молекула».

Для діагностики наявності наркотиків використовується спеціально виготовлені швидкі хімічні «спрей-тести», наприклад, експрес-аналітичний балончик "HEROSOL" призначений для виявлення героїну, а також балончик "COCA-TEST", призначений для виявлення слідів присутності кокаїну. Для зазначених цілей можуть використовуватись набори хімічних реактивів для експрес-аналізу типу "Narcotics identification kit" виробництва фірми "Becton Dickinson" (США).

В слідчу практику все активніше втілюються розроблені вченими-хіміками тести, засновані на кольорових хімічних

реакціях розчинів реактивів з досліджуваними об'єктами.

Набір тестів для попередньої ідентифікації наркотичних речовин і психотропних субстанцій в польових умовах під назвою «Вертекс» придатний для тестування проб у порошковому вигляді.

Втілений в експертну і слідчу практику портативний набір хімічних реактивів для експрес-аналізу наркотичних речовин «СІГМА» застосовується для виявлення об'єктів, у складі яких є підозра на вміст наркотичних речовин. Вивчення та аналіз вітчизняної та зарубіжної літератури довели, що найбільш розповсюдженими засобами виявлення наркотичних засобів є тести, засновані на кольорових хімічних реакціях. У результаті виникає характерне забарвлення реакційної суміші, яке використовується як показник можливого вмісту окремих наркотиків або груп наркотичних речовин. Даним методом можна виконувати аналіз матеріальних об'єктів на предмет виявлення наявності вмісту наркотиків, виготовлених з коноплі (марихуани, гашишу, гашишного масла), а також наркотичних речовин з маку снодійного (соломка макова, опій-сирець, опій екстрактний). Експрес-аналіз із застосуванням приладу «Сігма», дозволяє діагностувати наявність опійних алкалоїдів (морфін технічний, морфін основа, кодеїн), героїну, синтетичних аналогів опіатів (промедолу, омнопону, трамадолу), кокаїну, ефедриногідрохлориду, барбітуратів, лизергидів (лизергінова кислота, диетиламид лизергінової кислоти); амфетамінів (фенамін, мескалін, первитин), димедролу та бупренорфіну, тощо.

Ідентифікація досліджуваних об'єктів відбувається шляхом співставлення отриманого кольору реакційної суміші з тест-шкалою. У залежності від способу застосування реактиву експрес-тести поділяють на крапельні, аерозольні, ампульні.

В цілому набір «СІГМА» перевершує аналогічні тести, що підтверджується висновками проведених досліджень. Центральною митною лабораторією України були проведені досліди для визначення наркотичних речовин з використанням тестів «СІГМА» та було видано висновок про їх високі експлуатаційні властивості. Також отримані позитивні відзиви відділу по боротьбі з контрабандою, співробітники якого безпосередньо працюють із тестами. Набір тестів «СІГМА» відповідає ТУ У 24.6-31062507-

001-2001.

У сфері виявлення злочинів у діяльності митниці та оперативних служб для швидкої діагностики наявності дорогоцінних металів застосовується прилад "Проба-М", який дозволяє визначати вміст золота 333, 375, 500, 583, 750 і 900 проби, срібла 800, 875, 925 проби, а також ідентифікувати метали платинової групи. Прилад «ДеМон-Ю» застосовується для диференціації монет, дорогоцінних металів і сплавів.

Портативний рентгенофлуоресцентний експрес-аналізатор сплавів «EXPERT Mobile» дозволяє здійснити неdestructивний оперативний аналіз матеріальних об'єктів в польових умовах.

Сучасні методи експрес-аналізу дозволяють здійснювати не тільки діагностичні, а й ідентифікаційні дослідження. Зокрема перспективним є аналіз (з перспективою наступної ідентифікації) віднайдених на місці події різноманітних речових доказів, наприклад, волосся людини. Відомо, що кожна людина щоденно втрачає в середньому від 50 до 100 волосин. Це дозволяє говорити про високий ступінь вірогідності знайдення їх на місці багатьох злочинів (згвалтувань, пограбувань, крадіжок тощо). Перспективним напрямком є дослідження мікроелементного складу волосся.

Дослідження, проведені в різних країнах, показали, що волосся збирає та накопичує мікроелементи, які містяться в організмі, у кількостях, значно більших, ніж концентрація їх у крові. Виявилось, наприклад, що у волоссі шизофреніків менше кадмію та марганцю, ніж у волоссі нормальних людей, але більше свинцю та заліза; у волоссі осіб, які перенесли інфаркт, удвічі нижча концентрація кальцію, а за результатом дослідження різних ділянок волосся наркоманів можна визначити час і дозу вживання наркотику.

Цікаві відомості отримані в результаті досліджень мікроелементів у складі волосся за допомогою нейтронно-активаційного аналізу. Сутність даного методу полягає у визначенні якісного та кількісного елементарного складу речовини за випромінюванням ядер, що перетворилися на радіоактивні внаслідок опромінення їх нейтронами [7].

Дослідивши за допомогою даного методу волосся значної кількості людей, науковці визначили у волоссі людини вміст домішок 18, а в деяких випадках і більше, елементів. Була розрахована вірогідність збігу елементарного

складу волосся у двох осіб. Виявилося, що, якщо брати вміст тільки п'яти елементів, то вірогідність такого збігу дорівнює 1:26800, десяти елементів – один на мільйон, а п'ятнадцяти елементів – один на сто мільйонів. Найбільш інформативними є мікроеlementи цинку, марганцю, міді, селену, срібла, заліза, миш'яку, кобальту. Названі вірогідності загалом близькі до вірогідності випадкового збігу відбитків пальців рук.

Комплексне дослідження волосся, слідів крові та інших речових доказів з використанням досягнень генотипоскопічних та інших експертиз водночас із більш широким вивченням мікроеlementного складу даних об'єктів за допомогою лазерних мас-спектральних аналізаторів могло б суттєво підвищити інформативність таких досліджень, а інколи дозволило б визначити тотожність досліджуваних об'єктів, що дуже важливо для доказової діяльності в кримінальних провадженнях.

Сьогодні електронна мікроскопія займає провідне місце серед методів дослідження різних за призначенням та структурою об'єктів. Вона дозволила вперше візуалізувати атомну будову речовини, що мало велике наукове та прикладне значення. З часу створення перших електронних мікроскопів був пройдений шлях їх поступового удосконалення, що дозволило сьогодні мати багатофункціональні прилади із широкими можливостями отримання інформації не лише структурного змісту.

Ця багатофункціональність впливає з різних фізичних явищ, що виникають під час взаємодії електронів з об'єктами дослідження. Разом з тим вирішення проблеми отримання повної, найбільш цікавої і достатньо достовірної інформації на основі досліджень за допомогою електронних мікроскопів не втрачає своєї актуальності. Без електронної мікроскопії складно уявити розвиток різноманітних нанотехнологічних напрямків і науки про життя. При цьому растрова і просвічувальна електронні мікроскопії приблизно однаковою мірою затребувані найрізноманітнішими науково-технічними галузями [10].

Сумське товариство «Selmi» (раніше Сумський завод електронних мікроскопів) випускає унікальні прилади – мас-аналізатори з лазерним джерелом іонів марки «ЕМАЛ». Принцип дії приладу ґрунтується на іонізації певних ділянок твердої речовини через потужне імпульсне випромінювання квантового

генератора та вивченні плазми, яка утворюється, за допомогою мас-спектрометра.

Застосування потужного лазерного джерела іонів дозволяє проводити аналіз практично всіх твердих речовин за умови 100 % іонізації, уникнути явищ фракційності, тобто забруднення плазми речовинами самого іонізатора, що має місце при іскровій іонізації. Отже цей метод забезпечує високу роздільну здатність та точність аналізу. Наявність у приладі фокуруючої оптичної системи у сполученні зі скануючим пристроєм забезпечує високу локальність аналізу з точністю до діаметра променя – менше 10 мкм. Застосування мас-спектрометра з подвійним фокусуванням дає можливість використати значну частину іонів при аналізі речовини, що приводить у підсумку до підвищення чутливості аналізу.

Більше того, аналізатор забезпечує можливість одночасної реєстрації на екрані або фотоплатівці сигналів декількох десятків елементів. Нарешті, прилад забезпечує цілісність досліджуваних зразків та швидкість дослідження. Ці якості приладу ЕМАЛ розширюють доказові можливості різних способів досліджень матеріалів, речовин та виробів, дозволяють ефективно використовувати його для визначення природи досліджуваних об'єктів, встановлення мікроеlementного складу слідів ґрунту, волосся, нашарувань, мікрочасток та інших речових доказів, у тому числі й мікрооб'єктів.

Застосування в експертній практиці мас-спектрального аналізу в сукупності з іншими сучасними інформаційними технологіями в багатьох випадках дозволяє збільшити інформативність досліджуваних речових доказів, а нерідко й забезпечити ідентифікацію досліджуваних об'єктів, що вкрай важливо для ефективної роботи щодо протидії злочинності.

Певним гальмом для наукового прориву сучасних наукових технологій в промисловість та інші цивільні галузі була і залишається недосконала правова база патентування та реалізації винаходів, надання багатьом винаходам режиму секретності та зберігання їх для потреб оборони без реалізації у виробництві. З роками цей недолік треба виважено усувати, удосконалюючи законодавство, відкриваючи інноваційним технологіям більш швидку і широкую дорогу в виробництво та для задоволення інших потреб суспільства.

Однією з актуальних проблем експрес-аналітичних методів дослідження речових доказів у протидії злочинності є відсутність досконалої процесуальної форми застосування даних методів для отримання доказової інформації. Поряд з існуючим інститутом судових процедур має отримати фахову законотворчу розробку та запровадження в правову систему інститут експрес-досліджень матеріальних об'єктів, який був би застосований як для виявлення злочинів, так і для з'ясування наявності їх ознак на етапі дослідного провадження.

Висновки

Для оптимізації використання в криміналістичних дослідженнях сучасних наукових технологій необхідно вжити законодавчих і організаційних заходів щодо прискорення втілення результатів наукових досягнень в практику роботи слідчих і криміналістичних підрозділів правоохоронних органів, удосконалити юридичну форму використання експрес-аналітичних методів та інших надбань науково-технічного прогресу в протидії злочинності.

Перспективи подальшого дослідження проблеми вбачаються в розробці новітньої доктрини експертології та юридичної процедури експрес-досліджень доказових матеріалів з урахуванням потреби втілення в слідчу практику досягнень сучасних природничих наук та інноваційних технологій.

Бібліографічні посилання

- [1] Бахін В. П. Криміналістика / В. П. Бахін, І. В. Гора, П. В. Цимбал – Ірпін: Вид-во Академії ДПС України, 2002. – 356 с.
- [2] Біленчук П. Концептуальні засади забезпечення органів кримінального судочинства новітніми засобами пізнання / П. Біленчук // Віче. – 2013. – № 12. – С. 5-7.
- [3] Грабовський В. А. Прикладна спектроскопія йонізуючих випромінювань / В. А. Грабовський. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 296 с.
- [4] Дмитриева Т. Ф. Криміналістическое обеспечение осмотра места происшествия / Т. Ф. Дмитриева. – Витебск: ВГУ имени П. М. Машерова, 2016. – 307 с.
- [5] Карпов Н. С. Злочинна діяльність / Н. С. Карпов. – К.: Вид-во Семенко, 2004. – 310 с.
- [6] Берназ В. Д. Криміналістика / В. Д. Берназ, В. В. Бірюков, А. Ф. Волобуєв. – Х.: ХНУВС, 2011. – 666 с.
- [7] Лазеры в криміналістике и судебных экспертизах / Под ред. Н. Г. Находкина и В. Г. Гончаренко. – Киев: Вища школа, 1986. – 230 с.
- [8] Лук'янчиков Є. Д. Методологічні засади інформаційного забезпечення розслідування

- злочинів / Є. Д. Лук'янчиков. – К.: Нац. акад. внутр. справ України, 2005. – 360 с.
- [9] Максимус Д. О. Використання сучасних інформаційних технологій працівниками органів внутрішніх справ при проведенні негласних слідчих (розшукових) дій / Д. О. Максимус, О. О. Юхно. – Х.: НікаНова, 2013. – 102 с.
- [10] Перекрестов В. І. Практичні методи електронної мікроскопії / В. І. Перекрестов. – Суми: Сумський державний університет, 2014. – 241 с.
- [11] Павлишина А. Техніко-криміналістичні засоби й методи, що використовуються для збирання доказів у кримінальному провадженні про злочини в сфері наркобізнесу / А. Павлишина // Часопис Академії адвокатури України. – 2015. – Т. 8, № 1. – С. 119–122.
- [12] Поль К. Д. Естественно-научная криминалистика / К. Д. Поль. – М.: Юрид. лит., 1985. – 302 с.
- [13] Сачко О. В. Безпосереднє виявлення та дослідча перевірка фактів незаконного обігу наркотичних засобів / О. В. Сачко; за заг. ред. проф. В. М. Тertyшника. – Дніпропетровськ: «Середняк Т. К.», 2013. – 190 с.
- [14] Теорія доказів / К. В. Антонов, О. В. Сачко, В. М. Тertyшник, В. Г. Уваров; за заг. ред. В. М. Тertyшника. – Київ: Алерта, 2015. – 294 с.
- [15] Тertyшник В. М. Нетрадиционные способы и формы собирания и исследования доказательств при расследовании преступлений / В. М. Тertyшник – Х.: ХИВД, 1994. – 56 с.
- [16] Тertyшник В. М. Экспресс-исследование вещественных доказательств на первоначальном этапе предварительного расследования. Проблемы предварительного следствия и дознания / В. М. Тertyшник. – М.: ВНИИ МВД СССР, 1987. – С. 98–104.
- [17] Цимбал М. Судова експертиза: проблеми та перспективи розвитку / М. Цимбал // Право України. – 2002. – № 11. – С. 127–129.

References

- [1] Bakhin, V. P. (2002). [Criminalistics]. Irpinj: Vyd-vo Akademiji DPS Ukrainy (in Ukrainian).
- [2] Bilenchuk, P. (2013). [Conceptual principles for enforcement of criminal judicial procedures by newest means of cognition], *Viche*, (12), 5-7 (in Ukrainian).
- [3] Hrabovsky, V. A. (2008). [Applied spectrometry of ionizing radiation]. Lviv: Vydavnychyj centr LNU imeni Ivana Franka (in Ukrainian).
- [4] Dmytryeva, T. F. (2016). [Forensic provision of inspection of the scene]. Vitebsk: VGU imeni P. M. Masherova (in Russian).
- [5] Karpov, N. S. (2004). [Criminal activity]. K.: Vyd-vo Semenko (in Ukrainian).
- [6] Bernaz, V. D., Birjukov, V. V., Volobujev, A. F. (2011). [Criminalistics]. Kh.: KhNUVS, 2011 (in Ukrainian).
- [7] Nakhodkyn, N. G., Ghoncharenko, V. G. (Eds.) (1986). [Lasers in forensics and forensics]. Kyiv: Vyshsha shkola (in Russian).
- [8] Luk'janchikov, Je. D. (2005). [Methodological foundations of information support for investigation of crimes]. Kyiv: Nac. akad. vnutr. sprav Ukrainy (in Ukrainian).
- [9] Maksymus, D. O., Jukhno, O. O. (2013). [Use of modern information technologies by the officers of the internal affairs bodies during the conduct of secret investigative (search) actions]. Kharkiv: NikaNova (in Ukrainian).

-
- [10] Perekrstov, V. I. (2014). [Practical methods of electron microscopy]. Sumy: Sumsjkyj derzhavnyj universytet (in Ukrainian).
- [11] Pavlyshina, A. (2015). [Technological and forensic means and methods used for the gathering of evidence in the criminal investigation of crimes in the field of drug trafficking] // *Journal of Academy of Advocacy of Ukraine*, 8(1), 119–122 (in Ukrainian).
- [12] Polj, K. D. (1985). [Natural Science Forensics]. – Moscow: Juryd. lyt (in Ukrainian).
- [13] Sachko, O. V. (2013). [Direct detection and investigative testing of illicit drug trafficking]. Ed. V. M. Tertyshnyk. Dnipropetrovsk: «Serednjak T. K.» (in Ukrainian).
- [14] Antonov, K. V., Sachko, O. V., Tertyshnyk, V. M. (2015). [Theory of evidence] Kyiv: Alerta (in Ukrainian).
- [15] Tertyshnyk, V. M. (1994). [Non-traditional methods and forms of gathering and researching evidence in the investigation of crimes]. Kharkiv: KhIVD (in Russian).
- [16] Tertyshnyk, V. M. [Express investigation of physical evidence at the initial stage of the preliminary investigation. The problems of the preliminary investigation and inquiry]. Moscow: VNII MVD SSSR (in Russian).
- [17] Cymbal, M. (2002). [Forensic examination: problems and prospects of development]. *The law of Ukraine*, 127–129 (in Ukrainian).



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



УДК 543.422.3-75

ASSESSMENT OF INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON STABILITY OF MOLYBDENUM HETEROPOLY ANIONS WITH KEGGIN STRUCTURE

Olena V. Vishnikina¹, Andriy B. Vishnikin², Yuliia V. Miekh², Olena A. Lykholat¹

¹University of Customs and Finance, 2/4, Vernadsky Str., Dnipro, 49000, Ukraine

²Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 1 May 2019; accepted 2 June 2019; available online 16 August 2019

Abstract

The conditional stability constants for various modifications of molybdenum heteropoly anions (HPAs) having Keggin structure were calculated using the results obtained when constructing the molar ratio curves. A comparative study of the stability of the main analytical forms of HPAs, which were used to determine phosphorus(V) and gallium(III), was carried out including oxidized, metal-substituted, reduced and oxidized forms, as well as those obtained in non-ionic surfactant medium. Based on the results of the study, molybdenum HPAs of phosphorus(V) can be arranged in the next row according to the values of conditional stability constant: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (in a non-ionic surfactant medium) ($\beta = (1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{40}$) $>$ $\text{H}_4\text{PBi}^{3+}_2\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{6-}$ ($\beta = (5.6 \pm 1.6) \cdot 10^{39}$) $>$ $\text{H}_4\text{PMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{3-}$ ($\beta = 4.9 \pm 0.4 \cdot 10^{37}$) $>$ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ($\beta = 10^{36}$). The members of the series with $n = 2-4$ were the most stable in the series of gallium molybdotungsten HPAs. The stability of various forms of molybdenum HPAs of phosphorus(V) is not very different and is determined by the stability of the entire skeleton of Keggin heteropoly anion. When assessing overall stability of reduced forms of HPAs, it is important to consider their kinetic stability.

Key words: heteropoly anion; conditional stability constant; phosphorus(V); gallium(III)

ОЦІНКА ВПЛИВУ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА СТІЙКІСТЬ МОЛІБДЕНОВИХ ГЕТЕРОПОЛІАНІОНІВ СТРУКТУРИ КЕГГІНА

Олена В. Вишнікіна¹, Андрій Б. Вишнікін², Юлія В. Мех², Олена А. Ліхолат¹

¹Університет митної справи та фінансів, вул. Володимира Вернадського, 2/4, Дніпро, 49000, Україна

²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

З використанням результатів побудови кривих насичення розраховані умовні константи стійкості для різних модифікацій молибденових гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна. Проведено порівняльне дослідження стійкості основних аналітичних форм ГПА, у вигляді яких визначають фосфор(V) і галій(III), включаючи окислені, металозаміщені, відновлені і окислені форми, а також отримані в середовищі неіонних ПАВ. Виходячи з результатів дослідження молибденові ГПА фосфору(V) по стійкості можна розташувати в наступний ряд: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (в середовищі неіонних ПАВ) $>$ $\text{H}_4\text{PBi}^{3+}_2\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{6-}$ $>$ $\text{H}_4\text{PMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{3-}$ $>$ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. В ряду молибдовольфрамів ГПА галію найбільш стійкими виявилися члени ряду з $n = 2-4$.

Ключові слова: гетерополіаніон, умовна константа стійкості, фосфор(V), галій(III)

*Corresponding author: e-mail address: vishnikin@hotmail.com

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081908

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ СТРУКТУРЫ КЕГГИНА

Елена В. Вишникина¹, Андрей Б. Вишникин², Юлия В. Мех², Елена А. Лихолат¹

¹Университет таможенного дела и финансов, ул. Владимира Вернадского, 2/4, Днепр, 49000, Украина

²Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина

Аннотация

С использованием результатов построения кривых насыщения рассчитаны условные константы устойчивости для различных модификаций молибденовых гетерополианионов (ГПА) структуры Кеггина. Проведено сравнительное исследование устойчивости основных аналитических форм ГПА, в виде которых определяют фосфор(V) и галлий(III), включая окисленные, металламещенные, восстановленные и окисленные формы, а также полученные в среде неионных ПАВ. Исходя из результатов исследования молибденовые ГПА фосфора(V) по устойчивости можно расположить в следующий ряд: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (в среде неионных ПАВ) > $\text{H}_4\text{PBi}^{3+}_2\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_7^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{6-}$ > $\text{H}_4\text{PMo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{3-}$ > $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. В ряду молибдовольфрамных ГПА галлия наиболее устойчивыми оказались члены ряда с $n = 2-4$.

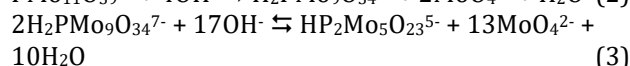
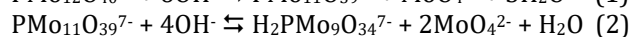
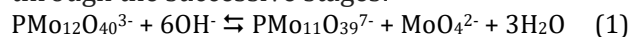
Ключевые слова: гетерополианион, условная константа устойчивости, фосфор(V), галлий(III)

Introduction

The study of changes in the stability of molybdenum heteropoly anions (HPAs) with a Keggin structure depending on the nature and number of substituent atoms, the degree of reduction, and the medium is still very important in analytical chemistry [1]. Such changes include the formation of metal-substituted [2; 3] and mixed-ligand HPAs [4], the transition from oxidized to reduced forms [5], and the influence of an organized medium of non-ionic surface-active substances (NSAS). Just the stage of formation of HPA determines the optimal conditions of the analytical methods using such complex anions or their ionic associates with organic dyes [6; 7]. Therefore, it seems useful to undertake a comparative assessment of the stability constants for the corresponding formation reactions. Despite the fact that the calculations carried out in this work do not give the values of thermodynamic stability constants, the obtained estimates of conditional constants make it possible to arrange the complexes in order of increasing stability and evaluate the contribution of certain changes in the structure or the medium to its change. The study was conducted under conditions of constant ionic strength and the solution acidity in order to exclude the influence of these important variables on the values of the constants.

The stability constants were calculated only for HPAs of phosphorus(V) due to the fact that there is a large amount of experimental data for these complexes in the literature. The evaluation of the stability constants for molybdenum heteropoly complexes (HPCs) with other heteroatoms was carried out only occasionally. The most thoroughly studied, among others, is the PO_4^{3-} –

MoO_4^{2-} – H^+ system [8; 9]. 12-molybdophosphate is formed in aqueous solutions at pH <1.5. With increasing pH, it undergoes alkaline hydrolysis, which in dilute solutions (<10⁻³ mol/L) passes through the successive stages:



The stability constants for heteropoly complexes, indicated in equations (1) – (4), and their protonated forms have been determined by Pettersson et al. [10; 11]. In addition, equilibria for molybdenum HPAs of As(V) were also studied in detail [10]. In solutions, many polyoxometallates are characterized by the coexistence of several substances. The equilibrium state depends on the pH and addendum atom (Mo(VI), W(VI), V(V)) concentration. Establishing equilibrium in HPC solutions takes from a few fractions of a second (labile molybdate systems) to several months (inert tungstate systems). Unfortunately, for most of the HPAs, including the reduced ones, slow establishment of formation or destruction equilibria is typical. Nevertheless, the formation of, for example, tungstophosphoric HPA was studied in several papers [8].

12-molybdophosphoric HPA $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (12-MPA) is the basis of the structural series of molybdenum HPCs of phosphorus(V) and belongs to the complexes with medium stability. Its formation becomes noticeable only in a relatively narrow pH range close by 1.4 provided that the sufficiently high concentration of molybdate-ions is created in the solution [10; 11]. To ensure the

completeness of the formation, a large excess of molybdate ions is commonly introduced. This often prevents to achieve a sufficiently high sensitivity, reproducibility, etc. Under the conditions typical for HPA formation, molybdate ions can form isopoly anions, which absorb the radiation in the same spectral region, can be reduced with the formation of isopoly blues, or form ion association complexes with dye cations [5]. Stability constant of 12-MPA was calculated in several papers [10; 11]. At the same time, for the derivatives of 12-MPA, such data are practically absent. Therefore, the stability of HPAs is often evaluated and compared indirectly – with respect to the decomposition by acid or hydroxy acids [12], which is not a reliable basis for evaluation. There is an opinion that the stability of molybdenum HPAs increases by introduction of metal ion into HPA. The very fact that a metal ion replaces molybdenum in 12-HPA also indicates this.

In micellar media of non-ionic SAS (nonionic surfactants), like the aqueous-organic mixtures [13; 14], the apparent stability constant of HPA increases. Stability of HPA grows in organic or water-organic media. It has been shown by electrical conductivity method that such heteropoly acids as $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$ and $H_4PVMo_{11}O_{40}$ are resistant to hydrolysis in ethanol, acetone and acetic acid at 10^{-5} – 10^{-6} mol/L concentrations [15]. Heteropoly acids having Keggin structure are strong, completely dissociated polybasic Bronsted acids in water. One or two protons of these acids remain strong when dissolved in organic solvents. Another consequence of the weakening of acidic properties of heteropoly acid in the micellar medium is the decrease in the number of cations of basic organic dyes attached to the HPA because weak protons lose their ability to be replaced by dye cations.

The aim of this work is a comparative study of the stability of oxidized form of 12-MPC in aqueous and micellar media, as well as reduced derivatives of 12-MPC, including metal-substituted ones, under the conditions used in chemical analysis. The effect of partial substitution of molybdenum atoms in HPA by tungsten atoms was studied using molybdotungstic HPAs of gallium(III).

Experimental part

Reagents and equipment. The solutions of the reagents used in the work were prepared in distilled and bidistilled water and stored in a polyethylene container in order to avoid

contamination with silicon(IV) impurities. A stock solution of 0.01 mol/L potassium dihydrophosphate was prepared by dissolving pre-recrystallized “chemically pure” KH_2PO_4 , which had been dried for 3 hours at 120 °C. 0.01 mol/L solution of Si(IV) was prepared by dissolving an exact weighed $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ p.a. and standardized gravimetrically. 0.1 mol/L solution of $Ga(NO_3)_3$ was prepared from metallic gallium (99.999 %) by dissolving an exact weight in concentrated nitric acid, standardized by back complexometric titration with $ZnSO_4$. 0.1 mol/L solutions of Na_2MoO_4 and Na_2WO_4 were prepared from $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ and $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ with “chemically pure” grade recrystallized from a water-ethanol medium. 5 mol/L and 0.5 mol/L H_2SO_4 were prepared from concentrated H_2SO_4 (“chemically pure” grade). A hydrochloric acid with “especially pure” grade was also used. $SbCl_3$ solution was prepared by dissolving $SbCl_3$ sample in 10 mol/L HCl. Its standardization was performed by bromatometric method. 0.1 mol/L solution of $Bi(NO_3)_3$ was prepared by dissolving $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ sample in 1 mol/L H_2SO_4 and standardized by complexometric titration with Trilon B. 1% solution of neonol (analog of Triton X-100) was prepared by dissolution of 1 mL of reagent in distilled water by gentle warming.

Absorbance and absorption spectra were measured on an SF-26 spectrophotometer (LOMO, St. Petersburg, Russia). The pH was monitored on a pH-150 MI pH meter with an ES-10601 glass indicator electrode and an ESD-10101 silver chloride reference electrode.

Results and its discussion

Evaluation of the stability of 12-molybdophosphate and 11-molybdophosphate heteropoly blues as well as 12-molybdophosphate in a micellar medium of nonionic surfactant. When assessing stability of phosphorus(V) heteropoly blues (HPBs), two representatives of these complexes – products of reduction of 12-MPC and its metal-substituted derivative – 11-molybdo-2-bismuthophosphate HPC (11,2-MBPC) were studied. According to [8; 16; 17] in both cases, the product of reduction are four-electron heteropoly blues. These substances are analytical forms formed in the corresponding methods for orthophosphate determination. The data for the calculation were obtained from the molar ratio curves as the concentration of molybdate was varied. In the course of preliminary studies, the range of molybdate concentration was found, in which the degree of complex formation was significantly different from 100 %. This was a

prerequisite for calculating the stability constant. The results of the experiment are shown in Fig. 1.

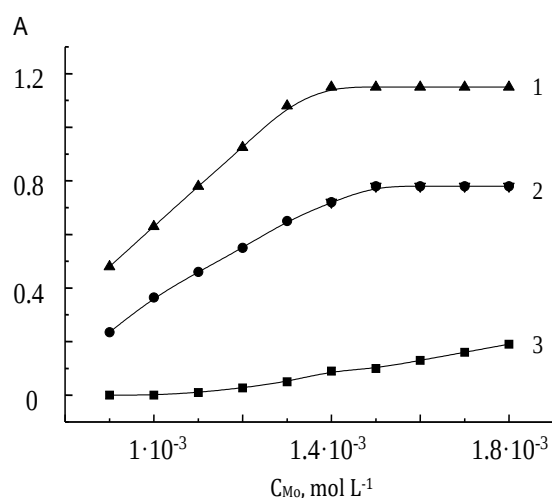


Fig. 1. Influence of molybdate concentration on absorbance of reduced 12-MPC (1), 11,2-MBPC (2) and isopoly molybdates (3). $C_P = 4 \cdot 10^{-5}$ M, $C_H = 0.2$ M, $C_{Asc} = 0.04\%$, $l = 1$ cm. 1, 3 – $\lambda = 820$ nm; 2 – $C_{Bi(III)} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda = 716$ nm. Time of reduction: 1, 3 – 40 min of boiling; 2 – 15 min of standing

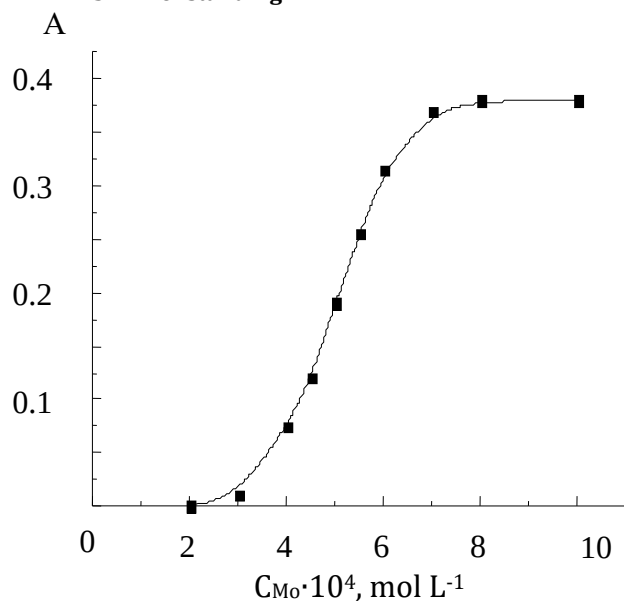


Fig. 2. Dependence of absorbance of 12-MPC on molybdate concentration in medium of non-ionic surfactant. $C_P = 8 \cdot 10^{-6}$ M, $C_H = 0.2$ M, $C(\text{neonol}) = 0.04\%$, $\lambda = 350$ nm, $l = 5$ cm

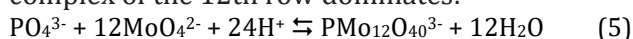
In the absence of bismuth(III) ions, even 15 minutes after the components mixing, the degree of 12-molybdophosphate formation was insignificant, so the solutions were heated until equilibrium was reached (Fig. 1, curve 1). 11,2-MBPC formation is almost complete already after 15 minutes of standing and the heating slightly affects the character of obtained curves (Fig. 1, curve 2). As can be seen from Fig. 1, for the complete formation of both complexes, it is

sufficient to create a molybdate concentration of about $1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

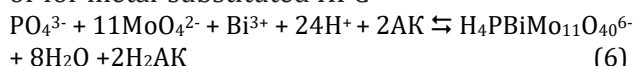
We have shown in a number of works [18; 19] that a much lower concentration of molybdate ions is required in a non-ionic surfactant medium for the quantitative formation of saturated molybdenum HPCs of phosphorus and arsenic in comparison with the formation of oxidized or reduced phosphorus HPA in an aqueous medium. Stability of 12-MPA in micellar media has not been previously evaluated. A series of experiments was carried out with the same acidity of the solution. It can be seen that the quantitative formation of 12-MPA is observed at molybdate concentrations $> 7 \cdot 10^{-4}$ mol/L (Fig. 2).

The calculation of HPA stability constant requires the simultaneous consideration of several possible equilibria. These are, firstly, the equilibria of the formation of isopoly molybdate anions [10] and in a strongly acidic solution of cationic forms of molybdenum(VI) [20] (more than 10 such compounds are known). Secondly, these are the equilibria of the formation of molybdenum HPAs of phosphorus(V) (equations 1–4) [10; 11]. The calculation of all these equilibria is complex and often impossible. Therefore, other simplified methods for calculating the HPC stability constants have been adopted in the literature.

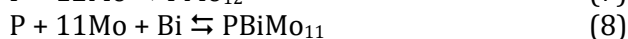
Pettersson et al. showed [11] that in a relatively wide range of pH with an excess of molybdate ions, the equilibrium of the formation of a saturated complex of the 12th row dominates:



or for metal-substituted HPC



In a brief record, these equations can be written in the form:



Hydrogen ions and ascorbic acid are omitted in order to simplify calculations on the basis that their concentrations were constant and high in all solutions.

In this system, the only compound absorbing light in visible region of the spectrum is heteropoly blue. Since its molar absorption coefficient can be easily obtained from the absorbance data at the saturation region, this makes it possible to calculate the equilibrium concentration of the complex at all points. Concentrations of other substances can be found from the material balance conditions:

$[P] = C_P - [\text{complex}]$;

$[Mo] = C_{Mo} - 12(11) \cdot [\text{complex}]$;

$[Bi] = C_{Bi} - [\text{complex}]$ (9)

The stability constants of 12-molybdophosphate and 12-MPC in the neonol medium were calculated using equation (10), and for 11-MBPC using equation (11):

$$\beta_{12-MPC}^y = \frac{[PMo_{12}]}{[P][Mo]^{12}} \quad (10)$$

$$\beta_{11-MBPC}^y = \frac{[PBiMo_{11}]}{[P][Bi][Mo]^{11}} \quad (11)$$

The absence of the drift in the stability constants values (Table) indicates the correctness of the model chosen for the calculation. The metal-substituted complex is more stable than purely molybdenum. This explains shift of the equilibrium towards HPC formation according to reaction (8). 12-MPC is even more stable in the medium of nonionic surfactant.

$$\beta^{12-MPC} = (4.9 \pm 0.4) \cdot 10^{37}; \quad \beta^{11-MBPC} = (5.6 \pm 1.6) \cdot 10^{39}; \quad \beta^{12-MPC}(\text{neonol}) = (1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{40}.$$

In the reference [21] the stability constant of oxidized form of 12-MPC was calculated from the results of a paper chromatography study using the same formalism of writing the equations for complex formation. It was equal to $2.5 \cdot 10^{31}$, which is noticeably lower than the values obtained for metal-substituted HPA, as well as for 12-MPC in a micellar medium. In another reference [20], the conditional stability constant of 12-MPC was estimated according to spectrophotometry data with the same acidity (0.2 mol/L) as in this work and equaled to $1.2 \cdot 10^{29}$.

Higher stability of reduced forms compared to oxidized ones was noticed long ago. These substances are more stable not only to decomposition by acid, but, in particular, are kinetically stable to alkaline hydrolysis. Some of the heteropoly blues are stable even in 1 mol/L alkali [22]. This, however, is largely determined by kinetic factors.

Table

The results of the calculation of the stability constants of the reduced 12-MPC, 11,2-MBPC and 12-MPC in non-ionic surfactant medium
 $C_P = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_H = 0.2 \text{ M}$, $C_{Asc} = 0.04\%$, $C_{Bi} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Formation time 15 min, $\lambda = 716 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$, $\varepsilon_{Blue} = 1.5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

$C_{Mo} \cdot 10^4, \text{ M}$	A	$C_P \cdot 10^5, \text{ M}$	$[P] = [Bi] \cdot 10^5, \text{ M}$	$[Mo] \cdot 10^4, \text{ M}$	$K_{stability} \cdot 10^{-39}$
10	0.51	2.61	1.38	7.12	5.69
11	0.57	2.92	1.07	7.78	3.96
12	0.65	3.33	0.67	8.33	5.57
13	0.70	3.59	0.41	9.05	6.39
14	0.73	3.74	0.25	9.88	6.49

12-molybdophosphate heteropoly blue. $C_P = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_H = 0.2 \text{ M}$, $C_{Asc} = 0.04\%$, 40 min of boiling, $\lambda = 820 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$, $\varepsilon_{Blue} = 2.47 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

$C_{Mo} \cdot 10^4, \text{ M}$	A	$C_P \cdot 10^5, \text{ M}$	$[P] \cdot 10^5, \text{ M}$	$[Mo] \cdot 10^4, \text{ M}$	$K_{stability} \cdot 10^{-37}$
9	0.48	1.67	2.33	7.60	5.21
10	0.63	2.19	1.81	7.37	4.71
11	0.78	2.71	1.28	7.74	4.53
12	0.925	3.22	7.83	8.13	4.86
13	1.04	3.62	3.83	8.65	5.32

12-MPC. $C_P = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C(\text{neonol}) = 0.04\%$, $C_H = 0.2 \text{ M}$, $\lambda = 350 \text{ nm}$, $l = 5 \text{ cm}$, $\varepsilon = 9.50 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

$C_{Mo} \cdot 10^4, \text{ M}$	A	$C_P \cdot 10^6, \text{ M}$	$[P] \cdot 10^6, \text{ M}$	$[Mo] \cdot 10^4, \text{ M}$	$K_{stability} \cdot 10^{-40}$
4	0.075	1.58	6.42	3.81	2.62
4.5	0.12	2.52	5.47	4.20	1.55
5	0.19	4.00	4.00	4.52	1.38
5.5	0.255	5.37	2.63	4.86	1.19
6	0.315	6.63	1.37	5.20	1.23

Analysis of the stability of gallium molybdotungstic heteropoly complexes with Keggin structure. When determining the stability constants of molybdotungstic HPAs, in particular of oxidized yellow forms, problems arise associated with the effect of absorbance caused by an excess of reagent. When using molybdenum

HPA, the conditions under which the absorbance of oxidized and reduced forms of HPA is selective can be found quite simply. At the same time, the stability of molybdotungsten isopoly anions is much higher than that of molybdenum isopoly anions; therefore, it is difficult to convert them

into slightly colored cationic forms by acidification.

Gallium HPA is obtained by heating in a boiling water bath for a certain time until reaching equilibrium. After cooling the solution, we get a state of "frozen equilibrium", which reflects the state of equilibrium at higher temperature. At

room temperature, equilibrium does not shift more due to the inertness of the obtained HPA. Therefore, if we separate the HPA by extraction, then such an amount will pass into the organic phase, which corresponds to the equilibrium concentration of HPA at ~90 °C.

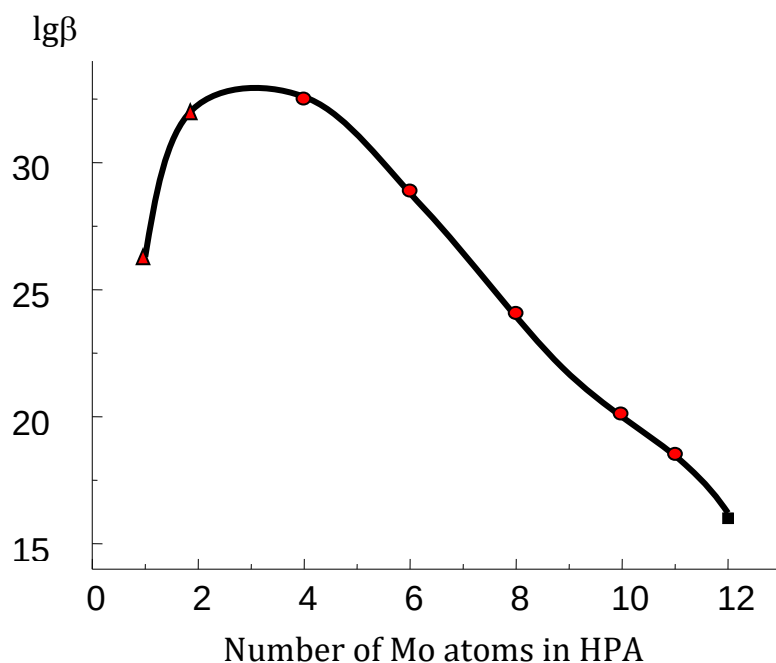
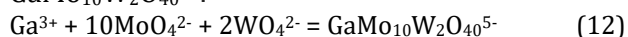


Fig. 3. Dependence between logarithm of conditional stability constant of HPA and number of molybdenum atoms in a row of molybdotungsten complexes of gallium of general formula $\text{GaMo}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}^{5-}$.

It is easy to calculate the remaining equilibrium concentrations provided that the yield of HPA is known. For example, the following equations are valid for the formation equilibria of HPA $\text{GaMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}^{5-}$:



$$[\text{HPA}] = C_{\text{Ga(III)}} \cdot \text{yield}; [\text{Ga}] = C_{\text{Ga(III)}} - [\text{HPA}] \quad (13)$$

$$[\text{Mo}] = C_{\text{Mo}} - 10 \cdot [\text{HPA}]; [\text{W}] = C_{\text{W}} - 2 \cdot [\text{HPA}] \quad (14)$$

$$\beta(\text{GaMo}_{10}\text{W}_2) = [\text{HPA}] / ([\text{Ga}] \cdot [\text{Mo}]^{10} \cdot [\text{W}]^2) \quad (15)$$

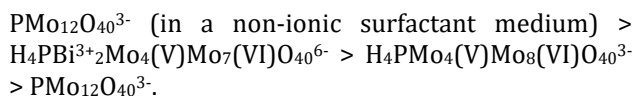
For a number of combinations of Ga(III), Mo(VI), and W(VI) concentrations, the degree of HPA formation was determined using extraction, and then conditional stability constants were calculated taking into account the above assumptions [23]. The stability constants help to predict the substances concentrations under conditions of analytical determination, as well as roughly compare the relative stability of a series of Ga(III) molybdotungsten HPAs and other HPAs. It can be seen from Fig. 3 that the members of the series, in which the number of molybdenum atoms is 2, 3 or 4, have the maximum stability. It would seem that these HPA should be mainly used in the analysis. But together with the increase in the number of tungsten atoms in the HPA, stability of molybdotungsten isopoly anions goes up, which

significantly enhances the complexity of their separation. Therefore, more simpler, reliable and highly sensitive methods would be developed when using HPA with 10 molybdenum atoms, which, on the one hand, is rather stable, and, on the other hand, allows completely separate excess of molybdotungsten isopoly anions for one extraction.

Conclusions

Various modifications of the molybdenum HPA with Keggin structure lead to an overall increase in the stability of these complex compounds, which manifests itself, for example, in reducing molybdate concentration necessary for the HPA complete formation, or in an increase of the stability to acid decomposition or hydroxy acids action. The conditional stability constants were calculated for various modifications of Keggin molybdenum HPA from the results obtained by construction of molar ratio curves. A comparative study of the stability of the main analytical forms of HPA used for determination of phosphorus(V) and gallium(III), including oxidized, metal-substituted, reduced and oxidized forms, and those obtained in a medium of non-ionic

surfactant was carried out. Based on the results of the study, molybdenum phosphorus(V) HPAs can be arranged in the following row according to the decrease of stability constant:



The members of the series with $n = 2-4$ were the most stable in the series of gallium molybdotungsten HPAs, although even the replacement of two molybdenum atoms with tungsten increases the stability of gallium (III) HPA to such an extent that they can be formed quantitatively with a sufficiently large excess of molybdate. It is worth mentioning that when assessing the overall stability of the reduced forms of HPAs, it is necessary to take into account their kinetic stability.

Бібліографічні посилання

- [1] The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box / E. A. Nagul, I. D. McKelvie, P. Worsfold, S. D. Kolev // *Anal. Chim. Acta.* – 2015. – Vol. 890. – P. 60–82.
- [2] Вишнікин А.Б. Исследование условий образования и состава комплекса, образующегося при восстановлении 12-молибдофосфата аскорбиновой кислотой в присутствии ионов Sb(III) и Bi(III) / А.Б. Вишнікин, Е.В. Вишнікина, Ф.А. Чмиленко // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2007. – N 6. – С. 11–15.
- [3] Вишнікин А.Б. Определение тиамина в виде комплексного соединения с 11-молибдовисмута(III)фосфатом методом последовательного инъекционного анализа с внешним реактором / А.Б. Вишнікин, Ю.В. Мех, Т.А. Денисенко [и др.] // *Методы и объекты химического анализа.* – 2018. – Т. 13, N 2. – С. 51–59.
- [4] Zaruba S. Application of solidification of floating organic drop microextraction for inorganic anions: Determination of phosphate in water samples / S. Zaruba, A. B. Vishnikin, V. Andruch // *Microchem. J.* – 2015. – Vol. 122. – P. 10–15.
- [5] Використання гетерополікомплексів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних сполук / В.І. Ткач, Н.І. Карандеєва, Л.П. Цыганок, А.Б. Вишнікін. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 180 с.
- [6] Rapid, sensitive and selective spectrophotometric determination of phosphate as an ion associate of 12-molybdophosphate with Astra Phloxine / A. B. Vishnikin, M. E. A. Al-Shwaiyat, Ya. R. Bazel, V. Andruch // *Microchim. Acta.* – 2007. – Vol. 159, N 3-4. – P. 371–378.
- [7] Dubovik D. B. Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids / D. B. Dubovik, T. I. Tikhomirova, A. V. Ivanov [et al.] // *J. Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 58, N 9. – P. 802–819.
- [8] Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М.С. Поп. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
- [9] Федоров А.А. Аналитическая химия фосфора / А.А. Федоров, Ф.В. Черняховская, А.С. Вернидуб [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 218 с.

- [10] Lyhamn L. Multicomponent polyanions. 20. Comparison investigation of the Raman spectra of heptamolybdates, molybdophosphates and molybdoarsenates in aqueous solutions and at crystals / L. Lyhamn, L. Pettersson // *Chem. Scripta.* – 1977. – Vol. 12, N 4-5. – P. 142–152.
- [11] Pettersson L. Multicomponent polyanions. 39. Speciation in the aqueous $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{HPO}_4^{2-}$ system as deduced from a combined emf ^{31}P NMR study / L. Pettersson, I. Andersson, L.-O. Ohman // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25, N 26. – P. 4726–4733.
- [12] Цыганок Л.П. Изучение устойчивости молибденовых и вольфрамовых гетерополикомплексов галлия в водных растворах / Л.П. Цыганок, Т.В. Клейнерман // *Журн. неорган. химии.* – 1974. – Т. 19, N 8. – С. 2239–2243.
- [13] Ueda T. Determination of phosphorus Based on the Formation of a Reduced Keggin-Type 12-Molybdophosphate Complex in an Aqueous-Organic Solution / T. Ueda, M. Hojo, K. Shimizu // *Anal. Sci.* – 2001. – Vol. 17. – P. 1431–1435.
- [14] Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты) / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
- [15] Kozhevnikov I. Catalysis by polyoxometalates / I. Kozhevnikov. – Chichester: J. Wiley & Sons, 2002. – 196 p.
- [16] Цыганок Л.П. Особенности реакций образования и восстановления гетерополикомплексов элементов III-A группы Периодической системы / Л.П. Цыганок, А.Б. Вишнікин. – Днепропетровск: изд-во ДГУ, 1996. – 202 с.
- [17] Vishnikin A. B. 11-Molybdobismuthophosphate – a new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems / A. B. Vishnikin, T. Ye. Svinarenko, H. Sklenářová [et al.] // *Talanta.* – 2010. – Vol. 80, N 5. – P. 1838–1845.
- [18] Vishnikin A. B. Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium / A. B. Vishnikin // *J. Molec. Liquids.* – 2005. – Vol. 118, № 1-3. – P. 51–55.
- [19] Вишнікин А.Б. О взаимодействии 12-гетерополианионов с неионными полиоксигетилированными ПАВ / А.Б. Вишнікин, Л.П. Цыганок // *Вісник ДДУ.* – 2003. – № 7. – С. 63–67.
- [20] Kircher C. C. Determination of formation constants of molybdophosphate in strong acid solutions / C. C. Kircher, S. R. Crouch // *Anal. Chem.* – 1982. – Vol. 54, N 6. – P. 879–884.
- [21] Kiso Y. A spot test for aqueous phosphate by color band formation / Y. Kiso, K. Kuzawa, Y. Saito [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2002. – Vol. 374. – P. 1212–1217.
- [22] Massart R. Premiers stades de reduction de l'acide α -silicomolybdique / R. Massart // *Ann. Chim.* – 1969. – Vol. 4. – S. 275–286.
- [23] Вишнікин А.Б. Исследование экстракции молибдовольфрамовых гетерополикомплексов галлия / А.Б. Вишнікин, Е.Г. Кольцова, Л.П. Цыганок // *Журн. неорган. химии.* – 1999. – Т. 44, N 7. – С. 1210–1214.

References

- [1] Nagul, E. A., McKelvie, I. D., Worsfold, P., Kolev, S. D. (2015). The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. *Anal. Chim. Acta*, 890, 60–82. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.030>

- [2] Vishnikin, A.B., Vishnikina, Ye.V., Chmilenko, F.A. (2007). [Study of conditions of formation and composition of complex formed during the reduction of 12-molybdophosphate with ascorbic acid in the presence of Sb(III) and Bi(III) ions]. *Issues Chem. Chem. Technol.*, (6), 11–15 (in Russian).
- [3] Vishnikin, A.B., Miekh, Yu.V., Denisenko, T.A., Kozhemiaka, V.G., Vishnikina, V.Yu., Al-Shwaiyat, M.K.E.A., Bazel, Ya.R., Andruch, V. (2018). [Determination of thiamine as a complex with 11-molybdobismuth(III)phosphate in sequential injection lab-at-valve system. *Methods Objects Chem. Anal.*, 13 (2), 51-59 (in Russian). <https://doi.org/10.17721/moca.2018.55-63>
- [4] Zaruba, S., Vishnikin, A.B., Andruch, V. (2015). Application of solidification of floating organic drop microextraction for inorganic anions: Determination of phosphate in water samples. *Microchem. J.*, 122, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.003>
- [5] Tkach, V.I., Karandeewa, N.I., Tsiganok, L.P., Vishnikin, A.B. (2002). [Use of heteropoly complexes of Keggin structure in analysis of organic and inorganic compounds]. Dnipropetrovsk, Ukraine: USCTU (in Ukrainian).
- [6] Vishnikin, A.B., Al-Shwaiyat, M.E.A., Bazel, Ya.R., Andruch, V. (2007). Rapid, sensitive and selective spectrophotometric determination of phosphate as an ion associate of 12-molybdophosphate with Astra Phloxine. *Microchim. Acta*, 159 (3–4), 371–378. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0754-7>
- [7] Dubovik, D.B., Tikhomirova, T.I., Ivanov, A.V., Nesterenko, P.N., Shpigun, O. (2003). Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids. *J. Anal. Chem.*, 58 (9), 802-819. <https://doi.org/10.1023/A:1025672831189>
- [8] Pope, M.T. (1983). *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. New York, USA: Springer.
- [9] Fedorov, A.A., Chernyakhovskaya, F.V., Vernidub, A.S., Ananyevskaya, M.P., Zamaraev, V.P. (1974). [Analytical chemistry of phosphorus]. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
- [10] Lyhamn, L., Pettersson, L. (1977). Multicomponent poyanions. 20. Comparison investigation of the Raman spectra of heptamolybdates, molybdophosphates and molybdoarsenates in aqueous solutions and at crystals. *Chemica Scripta*, 12 (4–5), 142–152.
- [11] Pettersson, L., Andersson, I., Ohman, L.-O. (1986). Multicomponent polyanions. 39. Speciation in the aqueous $H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-}$ system as deduced from a combined emf ^{31}P NMR study. *Inorg. Chem.*, 25 (26), 4726–4733. <https://doi.org/10.1021/ic00246a028>
- [12] Tsiganok, L.P., Kleynerman T.V. (1974). Study of stability of molybdenum and tungsten gallium heteropoly complexes in aqueous solutions. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 19 (8), 2239–2243.
- [13] Ueda, T., Hojo, M., Shimizu, K. (2001). Determination of phosphorus Based on the Formation of a Reduced Keggin-Type 12-Molybdophosphate Complex in an Aqueous-Organic Solution. *Anal. Sci.*, 17, 1431–1435. <https://doi.org/10.2116/analsci.17.1431>
- [14] Savvin, S.B., Chernova, R.K., Stykov, S.N. (1991). [Surface-active substances (Analytical reagents)]. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
- [15] Kozhevnikov, I. (2002). *Catalysis by polyoxometalates*. Chichester, Great Britain: J. Wiley & Sons.
- [16] Tsiganok, L.P., Vishnikin, A.B. (1996). [Peculiarities of the formation and reduction reactions of heteropoly complexes of III A Group elements of Periodic table]. Dnipropetrovsk, Ukraine: DSU (in Russian).
- [17] Vishnikin, A.B., Svinarenko, T.Ye., Sklenářová, H., Solich, P., Bazel, Ya.R., Andruch, V. (2010). 11-Molybdobismuthophosphate – a new reagent for the determination of ascorbic acid in batch and sequential injection systems. *Talanta*, 80 (5) 1838–1845. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.10.031>
- [18] Vishnikin, A.B. (2005). Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium. *J. Molec. Liquids*, 118,(1-3), 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.012>
- [19] Vishnikin, A.B. (2003). [On interaction of 12-heteropoly anions with non-ionic polyoxyethylated surfactants]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, 7, 63–67.
- [20] Kircher, C.C., Crouch, S.R. (1982). Determination of formation constants of molybdophosphate in strong acid solutions. *Anal. Chem.*, 54 (6), 879–884. <https://doi.org/10.1021/ac00243a010>
- [21] Kiso, Y., Kuzawa, K., Saito, Y., Yamada, T., Nagai, M., Jung, Y.-J., Min, K.-S. (2002). A spot test for aqueous phosphate by color band formation. *Anal. Bioanal. Chem.*, 374, 1212–1217. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1644-9>
- [22] Massart, R. (1969). Premiers stades de reduction de l'acide α -silicomolybdique. *Ann. Chim.*, 4, 275–286.
- [23] Vishnikin, A.B., Koltsova, E.G., Tsiganok, L.P. (1999). [Investigation of extraction of molybdotungsten heteropoly complexes of gallium]. *Zhurnal Neorganicheskoi khimii*, 44 (7), 1210–1214.



UDC 543.42:543.544.5.068.7:615.322

VARIATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF MEDICINAL HERBS OF DIFFERENT PRODUCERS

Tetiana M. Derkach¹, and Olena O. Starikova²¹ Kyiv National University of Technologies and Design, Nemyrovicha_Danchenka Str, 2, Kyiv, 01011, Ukraine² State Institution "Institute of Pharmacology and Toxicology of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Anton Tsedik Str, 14, Kyiv, 03057, Ukraine

Received 13 November 2018; accepted 10 July 2019, Available online 16 August 2019

Abstract

The paper goal was to measure the content of bioactive substances, such as hypericins, some flavonoids and hydroxycinnamic acids, and concentrations of chemical elements, including essential macro- (K, Mg, and Na), microelements (Zn, Mn, Cu, Fe, Cr, Ni, and Co), as well as toxic metals (Pb and Cd), in samples of St. John's wort herbs of four different producers. High-performance liquid chromatography and atomic absorption spectroscopy were used; sample preparation was based on the procedures described in the State Pharmacopoeia of Ukraine. Significant variation in the content of organic compounds was detected: the difference between the maximum and minimum concentrations reaches a factor of 5 for hypericins, 10 for rutin and 2 for hyperoside. The concentration of quercetin was more stable than those of other flavonoids, and its fluctuations did not exceed 30%. The measured concentrations of hypericin and hyperoside regulated by the Pharmacopoeia, were found to be lower than the norms. Elemental composition is also characterised by variability. Changes in the concentration of essential macroelements (K, Mg and Na) and some of the microelements (Zn, Cu and Ni) do not exceed 30-40%. The concentration of other essential microelements (Fe, Mn, Co and Cr) varies in much wider limits - from a factor of 2 (Mn) to 6 (Fe). In most cases, the measured concentrations of Pb and Cd fluctuate in the ranges of 0.15–0.25 µg/g and 0.25–0.35 µg/g, respectively. However, some samples are enriched to 0.7–0.75 µg/g with both toxic metals. The measured concentrations are lower than the WHO norm for Pb (10 µg/g) in all samples and exceed the norm for Cd (0.3 µg/g) in three out of four studied samples. Statistically significant positive or negative correlations were found between the concentrations of certain elements (K, Mg, Fe, Mn and Cd) and the content of organic substances (rutin, hyperoside, hypericin and rosemary and chlorogenic acids). From a practical viewpoint, the most important are positive correlations of Fe with rutin, as well as negative correlations between Mn and hyperoside, and Cd and chlorogenic acid. Existing requirements and norms for medicinal plants in Ukraine do not guarantee the stability of the chemical composition of plants that are sold in the pharmacy network and, accordingly, the stability of their therapeutic properties.

Keywords: Hypericum perforatum, herb, St. John's wort, elemental composition, hypericin, rutin, hyperoside, atomic absorption spectroscopy, high-performance liquid chromatography

ВАРІАЦІЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЛІКАРСЬКИХ ТРАВ РІЗНИХ ВИРОБНИКІВ

Тетяна М. Деркач¹, Олена О. Старікова²¹ Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка 2, Київ, 01011, Україна² Державна установа "Інститут фармакології та токсикології Національної академії медичних наук України", вул. Антона Цедіка, 14, Київ, 03057, Україна

Анотація

Метою статті було визначити вміст біологічно активних речовин, таких як гіперіцини, деякі флавоноїди та гідроксикоричні кислоти, а також концентрації хімічних елементів, включаючи основні макро- (K, Mg, Na), мікроелементи (Zn, Mn, Cu, Fe, Cr, Ni, Co), а також токсичні метали (Pb і Cd) у зразках трави звіробою чотирьох різних виробників. Використано методи високоефективної рідинної хроматографії та атомної абсорбційної спектроскопії, пробопідготовка проводилася на основі процедур, описаних у Державній Фармакопеї України. Виявлено значну варіативність вмісту органічних сполук: різниця між максимальною та мінімальною концентраціями сягає в 5 разів для гіперіцинів, 10 для рутину та 2 для гіперозиду. Концентрація кверцетину була більш стійкою, ніж у інших флавоноїдів, а її коливання не перевищували 30%. Виміряні концентрації гіперіцину та гіперозиду, які регулюються Фармакопеею, виявилися нижчими за норми. Елементний склад також характеризується мінливістю. Зміни концентрації основних макроелементів (K, Mg, Na) та деяких мікроелементів (Zn, Cu, Ni) не перевищують 30-40%. Концентрація інших важливих мікроелементів (Fe, Mn, Co, Cr) варіюється у набагато більш широких межах – від коефіцієнту 2 (Mn) до 6 (Fe). У більшості випадків

*Corresponding author: e-mail address: derkach.tm@knuutd.edu.ua.

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University. doi: 10.15421/081909

виміряні концентрації Pb та Cd коливаються в межах 0.15–0.25 мкг/г і 0.25–0.35 мкг/г, відповідно. Проте деякі зразки збагачені до 0.7–0.75 мкг/г за обома токсичними металами. Винайдені концентрації нижче норм ВООЗ для Pb (10 мкг/г) у всіх зразках та перевищують норму для Cd (0.3 мкг/г) у трьох з чотирьох досліджених зразків. Встановлено статистично значимі позитивні або негативні кореляції між концентраціями певних елементів (K, Mg, Fe, Mn, Cd) та вмістом органічних речовин (рутин, гіперозид, гіперичин, розмаринова та хлорогенова кислоти). З практичної точки зору найбільш важливими є позитивні кореляції у парі Ферум-рутин, а також негативні кореляції між Манганом і гіперозидом та Кадмієм та хлорогеновою кислотою. Існуючі вимоги та норми щодо лікарських рослин в Україні, що продаються в аптечній мережі, не гарантують стабільності хімічного складу рослини, та, відповідно, стабільності їх лікувальних властивостей.

Ключові слова: *Hypericum perforatum*, трави, звіробій, елементний склад, гіперичин, рутин, гіперозид, атомна абсорбційна спектроскопія, високоефективна рідинна хроматографія

ВАРИАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Татьяна М. Деркач¹, Алёна А. Старикова²

¹ Киевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко 2, Киев, 01011, Украина

² Государственное учреждение "Институт фармакологии и токсикологии Национальной академии медицинских наук Украины", ул. Антона Цедика, 14, Киев, 03057, Украина

Аннотация

Целью статьи было определить содержание биологически активных веществ, таких как гиперичин, некоторые флавоноиды и гидроксикоричные кислоты, а также концентрации химических элементов, включая основные макро- (K, Mg, Na), микроэлементы (Zn, Mn, Cu, Fe, Cr, Ni, Co), а также токсичные металлы (Pb и Cd) в образцах травы зверобоя четырех различных производителей. Использованы методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомной абсорбционной спектроскопии. Пробоподготовка проводилась на основе процедур, описанных в Государственной Фармакопее Украины. Обнаружена значительная вариативность содержания органических соединений: разница между максимальной и минимальной концентрациями достигает 5 раз для гиперичинов, 10 для рутина и 2 для гиперозида. Концентрация кверцетина была более устойчивой, чем других флавоноидов, а ее колебания не превышали 30%. Измеренные концентрации гиперичина и гиперозида, которые регулируются Фармакопеей, оказались ниже нормы. Элементный состав также характеризуется изменчивостью. Изменения концентрации основных макроэлементов (K, Mg, Na) и некоторых микроэлементов (Zn, Cu, Ni) не превышают 30–40%. Концентрация других важных микроэлементов (Fe, Mn, Co, Cr) варьируется в гораздо более широких пределах - от коэффициента 2 (Mn) до 6 (Fe). В большинстве случаев измеренные концентрации Pb и Cd колеблются в пределах 0.15–0.25 мкг/г и 0.25–0.35 мкг/г, соответственно. Однако некоторые образцы обогащены до 0.7–0.75 мкг/г по обоим токсичным металлам. Обнаруженные концентрации ниже норм ВООЗ для Pb (10 мкг/г) во всех образцах и превышают норму для Cd (0.3 мкг/г) в трех из четырех исследованных образцов. Установлены статистически значимые положительные или отрицательные корреляции между концентрациями определенных элементов (K, Mg, Fe, Mn, Cd) и содержанием органических веществ (рутин, гиперозид, гиперичин, розмариновая и хлорогеновая кислоты). С практической точки зрения наиболее важны положительные корреляции в паре Ферум-рутин, а также отрицательные корреляции между Манганом и гиперозидом, а также Кадмием и хлорогеновой кислотой. Существующие требования и нормы для лекарственных растений в Украине, которые продаются в аптечной сети, не гарантируют стабильности их химического состава и, соответственно, стабильности их лечебных свойств.

Ключевые слова: *Hypericum perforatum*, травы, зверобой, элементный состав, гиперичин, рутин, гиперозид, атомная абсорбционная спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Introduction

Saint John's wort (SJW) is one of the most widely distributed medicinal plants. Its therapeutic action is associated with the presence of at least seven groups of medicinally active compounds [1]. The most typical classes include phloroglucinols, flavonoids, naphthodianthrones, some organic acids and essential oils [2; 3]. Infusions of SJW are used as antiseptic agents in colitis; tinctures are applied for greasy gums and mouthwashes; there are known preparations on the basis of SJW with antibacterial, wound-healing, anti-inflammatory, vitamin and antidepressant actions [4–6].

SJW produces dozens of biologically active substances, but two compounds, namely hypericin

and hyperforin, are usually considered as the main active pharmaceutical ingredients (API) in SJW. Hypericin is an anthraquinone derivative, which belongs to naphthodianthrones and is naturally found in the yellow flower of SJW. This compound is characterised by antidepressant, potential antiviral, antineoplastic and immunostimulating activities.

Hyperforin (lipophilic phloroglucinol) may give even a stronger therapeutic effect for depression [5] compared to hypericin. It has only been found in the *Hypericum* genus of which *Hypericum perforatum* contains the highest concentrations. The compound has also shown antibacterial properties as well as anti-proliferate and pro-apoptotic effects towards some cancer

cells [6]. Adhyperforin, which differs from hyperforin by replacement of a methyl group in the isopropyl moiety with an ethyl group, produces a similar effect to hyperforin. In general, antidepressant activity was observed for phloroglucinol derivatives, naphthodianthrone and some flavonoids. The role and the mechanisms of these different compounds are still under discussion. However, the simplistic explanation, like one plant – one active ingredient – one mechanism is incorrect. The multiple bioactive compounds contribute to the therapeutic action of the plant in a complex manner [3]. In other words, some indications denote the synergistic activity of hypericins, hyperforins and flavonoids, which may explain why herbal preparations seem to have robust effectivity in spite of their variable composition.

Some other compounds, including the flavonoids rutin, quercetin and hyperoside, and hydroxycinnamic acids, such as neochlorogenic, chlorogenic, caffeic and rosemary acids, also appear to have physiological effects.

Rutin, hyperoside and quercetin present in many plant species. All these flavonoids are natural antioxidants [7]. Hyperoside has a greater reducing power than rutin because of possibly the smaller sugar group attached [8]. Quercetin has a higher reducing power than both rutin and hyperoside, probably due to the lack of a sugar group [8].

Rutin and quercetin act as metal chelators; they can bind Cu, Fe, Al, Zn and Mn [9–11]. Complexation of rutin to metal ions influences its antioxidant capacity. For example, the antioxidant capacity of rutin-Cu complexes increased eight-fold compared to rutin alone [10]. In contrast, the antioxidant activity of Fe-based complexes is much lower, in some cases approaching the activity of rutin [10]. Moreover, Fe-rutin complexes can also stimulate to some degree spontaneous oxygen radical production.

Chlorogenic acid and its isomer, neochlorogenic acid possess pronounced antioxidative properties and also exhibit antibacterial, antiviral, antipyretic and anti-obesity activities [12]. In fact, the antioxidant capacity of chlorogenic acid is higher than those of vitamin C and vitamin E. Caffeic acid is reported to have anticancer properties [13]; rosemary acid (an ester of caffeic acid) is considered as potential anxiolytic means.

At national levels, two fundamentally different approaches to the quality of herbal medicines exist in the world [14]. In many countries, for example, the EU, herbal medicines used for

diagnosis, treatment or prevention are considered as a medicinal agent, and all stages of their circulation are regulated by pharmaceutical legislation. An example of another approach is the practice in the United States, where herbal medicines are regulated by the relevant documents for food supplements. Herbal medicines often receive the status of dietary supplements which does not require pre-clinical research and clinical trials according to a pre-approved protocol.

In both approaches, the most important factor that determines the actual quality of herbal remedies is the quality of crude medicinal plants [15]. In accordance with international principles, the process of standardisation of medicinal plants should be based on the results of the research, referring to the three main pharmacopoeial definitions [16; 17] and should answer three questions regarding:

1) Identity – is the plant what it is to be?

2) Purity – are there any pollutions (botanical, microbiological or chemical contamination) and do they not exceed the specified limits?

3) Content – is there an API within the specified concentration limits?

Currently, there are no official generally recognised rigorous approaches to the creation of a quality assurance system in Ukraine. Such a system should cover all elements that influence the quality, efficacy and safety of herbal medicines from the cultivation of medicinal plants through drug development and to stages of production, quality control, storage and use. Nevertheless, some regulations refer to isolated stages of herbal medicine production, including cultivation, collection and processing of medicinal plants, and production storage, transportation and distribution of herbal medicines. All these documents are recommendatory; their hierarchy is described elsewhere [14; 18].

Those producers, who use their own approaches to quality assurance in their production, are usually based on their experience, scientific research data, and documents of a recommendatory nature. The analysis of compositions of herbal medicines, which are listed in the State Register of Medicinal Products of Ukraine, corroborates such a conclusion [14]. Producers specify API content only for about 25% of herbal remedies in their registration documents. Usually, the available information is limited to the name of the plant while information on possible impurities and other constituents is missed. Labels of herbs sold in pharmacies, as a rule, do not contain any information regarding the

chemical composition of the medicinal products.

At the same time, the chemical composition of plants of different origins obviously varies depending on the conditions of cultivation (soil, water and harvesting period), as well as plant variety and other factors. A consumer does not know whether the herbs of different producers have a stable composition in the API since this does not follow from the information provided.

The goal of the work was to study the content of API and elemental compositions of samples of SJW medicinal herbs by four different producers, as well as to find any correlations between the content of API and the indicators of the concentrations of chemical elements in plants of various origins.

Materials and methods

Instrumentation. High-performance liquid chromatography (HPLC) according to the State Pharmacopeia of Ukraine (SPU) [19, pp. 86–88] was applied to identify and quantify organic compounds. The research was carried out using a Shimadzu LC-20 liquid chromatograph equipped with a UV detector. Identification of the studied components was performed by absorption spectra and time of substance retention [20]. The following experimental conditions were used: column – Phenomenex Luna C18, 250 mm × 4.6 mm, 5 µm; eluent A – 0.1 % solution of trifluoroacetic acid in high purity water; eluent B – 0.1% solution of trifluoroacetic acid in acetonitrile P; column temperature – 35 °C; flow rate of the mobile phase – 1 ml/min; the volume of the test sample was 5 µl; chromatographic mode - gradient; time of chromatography – 85 min; the wavelength of detection was 368 nm.

Based on the requirements of the SPU [19, pp. 131–132], the suitability of the chromatographic system was checked according to the following indicators: the efficiency of the chromatographic system by the number of theoretical plates, the peak asymmetry coefficient and the mean-square deviation.

Identification and quantitative determination of total hypericins expressed as hypericin was carried out by the spectrophotometry method [21]. The absorbance of the test solution at a wavelength of 590 nm was measured concerning the compensation solution (methanol) using a Hewlett Packard 8452A spectrophotometer. For calculations, the specific absorption rate of hypericin is taken to be 870.

The concentrations of K, Mg, Na, Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Co, Ni and Cr were measured by the method of flame atomic absorption spectroscopy (FAAS)

using a double-beam Solaar S4 AA Spectrometer (Thermo Electron Co., USA), applying standard conditions in air/acetylene flame and using D₂ correction. The quantification was carried out by external calibration with the use of certified reference materials for metallic ions produced by Bogatsky Physico-Chemical Institute (Odesa, Ukraine). The working range for each element was within a linear range of the method. Calibration intervals were adjusted according to the expected concentrations of elements. The sensitivity of the method concerning each metal was evaluated using the resulted slope of the calibration curves. Measurement of each sample was repeated three times, and the mean value was calculated. Other experimental details were described elsewhere [22; 23].

The content of compounds and chemical elements is given in µg/g. In some graphs, the measured concentrations are reduced by 5, 10 or 100 times (see the corresponding inscriptions in charts) to improve the visibility when comparing the contents of different compounds/elements.

Sample preparation. The specimens of herbal remedy, *Hyperici Herba*, commonly known as St John's wort and supplied by four different producers, were bought at local pharmacies in Kyiv, Ukraine. Producers 1, 2, 3 and 4 supply medicinal plants collected in the central, eastern and western parts of the country which are separated by a distance of 400–500 km from each other. Before analysis, the samples were ground in a high-speed rotor mill to store homogeneous samples with grain diameters of ≤1 mm in polyethylene containers.

All chemicals purchased from commercial sources were of analytical grade. Test solutions for chromatographic and spectrophotometric studies were prepared in accordance with the corresponding monographs of the Ukrainian Pharmacopoeia [19; 21]. In order to carry out quantitative measurements, the standard solutions were prepared on the base of standards of chlorogenic acid (product No 25700 of the company Fluka), caffeic acid (No 6773 Fluka), rutin (No 84082 Fluka), hyperoside (No 83388 Fluka), rosemary acid (No 44699 Fluka) and quercetin (No 83370 Fluka).

Samples for FAAS were prepared in the following way. Accurately weighed plant samples (approx. 2 g) were placed into a Teflon reaction crucible and treated with 10 ml of 30 % hydrogen peroxide (H₂O₂) / concentrated 65 % HNO₃ (1:4, v/v). Decomposition of the samples was performed in a closed-vessel microwave digestion system. The digestion program consisted of three

stages and was as follows: 80% power for 15 min, 100% for 5 min and 80% power for 20 min. After cooling, the clear digested solutions were transferred quantitatively into clean volumetric flasks and made up to 50 ml with twice distilled water. Blank experiments were carried out in the same way. Three independent digestions were performed for each plant specimen.

Statistical analysis. Experimental results were analysed by statistical methods using IBM SPSS Statistics 20 software. All data were tested for normal distribution with the Shapiro–Wilks model and variance homogeneity with the Levene's test. The results were expressed as the means with standard errors of the mean for data with a normal distribution.

Any correlations between organic compounds and element contents were examined with the use of Pearson's correlation coefficients.

One-way analysis of variance (ANOVA) was used to analyse possible differences among the mean concentrations. The significance level p was set at or below 5% ($p \leq 0.05$). If the significant differences were found to exist among the means, then post hoc pairwise multiple comparisons were applied to make direct comparisons between two means from two individual groups and determine which means differ. Depending on the results of Levene's tests, either the least significant difference or Tamhane's T2 methods were used in post hoc comparisons for equal or unequal variances respectively.

Results

Hypericin is among the main APIs in Saint John's wort herbs; its concentration is

shown for samples of different producers in Fig. 1a. The names of producers are arranged along the OX axis to provide a monotonous decrease in the concentration curve. The herb of producer 4 contains four times more hypericin than the herb of producer 3 and more than twice than the samples of producers 1 and 2. However, even the highest measured concentration of hypericin is lower than that regulated in the SPU (0.08%) [21]. Thus, the content of API is not stable; it varies in a wide range and may not consist with the existing requirements for the quality of medicinal plants.

Flavonoids are also essential components of SJW herbs; concentrations of some flavonoids are shown in Fig. 1b. The names of producers are aligned in the same way as in the case of hypericin. Rutin exhibits the most significant variability. Its concentration ranges from 2700 $\mu\text{g/g}$ to 200 $\mu\text{g/g}$; the concentration range exceeds an order of magnitude. In contrast to this compound, the concentrations of quercetin and hyperoside appear to be much more stable. Thus, quercetin varies between 130 and 190 $\mu\text{g/g}$, and hyperoside is between 600 $\mu\text{g/g}$ and 1100 $\mu\text{g/g}$. According to the SPU specifications, the content of hyperoside should be at least 1.2% [21]. Similar to hypericin, the measured content of one of the major flavonoids in SJW was much lower than the standard value regulated by the SPU. The herb of producer 4 shows the highest levels of both hypericin and rutin. As to the content of hyperoside, the plants of producers 4 and 2 are closest to the standards.

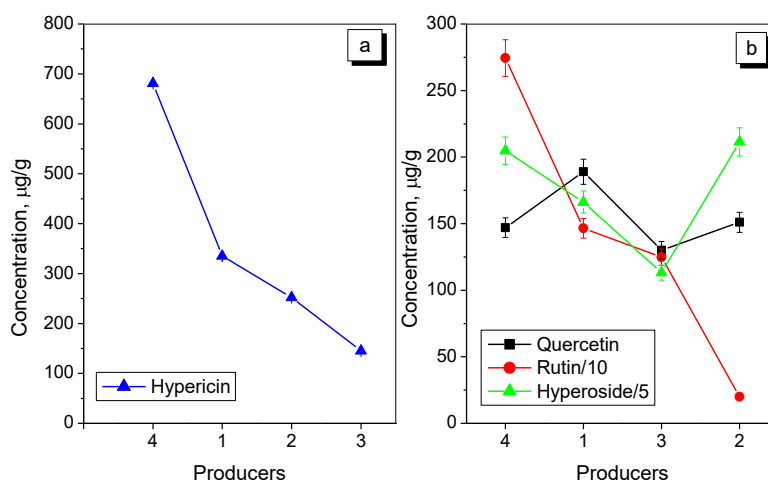


Fig. 1. Concentrations of hypericin (a) and flavonoids (quercetin, rutin and hyperoside) (b) in SJW herbs of different producers. For the sake of clarity, the rutin and hyperoside concentrations are reduced by factors of 10 and 5, respectively, as inscribed in the legend of graph b

The contents of four hydroxycinnamic acids studied in the given work are shown in Fig. 2. The content of neochlorogenic acid correlates with

that of chlorogenic acid (Fig. 2a), whereas some signs of correlation are also observed between rosemary and caffeic acids (Fig. 2b).

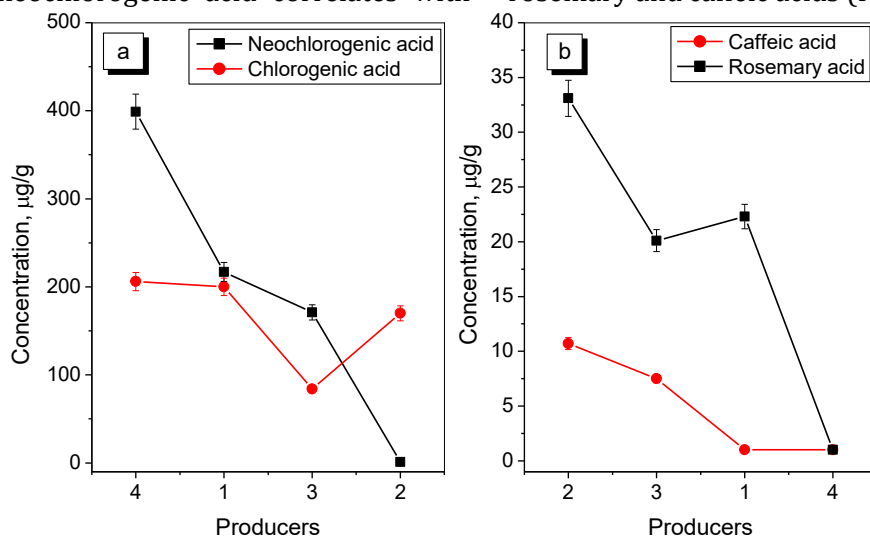


Fig. 2. Concentrations of chlorogenic and neochlorogenic acids (a), as well as rosemary and caffeic acids (b), in SJW herbs of different producers

The herb of producer 4 is characterised by both the highest concentrations of chlorogenic and neochlorogenic acids and the actual absence of rosemary and caffeic acids. On the contrary, the herbs of producers 2 and 3 demonstrate maximal levels of caffeic and rosemary acids, while the contents of hypericin, flavonoids and chlorogenic acids are minimal.

In addition to bioactive organic compounds, the content of some essential macro- and microelements, as well as toxic metals, is determined in the herb samples. The results are shown separately for essential macroelements (Fig. 3a), main microelements (Fig. 3b) and some essential trace elements (Fig. 3c), as well as toxic metals (Fig. 3d).

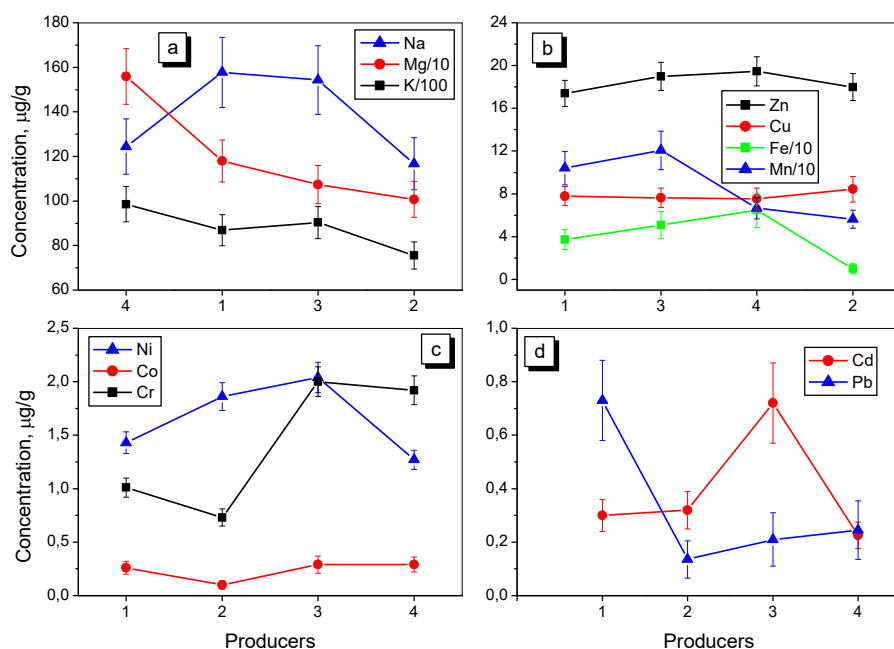


Fig. 3. Elemental composition of SJW herb samples of different producers: a – K, Na and Mg; b – Zn, Cu, Mn and Fe; c – Ni, Co, and Cr; and d – Pb and Cd. For the sake of clarity, the concentrations of K and concentrations of Mg, Fe and Mn are reduced by factors of 100 and 10, respectively, as inscribed in the legends of graphs a and b

The concentration of K in different herbs remains relatively stable: The difference between maximum and minimum levels does not exceed 30%. In contrast, the Na and Mg concentrations

can vary in a broader range (Fig. 3a), the maximum-to-minimum ratio is equal to 1.5. Also, stability is demonstrated by Zn and Cu (Fig. 3b), which was already found in previous studies [22].

An anticorrelation between the concentrations of Fe and Mn is observed in the samples of producers 1, 3 and 4, but is violated in the case of sample 2.

Concentrations of other essential microelements (Co, Ni and Cr) range from 0.2% to 2% (Fig. 3c) that is in agreement with the literature data [24–26]. The content of toxic metals is relatively stable for samples 2, 3 and 4 as regards lead and 1, 2 and 4 concerning cadmium (Fig. 3d). The concentrations of Pb and Cd increase in samples of producers 1 and 3, respectively.

A detailed comparison of the experimental data obtained with the literature data, carried out in work [22], in general, indicates the consistency of these results, although the concentration range observed in the literature is much broader than measured in this paper.

Discussion

The fact that the content of bioactive substances in samples of different origins varies widely is among the essential experimental findings. Also, the measured concentrations do not entirely comply with the requirements of the SPU. The diversity in the chemical composition among wild populations of plants can depend on geographic origins and environmental conditions [27, 28], population and genetics [28, 29]. Also, the variation is affected by the floral development stages and harvesting season [30–32]. The proper storage of collected herbs is also of importance because the concentrations of bioactive compounds are sensitive to light, pH and temperature [33]. Observed concentration ranges together with pharmacopoeia standards and some literature data are shown for some bioactive compounds in Table 1.

Table 1
Concentrations of bioactive substances: measured in this work, available from the literature and standardised by Pharmacopoeias of the EU and Ukraine

Name	Concentration range from the literature data, µg/g	Measured concentrations, µg/g	Pharmacopoeia of EU, % (µg/g)	SPU, % (µg/g)
Quercetin	300-1300 [32]	130-190		
Hyperoside	5000-20000 [34]	560-1060		≥1.2% (≥12000)
Rutin	3000-16000 [34]	200-2750	Extract: ≥6% (60000)	
Hypericin	500-3000 [34]	140-680	Extract: 0.1-0.3% (1000-3000)	≥0.08% (≥800)

Pharmaceutical production is based on the construction of a pharmaceutical quality system. Such a system is single and agreed set of measures designed to ensure the quality of pharmaceutical products unconditionally at all stages of their production, as well as at subsequent stages of their storage and distribution. In Ukraine, the circulation of medicinal plants is regulated by a series of guidelines that are recommendatory and are listed in [14]. However, a single quality system has not yet been developed and implemented. Standardisation issues are also unresolved. A similar situation is observed in other countries of the world [35; 36]. The experimental data presented here illustrate the possible consequences of such a state of affairs when the quality of medicinal plants is far from being stable.

At the same time, many people consider medicinal herbs to be safer than synthetic medicines despite a lack of good scientific evidence for such a conclusion. For example, 85% of respondents take one or more natural health products, including medicinal herbs and herbal medicines, and 47% consider them as safer than prescription drugs [37]. In reality, herbal

medicines are always chemically complex, and challenges remain to neutralise differences between products made of the same medicinal herbs and ensure safety and similar therapeutic effects.

Another finding relates to the interaction of bioactive compounds with metal ions. The Pearson's correlation coefficients were calculated, and the related significance values *p* were determined for all pairs of 11 metals and eight bioactive compounds (Table 2). In total, eight interacting pairs were found to demonstrate statistically significant, either positive or negative correlations. In four other cases, the values *p* < 0.1, varying from 0.065 to 0.08, that is, the estimated significances are at the level of statistical tendency.

In addition to the metal ion – API interactions, some statistically significant correlations were recently observed between various organic compounds, in particular between rutin and hydroxycinnamic acids [38].

Four of the five metals, which are part of these correlation pairs, are involved in the biochemical processes in plants and are usually referred to as

essential macro- (K and Mg) and microelements (Fe and Mn). Cadmium belongs to a group of toxic impurities which are not necessary for the development of plants and often fall into them from the outside in various ways [22]. As shown in Fig. 3, the concentrations of toxic impurities and microelements in SJW samples can vary in a wide range. Iron shows a positive correlation with

rutin; therefore, the increased content of Fe can contribute to increased rutin concentration in medicinal herbs. In two other cases, the relationships are negative. Thus, the increase in Mn concentration from 60 µg/g to 120 µg/g (Fig. 3b) is accompanied by a drop in the content of hyperoside from 1050 µg/g to 580 µg/g (Fig. 1b).

Table 2

The Pearson's correlation coefficients are calculated for correlations between concentrations of bioactive substances and chemical elements in SJW herb samples of different producers. The relevant significances (2-tailed) are shown in parentheses

	Chlorogenic acid	Rutin	Hyperoside	Quercetin	Neochlorogenic acid	Caffeic acid	Rosemary acid	Hypericin
Mg	0.558 (0.442)	0.947* (0.050)	0.350 (0.65)	0.033 (0.967)	0.935 (0.065)	-0.771 (0.229)	-0.951* (0.049)	0.954* (0.046)
Zn	-0.263 (0.737)	0.600 (0.402)	-0.085 (0.915)	-0.786 (0.214)	0.563 (0.437)	-0.084 (0.916)	-0.735 (0.265)	0.437 (0.563)
Cu	0.076 (0.924)	-0.871 (0.13)	0.46 (0.54)	0.119 (0.881)	-0.880 (0.120)	0.730 (0.270)	0.840 (0.160)	-0.419 (0.581)
Na	-0.372 (0.628)	0.094 (0.906)	-0.841 (0.159)	0.288 (0.712)	0.139 (0.861)	-0.350 (0.650)	0.032 (0.968)	-0.425 (0.575)
K	0.089 (0.911)	0.961* (0.039)	-0.211 (0.79)	-0.174 (0.826)	0.959* (0.041)	-0.743 (0.257)	-0.960* (0.040)	0.640 (0.360)
Ni	-0.885 (0.115)	-0.741 (0.259)	-0.53 (0.47)	-0.569 (0.431)	-0.750 (0.250)	0.870 (0.130)	0.659 (0.341)	-0.888 (0.112)
Fe	-0.03 (0.97)	0.921 (0.079)	-0.315 (0.685)	-0.246 (0.754)	0.920 (0.080)	-0.683 (0.317)	-0.926 (0.074)	0.547 (0.453)
Co	-0.133 (0.867)	0.803 (0.197)	-0.559 (0.441)	-0.059 (0.941)	0.820 (0.180)	-0.719 (0.281)	-0.754 (0.246)	0.307 (0.693)
Mn	-0.608 (0.392)	0.06 (0.94)	-0.960* (0.04)	0.003 (0.997)	0.095 (0.905)	-0.179 (0.821)	0.019 (0.981)	-0.517 (0.483)
Cd	-0.993** (0.007)	-0.469 (0.531)	-0.768 (0.232)	-0.65 (0.35)	-0.474 (0.526)	0.654 (0.346)	0.395 (0.605)	-0.812 (0.188)
Pb	0.368 (0.632)	0.094 (0.906)	-0.187 (0.813)	0.894 (0.106)	0.145 (0.855)	-0.598 (0.402)	0.097 (0.903)	-0.051 (0.949)

* All statistically significant correlations are marked with asterisks (* for $p < 0.05$ and ** for $p < 0.01$)

Similarly, the concentration of chlorogenic acid is influenced by Cd: the twofold increase in the concentration of this metal (Fig. 3d) leads to a 2.4 drop of the level of chlorogenic acid (Fig. 2b).

By the norms of the World Health Organisation (WHO), the maximum values for heavy metals in medicinal plants oral intake are as follows: less than 10 µg/g and 0.3 µg/g for Pb and Cd, respectively [39]. The measured concentrations of Pb do not exceed the WHO norm (Fig. 3d). At the same time, Cd levels exceed permissible limits given by the WHO in several investigated samples (Fig. 3d). Such a result agrees with other literature data confirming the fact that *Hypericum* species are hyperaccumulators of Cd [25, 40]. Therefore, determination of toxic metals, especially Cd, in *Hypericum* species used as raw material for herbal medicines and dietary supplements is of high priority.

The revealed correlations between the concentrations of metallic ions and some bioactive

compounds give evidence to possible interactions between them. According to [40], the interaction of bioactive compounds and metal ions can be reduced to three main processes.

Some studies showed links between the content of secondary metabolites in SJW and the elements in the growth medium. For example, Ni exposure was found to suppress the production of hypericin and pseudohypericin [41]. In contrast, Cr treatment of the nutrient medium increases the concentrations of some hypericins in seedlings of SJW [42]. The most significant impact was observed at a concentration of 0.1 mM Cr(VI): pseudohypericin rose by +379% during seven days of such a treatment and protopseudohypericin increased by +404%. No changes were detected in the content of hypericin.

Also, an interaction between elements and bioactive compounds can alter their bioactivity, for example, by the formation of metal-organic complexes with flavonoids and hypericin [43; 44].

Besides, the complexing of metal ions with organic compounds controls their bioavailability [7; 9; 45].

Such effects could be used to enhance the yield of bioactive compounds and thus to make herbal medicines more potent, allowing for less product being contained in a dosage. For example [9], complexes of flavonoids and metal ions usually act as antioxidants, which are often more potent than the parent molecules. However, they may be pro-oxidants as well. Such complexes may act as chemoprotective agents, but sometimes they enhance the oxidative damage of biomolecules. Such examples illustrate a complicated interdependence between the ligand, the metal ion and the surrounding environment when interactions between all these objects result in specific properties of a given complex.

Medicinal plants usually represent complex systems. Under conditions of the absence of reference standards, instability in the chemical composition can start from the stage of collection of crude plants and further deepen during processing and storage. Therapeutic results and safety issues can vary significantly from product to product, even within a single class of herbal medication. All benefits and risks revealed in a particular herbal remedy cannot be easily extrapolated to other similar products, as is the case for synthetic pharmaceutical substances. Therefore, it is difficult to establish quality control parameters and maintain consistent quality for each batch of herbal medicines.

Nevertheless, all active pharmaceutical ingredients are chemicals, whether synthesised in plants or chemical laboratories, therefore, all they, irrespective of their source, should be controlled with the same accuracy and adjusted by similar standards of quality regarding identity, purity, and stability. Reliable and consistent quality is the basis of efficacy and safety of herbal medicinal products. For specific therapeutic purposes, it may be useful to use purified extracts with one or two of the major components. In any case, a more thorough analysis of medicinal plants and standardisation of the conditions of cultivation, collection and drying of crude plants to ensure the content of API of a specific concentration are still topical challenges that lie before the modern pharmacognosy.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr V. G. Khomenko (KNUTD) and Mr S. M. Lysenko (PJSC "Technologist") for their assistance in

performing the research by atomic absorption spectroscopy.

Conclusions

The content of bioactive substances, including total hypericins, flavonoids, and hydroxycinnamic acids, as well as essential micro and macro elements and toxic metals, was studied in Saint John's wort herbs of four different producers of Ukraine by the methods of high-performance liquid chromatography and flame atomic absorption spectroscopy.

The content of total hypericins varies by a factor of 5 from a sample to sample. The Investigated flavonoids also show the variability of their concentrations: The difference between the maximum and minimum levels of rutin reaches a factor of 10 and hyperoside – 2. The concentration of quercetin varies from sample to sample in a narrower range compared to other bioactive substances: its fluctuations do not exceed 30%.

The concentrations of hypericin and hyperoside, regulated by the State Pharmacopeia of Ukraine, appeared to be lower than the standard values.

Elemental composition is also characterised by variability. Changes in the concentration of essential macroelements (K, Mg and Na) and some of the microelements (Zn, Cu and Ni) do not exceed 30-40%. The concentration of other essential microelements (Fe, Mn, Co and Cr) varies between samples of different origin in much broader limits - from a factor of 2 (Mn) to 6 (Fe).

Some samples are enriched with both Pb and Cd to the level of 0.7 µg/g, while, in most cases, the Pb and Cd contents are in the ranges of 0.15-0.25 µg/g and 0.25-0.35 µg/g, respectively. The concentration of Pb does not exceed the WHO norm (10 µg/g) in all samples, while the Cd content is higher than the WHO norm (0.3 µg/g) in three out of four studied samples.

The presence of statistically significant correlations between the individual elements (K, Mg, Fe, Mn and Cd) and organic compounds (hypericin, rutin, hyperoside, and neochlorogenic, chlorogenic and rosemary acids) was found by the method of Pearson's pair correlations. From a practical viewpoint, the most important are positive correlations of Fe - rutin, as well as negative correlations between Mn and hyperoside and Cd with chlorogenic acid.

The experimental results obtained indicate that the existing requirements and norms for medicinal plants in Ukraine, which are sold in the pharmacy network, do not guarantee the stability

of their chemical composition and, accordingly, the stability of their therapeutic properties. Therefore, it is advisable to introduce a more thorough analysis of medicinal plants, standardise the conditions of cultivation, collection and drying of crude plants to ensure the content of API of a particular concentration, as well as a more detailed description on the packaging of the composition and effect of herbs on the human body.

Bibliography

- [1] Barnes J. St John's wort (*Hypericum perforatum* L.): a review of its chemistry, pharmacology and clinical properties / J. Barnes, L. A. Anderson, J. D. Phillipson // *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. – 2001. – Vol. 53, N5. – P. 583–600.
- [2] Bridi H. Structural diversity and biological activities of phloroglucinol derivatives from *Hypericum* species / H. Bridi, G. de Carvalho Meirelles, G. Lino von Poser // *Phytochemistry*. – 2018. – Vol. 155. – P. 203–232.
- [3] Butterweck V. St. John's wort: Role of active compounds for its mechanism of action and efficacy / V. Butterweck, M. Schmidt // *Wien Med Wochenschrift*. – 2007. – Vol. 157, N13–14. – P. 356–361.
- [4] Wölfl U. Topical Application of St. John's Wort (*Hypericum perforatum*) / U. Wölfl, G. Seellinger, C. M. Schempp // *Planta Medica*. – 2014. – Vol. 80, N2. – P. 109–120.
- [5] A systematic review of St. John's wort for major depressive disorder / E. A. Apaydin, A. R. Maher, R. Shanman [et. al.]. // *Systematic Reviews*. – 2016. – Vol. 5. – P. 148–173.
- [6] De C. Brito L. An overview of anticancer activity of *Garcinia* and *Hypericum* / L. de C. Brito, A. L. Rangel Berenger, M. R. Figueiredo // *Food and Chemical Toxicology*. – 2017. – Vol. 109, N2. – P. 847–862.
- [7] Symonowicz M. Flavonoids and their properties to form chelate complexes / M. Symonowicz, M. Kolanek // *Biotechnology and Food Sciences*. – 2012. – Vol. 76, N1. – P. 35–41.
- [8] Flavonoids as Antioxidants and Developmental Regulators: Relative Significance in Plants and Humans / C. Brunetti, M. Di Ferdinando, A. Fini [et. al.]. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2013. – Vol. 14, N2. – P. 3540–3555.
- [9] Kasprzak M. M. Properties and applications of flavonoid metal complexes / M. M. Kasprzak, A. Erxleben, J. Ochocki // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 45853–45877.
- [10] Enhancement of antioxidant and anti-inflammatory activities of bioflavonoid rutin by complexation with transition metals / I. B. Afanas'eva, E. A. Ostrakhovitch, E. V. Mikhal'chik [et. al.]. // *Biochemical Pharmacology*. – 2001. – Vol. 61, N6. – P. 677–684.
- [11] Kuntic V. Effects of Rutin and Hesperidin and their Al(III) and Cu(II) Complexes on in Vitro Plasma Coagulation Assays / V. Kuntic, I. Filipovic, Z. Vujic // *Molecules*. – 2011. – Vol. 16, N2. – P. 1378–1388.
- [12] Chlorogenic acid exhibits anti-obesity property and improves lipid metabolism in high-fat diet-induced-obese mice / A.-S. Cho, S.-M. Jeon, M.-J. Kim [et. al.]. // *Food and Chemical Toxicology*. – 2010. – Vol. 48, N3. – P. 937–943.
- [13] Rajendra Prasad N. Inhibitory effect of caffeic acid on cancer cell proliferation by oxidative mechanism in human HT-1080 fibrosarcoma cell line / N. Rajendra Prasad, A. Karthikeyan, S. Karthikeyan, B. V. Reddy // *Molecular and Cellular Biochemistry*. – 2011. – Vol. 349, N1–2. – P. 11–19.
- [14] Баула О. П. Забезпечення якості лікарських засобів рослинного походження: стан та перспективи / О. П. Баула, Т. М. Деркач // *Фармацевтичний часопис*. – 2017. – № 2. – С. 79–86.
- [15] St John's wort (*Hypericum perforatum*) products – an assessment of their authenticity and quality / A. Booker, A. Agapouda, D. A. Frommenwiler [et. al.]. // *Phytomedicine*. – 2018. – Vol. 40. – P. 158–164.
- [16] Choudhary N. An overview of advances in the standardization of herbal drugs / N. Choudhary, B. Singh Sekhon // *Journal of Pharmaceutical Education and Research*. – 2011. – Vol. 2, N2. – P. 55–70.
- [17] Kaushik D. Current issues in Authentication and Quality control of Natural Products / D. Kaushik, M. K. Pandey, A. Sharma // *Research in Plant Biology*. – 2014. – Vol. 4, N5. – P. 57–64.
- [18] Derkach, T. Pharmacopoeia Methods for Elemental Analysis of Medicines: a Comparative Study / T. Derkach, O. Baula // *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*. – 2017. – Vol. 25, N2. – P. 73–83.
- [19] Державна Фармакопея України: в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид., 1 том. – Харків: ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – 1128 с.
- [20] Гудзенко А. В. Дослідження речовин-маркерів для розробки методик контролю якості лікарських рослин, їх сумішей та полікомпонентних фітопрепаратів [дисертація]. Київ: ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України»; 2014. – 421 с.
- [21] Державна Фармакопея України: в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид., 3 том. – Харків: ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – 732 с.
- [22] Derkach T.M. Essential and Toxic Microelements in the Medicinal Remedy *Hyperichi herba* by Different Producers / T. M. Derkach, V. G. Khomenko // *Research Journal of Pharmacy and Technology*. – 2018. – Vol. 11, N2. – P. 466–474.
- [23] Derkach T. Elemental Composition of the Medicinal Plants *Hypericum perforatum*, *Urtica dioica* and *Matricaria chamomilla* Grown in Ukraine: A Comparative Study / T. Derkach, V. Khomenko // *Pharmacognosy Journal*. – 2018. – Vol. 10, N3. – P. 486–491.
- [24] Elgin Cebe G. Calcium and Magnesium Contents in Three *Hypericum* L. Species from Turkey / G. Elgin Cebe, Ö. Söğüt // *Journal of Medicinal Food*. – 2018. – Vol. 21, N8. – P. 819–822.
- [25] Elemental fingerprinting of *Hypericum perforatum* (St John's Wort) herb and preparations using ICP-OES and chemometrics / J. Owen, S. B. Kirton, S. J. Evans, J. Stair // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2016. – Vol. 125. – P. 15–21.
- [26] The Assessment of Toxic Metals in Plants Used in Cosmetics and Cosmetology / A. Fischer, B. Brodziak-Dopierała, K. Loska, J. Stojko // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2017. – Vol. 14. – P. 1280–1292.
- [27] Changes in the content of bioactive substances among *Hypericum montbretii* populations from Turkey /

- C. Cirak, J. Radusiene, L. Ivanauskas [et. al.]. // Revista Brasileira de Farmacognosia. – 2014. – Vol. 24, N1. – P. 20–24.
- [28] The impact of media composition on production of flavonoids in agitated shoot cultures of the three *Hypericum perforatum* L. cultivars 'Elixir,' 'Helos,' and 'Topas' / I. Kwiecien, J. Smolin, L. Beerhues, H. Ekiert // In Vitro Cellular & Developmental Biology – Plant. – 2018. – Vol. 54. – P. 332–340.
- [29] Comparison of chemical composition of *Hypericum perforatum* and *H. maculatum* in Estonia / L. Rusaalepp, A. Raal, T. Püssa, U. Mäeorg // Biochemical Systematics and Ecology. – 2017. – Vol. 73. – P. 41–46.
- [30] Antioxidant capacity, bioactive compounds, and volatile constituents of flowers of *Hypericum perforatum* at different harvest stages / L. Ge, Y.-Y. Yao, T.-L. Kang [et. al.]. // Acta Prataculturae Sinica. – 2017. – Vol. 26, N9. – P. 66–74.
- [31] Evaluating the content of active principles from wild *hypericum perforatum* l. in various harvesting seasons/ E. Ionescu, T. V. Iordache, C. E. Tebrencu [et. al.]. // Revista de Chimie. – 2018. – Vol. 69, N7. – P. 1892–1897.
- [32] Variation in concentrations of major bioactive compounds in *Hypericum perforatum* L. from Lithuania / E. Bagdonaitė, P. Mártonfi, M. Repčák, J. Labokas // Industrial Crops and Products. – 2012. – Vol. 35, N1. – P. 302–308.
- [33] The quantitative effects of temperature and light intensity on hyperforin and hypericins accumulation in *Hypericum perforatum* L. / M. S. Odabas, J. Radusiene, N. Camas [et. al.]. // Journal of Medicinal Plants Research. – 2009. – Vol. 3, N7. – P. 519–525.
- [34] St. John's Wort (*Hypericum* Spp.) – Relation between the biological source and medical properties / N. Kladar, B. Srđenović, N. Grujić [et. al.]. // *Hypericum: Botanical Sources, Medical Properties and Health Effects*; H. R. Davis (ed.). – Nova Science Publishers, Inc.: N.-Y., USA, 2015. – P. 53–80.
- [35] Booker A. Value Chains of Botanicals and Herbal Medicinal Products: A European Perspective / A. Booker, M. Heinrich // Herbal Gram. – 2016. – Vol. 112. – P. 40–45.
- [36] Ghosh D. Quality issues of herbal medicines: internal and external factors / D. Ghosh // International Journal of Complementary & Alternative Medicine. – 2018. – Vol. 11, N1. – P. 67–69.
- [37] Barry A.R. Patients' perceptions and use of natural health products / A. R. Barry // Canadian Pharmacists Journal. – 2018. – Vol. 151, N4. – P. 254–262.
- [38] Вміст біологічно активних речовин та елементний склад трави звіробою різних виробників / Т. М. Деркач, В. В. Страшний, О. О. Старікова, С. М. Лисенко // Фармацевтичний часопис. – 2018. – № 4. – С. 17–25.
- [39] WHO guidelines for assessing quality of herbal medicines with reference to contaminants and residues. WHO Press: Geneva, Switzerland, 2007. – 105 p.
- [40] Owen J. D. Investigation of the Elemental Profiles of *Hypericum perforatum* as used in herbal remedies / J. D. Owen // PhD thesis. University of Hertfordshire, UK, March 2013, 205 p. Available from: <https://core.ac.uk/download/pdf/29840202.pdf>
- [41] Nickel contamination affects growth and secondary metabolite composition of St. John's wort (*Hypericum perforatum*) / S. J. Murch, K. Haq, H. P. V. Rupasinghe, P. K. Saxena // Environmental and Experimental Botany. – 2002. – Vol. 49. – P. 251–257.
- [42] Induction of hypericins in *Hypericum perforatum* in response to chromium / B. Tirillini, A. Ricci, G. Pintore [et. al.]. // Fitoterapia. – 2006. – Vol. 77, N3. – P. 164–70.
- [43] de Souza R. F. V. Antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions / R. F. V. De Souza, W. F. De Giovanni // Redox Report. – 2004. – Vol. 9, N2. – P. 97–104.
- [44] Antioxidant Activities of Quercetin and Its Complexes for Medicinal Application / D. Xu, M. J. Hu, Y. Q. Wang, Y. L. Cui // Molecules. – 2019. – Vol. 24, N6. – P. 1123–1138.
- [45] Bravo A. Metal complexes of the flavonoid quercetin: antibacterial properties / A. Bravo, J. R. Anaconda // Transition Metal Chemistry. – 2001. – Vol. 26, N1. – P. 20–23.

References

- [1] Barnes, J., Anderson, L. A., Phillipson, J. D. (2001). St John's wort (*Hypericum perforatum* L.): a review of its chemistry, pharmacology and clinical properties. J Pharm Pharmacol, 53(5), 583–600.
<https://doi.org/10.1211/0022357011775910>
- [2] Bridi, H., de Carvalho Meirelles, G., Lino von Poser, G. (2018). Structural diversity and biological activities of phloroglucinol derivatives from *Hypericum* species. Phytochem, 155, 203–232.
<https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2018.08.002>
- [3] Butterweck, V., Schmidt, M. (2007). St. John's wort: Role of active compounds for its mechanism of action and efficacy. Wien Med Wochenschr, 157(13–14), 356–361.
<https://doi.org/10.1007/s10354-007-0440-8>
- [4] Wölflle, U., Seellinger, G., Schempp, C.M. (2014). Topical Application of St. John's Wort (*Hypericum perforatum*). Planta Med, 80(2), 109–120.
<http://dx.doi.org/10.1055/s-0033-1351019>
- [5] Apaydin, E. A., Maher, A. R., Shanman, R., Booth, M. S., Miles, J. N. V., Sorbero, M. E., Hempel, S. (2016). A systematic review of St. John's wort for major depressive disorder. Syst Rev, 5, 148–173.
<https://doi.org/10.1186/s13643-016-0325-2>
- [6] De C. Brito, L., Rangel Berenger, A.L., Figueiredo, M. R. (2017). An overview of anticancer activity of *Garcinia* and *Hypericum*. Food Chem Toxicol, 109(2), 847–862.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.03.053>
- [7] Symonowicz, M., Kolanek, M. (2012). Flavonoids and their properties to form chelate complexes. Biotechnol Food Sci, 76(1), 35–41.
- [8] Brunetti, C., Di Ferdinando, M., Fini, A., Pollastri, S., Tattini, M. (2013). Flavonoids as Antioxidants and Developmental Regulators: Relative Significance in Plants and Humans. Int J Mol Sci, 14(2), 3540–3555.
<https://doi.org/10.3390/ijms14023540>
- [9] Kasprzak, M. M., Erxleben, A., Ochocki, J. (2015). Properties and applications of flavonoid metal complexes. RSC Adv, 5, 45853–45877.
<https://doi.org/10.1039/C5RA05069C>
- [10] Afanas'eva, I. B., Ostrakhovitch, E. A., Mikhail'chik, E. V., Ibragimova, G. A., Korkina, L.G. (2001). Enhancement of antioxidant and anti-inflammatory activities of bioflavonoid rutin by complexation with transition metals. Biochem Pharmacol, 61(6), 677–684.
- [11] Kuntic, V., Filipovic, I., Vujic, Z. (2011). Effects of Rutin and Hesperidin and their Al(III) and Cu(II) Complexes on in Vitro Plasma Coagulation Assays. Molecules, 16(2), 1378–1388.
<https://doi.org/10.3390/molecules16021378>

- [12] Cho, A.-S., Jeon, S.-M., Kim, M.-J., Yeo, J., Seo, K.-I., Choi, M.-S., Lee, M.-K. (2010). Chlorogenic acid exhibits anti-obesity property and improves lipid metabolism in high-fat diet-induced-obese mice. *Food Chem. Toxicol.*, 48(3), 937–943. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.01.003>
- [13] Rajendra Prasad, N., Karthikeyan, A., Karthikeyan, S., Reddy, B.V. (2011). Inhibitory effect of caffeic acid on cancer cell proliferation by oxidative mechanism in human HT-1080 fibrosarcoma cell line. *Mol Cell Biochem*, 349(1–2), 11–19. <https://doi.org/10.1007/s11010-010-0655-7>.
- [14] Baula, O.P., Derkach, T.M. (2017). [Quality assurance of herbal medicinal products: status and prospects]. *Farmatsevtichnyi chasopys – Pharmaceutical Review*, 2, 79–86 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2017.2.7816>
- [15] Booker, A., Agapouda, A., Frommenwiler, D.A., Scotti, F., Reich, E., Heinrich, M. (2018). St John's wort (*Hypericum perforatum*) products – an assessment of their authenticity and quality. *Phytomedicine*, 40, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2017.12.012>.
- [16] Choudhary, N., Singh Sekhon, B. (2011). An overview of advances in the standardization of herbal drugs. *J. Pharm Educ. Res.*, 2(2), 55–70.
- [17] Kaushik, D., Pandey, M.K., Sharma, A. (2014). Current issues in Authentication and Quality control of Natural Products. *Res. Plant. Biol.*, 4(5), 57–64.
- [18] Derkach, T., Baula, O. (2017) *Pharmacopoeia Methods for Elemental Analysis of Medicines: a Comparative Study*. Bull Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem., 25(2), 73–83. <https://doi.org/10.15421/081711>.
- [19] Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for Quality of Medicines. [State Pharmacopoeia of Ukraine]. 2nd ed., Vol. 1. Kharkiv: Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for Quality of Medicines; 2015. (in Ukrainian).
- [20] Hudzenko, A.V. [Investigation of marker substances for the development of methods for quality control of medicinal plants, their mixtures and polycomponent phytopreparations]. Kyiv: DU «Institut farmakologicheskoy toksykologicheskoy NAMN Ukrainy», 2014. (in Ukrainian).
- [21] Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for Quality of Medicines. [State Pharmacopoeia of Ukraine]. 2nd ed., Vol. 3. Kharkiv: Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for Quality of Medicines; 2014. (in Ukrainian).
- [22] Derkach, T.M., Khomenko, V.G. (2018). Essential and Toxic Microelements in the Medicinal Remedy *Hyperichi herba* by Different Producers. *Res. J. Pharm. Technol.*, 11(2), 466–474. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2018.00086.0>
- [23] Derkach, T., Khomenko, V. (2018). Elemental Composition of the Medicinal Plants *Hypericum perforatum*, *Urtica dioica* and *Matricaria chamomilla* Grown in Ukraine: A Comparative Study. *Pharmacogn J.*, 10(3), 486–491. <https://doi.org/10.5530/pj.2018.3.80>
- [24] Elgin Cebe, G., Söğüt, Ö. (2018). Calcium and Magnesium Contents in Three *Hypericum L.* Species from Turkey. *J. Med. Food*, 21(8), 819–822. <https://doi.org/10.1089/jmf.2017.0117>
- [25] Owen, J., Kirton, S.B., Evans, S.J., Stair, J. (2016). Elemental fingerprinting of *Hypericum perforatum* (St John's Wort) herb and preparations using ICP-OES and chemometrics. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 125, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.054>
- [26] Fischer, A., Brodziak-Dopierała, B., Loska, K., Stojko, J. (2017). The Assessment of Toxic Metals in Plants Used in Cosmetics and Cosmetology. *Int J Environ Res Public Health*, 14, 1280–1292. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101280>
- [27] Cirak, C., Radusiene, J., Ivanauskas, L., Jakstas, V., Čamas, N. (2014). Changes in the content of bioactive substances among *Hypericum montbretii* populations from Turkey. *Rev Bras Farmacogn*, 24(1), 20–24. <http://dx.doi.org/10.1590/0102-695X20142413352>
- [28] Kwiecień, I., Smolin, J., Beerhues, L., Ekiert, H. (2018). The impact of media composition on production of flavonoids in agitated shoot cultures of the three *Hypericum perforatum L.* cultivars 'Elixir,' 'Helos,' and 'Topas'. In *Vitro Cell Dev Biol Plant*, 54, 332–340. <https://doi.org/10.1007/s11627-018-9900-7>
- [29] Rusalepp, L., Raal, A., Püssa, T., Mäeorg, U. (2017). Comparison of chemical composition of *Hypericum perforatum* and *H. maculatum* in Estonia. *Biochem. Syst. Ecol.*, 73, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2017.06.004>
- [30] Ge, L., Yao, Y.-Y., Kang, T.-L., Li, J.-Y., He, H.-J., Yang, D.-L., Li, M.-F. (2017). Antioxidant capacity, bioactive compounds, and volatile constituents of flowers of *Hypericum perforatum* at different harvest stages. *Acta Prataculturae Sinica*, 26(9), 66–74. <https://doi.org/10.11686/cyxb2016484>
- [31] Ionescu, E., Iordache, T.V., Tebrencu, C.E., Cretu, R.M., Florea, A.M., Radu, A.L., Zaharia, A., Sarbu, A. (2018). Evaluating the content of active principles from wild *hypericum perforatum l.* in various harvesting seasons. *Revista de Chimie*, 69(7), 1892–1897.
- [32] Bagdonaitė, E., Mártonfi, P., Repčák, M., Labokas, J. (2012). Variation in concentrations of major bioactive compounds in *Hypericum perforatum L.* from Lithuania. *Ind. Crops. Prod.*, 35(1), 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.018>.
- [33] Odabas, M.S., Radusiene, J., Čamas, N., Janulis, V., Ivanauskas, L., Cirak, C. (2009). The quantitative effects of temperature and light intensity on hyperforin and hypericins accumulation in *Hypericum perforatum L.* *J. Med. Plant. Res.*, 3(7), 519–525.
- [34] Kladar, N., Srđenović, B., Grujić, N., Rat, M., Gavarić, N., Anačkov, G., Božin, B. (2015). St. John's Wort (*Hypericum Spp.*) – Relation between the biological source and medical properties. In: H. R. Davis (Ed.), *Hypericum: Botanical Sources, Medical Properties and Health Effects* (pp. 53–80) New York, USA: Nova Science Publishers, Inc.
- [35] Booker, A., Heinrich, M. (2016). Value Chains of Botanicals and Herbal Medicinal Products: A European Perspective. *Herbal Gram.*, 112, 40–45.
- [36] Ghosh, D. (2018). Quality issues of herbal medicines: internal and external factors. *Int J Complement Alt Med*, 11(1), 67–69. <https://doi.org/10.15406/ijcam.2018.11.00350>
- [37] Barry, A.R. (2018). Patients' perceptions and use of natural health products. *Can. Pharm. J. (Ott)*, 151(4), 254–262. <https://doi.org/10.1177/1715163518779409>
- [38] Derkach, T.M., Strashnyi, V.V., Starikova, O.O., Lysenko, S.M. (2018). [Content of bioactive substances and elemental composition of Saint John's wort herbs of different producers]. *Farmatsevtichnyi chasopys – Pharmaceutical Review*, 4, 17–25 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.11603/2312-0967.2018.4.9576>
- [39] WHO guidelines for assessing quality of herbal medicines with reference to contaminants and residues. WHO Press: Geneva, Switzerland, 2007.
- [40] Owen, J.D. (2013). Investigation of the Elemental Profiles of *Hypericum perforatum* as used in herbal remedies. PhD thesis. University of Hertfordshire, UK. Available from: <https://core.ac.uk/download/pdf/29840202.pdf>

-
- [41] Murch, S. J., Haq, K., Rupasinghe, H. P. V., Saxena, P. K. (2002). Nickel contamination affects growth and secondary metabolite composition of St. John's wort (*Hypericum perforatum*). *Environ Exp Botany*, 49, 251-257. [http://dx.doi.org/10.1016/S0098-8472\(02\)00090-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0098-8472(02)00090-4)
- [42] Tirillini, B., Ricci, A., Pintore, G., Chessa, M., Sighinolfi, S. (2006). Induction of hypericins in *Hypericum perforatum* in response to chromium. *Fitoterapia*, 77(3), 164-70. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2006.01.011>
- [43] de Souza, R. F. V., De Giovani, W. F. (2004). Antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions. *Redox Report*, 9(2), 97-104. <https://doi.org/10.1179/135100004225003897>
- [44] Xu, D., Hu, M. J., Wang, Y. Q., Cui, Y. L. (2019). Antioxidant Activities of Quercetin and Its Complexes for Medicinal Application. *Molecules*, 24(6), 1123-1138. <https://doi.org/10.3390/molecules24061123>
- [45] Bravo, A., Anaconda, J. R. (2001). Metal complexes of the flavonoid quercetin: antibacterial properties. *Transit. Met. Chem.*, 26(1), 20-23. <https://doi.org/10.1023/A:1007128325639>



UDC 544.653.2

THE SYNTHESIS AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF PbO₂-POLYELECTROLYTE AND PbO₂-SURFACTANT COMPOSITE COATINGS

Tatiana V. Luk'yanenko, Olesia B. Shmychkova, Carolina V. Yanova, Natalia I. Krivonosova,
Alexander B. Velichenko*

Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine

Received 17 May 2019; accepted 14 June 2019, Available online 16 August 2019

Abstract

The regularities of the PbO₂-polyelectrolyte and PbO₂-surfactant composite coatings deposition have been investigated. On a cyclic voltammogram (CV) several characteristic areas can be distinguished: at the anode region of the CV at potentials higher than 1.4 V, the anode current is growing exponentially due to the simultaneous reactions of Pb(II) oxidation and the evolution of oxygen. At the cathodic branch of a CV, a current maximum is observed at potentials of 1.0–1.2 V, corresponding to the reaction of the reduction of lead dioxide. If the polyaminoguanidine hydrochloride is present in the electrolyte, the electrodeposition of lead dioxide is inhibited. If the anionic polymer additive Nafion® is in the electrolyte, one can see an increase in the peak of cathodic reduction of lead dioxide, which indicates an increase in the formation rate of PbO₂. The addition to the electrolyte of anionic surfactants leads to a slight inhibition of the process of deposition of PbO₂. As one can see from the experimental data, the adsorption of anionic surfactants is described satisfactorily by the Langmuir isotherm. Values of the limiting adsorption and the adsorption equilibrium constant were calculated. According to the results obtained, the anionic surfactants, cationic polyelectrolyte polyaminoguanidine hydrochloride and anionic polyelectrolyte Nafion® can be used as additives to the electrolyte during the deposition of the lead dioxide. It has been established, that they are being included into the growing deposit by forming the composite coatings with different composition and various electrocatalytic activity in the reaction of the evolution of oxygen. The content of organic compound in the oxide can vary from 2 to 16 w.%, a surfactant-oxide and polyelectrolyte-oxide composite coating is formed. The overpotential of the oxygen evolution decreases in the line C₄F₉SO₃K > C₁₂H₂₅O₄SNa > C₁₆H₂₉O₆SNa. It should be noted that the energy of adsorption on PbO₂ increases in the same line.

Keywords: polyelectrolyte; surfactant; lead dioxide; nitrate electrolyte; oxygen evolution reaction.

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ PbO₂-ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ ТА PbO₂-ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ

Тетяна В. Лук'яненко, Олександр Б. Веліченко*, Олеся Б. Шмичкова, Кароліна В. Янова,
Наталія І. Кривonosова

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, м. Дніпро, 49005 Україна

Анотація

Досліджено закономірності електроосадження композиційних покриттів PbO₂-поліелектроліт і PbO₂-поверхнево-активна речовина. На циклічній вольтамперограмі можна виділити кілька характерних областей: на анодній гілці за потенціалів вище 1,4 В струм зростає експоненціально через одночасний перебіг реакцій окиснення Pb(II) та виділення кисню. На катодній гілці вольтамперограми спостерігається максимум струму за потенціалів 1,0–1,2 В, відповідно до реакції відновлення плумбум(IV) оксиду. За наявності гідрохлориду поліаміногуанідину в розчині, електроосадження плумбум(IV) оксиду інгібується, тоді як наявність аніонної полімерної добавки Nafion® приводить до збільшення піку катодного відновлення плумбум(IV) оксиду, що вказує на збільшення швидкості утворення PbO₂. Додавання в електроліт аніонних поверхнево-активних речовин приводить до незначного пригнічення процесу осадження PbO₂. Як видно з експериментальних даних, адсорбція аніонних ПАВ задовільно описується ізотермою Ленгмюра. Були розраховані значення граничної адсорбції та константи адсорбційної рівноваги. Згідно з отриманими результатами, аніонні поверхнево-активні речовини, катіонний поліелектроліт поліаміногуанідін гідрохлорид і аніонний поліелектроліт Nafion® можуть використовуватися в якості добавок до електроліту осадження плумбум(IV) оксиду. Встановлено, що вони включаються в оксид, утворюючи композиційні покриття з різним складом і електрокаталітичною активністю в реакції виділення кисню. Вміст органічної сполуки в оксиді може варіюватися від 2 до 16 мас.%, утворюючи композиційне покриття ПАВ-оксид і поліелектроліт-оксид. Перенапруга виділення кисню зменшується в ряду C₄F₉SO₃K > C₁₂H₂₅O₄SNa > C₁₆H₂₉O₆SNa. Слід зазначити, що енергія адсорбційної взаємодії з PbO₂ збільшується в тому ж ряду.

Ключові слова: поліелектроліт; поверхнево-активна речовина; плумбум діоксид; нітратний електроліт.

*Corresponding author: Tel.: +380562473627; fax: +380562473627; e-mail address: velichenko@ukr.net

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University. doi: 10.15421/081910

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ PbO_2 -ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ И PbO_2 -ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Татьяна В. Лукьяненко, Александр Б. Величенко*, Олеся Б. Шмычкова, Каролина В. Янова, Наталья И. Кривоносова

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина 8, г. Днепро, 49005, Украина

Аннотация

Исследованы закономерности электроосаждения композиционных покрытий PbO_2 -полиэлектролит и PbO_2 -поверхностно-активное вещество. На циклической вольтамперограмме можно выделить несколько характерных областей: на анодной ветви при потенциалах выше 1,4 В ток растет экспоненциально из-за одновременных реакций окисления Pb(II) и выделения кислорода. На катодной ветви вольтамперограммы наблюдается максимум тока при потенциалах 1,0–1,2 В, соответствующий реакции восстановления диоксида свинца. При наличии гидрохлорида полиаминогуанидина в растворе, электроосаждение диоксида свинца ингибируется, тогда как наличие анионной полимерной добавки Nafion® приводит к увеличению пика катодного восстановления диоксида свинца, что указывает на увеличение скорости образования PbO_2 . Добавление в электролит анионных поверхностно-активных веществ приводит к незначительному ингибированию процесса осаждения PbO_2 . Как видно из экспериментальных данных, адсорбция анионных ПАВ удовлетворительно описывается изотермой Ленгмюра. Были рассчитаны значения предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия. Согласно полученным результатам, анионные поверхностно-активные вещества, катионный полиэлектролит полиаминогуанидин гидрохлорид и анионный полиэлектролит Nafion® могут использоваться в качестве добавок к электролиту осаждения диоксида свинца. Установлено, что они включаются в растущий осадок, образуя композиционные покрытия с различным составом и электрокаталитической активностью в реакции выделения кислорода. Содержание органического соединения в оксиде может варьироваться от 2 до 16 мас.%, образуя композиционное покрытие ПАВ-оксид и полиэлектролит-оксид. Перенапряжение выделения кислорода уменьшается в ряду $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K} > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa} > \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SNa}$. Следует отметить, что энергия адсорбционного взаимодействия с PbO_2 увеличивается в том же ряду.

Ключевые слова: полиэлектролит; поверхностно-активное вещество; диоксид свинца; нитратный электролит.

Introduction

Lead dioxide electrodes are of considerable interest in their use at high anodic polarizations [1–3]. They can be obtained by electrodeposition from aqueous solutions and are characterized by high electrical conductivity, low cost, suitable corrosion resistance and high electrocatalytic activity in reactions proceeding at high anodic potentials with the participation of oxygen-containing radicals [1; 4; 5]. At the same time, lead dioxide-based materials have not yet had wide practical application, because of unsuitable mechanical properties, which are manifested when the composite metal-based dimensionally-stable anodes are being created, such as the bad adhesion of the active layer to the substrate, in particular. In this case, the rate of mechanical destruction of the oxide layer of a dimensionally-stable anode is proportional to the intensity of the evolution of oxygen. One of the ways to solve this problem is the surface treatment, the creation of a transition layer, the deposition of a catalyst on the another type of substrate, for example Ebonex® [6]. Another way is to create a composite material that would not be inferior in its properties to the base oxide, but at the same time will have lower internal stresses [7–11].

It is widely recognized, that the presence in the solutions for the deposition of various additives of ions and oxides of other metals has a significant

effect on the composition, physico-chemical properties and electrocatalytic activity of the obtained lead dioxide based materials [7; 12–15]. At the same time, in contrast to metal coatings, the effect of organic additives on the regularities of PbO_2 electrodeposition and the properties of resulting materials remains virtually uninvestigated. Since the electrodeposition of lead dioxide is carried out at high anodic potentials, at which most organic compounds oxidize at a sufficiently high rate, the choice of additives is a significant problem. Based on the general considerations, water-soluble polymers (polyelectrolytes) may have value for its usage as an additive to the deposition electrolyte. The long polymer chain and high molecular weight of the polyelectrolytes would ensure the stability of this class of compounds in the range of PbO_2 electrodeposition potentials. In this paper, we investigated the effect of a polymer additive on the electrodeposition of lead dioxide, the composition and the properties of the materials obtained.

Experimental and Methods

All chemicals were of the class of reagents. Lead dioxide was electrodeposited from the nitrate electrolytes which contained 0.1 M HNO_3 , 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Platinized titanium was used as a sheet. It was treated as described in [7] before the platinum

layer was deposited. The content of organic compounds varied within: $1 \cdot 10^{-6}$ to 0.01 M, depending on the purposes of the experiment. Electrolyte compositions and conditions of the deposition of composite coatings were selected in such a way that in all cases the current efficiency of lead dioxide deposition was about 100%.

Electrodeposition regularities of doped lead dioxide were studied on a Pt rotating disk electrode (Pt-RDE, 0.19 cm^2) by steady-state voltammetry, chronoamperometry. For the RDE experiments the voltammetry system SVA-1BM was used. The rate of the scanning potential was varied within $1 \div 100 \text{ mV/s}$ depending on purposes of the experiments. Before an each experiment, the electrode surface was treated with freshly prepared mixture (1:1) of concentrated H_2SO_4 and H_2O_2 [7]. This preliminary treatment technique permits to stabilize the electrode surface, which is oxidized to a certain state under the action of strong oxidizing medium (the phase and chemical composition of the oxides on the surface is defined), which determines the favourable reproducibility in obtaining the cyclic voltammograms in the background electrolyte (0.1 M HNO_3). Voltammetry measurements were carried out in a standard temperature-controlled three-electrode cell.

The reaction of the evolution of oxygen was investigated by steady-state polarization on a computer controlled EG & G Princeton Applied Research potentiostat model 273A in 1M H_2SO_4 . All potentials were recorded and reported vs. $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}_{(\text{sat.})}$.

Adsorption measurements were carried out in 0.5 g of PbO_2 powder in 0.1 M HCl solutions containing various amounts of additive. It should be noted that the measurements were carried out with the presence of the indifferent electrolyte (0.1 M KCl), which shielded the electrostatic field of the oxide surface. The time for establishing the adsorption equilibrium was 24 hours. The content of organic substance was determined by the photocolourimetric measurements after the extraction of ionic associate with chloroform.

Results and Discussion

The development of a technology sets the task of creating new composite polymer coatings or films that combine both metal and / or oxide properties and polymer properties (high elasticity and strength). The electrodeposition method has been well studied for the preparation of polymer films [16–19]. Electrodeposition is also an effective method in the manufacture of ceramic materials, as well as organoceramic films [20–22].

Electrodeposition of ceramic materials can be performed both in cathodic and anodic ways. At the same time the nanostructured ceramic films are formed. The main component of the formation of films is one that is used for the electrophoresis – a process in which the charged ceramic particles, which are dispersed in a solution, migrate in an electric field to the electrode. The formation of the composite occurs by coagulation of particles on the surface of the electrode. For a more successful deposition of ceramic films the electrolytes include various additives, such as polymers, which influence the formation of colloidal particles [23].

It should be noted that there are no data in the literature describing the effect of polyelectrolytes on the regularities of electrodeposition and the physico-chemical properties of oxide materials, lead dioxide in particular.

In some cases, small amounts of ionic additives are included in the growing oxide, forming the micromodified materials based on lead dioxide [7; 12]. On this basis, it should be assumed that the addition of organic substances will also affect the electrodeposition, composition and the properties of the oxide materials.

At the beginning of investigation, polyelectrolytes and surfactants of various classes were selected.

Polyelectrolytes:

- i) cationic
polyaminoguanidine hydrochloride;
acrylamide based polymer Magnafloc (Ciba);
- ii) anionic
perfluorinated ionite Nafion® (Du pont).

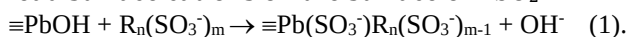
Surfactants:

- i) cationic
aethonium (1,2-ethylene-bis-(N-decyloxycarbonylmethyl-N, N-dimethylammonium) dichloride);
- ii) anionic
potassium nonafluoro-1-butanefluorobutanesulfonate ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$);
sodium dodecyl sulfate (SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$);
sodium laureth sulfate (SLES, $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{SO}_6\text{Na}$);
- iii) non-ionic
nonoxynol-3 (monoalkyl ether of polyethylene glycol based on primary fatty alcohols).

Since the organic additives must be adsorbed on the surface of the oxide, the adsorption of the compounds included in the PbO_2 has been investigated.

It was established that the adsorption of Nafion® (Fig. 1) and polyaminoguanidine hydrochloride (Fig. 2) on the surface of lead dioxide is described by an isotherm, similar to the Langmuir isotherm. The nature of the adsorption isotherm shows the high affinity of the adsorbate

to the surface. Even at low concentrations, the magnitude of adsorption increases sharply and quickly reaches an almost constant value. As a result of potentiometric measurements, it was established that the adsorption of Nafion® on PbO₂ is accompanied by a shift of the zero charge point of the oxide to a region of higher pH. This suggests that the adsorption of polyelectrolyte at pH < pH₀ is caused by not only the electrostatic attraction of the polyanion to the positively charged surface of lead dioxide, but also, apparently, as a result of some specific interaction. This assumption is well-supported by the data on the adsorption material balance [24]. It was established that the adsorption of the polymer is accompanied by the release of OH⁻ ions. If we assume that the adsorption is carried out with the participation of the SO₃⁻ groups of the polymer, the release of hydroxide ions can be explained by the coordinating interaction of the polyanion with the lead surface cations on the surface of PbO₂:



With a decrease of the pH of the solution, the adsorption of Nafion® on PbO₂ increases significantly (see Fig. 1), which can be associated with both the increasing role of the electrostatic factor, caused by the increase in the positive charge of the oxide, and the transition of the polymer to the protonated form.

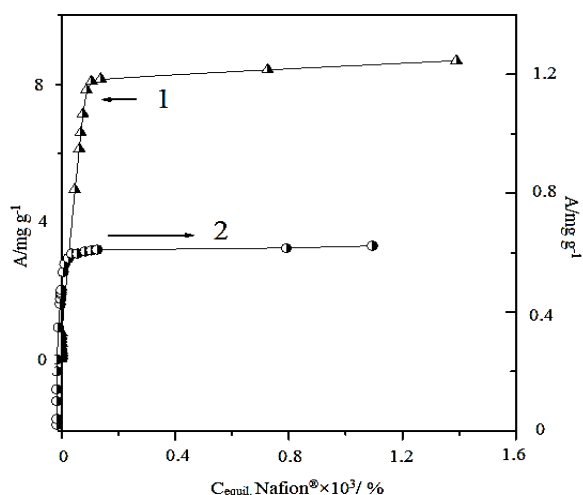


Fig. 1. The adsorption of anionic polyelectrolyte Nafion® on the lead dioxide in 0.1 M HCl (1) and H₂O (2)

The adsorption of Magnafloc is also specific, and its basic regularities are similar to those previously described for Nafion®.

As one can see from the experimental data, the adsorption of anionic surfactants is described satisfactorily by the Langmuir isotherm (Fig. 3).

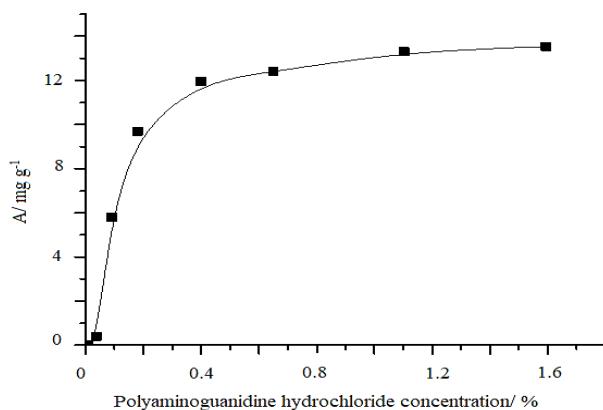


Fig. 2. The adsorption of cationic polyelectrolyte polyaminoguanidine hydrochloride on the lead dioxide in H₂O

In coordinates $A^{-1}=f(C^{-1})$, a linear dependence is observed (correlation factor 0.998), from which the values of the limiting adsorption and the adsorption equilibrium constant were calculated (Table 1).

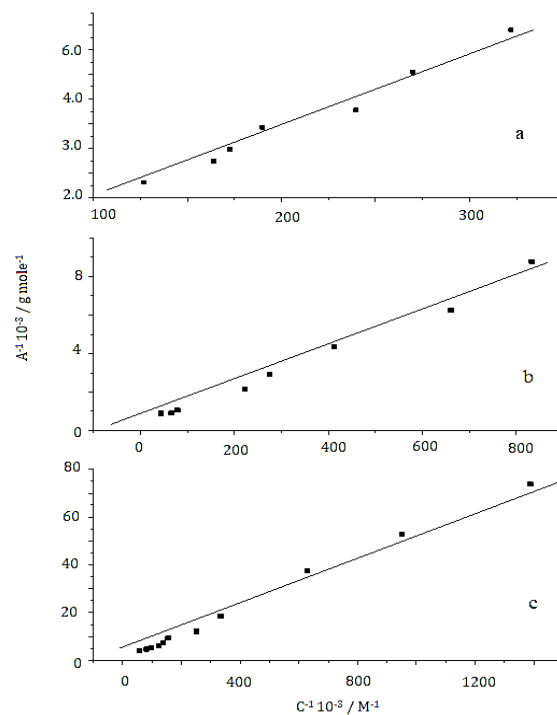


Fig. 3. The Langmuir isotherm of SDS (a), SLES (b) and potassium nonafluoro-1-butanesulfonate (c) on PbO₂ in linear coordinates

The values of the energy of adsorption interaction ($-\Delta G$) are changed in line $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SNa} > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa} > \text{C}_4\text{F}_9\text{O}_3\text{SK}$ and are 35.0; 34.1 and 31.5 kJ mol⁻¹, respectively. The obtained values indicate the electrostatic adsorption of anionic surfactants on the lead dioxide. This is also confirmed by a slight shift of the pH₀ of the oxide, which is 0.71 ± 0.1 V in 0.1 M HNO₃ [7; 24].

Table 1

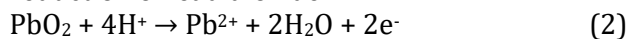
Adsorption parameters of anionic surfactants		
Surfactant	Limiting adsorption $A_{\infty} \cdot 10^3$, mole g^{-1}	Adsorption equilibrium constant
$C_4F_9SO_3K$	3.07	6022.1
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	3.72	17162.4
$C_{16}H_{29}SO_6Na$	4.15	24638.4

Non-ionic and cationic surfactants are not adsorbed on the positively charged PbO_2 surface.

The next step was to investigate the electrochemical stability of the organic additives which have an impact on the PbO_2 deposition potentials.

Cyclic voltammograms (CV) were taken on a Pt-electrode in a 0.1 M HNO_3 background electrolyte with the included additives (potential scan range 0–1.8 V). It was found that the cationic polyelectrolyte Magnafloc shows an electrochemical activity, forming a phase film on the electrode. In this regard, this polyelectrolyte is not of our interest in further research. The remaining additives, selected by the adsorption, did not show an electrochemical activity in the potential range under study. Thus, anionic polyelectrolyte Nafion®, cationic polyelectrolyte polyaminoguanidine hydrochloride and anionic surfactants can be used as additives to the lead dioxide deposition electrolyte.

To determine the effect of organic additives on electrodeposition of lead dioxide qualitatively, the cyclic voltammograms were obtained on a platinum electrode. On the CV (potential scan range 0.8–1.6 V) several characteristic areas can be distinguished [7, 25] (Fig. 4). At the anode region of the CV at potentials higher than 1.4 V, an anode current is growing exponentially due to the simultaneous reactions of $Pb(II)$ oxidation and oxygen evolution. At the cathodic branch of the CV, a current maximum is observed at the potentials of 1.0–1.2 V, corresponding to the reaction of the reduction of lead dioxide:



As it was established earlier [7; 25], the area and size of the cathode peak characterizes the amount of oxide formed on the electrode surface, that allows one to use these parameters for a

qualitative assessment of the PbO_2 electrodeposition rate.

The addition of polyelectrolytes into the deposition electrolyte affects the oxidation process of Pb^{2+} (Fig. 4). At the same time, the nature of the substance plays a significant role. When polyaminoguanidine hydrochloride is present in the electrolyte, the electrodeposition of lead dioxide is inhibited. With the presence of anionic polymer additive Nafion® in the electrolyte, one can see an increase in the peak of cathodic reduction of lead dioxide on the CV (see Fig. 4), which indicates an increase in the formation rate of PbO_2 .

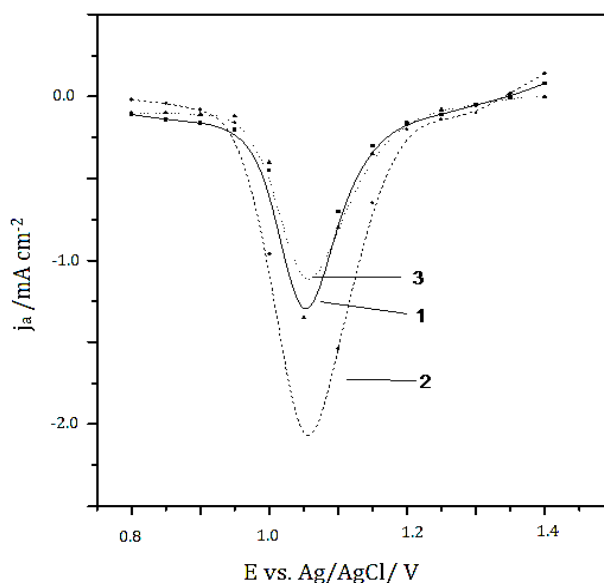


Fig. 4. Cyclic voltammograms cathodic branches (scan range 0.8 to 1.6 V) on Pt-DE in solutions containing 0.01 M $Pb(NO_3)_2$ + 0.1 M HNO_3 (1) + 0.2% Nafion® (2) or 0.2% of polyaminoguanidine hydrochloride. $v=100$ mV/s.

The addition to the deposition electrolyte of anionic surfactants leads to a slight inhibition of the process of deposition of PbO_2 (Fig. 5).

It was established that the additives chosen for further studies (anionic surfactants, polyaminoguanidine hydrochloride and Nafion®) are being included in the growing lead dioxide. The content of organic compound in the oxide can vary from 2 to 16 w.%, the surfactant–oxide and polyelectrolyte–oxide composite coating is formed (Table 2).

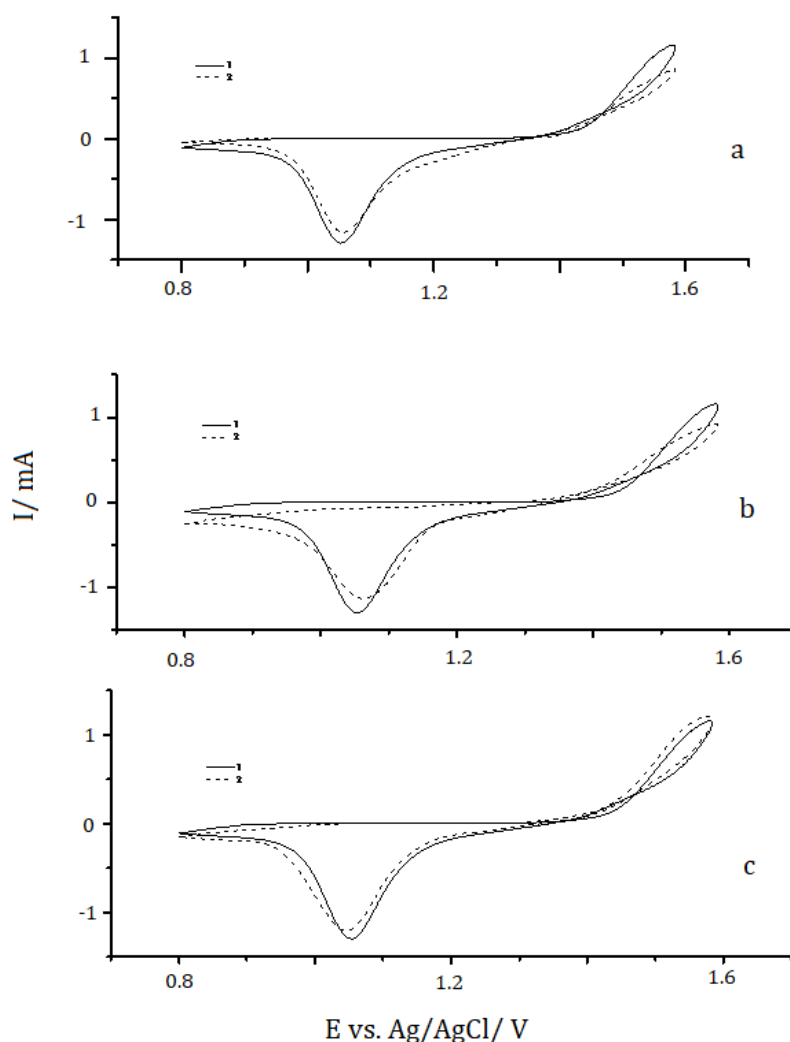


Fig. 5. Cyclic voltammograms (scan range 0.8 to 1.6 V) on Pt-DE in solutions containing 0.01 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.1 M HNO_3 + 0.0003 M SDS (a); SLES (b); $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ (c). $v=100$ mV/s.

Table 2
The content of polyelectrolytes and surfactants in PbO_2 -anodes due to deposition conditions

Solution, $j_a = 4 \text{ mA cm}^{-2}$	w. %
0.1M HNO_3 + 0.1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.02% polyaminoguanidine hydrochloride	1.9
0.1M HNO_3 + 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.05% Nafion®	7.6
1M HNO_3 + 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.005 M $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}_3\text{Si}$	16.2
0.1M HNO_3 + 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.0007 M C_{12}H_2	4.2
0.5M HNO_3 + 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 0.007 M $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{I}$	4.8

The inclusion of organic additives into the coating (like the ionic additives [12, 25]) can have a significant impact on physico-chemical properties of obtained materials, for example, on their morphology and structure.

It should also be assumed that the composite oxide-surfactant and oxide-polyelectrolyte materials will differ significantly in their

electrocatalytic activity from lead dioxide. Since the vast majority of electrochemical processes at high anodic potentials occur with the participation of oxygen-containing particles which are adsorbed on the electrode (so-called oxygen transfer reactions), it is convenient to evaluate the nature of effects by changing the reaction rate of the evolution of the oxygen.

The rate of the process of the evolution of oxygen on composite materials depends on both the nature and the content of the additive in the oxide (Fig. 6). Thus, the overpotential for the evolution of oxygen decreases in the line $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K} > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa} > \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SNa}$. It should be noted that the adsorption energy on PbO_2 increases in the same row. The nature and content of polyelectrolytes in lead dioxide also have a significant effect on the reaction of the evolution of oxygen (Fig. 7).

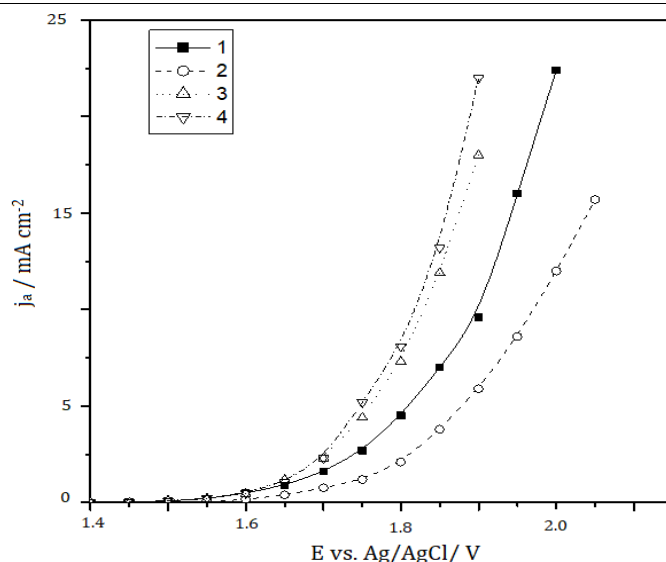


Fig. 6. Steady-state polarization curves of the evolution of oxygen in 1 M H_2SO_4 on the next electrodes: PbO_2 (1); PbO_2 -2% $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$ (2); PbO_2 -2.2 % $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$ (3); PbO_2 -2.4 % $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SNa}$ (4).

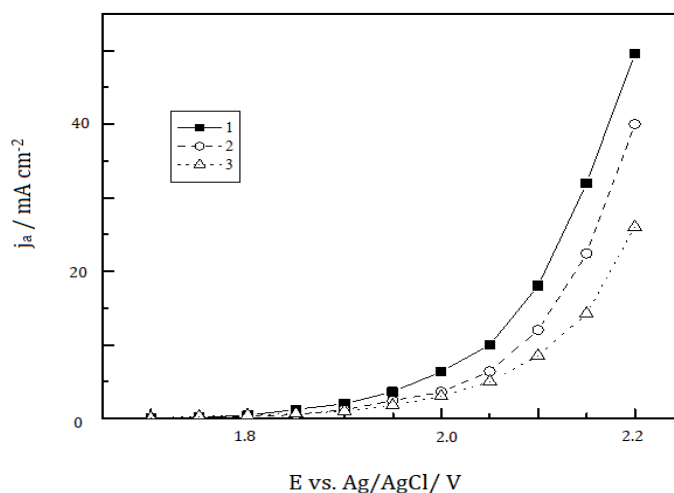


Fig. 7. Steady-state polarization curves of the evolution of oxygen in 1 M H_2SO_4 on the next electrodes: PbO_2 (1); PbO_2 -2% polyaminoguanidine hydrochloride (2); PbO_2 -6.6 % Nafion® (3)

Conclusions

Thus, according to the results obtained, anionic surfactants, cationic polyelectrolyte polyaminoguanidine hydrochloride and anionic polyelectrolyte Nafion® can be used as additives to the electrolyte during the deposition of the lead dioxide. It has been established, that they are included into the growing deposit and form the composite coatings with different composition and various electrocatalytic activity in the reaction of the evolution of oxygen. The content of organic compound in the oxide can vary from 2 to 16 w.% and the composite surfactant-oxide and polyelectrolyte-oxide coating is formed. The overpotential for the evolution of oxygen decreases in the line $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K} > \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa} > \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SNa}$. It should be noted that the

adsorption energy on PbO_2 increases in the same line.

Бібліографічні посилання

- [1] Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review / R. Vargas, C. Borrás, D. Mendez [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2016. – Vol. 20. – P. 875–893.
- [2] developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review / M. Krishna, E. J. Fraser, R. G. A. Wills [et al.] // J. Energy Storage. – 2018. – Vol. 15. – P. 69–90.
- [3] Electrocatalytic processes on PbO_2 electrodes at high anodic potentials / O. B. Shmychkova, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko [et al.] // Surf. Engin. Appl. Electrochem. – 2018. – Vol. 54(1). – P. 38–46.
- [4] Wu W. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic

- pollutants in water / W. Wu, Z.-H. Huang, T.-T. Lim // *Appl. Catal., A*. – 2014. – Vol. 480. – P. 58–78.
- [5] Application of TiO₂-nanotubes/PbO₂ as an anode for the electrochemical elimination of Acid Red 1 dye / J. E. L. Santos, D. C. de Moura, D. R. da Silva [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2019. – Vol. 23. – P. 351–360.
- [6] Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt / O. I. Kasian, T. V. Luk'yanenko, P. Yu. Demchenko [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 109. – P. 630–637.
- [7] Electrodeposition of composite PbO₂-TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes / V. Knysh, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – Vol. 21. – P. 537–544.
- [8] Study of the mechanisms underlying the effects of composite intermediate layers on the performance of Ti/SnO₂-Sb-La electrodes / Q. Bi, W. Guan, Y. Gao [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2019. – Vol. 306. – P. 667–679.
- [9] Fabrication of Ga₂O₃-PbO₂ electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes / H. Du, G. Duan, N. Vang [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2018. – Vol. 22(12). – P. 3799–3806.
- [10] Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode / J. Pereyra, M. V. Martinez, C. Barbero [et al.] // *J. Compos. Sci.* – 2019. – Vol. 3. – P. 1–14.
- [11] Pouladvand I. Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂-SnO₂ anodes prepared by sol-gel process / I. Pouladvand, S. K. Asl, M. G. Hoseini, M. Rezvani // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 89. – P. 553–561.
- [12] Shmychkova O. Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli, A. Velichenko // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – Vol. 717–718. – P. 196–201.
- [13] Li X. Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO₂ electrode / X. Li, H. Xu, W. Yan // *J. Alloy Compd.* – 2017. – Vol. 718. – P. 386–395.
- [14] Shmychkova O. Electrodeposition of Ni²⁺-doped PbO₂ and physicochemical properties of the coating / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli, A. Velichenko // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – Vol. 774. – P. 88–94.
- [15] The electrochemical oxidation of salicylic acid and its derivatives on modified PbO₂-electrodes / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli [et al.] // *Bull. Dnpr. Univ. Ser. Chem.* – 2017. – Vol. 25 (2). – P. 57–61.
- [16] Walsh F. C. Developments in electrode design: structure, decoration and applications of electrodes for electrochemical technology / F. C. Walsh, L. F. Arenas, C. Ponce de Leon // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 2018. – Vol. 93(11). – P. 3073–3090.
- [17] Ratcliff E. R. Directed electrodeposition of polymer films using spatially controllable electric field gradients / E. R. Ratcliff, A. C. Hillier // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 9905–9910.
- [18] Darmanin T. Electrodeposited polymer films with both superhydrophobicity and superoleophilicity / T. Darmanin, M. Nicolas, F. Guittard // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – P. 4322–4326.
- [19] Electrodeposition of insulating poly(phenylene oxide) films with variable thickness / M. Y. Timmermans, F. Mattelaer, S. Moitzheim [et al.] *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. – Vol. 134. – P. 44533–44540.
- [20] Zhitomirsky I. The electrodeposition of ceramic and organoceramic films for fuel cells I. Zhitomirsky, A. Petric // *JOM*. – 2001. – Vol. 53. – P. 48–50.
- [21] Recent advances in complex functional materials: from design to application L. E. La Porta, F. de Almeida (Eds.) Springer Int. Publ., 2017.
- [22] Tian Q. Electrophoretic deposition and characterization of nanocomposites and nanoparticles on magnesium substrates / Q. Tian, H. Liu // *Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 26. – P. 175102–175108.
- [23] Electrodeposited Ni-based magnetic mesoporous films as smart surfaces for atomic layer deposition: an "all-chemical" deposition approach toward 3D nanoengineered composite layers / J. Zhang, A. Quintana, E. Menendez [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – Vol. 10(17). – P. 14877–14885.
- [24] Nafion effect on the lead dioxide electrodeposition kinetics / A. B. Velichenko, T. V. Luk'yanenko, N. V. Nikolenko [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2007. – Vol. 43. – P. 118–120.
- [25] Bi-doped PbO₂ anodes: electrodeposition and physico-chemical properties / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 111. – P. 332–338.

References

- [1] Vargas, R., Borrás, C., Méndez, D., Mostany, J., Scharifker, B. R. (2016). Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives. A review. *J. Solid State Electrochem.*, 20, 875–893. doi:10.1007/s10008-015-2984-7.
- [2] Krishna, M., Fraser, E. J., Wills, R. G. A., Walsh, F. C. (2018). Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *J. Energy Storage*, 15, 69–90. doi: 10.1016/j.est.2017.10.020.
- [3] Shmychkova, O. B., Knysh, V. A., Luk'yanenko, T. V., Amadelli, R., Velichenko, A. B. (2018). Electrocatalytic processes on PbO₂ electrodes at high anodic potentials. *Surf. Engin. Applied Electrochem.*, 54(1), 38–46. doi: 10.3103/S1068375518010143.
- [4] Wu, W., Huang, Z.-H., Lim, T.-T. (2014). Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Appl. Catal., A*, 480, 58–78. doi: 10.1016/j.apcata.2014.04.035.
- [5] Santos, J. E. L., de Moura, D. C., da Silva, D. R., Panizza, M., Martinez-Huitle, C. A. (2019). Application of TiO₂-nanotubes/PbO₂ as an anode for the electrochemical elimination of Acid Red 1 dye. *J. Solid State Electrochem.*, 23, 351–360. doi: 10.1007/s10008-018-4134-5.
- [6] Kasian, O. I., Luk'yanenko, T. V., Demchenko, P. Yu., Gladyshevskii, R. E., Amadelli, R., Velichenko, A. B. (2013). Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt *Electrochim. Acta*, 109, 630–637. doi: 10.1016/j.electacta.2013.07.162.
- [7] Knysh, V., Luk'yanenko, T., Shmychkova, O., Amadelli, R., Velichenko, A. (2017). Electrodeposition of composite PbO₂-TiO₂ materials from colloidal methanesulfonate electrolytes, *J. Solid State*

- Electrochem.*, 21, 537-544. doi: [10.1007/s10008-016-3394-1](https://doi.org/10.1007/s10008-016-3394-1).
- [8] Bi, Q., Guan, W., Gao, Y., Cui, Y., Ma, S., Xue, J. (2019). Study of the mechanisms underlying the effects of composite intermediate layers on the performance of Ti/SnO₂-Sb-La electrodes, *Electrochim. Acta*, 306, 667-679. doi: [10.1016/j.electacta.2019.03.122](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.122).
- [9] Du, H., Duan, G., Vang, N., Liu, J., Tang, Y., Pang, R., Chen, Y., Wan, P. (2018). Fabrication of Ga₂O₃ – PbO₂ electrode and its performance in electrochemical advanced oxidation processes, *J. Solid State Electrochem.*, 22(12), 3799-3806. doi: [10.1007/s10008-018-4082-0](https://doi.org/10.1007/s10008-018-4082-0).
- [10] Pereyra, J., Martinez, M. V., Barbero, C., Bruno, M., Acevedo, D. (2019). Hydrogel-graphene oxide nanocomposites as electrochemical platform to simultaneously determine dopamine in presence of ascorbic acid using an unmodified glassy carbon electrode, *J. Compos. Sci.*, 3, 1-14. doi: [10.3390/jcs3010014](https://doi.org/10.3390/jcs3010014).
- [11] Pouladvand, I., Asl, S. K., Hoseini, M. G., Rezvani, M. (2019). Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂-SnO₂ anodes prepared by sol-gel process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 89, 553-561. doi: [10.1007/s10971-018-4887-4](https://doi.org/10.1007/s10971-018-4887-4).
- [12] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Amadelli, R., Velichenko, A. (2014). Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions. *J. Electroanal. Chem.*, 717-718, 196-201. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665714000502>.
- [13] Li, X., Xu, H., Yan, W. (2016). Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO₂ electrode, *J. Alloy Compd.*, 718, 386-395. doi: [10.1016/j.jallcom.2017.05.147](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.147).
- [14] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Amadelli, R., Velichenko, A. (2016). Electrodeposition of Ni²⁺-doped PbO₂ and physicochemical properties of the coating, *J. Electroanal. Chem.*, 774, 88-94. doi: [10.1016/j.jelechem.2016.05.017](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.017).
- [15] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Amadelli, R., Dmitrikova, L., Velichenko, A. (2017). The electrochemical oxidation of salicylic acid and its derivatives on modified PbO₂-electrodes, *Bull. Dnpr. Univ. Ser. Chem.*, 25 (2), 57-61. doi: [10.15421/081706](https://doi.org/10.15421/081706).
- [16] Walsh, F. C., Arenas, L. F., Ponce de Leon, C. (2018). Developments in electrode design: structure, decoration and applications of electrodes for electrochemical technology, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 93(11), 3073-3090. doi: [10.1002/jctb.5706](https://doi.org/10.1002/jctb.5706).
- [17] Ratcliff, E. R., Hillier, A. C. (2007). Directed electrodeposition of polymer films using spatially controllable electric field gradients, *Langmuir*, 23, 9905-9910. doi: [10.1021/la700827w](https://doi.org/10.1021/la700827w).
- [18] Darmanin, T., Nicolas, M., Guittard, F. (2008). Electrodeposited polymer films with both superhydrophobicity and superoleophilicity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4322-4326. doi: [10.1039/B804617D](https://doi.org/10.1039/B804617D).
- [19] Timmermans, M. Y., Mattelaer, F., Moitzheim, S., Clerckx, N., Sepulveda, A., Deheryan, S., Detavernier, Ch., Vereecken, P. M. (2017). Electrodeposition of insulating poly(phenylene oxide) films with variable thickness, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 44533-44540. doi: [10.1002/app.44533](https://doi.org/10.1002/app.44533).
- [20] Zhitomirsky, I. Petric, A. (2001). The electrodeposition of ceramic and organoceramic films for fuel cells, *JOM*, 53, 48-50. doi: [10.1007/s11837-001-0071-2](https://doi.org/10.1007/s11837-001-0071-2).
- [21] *Recent advances in complex functional materials: from design to application*, L. E. La Porta, F. de Almeida (Eds.), 2017, Springer Int. Publ. doi: [10.1007/978-3-319-53898-3_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_9).
- [22] Tian, Q., Liu, H. (2015). Electrophoretic deposition and characterization of nanocomposites and nanoparticles on magnesium substrates, *Nanotechnology*, 26, 175102-175108. doi: [10.1088/0957-4484/26/17/175102](https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/17/175102).
- [23] Zhang, J., Quintana, A., Menendez, E., Coll, M., Pellicer, E., Sort, J. (2018). Electrodeposited Ni-based magnetic mesoporous films as smart surfaces for atomic layer deposition: an "all-chemical" deposition approach toward 3D nanoengineered composite layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(17), 14877-14885. doi: [10.1021/acsami.8b01626](https://doi.org/10.1021/acsami.8b01626).
- [24] Velichenko, A. B., Luk'yanenko, T. V., Nikolenko, N.V., Amadelli, R., Danilov, F. I. (2007). Nafion effect on the lead dioxide electrodeposition kinetics, *Russ. J. Electrochem.*, 43, 118-120. doi: [10.1134/S102319350701017X](https://doi.org/10.1134/S102319350701017X).
- [25] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., Meda, L., Amadelli, R. (2013). Bi-doped PbO₂ anodes: electrodeposition and physico-chemical properties. *Electrochim. Acta*, 111, 332-338. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S013468613016125>.

Scientific journal
JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES
Vol. 27, Issue 1, 2019
(in Ukrainian, Russian and English languages)

Editor I. M. Tarabara
Corrector K. A. Plyasovskaya
Computer makeup K. A. Plyasovskaya

Signed for publication .09.2019. Format 60 x 84¹/₈. Print Digital.
Conv. print. sh. 13,5. Circulation 50. Order №
State Certificate of Registration KB № 23401-13241ПП from 24.05.2018

Address of publisher
72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

PD of Oles Honchar DNU, 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010.
PC «Lira», 5, Naukova St., Dnipro, 49107.
State Certificate of Registration DK №6024 from 26.02.2018.