

ISSN (Print) 2616-6771  
ISSN (Online) 2617-9962

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің

**ХАБАРШЫСЫ**  
**BULLETIN** **ВЕСТНИК**  
of L.N. Gumilyov Евразийского национального  
Eurasian National University университета имени Л.Н. Гумилева

**ХИМИЯ. ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ сериясы**

**CHEMISTRY. GEOGRAPHY. ECOLOGY Series**

**Серия ХИМИЯ. ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ**  
**№ 4(133)/2020**

1995 жылдан бастап шығады

Founded in 1995

Издается с 1995 года

Жылына 4 рет шығады

Published 4 times a year

Выходит 4 раза в год

Нұр-Сұлтан, 2020

Nur-Sultan, 2020

Нур-Султан, 2020

Бас редакторы **Джаналеева К.М.**  
з.г.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан  
Бас редактордың орынбасары **Тәшенов Ә.К**  
х.г.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан  
Бас редактордың орынбасары **Берденов Ж.Г**  
PhD Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

#### **Редакция алқасы**

<b>Амерханова Ш.К.</b>	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Байсалова Г.Ж.</b>	к.х.н., доцент., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Бейсенова Р.Р.</b>	б.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Бакибаев А.А.</b>	х.ғ.д., проф., Томск Политехникалық Университеті, Томск, Ресей
<b>Барышников Г.Я.</b>	г.ғ.д., проф., Алтай Мемлекеттік Университеті, Барнаул, Ресей
<b>Ян А. Вент.</b>	Хабилит. докторы, проф. Гдань Университеті, Гдань, Польша
<b>Жакупова Ж.Е.</b>	х.ғ.к, доцент., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Досмагамбетова С.С.</b>	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Дунец А.Н.</b>	г.ғ.д., проф., Алтай Мемлекеттік Университеті, (Ресей)
<b>Рамазанова Н.Е.</b>	PhD, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ (Қазақстан)
<b>Еркасов Р.Ш.</b>	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Жамангара А.К.</b>	б.ғ.к., доцент., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Иргебаева И.С.</b>	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Хуторянский В.В.</b>	PhD, проф., Рендинг Университеті, Беркшир, Ұлыбритания
<b>Копишев Э.Е.</b>	х.ғ.к., доцент м.а., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Уәли А.С.</b>	х.ғ.к, доцент., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Масенов Қ.Б.</b>	т.ғ.к., доцент., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Мустафин Р.И.</b>	PhD, доцент., Қазан Мемлекеттік Медициналық Университеті, Қазан, Ресей
<b>Озгелдинова Ж.</b>	PhD, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Рахмадиева С.Б.</b>	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Саспугаева Г.Е.</b>	PhD, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Шапекова Н.Л.</b>	м.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
<b>Шатрук М.</b>	PhD, проф., Флорида Мемлекеттік Университеті, Талахасси, АҚШ
<b>Эмин А.</b>	PhD, проф., Улудаг Университеті, Бурса, Түркия

Редакцияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Нұр-Сұлтан қ., Сәтбаев к-сі, 2, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, 402 б.  
Тел: +7 (7172) 709-500 (ішкі 31-428). E-mail: [bulchmed.enu.kz](mailto:bulchmed.enu.kz)

*Жауапты хатшы, компьютерде беттеген: М.Мұқашев*

**Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің хабаршысы. Химия.**

**География. Экология сериясы**

Меншіктенуші: "Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғам.

Мерзімділігі: жылына 4 рет

Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникациялар министрлігінде 27.03.2018ж.

№16997 -ж тіркеу куәлігімен тіркелген

Басуға 29.12.2020ж. қол қойылды.

Типографияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Нұр-Сұлтан қ., Қажымұқан к-сі 12/1

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті

Тел: +7 (7172)709-500 (ішкі 31-428). Сайт: <http://bulchmed.enu.kz>

*Editor-in-Chief Dzhanaleyeva K.M.*  
*Prof., L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*  
*Deputy Editor-in-Chief Tashenov A.K.*  
*Prof., L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*  
*Deputy Editor-in-Chief Berdenov Zh.G.*  
*Prof., L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*

**Editorial board**

<b>Amerkhanova Sh. K.</b>	Doctor Chemical Sciences, Prof., L.N. Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Baysalova G.Zh.</b>	Can. of Chemical Sciences, Assoc.Prof., L.N.Gumilyov ENU., Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Beysenova R.R.</b>	Doctor of Biological Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Bakibayev A.A.</b>	Doctor of Chemical Sciences, Prof., Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
<b>Baryshnikov G.Ya.</b>	Doctor of Geographic Sciences, Prof., Altai State University, Barnaul, Russia
<b>Jan A. Wendt</b>	Dr.habil., Prof., Gdansk University, Poland
<b>Dzhakupova Zh.E.</b>	Can. of Chemical Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Dosmagambetova S.S.</b>	Doctor of Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Dunetc A. N.</b>	Doctor of Geographic Sciences, Altai State University, Barnaul, Russia
<b>Ramazanov N. E.</b>	PhD, prof., L. N. Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Erkassov R.Sh.</b>	Doctor of Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Zhamangara A.K.</b>	Can. of Biological Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Irgibayeva I.S.</b>	Doctor Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Khutoryanskiy V.V.</b>	PhD, Prof., Universit, of Reading, Berkshire, Great Britain
<b>Kopishev E.E.</b>	Can. of Chemical Sciences, acting ass.prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Uali A.S.</b>	Can. of Chemical Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Massenov K.B.</b>	Can. of Technical Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Mustafin R.I.</b>	PhD, Assoc.Prof., Kazan State Medical University, Kazan, Russia
<b>Ozgeldinova Zh.</b>	PhD, L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Rakhmadiyeva S.B.</b>	Doctor. of Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Saspugayeva G. E.</b>	PhD, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Shapekova N.L.</b>	Doctor of Medical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan
<b>Shatruk M.</b>	PhD, Prof., Florida State University, Tallahassee, USA
<b>Emin A.</b>	PhD, Prof., Uludag University, Bursa, Turkey

Editorial address: 2, Satpayev str., of. 402, L.N. Gumilyov Eurasian National University,  
Nur-Sultan, Kazakhstan, 010008

Tel.: +7 (7172) 709-500 (ext. 31-428), E-mail: [bulchmed.enu.kz](mailto:bulchmed.enu.kz)

*Responsible secretary, computer layout: Mukhtar Mukashev*

**Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University.**

**TECHNICAL SCIENCES and TECHNOLOGY Series**

Owner: Non-profit joint-stock company «L.N. Gumilyov EurasianNational University»

Periodicity: 4 times a year

Registered by the Ministry of Information and Communication of the Republic of Kazakhstan

Registration certificate №16997-ж from 27.03.2018. Signed in print 29.12.2020.

Address of Printing Office: 12/1 Kazhimukan str., L.N. Gumilyov Eurasian National  
University, Nur-Sultan, Kazakhstan 010008

Tel: +7 (7172) 709-500 (ext.31-428). Website: <http://bulchmed.enu.kz>

*Главный редактор Джаналеева К.М.*  
*д.т.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*  
*Зам. главного редактора Ташенов А.К.*  
*д.т.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*  
*Зам. главного редактора Берденов Ж.Г.*  
*д.т.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан*

#### **Редакционная коллегия**

<b>Амерханова Ш.К.</b>	д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Байсалова Г.Ж.</b>	к.х.н., доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Бейсенова Р.Р.</b>	д.б.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Бакибаев А.А.</b>	д.х.н., проф., Томский Политехнический Университет, Томск, Россия
<b>Барышников Г.Я.</b>	д.г.н., проф., Алтайский Государственный Университет, Барнаул, Россия
<b>Ян А. Вент.</b>	Хабилит. доктор Гданьский Университет, Гданьск, Польша
<b>Жакупова Ж.Е.</b>	к.х.н., доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Досмагамбетова С.С.</b>	д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Дунец А.Н.</b>	д.г.н., проф., Алтайский Государственный Университет, Барнаул, Россия
<b>Рамазанова Н.Е.</b>	PhD, проф., ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Еркасов Р.Ш.</b>	д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Жамангара А.К.</b>	к.б.н., доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Иргебаева И.С.</b>	д.х.н., проф., доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Хуторянский В.В.</b>	к.б.н., доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Копишев Э.Е.</b>	PhD, проф. Университет, Реддинг Беркшир, Великобритания
<b>Уали А.С.</b>	к.х.н., и.о. доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Масенов Қ.Б.</b>	к.х.н., доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Мустафин Р.И.</b>	к.т.н., доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Озгелдинова Ж.</b>	PhD, доцент., Казанский Государственный Медицинский Университет, Казань, Ресей
<b>Рахмадиева С.Б.</b>	PhD, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Саспугаева Г.Е.</b>	д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Шапекова Н.Л.</b>	PhD, доцент., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Шатрук М.</b>	д.м.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
<b>Эмин А.</b>	PhD, проф., Государственный Университет Флорида, Талахасси, США

Адрес редакции: 010008, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, 2, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, каб. 402  
Тел: +7(7172) 709-500 (вн. 31-428). E-mail: [bulchmed.enu.kz](mailto:bulchmed.enu.kz)

*Ответственный секретарь, компьютерная верстка: М.Мукашев*

**Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География. Экология**

Собственник: «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева»

Периодичность: 4 раза в год

Зарегистрирован Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан

Регистрационное свидетельство №16997-ж от 27.03.2018 г. Подписано в печать 29.12.2020 г.

Адрес типографии: 010008, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Кажимукана, 12/1, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

Тел.: +7(7172)709-500 (вн.31-428). Сайт: <http://bulchmed.enu.kz>

МАЗМҰНЫ/ CONTENTS/ СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ/ CHEMISTRY

- С.К.Бекбулатов, М.Р.Хантурин, А.Т.Бекбулатова, А.Рахимбеков* Орталық Қазақстан жағдайында беттік-белсенді заттар мен глифосатты бірлесіп қолданудың биологиялық және экономикалық тиімділігі
- S.K. Bekbulatov, M.R. Khanturin, A.T. Bekbulatova, A.T. Rakhimbekov.* The biological and economic effectiveness of the combined application of glyphosate and surfactants in Central Kazakhstan
- С.К.Бекбулатов, М.Р.Хантурин, А.Т.Бекбулатова, А.Рахимбеков* Биологическая и экономическая эффективность совместного применения глифосата и поверхностно-активных веществ в условиях Центрального Казахстана 7
- Д.Т.Алтынбекова, Б.К.Масалимова, Ю.Н.Беспалко, В.А.Садыков* Лантан орthonиобатына негізделген электролиттерге шолу. Құрылымы мен протон өткізгіштігі
- D.T. Altynbekova, B.K. Massalimova, Yu.N. Bespalko, V.A. Sadykov* Review of lanthanum orthoniobate-based electrolytes. Structure and proton conductivity
- Д.Т.Алтынбекова, Б.К.Масалимова, Ю.Н.Беспалко, В.А.Садыков.* Обзор электролитов на основе орthonиобата лантана. Структура и протон проводимость 18
- М.М. Матаев, Г.С. Патрин, К.Ж. Сейтбекова, Ж.И. Турсинова*  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  қосылысының синтезі және магниттік қасиеттері
- M.M. Mataev, G.S. Patrin, K.Zh. Seitbekova, Zh.I. Tursinova* Synthesis and magnetic properties of  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  compounds
- М.М. Матаев, Г.С. Патрин, К.Ж. Сейтбекова, Ж.И. Турсинова* Синтез и магнитные свойства соединений  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  35
- А.А. Құдайберген, М.А. Дюсебаева, А.К. Нұрлыбекова, М. Кемелбек Ю. Фэнг, Ж.Жеңіс* SPIRAEA HYPERICIFOLIA L.-нен майда еритін компоненттерді ГХ-МС анықтау.
- A.A. Kudaibergen, A.K. Nurlybekova, M. Kemelbek, M.A. Duyshebaeva, Y. Feng, J. Jennis* GC-MS analysis of liposoluble components from SPIRAEA HYPERICIFOLIA L.
- А.А. Кудайберген, М.А. Дюсебаева, А.К. Нұрлыбекова, М. Кемелбек, Ю. Фэнг, Ж.Женис* ГХ-МС определение жирорастворимых компонентов из SPIRAEA HYPERICIFOLIA L. 44
- К.С. Мейрамкулова, Ж.Е. Джакупова, А.К. Абдыкарим* Суды екінші рет пайдалану үшін эксперименттік зертханалық қондырғыда ағынды суларды тазартудың физика-химиялық көрсеткіштерін талдау
- K.S. Meiramkulova, Zh. E. Jakupova, A.K. Abdylkarim* Analysis of physical and chemical properties of wastewater treatment by an experimental laboratory facility for water reuse
- К.С.Мейрамкулова, Ж.Е. Джакупова, М.Т.Усербаев, А.К. Абдыкарим* Изучение физико-химических закономерностей и комплексная очистка сточных вод на установке рециклинга 54

Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
ХАБАРШЫСЫ. СЕРИЯ: ХИМИЯ. ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ  
BULLETIN OF L.N. GUMILYOV EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY. CHEMISTRY.  
GEOGRAPHY. ECOLOGY

ВЕСТНИК ЕВРАЗИЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИМЕНИ Л.Н.ГУМИЛЕВА. СЕРИЯ: ХИМИЯ. ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ  
SERIES

№4(133)/2020

**ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ/ GEOGRAPHY. ECOLOGY**

- Г.М. Байгушикова, О.Г. Чередниченко, А.Л. Пилогина, С.К. Нұралиев, Б.О. Бекманов.* Жойылмаған және қолдануға тыйым салынған пестицидтердің сақтау орындарынан алынған ауыз су үлгілері мен топырақтың сулы сығындысы құрамынан пестицидтердің адам қаны лимфоциттерінің дақылдарына мутагендік белсенділігін талдау
- G.M. Baigushikova, O.G. Cherednichenko, A.L. Pilyugina, S.K. Nuraliev* Analysis of the mutagenic activity of drinking water samples and soil water extracts from storage sites that are not disposed of and banned for use by pesticides on human blood lymphocyte cultures 64
- Г.М. Байгушикова, О.Г. Чередниченко, А.Л. Пилогина, С.К. Нұралиев* Анализ мутагенной активности образцов питьевой воды и водных вытяжек почвы из мест складирования, не утилизированных и запрещенных к использованию пестицидов на культурах лимфоцитов крови человека
- Емин Атасой.* Болгариядағы азшыл валахтар
- Emin Atasoy.* Wallachs minorities in Bulgaria 76
- Емин Атасой.* Меньшинства валахов в Болгарии
- Қ.У. Стамқұлова, М.У. Стамқұлова* Химиялық өндірістегі экологиялық инновацияларды экономикалық бағалау
- К. У. Stamkulova, М. У. Stamkulova.* Economic assessment of environmental innovations in chemical production
- К. У. Стамқұлова, М. У. Стамқұлова* Экономическая оценка экологических инноваций в химическом производстве 90
- Г.Е. Саспугаева, Ә. М. Жакен.* Қазақстанның Орталық және Солтүстік өңірлерін сумен қамтамасыз етуді арттыру әдісі ретінде Ертіс өзенінің су ресурстарын аумақтық қайта бөлу
- G.E. Saspugayeva, A. M. Zhaken.* Territorial redistribution of water resources of the Irtysh river as a method of increasing water supply in the Central and Northern regions of Kazakhstan
- Г.Е. Саспугаева, Ә. М. Жакен.* Территориальное перераспределение водных ресурсов реки Иртыш как метод повышения водообеспечения Центральных и Северных регионов Казахстана 100





МРНТИ 31.27.21, 87.15.19

С.К.Бекбулатов\*<sup>1</sup>, М.Р.Хантурин<sup>1</sup>, А.Т.Бекбулатова<sup>1</sup>, А.Рахимбеков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилёва,  
Нур-Султан, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина,  
Нур-Султан, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [sayakhat.bekbulatov@gmail.com](mailto:sayakhat.bekbulatov@gmail.com)

## Биологическая и экономическая эффективность совместного применения глифосата и поверхностно-активных веществ в условиях Центрального Казахстана

**Аннотация.** Современное интенсивное производство растениеводческой продукции немислимо без применения химических средств защиты растений, из которых основную часть в общей химической нагрузке на агробиоценоз занимают гербициды.

При совместном применении различных гербицидов на основе глифосата и поверхностно-активных веществ (ПАВ), или так называемых адъювантов, наблюдается повышение биологической эффективности действия гербицидов, содержащих глифосат. Как правило, биологическая и производственная эффективность любого гербицида во многом зависит от качества его формуляции (жидкой, сухой, капсулированной и пр.).

В оригинальных препаратах процентное содержание ПАВ может достигать 90%, и наоборот, в дженериковых препаратах содержание некоторых ПАВ низкое либо вовсе отсутствует. На практике право выбора препарата остаётся всегда за самим фермером либо за специалистом по защите растений.

**Ключевые слова:** биологическая эффективность, глифосат, рН воды, поверхностно-активные вещества (ПАВ), норма расхода, пестицидная нагрузка, экономия затрат.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-7-17>

**Введение.** В химическом составе оригинального средства защиты растений, как правило, уже содержатся различные вспомогательные компоненты или ПАВ (смачиватели, прилипатели, растворители, сурфактанты, эмульгаторы, диспергаторы, стабилизаторы и пр.). И у каждого своё особое предназначение, своя чёткая функция: к примеру, смачиватели уменьшают поверхностное натяжение капель рабочего раствора, благодаря чему препарат лучше распределяется и закрепляется на целевой поверхности. Задача ПАВ – гарантированное достижение уровня заявленной биологической эффективности химического препарата при различных абиотических и прочих факторах (высокая или низкая температура воздуха, низкая влажность воздуха, жёсткая или холодная вода, солнечная инсоляция и др.).

Многие гербициды созданы на основе водорастворимой формуляции, поэтому они поглощаются через эпидермис. Для эффективного поглощения необходимо, чтобы на период после внесения гербицида (до 3-х суток) сохранялась погода, способствующая росту сорных растений, а именно: хорошая обеспеченность почвы влагой, высокая относительная влажность воздуха, минимум солнечного излучения и средняя температура воздуха. Кроме того, незадолго до и после обработки не должно быть ночных заморозков, другими словами, растение не должно испытывать абиотический стресс. Если этих условий нет, то гербициды на основе водорастворимой формуляции недостаточно поглощаются либо не поглощаются вовсе.

Большая часть всех средств защиты растений поглощается листовой поверхностью, где основным препятствием на пути действующего вещества к клеточным тканям любого растения является наличие эпидермиса и воскового слоя, который в свою очередь ещё делится на внешний и залегающий слой и кутикулу. При этом имеется прямая корреляция между возрастом сорного растения и толщиной воскового слоя его листьев: чем старше растение, тем толще восковой слой.

Для лучшего и быстрого проникновения действующего вещества, в нашем случае глифосата, необходима качественная химическая формуляция препарата с достаточным содержанием различных ПАВ. Одной из проблем применения гербицидов, содержащих глифосат, является то, что само действующее вещество очень чувствительно к рН воды, а также к солям кальция (Ca) и магния (Mg), поэтому все гербициды на его основе требуют наличия готовой формуляции либо отдельного добавления соответствующих ПАВ (подкислители, кондиционеры воды и пр.). Качество воды для приготовления рабочего раствора является одним из важных факторов. К основным параметрам качества технической воды можно отнести её относительную чистоту (наличие механических и органических примесей), температуру, рН, жёсткость (содержание солей Ca и Mg) и пр.

Кроме того, эффективное применение минимальных норм глифосата совместно с ПАВ позволит снизить химическую нагрузку на агробиоценоз.

#### **Цель исследования.**

Основная цель полевого эксперимента заключается в получении достоверных практических данных совместного применения минимальных норм глифосата и ПАВ.

#### **Задачи исследования.**

- 1) При проведении полевого эксперимента достижение уровня гарантированной биологической эффективности на целевой объект (сорная растительность);
- 2) Получение в результате совместного применения глифосата и ПАВ экологического и экономического эффекта.

#### **Методы и средства исследования.**

Для получения высокого уровня биологической эффективности действия глифосата техническая вода должна иметь минимальную жёсткость, нейтральную или слабокислую реакцию (рН=5,5-6,5), в ней не допускается присутствие органических и других взвешенных примесей (они связываются с препаратами и деактивируют их). Каждый препарат по-разному может реагировать на показатели качества воды и их сочетания [1].

В абсолютном большинстве регионов вода щелочная и с повышенной жёсткостью. Общая картина засорённости полей показывает явно недостаточную эффективность применяемых препаратов. Её повышение хотя бы на 5-10% (а по ряду препаратов есть потенциал повышения и на десятки процентов) за счёт улучшения качества используемой воды возможно в абсолютном большинстве хозяйств [1].

Допустимое значение рН для каждого препарата своё, и оно может отличаться даже в пределах одной группы препаратов. По этому показателю для некоторых препаратов можно найти информацию на тарной этикетке. Для большинства препаратов допустимо значение рН воды 5,0-7,0. При значениях рН воды меньше 5,0 или выше 8,0 препараты подвержены гидролизу, в таких случаях необходима корректировка рН. При значениях рН воды меньше 3,0 или выше 9,0 применять препараты запрещено, в противном случае при их растворении будет моментальный распад действующего вещества. Лишь очень немногие из химических препаратов могут применяться при таких крайних значениях рН. Препараты, подверженные щелочному гидролизу, начинают разлагаться сразу при попадании в раствор с рН выше 7,0 – этот процесс происходит постоянно и необратимо (особенно для пиретроидов, фосфорорганических соединений, карбаматов, триазинов и др.). По этой причине нужно сначала подготовить техническую воду, откорректировав тот же рН, и уже потом растворять в ней препараты [2].



Для препаратов, которые по свойствам являются слабыми кислотами, значение pH ниже 6,0 является оптимальным. При таком pH они меньше диссоциируют и легче проходят мембраны растений. При этом недиссоциированные молекулы не могут быть инактивированы катионами кальция (Ca), магния (Mg), железа (Fe) и натрия (Na), которые обуславливают жёсткость воды. Схематично процесс выглядит так: в щелочной воде происходит диссоциация молекул, которые потом в основном соединяются с катионами солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , в результате происходит деактивация препаратов (Рис.1).



Рисунок 1 – Процесс деактивации ионов Ca и Mg с помощью ПАВ

В последние годы появляются различные промышленные кондиционеры воды, которые чаще всего рекламируются как окислители или смягчители воды. Предлагаемые кондиционеры действительно снижают pH воды до желаемых параметров (5,5-6,5). Возможно, при этом они также снижают и жёсткость воды, однако точных значений и до какой степени поставщики не указывают. Соответственно, чем меньше добавлено кондиционера воды, тем в меньшей степени будет снижаться жёсткость. Собственно, в этом и проблема. Если pH воды незначительно отличается от оптимального значения, то кондиционера воды надо добавить очень мало. Поверхностно-активные вещества, обогащённые соединениями азота, обеспечивают лучшее поглощение растениями химических молекул действующих веществ. В соответствии со своими биологическими особенностями растения склонны к поглощению азота. Соединения азота активно проникают в клетки растений, выделяя при этом в межклеточное пространство ионы водорода, понижающие уровень pH, то есть создавая на листовой поверхности кислую среду, что значительно активирует действие гербицидов [3].

Самым первым препятствием, встречающимся на пути проникновения молекул любого действующего вещества, является кутикула – тонкая, восковая, сплошная, неклеточная структура, покрывающая листовую поверхность сорных растений. Особенностью этой оболочки является то, что на неё влияют внешние абиотические факторы. Высокая температура воздуха и низкая влажность способствуют увеличению толщины кутикулы, делая её труднодоступной для проникновения в клеточную ткань растений. Поверхностно-активные вещества существенно увеличивают чувствительность сорняков к химическим средствам защиты растений, проникающим через кутикулу листовой поверхности (Рис.2). Даже невысокая (50 мл на 100 л воды) концентрация ПАВ даёт ощутимое увеличение эффективности действия гербицидов [3].

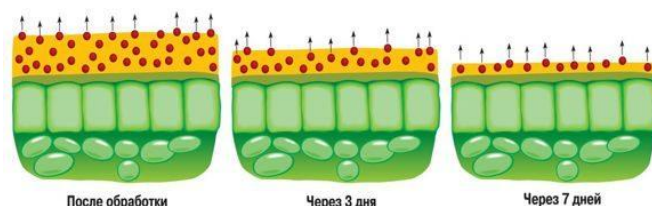


Рисунок 2 – Действие ПАВ на толщину кутикулы растений

От качества воды, применяемой для рабочего раствора препаратов, в большей степени зависит эффективность химических средств защиты растений. В разных регионах содержание солей в воде и её уровень рН далеко не всегда являются оптимальными. Поэтому для смягчения воды целесообразно использовать ПАВ в дозах 100-500 мл на 100 л воды. Использование адъювантов даёт возможность повысить качество обработки даже при использовании в рабочих растворах воды с уровнем рН выше 6,5.

Высокая минерализация технической воды служит существенным фактором, ограничивающим действие большинства химических средств защиты растений. В ходе простой химической реакции между действующим веществом гербицида и элементами, растворёнными в воде, образуются вещества, обладающие более низкой гербицидной активностью. Например, изопропиламинная соль глифосата легко реагирует с катионами кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), растворёнными в воде, уже в баке опрыскивателя и позже – в каплях воды [4].

Добавка необходимого количества сурфактантов к рабочим растворам даёт возможность, в зависимости от условий, уменьшить расход самого препарата на гектар до 20-30%, достигая при этом лучшей эффективности по сравнению с обычным опрыскиванием. А учитывая то, что стоимость пестицидов на сегодня достаточно высокая и постоянно продолжает расти, экономия средств будет ощутимой.

Все известные на агрохимическом рынке ПАВ используются как адъюванты в составах баковых смесей. Преимущества адъювантов важны в химических средствах защиты растений, так как обеспечивают их надежное хранение, лучшее распыление, достижение цели и непосредственное воздействие на целевой объект (сорняк, вредитель, болезнь).

Основное назначение поверхностно-активных веществ при их добавлении в рабочий раствор – достижение целевого объекта, что в свою очередь повышает эффективность любого препарата и уменьшает необходимое количество его активного вещества. Это обеспечивается за счет:

- 1) уменьшения сносимых частиц ветром (дрифт);
- 2) повышения адгезии и удержания капель рабочего раствора на целевом объекте;
- 3) улучшения усвоения и проникновения активных ингредиентов внутрь целевого объекта;
- 4) повышения устойчивости к дождю и прочим факторам [5].

Многие исследования подтверждают, что количество воды на гектар и её качество могут влиять на эффективность гербицидов. Вода для обработки может поступать из разных источников. Чаще всего это вода из скважин, вода из открытых природных источников (пруды, реки, озёра и пр.), в лучшем случае из водоёмов специального назначения. Как правило, вода из скважин чаще всего более минерализована, чем поверхностные воды, но последние содержат больше механических и органических примесей. И, к сожалению, в целом качеству воды, используемой для химических обработок, уделяется мало внимания.

В проведённом исследовании был применён полевой экспериментальный метод. Многие исследователи справедливо поднимают вопрос о том, что экологические исследования, проведенные в лабораторных условиях, и полученные на их основе выводы не всегда в дальнейшем применимы к полевым условиям. Поэтому в экологических исследованиях предпочтение отдается полевым методам и условиям проведения экспериментов.

Для определения биологической эффективности гербицида использовался весовой метод учета сорных растений. Биологическая эффективность действия гербицида показала снижение численности сорняков в результате его применения (в процентах к исходной засоренности). Учеты проводились непосредственно перед применением гербицида и спустя один месяц после химической обработки. Учитывались их сырая и воздушно-сухая масса в расчете на учетную площадку. Размер каждой учетной площадки составлял 1 м<sup>2</sup>. На опытном и контрольном участках на каждые 100 м<sup>2</sup> площади делянок выделялось по 5 постоянных учетных площадок, располагаемых рандомизированно (4 повторности).

Биологическая эффективность гербицида рассчитана по модифицированной формуле Аббота, по учетным данным после обработки по отношению к исходной засоренности в опыте, с поправкой на контроль через показатель «исправленный процент гибели сорняков  $S_{испр}$ » по следующей формуле:

$$S_{испр} = 100 - B_0 / A_0 \times 100 \times a_k / b_k$$

где  $S_{испр}$  – снижение биомассы сорняков в % к исходной засоренности в опыте с поправкой на контроль;

$A_0$  – биомасса сорняков на 1 м<sup>2</sup> при определении исходной засоренности в опытном варианте (г/м<sup>2</sup>);

$B_0$  – то же во втором и последующих учетах (г/м<sup>2</sup>);

$a_k$  – биомасса сорняков на 1 м<sup>2</sup> при определении исходной засоренности в контроле (г/м<sup>2</sup>);

$b_k$  – то же во втором и последующих учетах (г/м<sup>2</sup>).

В приведенной формуле отношение  $a_k/b_k$  является поправкой на контроль, она вычисляется для всех вариантов опыта, относящихся к одному контролю [6].

Информацию о качестве воды, используемой для химических обработок, можно получить по результатам лабораторного анализа. Анализы на содержание в воде солей кальция (Ca), магния (Mg) и определение pH воды выполняет достаточное количество лабораторий. Кроме того, имеются различные портативные экспресс-анализаторы, которые очень удобно применять в полевых условиях. Для определения pH технической воды, используемой для приготовления рабочего раствора, был применён портативный pH-метр – эффективный инструмент моментального определения уровня кислотности жидкости с точностью измерения значения pH до 0,1. Для определения жёсткости использованной в полевом эксперименте технической воды был применён портативный TDS-метр (кондуктометр), определяющий общий уровень минерализации жидкости, её общую жесткость (содержание солей Ca и Mg) с точностью измерения до 2-3 ppm.

Для корректирования pH технической воды был применён промышленный кондиционер воды pHwaterPower (ПАВ) производства компании Nando (Литва). Данный адъювант является сильным окислителем с цветовым индикатором pH используемой воды. Кроме того, ПАВ обладает свойствами смачивателя, растекателя и прилипателя [7].

Корректирование pH технической воды для приготовления рабочего раствора возможно как визуально (по цвету воды), так и с помощью измерения прибором pH-метром. На 1 л воды добавляют до 0,6 мл pHwaterPower, примерно до той степени, пока цвет воды не станет апельсиново-оранжевым. В среднем каждые 0,2 мл ПАВ снижают pH 1 л воды на 1,0.



Рисунок 3 – Тестирование технической воды на уровни pH

Соответственно, чтобы снизить рН воды на 1 значение в рабочем растворе на каждые 100 л воды необходимо добавить 20 мл ПАВ. В таблице 1 указаны дифференцированные нормы ПАВ для снижения рН воды до значения 6,0 из расчёта на 100 л.

Таблица 1

Нормы ПАВ для корректирования уровня рН воды

Значение рН воды	Количество рНwaterPower, мл на 100 л воды
8,0	80
7,5	70
7,0	60
6,5	50
6,0	40

Для приготовления рабочего раствора были применены гербицид сплошного действия Торнадо 540, в.р. (глифосат, 540 г/л, ЗАО Фирма Август), кондиционер воды рНWaterPower (Nando, Литва), грунтовая вода из технической скважины: содержание солей Са и Mg превышало 600 ppm, значение рН воды составляло 8,5-8,7, средняя температура + 10-12°C.



Рисунок 4 – Проведение полевого эксперимента

#### Результаты и обсуждение исследований.

Опытный участок был выбран на паровом поле КХ «Жардем», Абайский район, Карагандинская область. Дата закладки полевого эксперимента – 17 мая, дата учета биологической эффективности – 16 июня.

В результате проведённого исследования были получены данные биологической эффективности действия различных норм глифосата, применённых совместно с ПАВ. В таблице 2 указаны полученные расчётным путём средние значения биологической эффективности совместного применения глифосата и ПАВ, с учётом корректирования уровня рН применённой технической воды.

Таблица 2

Биологическая эффективность действия глифосата  
в зависимости от его нормы расхода совместно с ПАВ

№	Вариант	Количество гербицида			ПАВ мл/100л	рН воды	БЭ ср.зн., %
		л/га	г/га	%			
1	Торнадо 540, в.р.	3,0	1620	100,0	0	8,5	85,4
2	Торнадо 540, в.р. + рНwaterPower	2,5	1350	83,3	40	6,5	87,8
3	Торнадо 540, в.р. + рНwaterPower	2,0	1080	66,7	60	5,5	93,6
4	Торнадо 540, в.р. + рНwaterPower	1,5	810	50,0	80	4,5	84,5

Один из вариантов показал относительно высокую биологическую эффективность действия глифосата (93,6%) при его сниженной норме расхода (-33,3%) и добавлении в рабочий раствор кондиционера воды (рНwaterPower) в норме 60 мл/100л воды. Учитывая высокую степень засорённости опытного поля однолетними сорняками (свыше 150 штук/м<sup>2</sup>) и наличия таких многолетних сорняков, как молочай лозный и пырей (свыше 5 штук/м<sup>2</sup>), уровень биологической эффективности 93,6% считается достаточно высоким.

Таким образом, подтверждается чёткая корреляция, при которой до определённой нормы глифосата наблюдается повышение биологической эффективности глифосата при одновременном снижении его нормы расхода и увеличении количества ПАВ. Это подтверждают данные варианта 4, с нормой глифосата 1,5 л/га, где его биологическая эффективность снижается, несмотря на увеличение количества ПАВ до 80 мл/100 л воды.

Производственная зарубежная и отечественная практика показывает, что в последние годы при применении гербицидов активно используются различные адъюванты для улучшения технических характеристик воды. К примеру, в США и Канаде популярен сульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в специальном жидком виде, но его применение требует некоторой экспозиции при добавлении в рабочий раствор, в среднем 30-40 минут, чтобы деактивировать соли кальция (Ca<sup>2+</sup>) и магния (Mg<sup>2+</sup>), содержащиеся в технической воде. В производственных условиях приготовление рабочего раствора, включая закачку воды в бак опрыскивателя, занимает определённое время (в среднем 15-20 мин.). Поэтому дополнительные затраты времени на деактивацию солей, в случае с сульфатом аммония, не совсем приемлемы для производственных условий. Тем более, что в России и Казахстане сульфат аммония применяется в гранулированном виде, с большими нормами расхода (10-20 кг/куб.м. воды), что опять же не совсем удобно в плане технологичности применения [8].

В случае с жидким кондиционером воды рНWaterPower, применённым в полевом эксперименте, технологичность данного адъюванта подтверждена тем, что при относительно минимальной норме расхода (40-60 мл/100 л воды) происходит относительно быстрое корректирование уровня рН воды и частично снижается её жёсткость, что в конечном счёте увеличивает биологическую эффективность действия глифосата.

Таблица 3

## Экономическая эффективность совместного применения глифосата и ПАВ

№	Вариант	Затраты, тенге/га			Экономия на 1 га	
		гербицид <sup>1</sup>	ПАВ <sup>2</sup>	общие	тенге	%
1	Торнадо 540, в.р., 3 л/га	7938,0	0,0	7938,0	0,0	0,00
2	Торнадо 540, в.р., 2,5 л/га + рНWaterPower, 40 мл/100л	6435,0	86,8	6521,8	1416,2	17,8
3	Торнадо 540, в.р., 2,0 л/га + рНWaterPower, 60 мл/100л	5292,0	130,2	5422,2	2515,8	31,7
4	Торнадо 540, в.р., 1,5 л/га + рНWaterPower, 80 мл/100л	3969,0	173,6	4142,6	3795,4	47,8

В результате исследования помимо биологической эффективности действия гербицида был получен экономический эффект применения сниженных норм расхода глифосата. В условиях варианта 3 при высокой биологической эффективности (93,6%) была получена общая экономия затрат на 1 га в размере 2515,8 тенге или 31,7% (Таблица 3).

Стоимость гербицида Торнадо 540, в.р. на момент применения составляла 450 руб./л или 2646 тенге/л (курс 5,88 тенге/руб, на 17.05.2019г.). Стоимость рНWaterPower - 7,3 евро/л или 3101 тенге/л (курс 424,83 тенге/евро, на 17.05.2019г.) [9].

**Выводы.**

В результате проведенного полевого эксперимента авторами предложены следующие выводы и практические рекомендации:

1. Одним из основных факторов, влияющих на эффективность действия глифосата, является техническая вода, используемая при приготовлении рабочего раствора, а именно, её физические характеристики: содержание механических и органических примесей, содержание солей (Са, Mg), уровень рН воды и др. Оптимальным рекомендуемым уровнем рН воды для приготовления рабочего раствора с применением глифосата следует считать 5,0-6,0. Слишком кислая и, наоборот, щелочная среда будет способствовать снижению биологической эффективности действия гербицида вследствие деактивации действующего вещества (глифосата);

2. Биологическая эффективность действия глифосата зависит от нормы расхода рабочего раствора: чем больше норма (свыше 70 л/га), тем больше сам глифосат будет подвержен щелочному гидролизу в случае применения технической воды, не соответствующей оптимальным параметрам. Таким образом, допустимой в наших производственных условиях считается норма расхода рабочего раствора с применением глифосата 50-70 л/га;

3. При совместном применении глифосата и рНWaterPower допускается снижение нормы расхода глифосата до 30-35%, и, следовательно, снижается и химическая нагрузка на агробиоценоз. При этом биологическая эффективность действия глифосата остаётся стабильной, возможно даже немного повышается до 10% (Вариант 3);

4. В результате снижения нормы расхода глифосата до 810 г/га (1,5 л/га, Торнадо 540, в.р.) и одновременном добавлении в рабочий раствор рНWaterPower (ПАВ) в норме 80 мл/100 л воды получен максимальный экологический и экономический эффект (до 48%), при этом биологическая эффективность составила 84,5%, чего вполне достаточно для полноценной предпосевной борьбы с однолетними сорными растениями (Вариант 4).



### Список литературы

1. Эрно Боума. Погода и защита растений: практическое руководство. – Roodbont B.V., Agrometeorologisch adviesbureau Erno Bouma. – 2018. – 94-95с.
2. Юрген Ротенберг. Опрыскивание в вопросах и ответах: практическое руководство. – М.: «ДЛВ АГРОДЕЛО». – 2015. – 120с.
3. Марченко В., М.Гузъ, Й.Паар Агротехника и механизация защиты растений: практическое руководство. – ООО «Аграр Медиен Украина», Киев. – 2014. – 215с.
4. Исаенко В.В. Эффективная борьба с сорняками: производственно-практическое издание. – Минск: «Наша Идея». – 2015. – 204с.
5. Daniela Kruse Sustainable surfactants for crop protection solutions // AGROPAGES Agribusiness Magazine, Formulation & Adjuvant Technology. – May 2019. - P.31.
6. Спиридонов Ю., Соколов М., Глинушкин А., Каракотов С., Коршунов А., Торопова Е., Сараев П., Семёнов А., Семёнов В., Никитин Н., Калининченко В., Лысенко Ю. Адаптивно-интегрированная защита растений: монография. – Москва: Печатный город. – 2019. – 199с.
7. URL: <https://www.nando.lt/ru/products/ph-water-power/> (дата обращения: 10.10.2019)
8. URL: <https://apk-news.ru/osobennosti-primeneniya-gerbicidev-tornado-500-i-balerina-v-stavropole-v-2013-2014-g/> (дата обращения: 12.10.2019)
9. URL: <https://nationalbank.kz/?docid=748&switch=russian/> (дата обращения: 17.10.2019)

С.К. Бекбулатов<sup>1</sup>, М.Р. Хантурин М.Р.<sup>1</sup>, А.Т. Бекбулатова<sup>1</sup>, А.Т. Рахимбеков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

<sup>2</sup>С. Сейфуллин Қазақ агротехникалық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

#### Орталық Қазақстан жағдайында беттік-белсенді заттар мен глифосатты бірлесіп қолданудың биологиялық және экономикалық тиімділігі

**Аңдатпа.** Өсімдікті қорғаудың химиялық құралдары қолданылмай, қазіргі заманғы интенсивті өсімдік шаруашылығы өндірісі елестетілмейді, оның ішінде, гербицидтер агробиоценозға жалпы химиялық жүктеменің негізгі бөлігін құрайды.

Глифосат пен беттік активті заттарға (беттік активті заттарға) негізделген әртүрлі гербицидтерді немесе адьюванттар деп аталатындарды бірге қолданған кезде құрамында глифосат бар гербицидтер әсерінің биологиялық тиімділігінің жоғарылауы байқалады. Әдетте, кез келген гербицидтің биологиялық және өндірістік тиімділігі, көбінесе, оның түзілу сапасына байланысты (сұйық, құрғақ, қапталған және т.б.).

Бастапқы препараттарда БАЗ-дың пайызы 90%-ға жетуі мүмкін, ал керісінше, жалпы дәрілерде кейбір беттік белсенді заттардың мөлшері аз немесе мүлдем жоқ. Іс жүзінде дәрі-дәрмекті таңдау құқығы әрдайым фермердің өзінде немесе өсімдіктерді қорғау жөніндегі маманда қалады.

**Түйін сөздер:** глифосат, судын рН, беттік-белсенді заттар (ББЗ), шығын нормасы, биологиялық тиімділік, пестицидтік жүктеме, шығын үнемдеу.



S.K. Bekbulatov<sup>1</sup>, M.R. Khanturin<sup>1</sup>, A.T. Bekbulatova<sup>1</sup>, A.T. Rakhimbekov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>L.N.Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

<sup>2</sup>S.Seifullin Kazakh Agrotechnical University, Nur-Sultan, Kazakhstan

### The biological and economic effectiveness of the combined application of glyphosate and surfactants in Central Kazakhstan

**Abstract.** Modern intensive crop production is unthinkable without the use of plant protection chemicals, of which herbicides account for the main part of the total chemical load on the agrobiocenosis.

With the combined use of various herbicides based on glyphosate and adjuvants, an increase in the biological effectiveness of the action of glyphosate-containing herbicides is observed. As a rule, the biological and production efficiency of any herbicide largely depends on the quality of its formulation (liquid, dry, encapsulated, etc.).

In original agrochemicals, the percentage of surfactants can reach 90%, and vice versa, in generic products, the content of some surfactants is low or completely absent. In practice, the right to choose a product always rests with the farmer himself or with a plant protection specialist.

**Key words:** glyphosate, water pH, surfactants, application rate, biological effectiveness, pesticidal load, cost saving.

#### References

1. Erno Bouma Pogoda I zashchita rastenij: prakticheskoe rukovodstvo [The weather and plant protection: practical guide] (Roodbont B.V., Agromeorologisch adviesbureau Erno Bouma, 2018, 94p) [in Russian].
2. Yurgen Rotenberg Opryskivanie v voprosach I otvetach: prakticheskoe rukovodstvo [Spraying in Q&A: practical guide] («DLV AGRODELO», Moscow, 2015, 120p) [in Russian].
3. Marchenko V., Guz M., Paar J. Agrotehnika I mehanizacija zashchity rastenij: prakticheskoe rukovodstvo [Agrotechnics and mechanization of plant protection] (ООО «Agrar Medien Ukraina», Kiev, 2014, 215p) [in Russian].
4. Isaenko V.V. Effectivnaja bor'ba s sornjakami: proizvodstvenno-prakticheskoe izdanie [Effective production and practical publication] («Nasha Ideja», Minsk, 2015, 204 p.) [in Russian].
5. Daniela Kruse Sustainable surfactants for crop protection solutions, AGROPAGES Agribusiness Magazine, Formulation & Adjuvant Technology, 5, 31, (2019).
6. Spiridonov U., Sokolov M., Glinushkin A., Karakotov S., Korshunov A., Toropova E., Saraev P., Semenov A., Semenov V., Nikitin N., Kalinichenko V., Lysenko J. Adaptivno-integrirovannaja zashchita rastenij: monografija [Adaptively integrated plant protection: monograph] (Pechatnyj gorod, Moscow, 2019, 199 p.) [in Russian].
7. Available at: <https://www.nando.lt/ru/products/ph-water-power> (Accessed: 10.10.2019).
8. Available at: <https://apk-news.ru/osobennosti-primeneniya-gerbicidev-tornado-500-i-balerina-v-stavropole-v-2013-2014-g> (Accessed: 12.10.2019).
9. Available at: <https://nationalbank.kz/?docid=748&switch=russian> (Accessed: 17.10.2019).

#### Сведения об авторах:

**Бекбулатов С.К.** – докторант, специальность «Экология», Евразийский национальный университет им.Л.Гумилёва, Нур-Султан, Казахстан.

**Хантурин М.Р.** – научный руководитель, доктор биологических наук, профессор кафедры,

Евразийский национальный университет им.Л.Гумилёва, Нур-Султан, Казахстан.

**Бекбулатова А.Т.** - старший преподаватель, магистр экономических наук, Евразийский национальный университет им.Л.Гумилёва, Нур-Султан, Казахстан.

**Рахимбеков А.Т.** – магистр агрономии, Казахский агротехнический университет им.С.Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан.

**Bekbulatov S.K.** – PhD student, specialty D060800-Ecology, Department of Management and Engineering in the Environment, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

**Khanturin M.R.**– research supervisor, professor, doctor of biological sciences, Department of Management and Engineering in the Environment, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

**Bekbulatova A.T.** – senior lecturer, Master of Economics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

**Rakhimbekov A.T.** – Master of Agronomy, Kazakh Agrotechnical University named after S.Seifullin, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Д.Т.Алтынбекова\*<sup>1</sup>, Б.К.Масалимова<sup>1</sup>,  
Ю.Н.Беспалко<sup>2</sup>, В. А.Садыков<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан

<sup>2</sup>Институт катализа имени Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*Автор для корреспонденции: [Altynbekova.1985@inbox.ru](mailto:Altynbekova.1985@inbox.ru)

## Обзор электродитов на основе ортониобата лантана. Структура и протонная проводимость

**Аннотация.** В данной работе проведен обзор важнейших научных трудов, посвященных исследованиям материалов, обладающих высокой протонной проводимостью и представляющих интерес в качестве альтернативных материалов для использования в промышленности. Из результатов исследований видно, что большинство высокотемпературных протонных проводников относятся к классу сложнооксидных соединений со структурой перовскита или производных от нее.

Учеными были исследованы структурно-механические, электронные и оптические свойства ортониобатов лантана  $\text{LaNbO}_4$ , результаты которых демонстрируют несколько структурных фазовых переходов в зависимости от температуры и давления в последовательности от орторомбической через моноклинную к тетрагональной симметрии. Выявлено, что по своей природе кристаллическая структура  $\text{LaNbO}_4$  значительно более анизотропная по сравнению с широко изученными кубическими или ромбическими перовскитами. Допированный  $\text{LaNbO}_4$  также показывает высокотемпературный фазовый переход, который явно влияет на протонную проводимость. Также было доказано, что низкотемпературная фаза  $\text{LaNbO}_4$  является моноклинной.

Вследствие обзора научных работ в области данных исследований выявлено, что наибольший интерес представляют материалы, полученные на основе ортониобатов редкоземельных металлов, которые показали отличную протонную проводимость при промежуточных температурах (400–900°C) в водороде или водосодержащей атмосфере. Дальнейшее увеличение подвижности протонов в материалах на основе  $\text{LaNbO}_4$  было достигнуто допированием таких элементов, как стронций (Sr), церий (Ce), иттербий (Yb), празеодим (Pr), молибден (Mo), магний (Mg), медь (Cu) и кальций (Ca) и другие. Ортониобат лантан -  $\text{LaNbO}_4$  (LN) - является многообещающим кандидатом в качестве протонных проводящих электролитов в среднетемпературной области, с потенциальным применением в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и датчиках водорода, поэтому требует проведения дальнейших исследований в данной области.

**Ключевые слова:** перовскиты, ортониобат лантана, протонпроводящие композиты, допирование, твердооксидные топливные элементы.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-18-34>

Сложные оксидные соединения после температурной обработки в парах воды или водородсодержащей атмосфере начинают проявлять проводимость, частично или полностью обусловленную переносом протонов. Такие фазы относят к классу высокотемпературных выше <700°C протонных проводников [1].

Материалы, обладающие высокой протонной проводимостью, интересны в качестве альтернативных материалов для использования в промышленности. Поскольку водород является одним из основных химических энергоносителей, протонные проводники могут быть использованы в процессах, связанных с преобразованием химической энергии в электрическую. Например, в качестве чисто ионного проводника, служащего в качестве электролита в высокотемпературном твердооксидном топливном элементе или в виде смешанного высокотемпературного протонно-электронного проводника в мембране для выделения водорода

Большинство известных высокотемпературных протонных проводников относятся к классу сложнооксидных соединений со структурой перовскита или производных от нее. Установлено, что возможность внедрения воды (водорода) в данные фазы и концентрация образующихся протонных носителей напрямую связана с количеством вакансий кислорода в структуре оксидов [2,3,4].

Традиционными объектами исследования высокотемпературного протонного транспорта являются перовскитоподобные оксиды на основе цератов или цирконатов, такие как  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$ , допированные редкоземельными элементами [5,6].  $\text{BaCeO}_3$ -допированные электролиты имеют плохую химическую и термическую стабильность, но высокую протонную проводимость во время окислительно-восстановительных циклов. Напротив,  $\text{BaZrO}_3$ -допированные электролиты демонстрировали приемлемую химическую и термическую стабильность, но низкую протонную проводимость [7].

Оксиды, которые более устойчивы в атмосфере, содержащие  $\text{CO}_2$ , показали протонную проводимость более чем на порядок ниже по сравнению с вышеупомянутыми перовскитами. Norbu и др. [8] продемонстрировали, что допированные редкоземельные полуторные оксиды проводят протоны, и их максимальная проводимость составила  $7,5 \times 10^{-4}$  S/см для  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , допированного Ca ( $900^\circ\text{C}$ ). Редкоземельные фосфаты образуют другой класс устойчивых к  $\text{CO}_2$ , с заметной протонной проводимостью [9,10,11]. Фосфаты  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ , допированные Ca, демонстрируют самую высокую протонную проводимость, порядка  $3 \times 10^{-4}$  S/см ( $700^\circ\text{C}$ ), но стабильность данных материалов ограничена по отношению к температуре. Однако исследованные оксиды и фосфаты редкоземельных металлов, по существу, являются чистыми ионными проводниками и представляют, как таковые, не лучший вариант материалов для протон-проводящих мембран.

Относительно недавно был обнаружен другой класс протонных проводников - сложные оксиды с природной некомплектностью подрешетки кислорода (фазы со структурной разупорядоченностью). Ортониобат лантан- $\text{LaNbO}_4$  (LN) является многообещающим кандидатом в качестве протонных проводящих электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и датчиках водорода [11].

Семейство типа  $\text{ABO}_4$  (силикаты, германаты, молибдаты, вольфраматы, ниобаты, танталаты, ванадаты, фосфаты и т.д.) представляет собой класс материалов с разными областями применения, например, лазерные материалы, газоразделительные мембраны, электролиты топливных элементов [9,10]. Есть работы, в которых сообщается о редкоземельных ортониобатах ( $\text{RENbO}_4$ ), а также о редкоземельных ортоганталатах ( $\text{RETaO}_4$ ), начиная с 1960 г. [11-15], но до недавнего времени эти системы не были предметом исследования, которому научное сообщество уделяло большое внимание.

Известно, что  $\text{RENbO}_4$  кристаллизуется в структуре типа фергусонита, то есть в моноклинной структуре (пространственная группа  $\text{C}_{2h}^6$ ), претерпевая обратимое превращение сегнетоэластика в тетрагональную структуру типа шеелита (пространственная группа  $\text{C}_{4h}^6$ ), устойчив только при высоких температурах ( $> 700^\circ\text{C}$ ) [16-18]. В моноклинной фазе атомы Nb и RE занимают позиции Вайкоффа 4e, в то время как атомы O занимают позицию 8f, структура которой показана на рисунке 1, где можно идентифицировать октаэдры  $\text{NbO}_6$ , связанные с образованием реберно-разделительных цепочек вдоль оси c. Класс демонстрирует несколько структурных фазовых переходов в зависимости от температуры и давления в последовательности от орторомбической через моноклинную к тетрагональной симметрии.

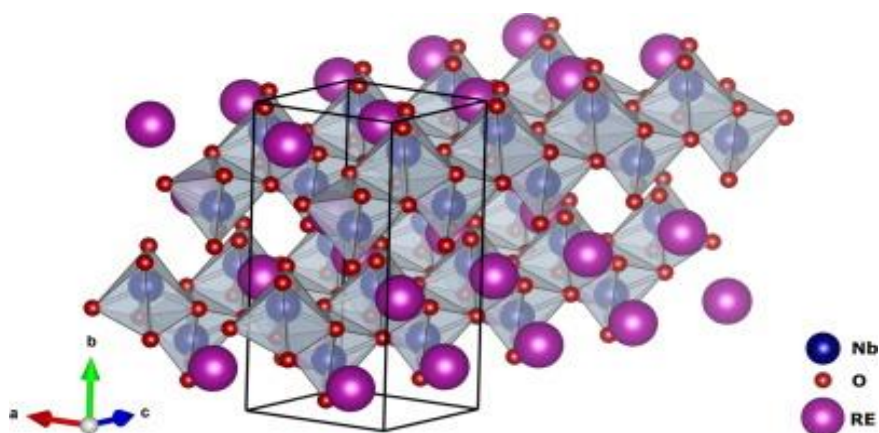


Рисунок 1. Структура моноклинной фазы  $RENbO_4$  [19].

Тетрагональная фаза построена не на октаэдрах  $NbO_6$ , а на несвязанных тетраэдрах  $NbO_4$ , как показано на рисунке 2, причем атомы RE, Nb и O занимают по отдельности позиции 4b, 4a и 16f Вайкоффа соответственно. Параметры решетки соединений  $RENbO_4$ , очевидно, будут зависеть от иона лантаноида.

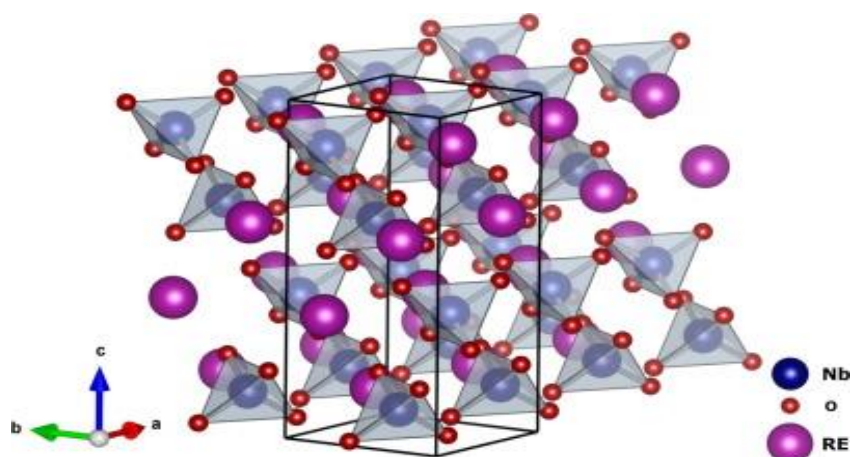


Рисунок 2. Структура тетрагональной фазы  $RENbO_4$  [19].

По своей природе кристаллическая структура  $LaNbO_4$  значительно более анизотропная по сравнению с широко изученными кубическими или ромбическими перовскитами. Допированный  $LaNbO_4$  также показывает высокотемпературный фазовый переход, который явно влияет на протонную проводимость [20,21].

Фазовый переход  $LaNbO_4$  из моноклинной ( $m-LaNbO_4$ ) в тетрагональную ( $t-LaNbO_4$ ) симметрию с ростом температуры был подробно исследован авторами К.Р.Ф. Siqueira, R.L. Moreira [22], он был охарактеризован как фазовый переход второго рода. Обе структуры содержат изолированные  $NbO_4$ -тетраэдры, связанные с ионами La восьмикратной координации с кислородом [22,23]. Температура этого перехода ( $T_{пер.}$ ) варьируется в диапазоне 510-715°C [21,24,25].

Элементарная ячейка  $m-LaNbO_4$  имеет параметры ячейки  $a=5,567\text{Å}$ ,  $b=5,204\text{Å}$  и  $c=1,53\text{Å}$  с  $\beta=94,1^\circ\text{C}$ , составляя объем элементарной ячейки  $333,18\text{Å}^3$  [26], что отображается на рисунке 3а. Nb имеет координацию 4 с кислородом, образуя изолированные искаженные тетраэдрические

единицы. Есть две позиции кислорода в низкотемпературной фазе, на расстоянии относительно Nb около 1,90Å и 1,85Å, при комнатной температуре для O (1) и O (2) соответственно. La имеет только одну позицию в структуре; однако La имеет переменное межслойное расстояние в направлении b, где слой O (1) -ионов дает более короткое расстояние, а слой O (2) - ионов - более длинное межслойное расстояние. Высокотемпературная фаза имеет тетрагональную структуру, показанную на рисунке 3b, которая изоструктурна структуре шеелита,  $\text{CaWO}_4$ . В  $t\text{-LaNbO}_4$  кислород имеет один сайт, а слои La имеют равные межатомные расстояния.

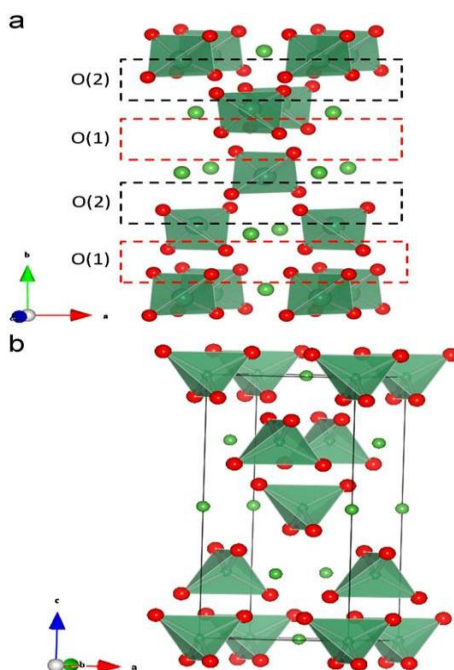


Рисунок 3. (а) Структура моноклинного  $\text{LaNbO}_4$ , где b-направление представляет собой длинную ось моноклинной структуры. Показаны тетраэдрические единицы  $\text{NbO}_4$ . Пунктирные линии представляют два разных слоя кислородных узлов O (1) (красная линия) и O (2) (черная линия). (б) Структура тетрагонального  $\text{LaNbO}_4$ , где c-направление представляет собой длинную ось. Кислород (красные сферы), лантан (зеленые сферы) и ниобий (внутри тетраэдров) [27]

Авторами Shoujun Ding и др. [28] была изучена электронная структура и оптические свойства  $\text{LaNbO}_4$ . Установлено, что низкотемпературная фаза  $\text{LaNbO}_4$  является моноклинной. Измеренная порошковая рентгенограмма синтезированного  $\text{LaNbO}_4$  образца показана на рис. 4 (а) (черная линия). Видно из рисунка, что положение и форма дифракционных пиков сравнивались с расчетной в ICSD № 81616. Вследствие анализа было установлено, что синтезированный образец  $\text{LaNbO}_4$  относится к моноклинной системе с пространственной группой  $I2/a$ . Структура решетки и координаты атомов для моноклинного  $\text{LaNbO}_4$  показаны на рис. 4 (б).



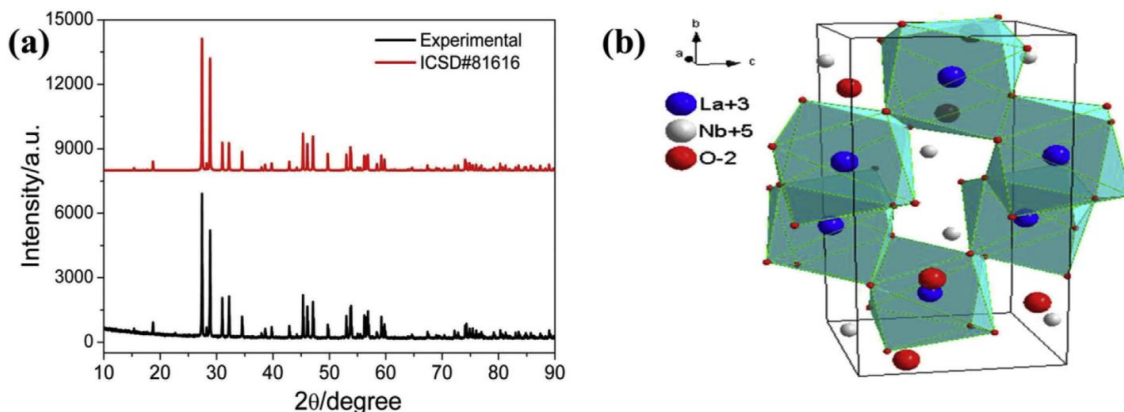


Рисунок 4. (а) Рентгенограммы  $\text{LaNbO}_4$  и  $\text{LaNbO}_4$ , полученные из ICSD № 81616. (б) Структура решетки и координаты атома для  $\text{LaNbO}_4$

Структурно-механические свойства  $\text{LaNbO}_4$  были исследованы авторами Brunckova и др. [29]. По их данным моноклинная фаза  $\text{LaNbO}_4$  формируется после отжига при  $900^\circ\text{C}$ . При низких температурах  $200$ ,  $400$  и  $750^\circ\text{C}$  прокаливания  $\text{LaNbO}_4$  рентгенограммы подтверждают образование аморфной фазы (рис. 5а). На рис. 5б рентгеноструктурный анализ показывает образование пирохлора (монокл.)  $\text{LaNbO}_4$  (JCPDS 71-1405). После отжига при  $750^\circ\text{C}$ , основная фаза  $\text{LaNbO}_4$  и примесная  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  были обнаружены в предшественниках LN.

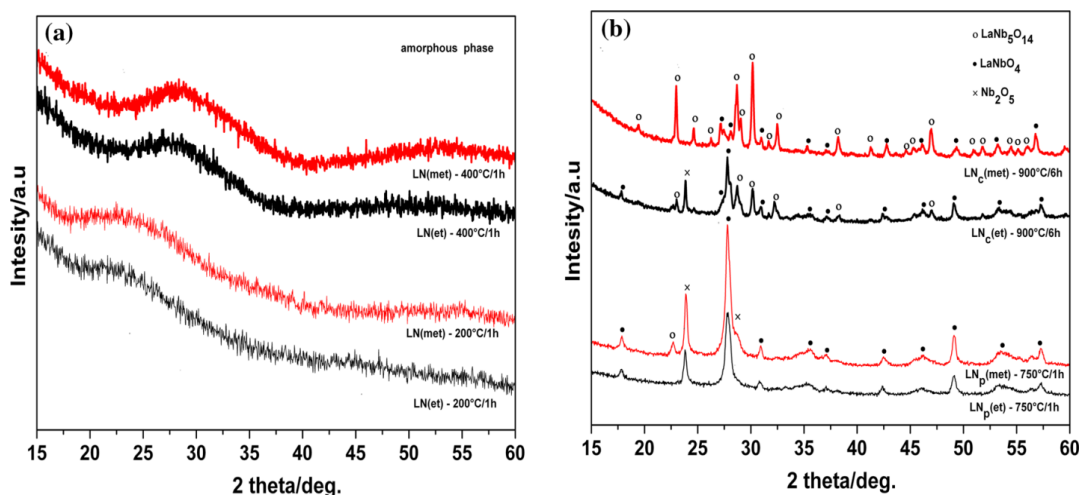


Рисунок 5. Рентгенограммы предшественников LN этанол или LN в метаноле после прокаливания при  $200$ ,  $400^\circ\text{C}$  и  $750^\circ\text{C}$  и LN с этанолом или LN с метанолом после отжига при  $900^\circ\text{C}$ .

Основной интерес к редкоземельным ортониобатам связан с протонной проводимостью, что может иметь потенциальное применение ТОТЭ [21]. Первая работа, в которой сообщается о протонной проводимости данных материалов, датирована 2006 годом (R. Haugrud и T. Norby) [21], и, хотя авторы изучали как редкоземельные ортониобаты, допированные Ca, так и Sr, а также ортотанталаты, основное внимание было уделено протонной проводимости во влажной атмосфере  $\text{H}_2$ .



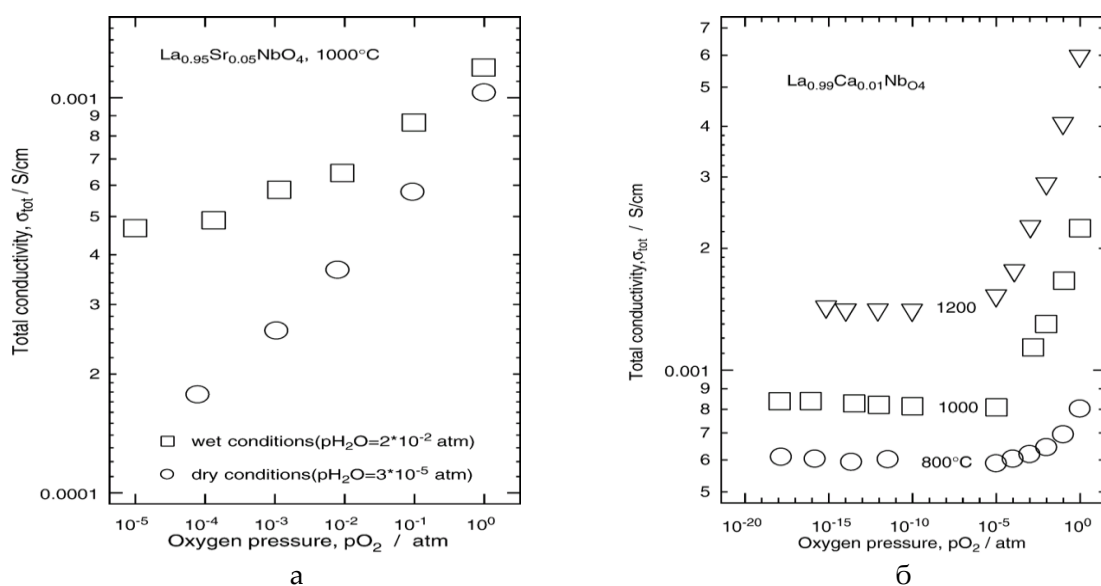


Рисунок 6. Общая проводимость как функция давления кислорода в сухом и влажном водороде для  $La_{0.95}Sr_{0.05}NbO_4$  при  $1000^\circ C$  и  $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$  при 800, 1000 и  $1200^\circ C$  для ( $p(H_2O) = 0,025$  атм) [21].

Авторы четко определили протонную проводимость для этих образцов, увеличивающуюся с ростом температуры от  $400$  до  $1200^\circ C$ . Как правило, между  $400$  и  $600^\circ C$  можно было заметить разрыв в наклоне проводимости, который был связан с фазовым превращением из моноклинной в тетрагональную фазу.  $LaNbO_4$ , допированный кальцием, имел наибольшую проводимость, достигая  $\sim 10^{-3} S/cm$  (рис. 6). Было обнаружено, что аналогичные ортотанталаты ведут себя так же, как и ниобаты, но значения протонной проводимости почти на полпорядка ниже. Кроме того, поскольку их фазовый переход намного выше, то танталаты сохраняют моноклинную структуру при  $1200^\circ C$ . Авторы ссылаются на то, что «тетрагональный полиморф ниобатов, как правило, демонстрирует более экзотермическую (более отрицательную) энтальпию гидратации и, таким образом, легче гидратируется, чем моноклинный полиморф танталатов».

T. Norby [21] предложил, что частичное замещение Nb на Ta может минимизировать этот эффект. Тот факт, что эти материалы являются оксидами (без Ba или Sr в качестве основных компонентов) с наибольшей из известных протонных проводимостей, делает их особенно интересными для использования в качестве электролитов топливных элементов и датчиков влажности, как упоминалось выше [21]. Поэтому неудивительно, что после этой работы было проведено много других исследований протонной проводимости, особенно для  $LaNbO_4$  [22, 26, 30-37].

По литературным данным материалы на основе ортониобатов редкоземельных металлов показали отличную протонную проводимость при промежуточных температурах ( $400$ – $900^\circ C$ ) в водороде или водосодержащей атмосфере. Дальнейшее увеличение подвижности протонов в материалах на основе  $LaNbO_4$  было достигнуто допированием такими элементами, как стронций (Sr), церий (Ce), иттербий (Yb), празеодим (Pr), молибден (Mo), магний (Mg), медь (Cu) и кальций (Ca) [23, 38, 39, 40-45].

Например, Harald Fjeld и соав. [38] исследовали электрические свойства межзеренных границ в  $0,5\%$  Sr-допированного  $LaNbO_4$ , чтобы выяснить, что вызывает граничную проводимость

в этом протонном проводнике. Как видно по результатам, конкретная проводимость на границе зерна  $\text{La}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{NbO}_{4-\delta}$  на 4 порядка ниже чем внутренняя проводимость в зерне при  $400^\circ\text{C}$ . Измерения изотопного обмена водорода показали, что протоны являются основным носителем заряда на межзеренной границе. На основании экспериментов по отжигу в различных атмосферах было обнаружено, что межзеренная граница зерен сильно зависит от  $p\text{H}_2\text{O}$  внутренней проводимости зерна при  $400^\circ\text{C}$ . Это указывает на то, что слои пространственного заряда играют роль в поведении проводимости границ зерен при акцепторном допировании  $\text{LaNbO}_4$ .

Yong Cao и др. [39] исследовали и доказали, что проводимость  $\text{LaNbO}_4$ , допированном Се и Yb ( $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Yb}_y\text{NbO}_4$ ), на 1–2 порядка выше, чем у исходного  $\text{LaNbO}_4$  в разных средах (в сухом и влажном воздухе, влажной атмосфере с 5%  $\text{H}_2\text{-N}_2$ ) и максимальное значение  $4,7 \times 10^{-4}$  S/cm было получено во влажном воздухе при  $900^\circ\text{C}$ .

Dzierzgowski и соавторами [44] были успешно синтезированы плотные образцы, допированного празеодимом  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$ , празеодимом и кальцием  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,08}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$  и  $\text{La}_{0,88}\text{Pr}_{0,1}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ . По результатам работы значения общей проводимости для всех трех образцов не сильно изменяются. Тем не менее, при  $700^\circ\text{C}$  это наименьшее значение для  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$  в атмосфере сухого воздуха -  $3 \times 10^{-5}$  S/cm (когда для допированных образцов в два раза выше ( $6 \times 10^{-5}$  S/cm) и самые высокие для допированных образцов во влажном водороде -  $30 \times 10^{-5}$  S/cm ( $9 \times 10^{-5}$  S/cm). Данные, представленные на рисунке 8, показывают, что в случае образцов  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,08}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$  и  $\text{La}_{0,88}\text{Pr}_{0,1}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$  при изменении влажности атмосферы, при переключении с сухого на влажный воздух, значения общей проводимости составляют  $6 \times 10^{-5}$  S/cm на сухом воздухе и  $20 \times 10^{-5}$  S/cm на влажном воздухе  $700^\circ\text{C}$ , а для образца  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$  изменение составляет ( $3 \times 10^{-5}$  S/cm и  $8 \times 10^{-5}$  S/cm при  $700^\circ\text{C}$  для сухого и влажного воздуха соответственно), такая разница, вероятно, является результатом различной концентрации вакансии кислорода в  $\text{La}_{0,98-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$  и  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$  образцах.

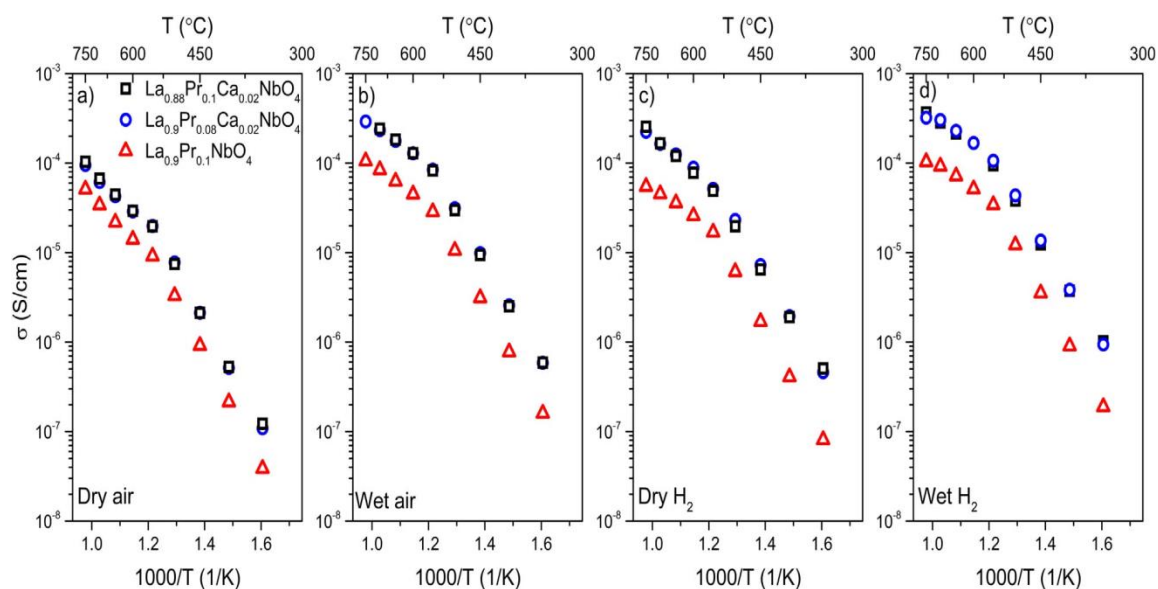


Рисунок 8. Общая проводимость  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_4$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,08}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$  и  $\text{La}_{0,88}\text{Pr}_{0,1}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ , измеренная в (а) сухом воздухе, (б) влажном воздухе, (с) сухом  $\text{H}_2$  и (д) мокром  $\text{H}_2$  [44].

Также авторами Yong Cao и др. [46] был получен  $\text{LaNbO}_4$ , допированный молибденом с различным содержанием ( $x = 0, 0,10, 0,15, 0,20$  и  $0,30$ ). Общая проводимость  $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$  составила  $2,65 \times 10^{-2}$  и  $8,11 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$  при  $900^\circ\text{C}$  на воздухе и 5 об.%  $\text{H}_2\text{-N}_2$  можно увидеть в рисунке 7 соответственно.

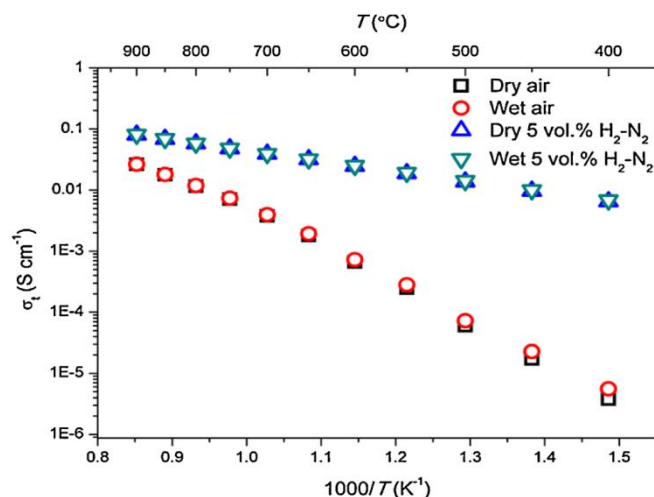


Рисунок 7. Общая проводимость  $\sigma_t$   $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$  как функция температуры в воздухе и 5 об.%  $\text{H}_2\text{-N}_2$  атмосферы [46]

Транспорт иона при температуре от 500 до 900°C  $\text{LaNb}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$  количество был выше 0,95 в окислительной атмосфере и ниже 0,51 в восстановительной атмосфере. Высокая проводимость и смешанная проводимость в восстановительной атмосфере была связана с изменением валентности некоторых ионов Mo с +6 до + $\delta$  ( $\leq 4$ ).

A. Mielewczyk-Gryn и соавторами [47] синтезированы  $\text{LaNbO}_4$ , допированные магнием (Mg). По результатам исследований электропроводность  $\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_4$  достигала значения  $2 \text{ S/cm}^{-1}$  во влажном водороде при  $720^\circ\text{C}$ . Значения проводимости и энергии активации предполагают, что в случае легирования магнием (Mg) ниобат лантана данный механизм проводимости можно рассматривать как ионную (протонную).

T. Miruszewski и соав. [48] исследовали проводимость ортониобата лантана, допированного Ca ( $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ ) во влажном воздухе при  $600^\circ\text{C}$ . Результаты электрических характеристик показывают, что преобладающий заряд в виде протонов переносится в материале во всем измеренном диапазоне температур и показывает общее значение электропроводности  $4,0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$ . Рассчитанные энергии активации были равны  $(0,81 \pm 0,04) \text{ эВ}$  в сухой и  $(0,73 \pm 0,06) \text{ эВ}$  во влажной среде. Это указывает на то, что при структурировании была успешно стабилизирована высокотемпературная тетрагональная фаза.

При допировании  $\text{LaNbO}_4$  кальцием получена самая высокая протонная проводимость по сравнению с другими системами. Такая высокая протонная проводимость может быть объяснена более высокой концентрацией кислородных вакансий, вызванных акцепторным легированием, и изменением параметров решетки при введении Ca по сравнению с другими [43-45].

Кроме того, допированный кальцием  $\text{LaNbO}_4$  был дополнительно исследован авторами Cecilia Solís, José M. Serra [49], которые изучали структурные характеристики и транспортные свойства при допировании в положении А катионами (Ce и Pr), например,  $\text{La}_{0,895}\text{Ca}_{0,005}\text{Ce}_{0,1}\text{NbO}_{4\pm\delta}$  (LCN),  $\text{La}_{0,895}\text{Ca}_{0,005}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4\pm\delta}$ , и положении В, на примере катионов Mn,  $\text{La}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{Mn}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_{4\pm\delta}$ .

Данные проводимости были проанализированы в диапазоне температур от  $400$  до  $800^\circ\text{C}$  в зависимости от парциального давления кислорода в сухой атмосфере и при различной

влажности. Все соединения имеют изменения энергии активации в структуре моноклинного фергусонита (при низкой температуре) - 0,76 эВ и 0,55 эВ для тетрагональной фазы шеелита (при высокой температуре) из-за фазового перехода около 550°C. Во влажных условиях проводимость является преимущественно протонной во всех соединениях, кроме образца, допированного церием в окислительной атмосфере. Проводимость образца, допированного Се, является преимущественно электронной при высоких  $pO_2$  и высоких температурах, в то время как он становится более ионным при низких  $pO_2$  и температурах. Комбинация электронной и протонной проводимости n-типа для допированных Се образцов дает потенциальное применение их в качестве анодного компонента для протонопроводящих топливных элементов на основе LCN. Кроме того, LCN, допированный Pr, показывает высокую электронную проводимость p-типа при высоком  $pO_2$  в сочетании с протонной проводимостью, который представляют интерес для катодных компонентов протон-проводящих топливных ячеек на основе LCN. Также добавление Pr и Се позволило увеличить спекание в отношении порошков LCN. Вместе с тем были изучены и соотнесены энергия активации и предэкспоненциальный множитель во влажной атмосфере. Было обнаружено, что они подчиняются закону Мейера – Нельделя, также была оценена энергия активации протонов в обеих кристаллических структурах.

Ниобаты лантана с общими формулами  $La_{0,99}X_{0,01}Nb_{0,99}Al_{0,01}O_{4-\delta}$  и  $La_{0,99}X_{0,01}Nb_{0,99}Ti_{0,01}O_{4-\delta}$ , где X = Mg, Ca, Sr или Ba были синтезированы Ивановой и соавт. [30]. По результатам исследований оказалось, что большинство совместно допированных ниобатов проявляют заметную протонную проводимость во влажных средах при средних температурах. Соединения, допированные стронцием (Sr) или кальцием (Ca), демонстрируют наивысшую общую электропроводность со значениями для LSNA, равных  $6 \times 10^{-4}$  S/см и  $3 \times 10^{-4}$  S/см во влажном воздухе и во влажном 4%  $H_2$ -Ar (900°C) соответственно.

С целью увеличения проводимости LCN Mingming Li и соавт. [42] были синтезированы соединения  $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$  в соотношениях ( $x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05$ ). Co и Ca были одновременно введены в твердый раствор  $LaNbO_4$ , заняв место в позиции La и Nb катионов соответственно. Плотные керамические таблетки  $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$  были получены путем спекания при 1300°C с использованием кобальта в качестве вспомогательного средства для спекания. Измерения проводимости были проведены для всех образцов во влажном воздухе. Результаты показывают, что проводимость  $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$  соединения выше, чем у  $LaNbO_4$  из-за дополнительных вакансий кислорода, генерируемые Co и Ca при совместном введении. По результатам исследования, электропроводность  $La_{0,95}Ca_{0,05}Nb_{1-x}Co_xO_4$  была значительно увеличена и достигла  $2,41 \times 10^{-4}$  S/см<sup>-1</sup> при 800°C в среде влажного воздуха.

Допирование ниобата лантана в положении A и B подрешетки приводит к увеличению протонной проводимости [50]. В этих исследованиях Ca и Sn продемонстрировали, что они могут одновременно входить в решетку шеелита без образования примесных фаз. Проводимость  $LaNbO_4$  была таким образом в значительной степени увеличена и достигает  $2,96 \times 10^{-4}$  S/см при 800°C. Таким образом введение Ca-Sn-Co в  $LaNbO_4$  позволяет использовать их в качестве электролита в ТОТЭ.

**Выводы.** Основная проблема, связанная с протонопроводящими ТОТЭ ( $H^+$ -ТОТЭ) заключается в выборе оптимальных материалов (анод, катод, электролит) с улучшенными характеристиками, такими как высокая проводимость в среднем температурном рабочем диапазоне, стабильность в различных средах и т.д. В настоящее время перовскиты на основе ортониобата лантана являются одними из перспективных материалов для применения в ТОТЭ. Однако данный тип электролита требует дальнейшей модификации для достижения оптимальной производительности. Протонная проводимость электролита  $LaNbO_4$  может быть увеличена путем допирования как A-подрешетки перовскита катионами, имеющими более

низкую валентность и большой ионный радиус, включая одновалентные ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), двухвалентные катионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) или трехвалентные катионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ), так и В-подрешетки перовскита катионами, имеющих высокую валентность с небольшим ионным радиусом, таким как  $\text{W}^{5+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ . Тем не менее требуются дальнейшие исследования электролитов на основе  $\text{LaNbO}_4$  для повышения их характеристик и реализации их практического применения. Поэтому авторами данной статьи проводятся исследования в данной области.

### Список литературы

1. Пальгуйев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН. -1998. -82с.
2. Haugrud R. High Temperature Proton Conductors// Fundamentals and Functionalities Trans Tech Publications. Switzerland. -2016.-Vol.8. -P.31-79.
3. Nur Lina Rashidah Mohd Rashid, Abdullah Abdul Samat, Abdul Azim Jais, Mahendra Rao Somalu, Andanastuti Muchtar, Nurul Akidah Baharuddin, Wan Nor Roslam Wan Isahak. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell// Ceramics International. - 2019. -Vol. 45. -P. 6605–6615.
4. Traversa E., Fabbri E. Proton conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs)// Woodhead Publishing Limited. -2012. -P. 513-537.
5. Medvedev D., Lyagaeva J., Gorbova E., Demin A., Tsiakaras P. Advanced materials for SOFC application: strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes// Progress in Materials Science. -2016. -P. 38–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.001>
6. Samat A.A., Somalu M.R., Muchtar A., Hassan O.H., Osman N. LSC cathode prepared by polymeric complexation method for proton-conducting SOFC application// J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2016.-Vol.78. -P. 382–393.
7. Gui L., Ling Y., Li G., Wang Z., Wan Y., Wang R., He B., Zhao L. Enhanced sinterability and conductivity of  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  by addition of bismuth oxide for proton conducting solid oxide fuel cells// Journal of Power Sources. -2016. -P. 369–375.
8. Kreuer K.D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state// Solid State Ionics. -1997.-Vol.97. -P. 55-62.
9. Norby T., Christiansen N. Proton conduction in Ca- and Sr-substituted  $\text{LaPO}_4$ // Solid State Ionics. -1995. -Vol.77. -P. 240-243.
10. Amezawa K., Kjelstrup S., Norby T., Ito Y. Protonic and native conduction in Sr-substituted  $\text{LaPO}_4$  studied by thermoelectric power measurements, J. Electrochem. Soc. -1998. -Vol.145. -P. 33-43.
11. Amezawa K., Kitajima Y., Tomii Y., Yamamoto N. High-Temperature Protonic Conduction in  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ // Electrochem. Solid-State. -2004. -Vol 7. -P. 252-263.
12. Rooksby H.P., White E.A.D., Langston S.A. Perovskite-type rare-earth niobates and tantalates// Journal of the American Ceramic Society. -1965. -Vol. 48. -P. 447-449.
13. Rooksby H.P., White E.A.D. Rare-earth niobates and tantalates of defect fluorite-and weberite-type structures// Journal of the American Ceramic Society. -1964. -Vol. 47. -P. 94-96
14. Rooksby H.P. White E.A.D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxides with niobia and tantalum// Acta Crystallographica. -1963. -Vol. 16. -P. 888-890.
15. Cashion J.D., Cooke A.H., Leask M.J.M., Thorp T.L., Wells M.R. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds, J Mater Sci. -1968. -Vol. 3. -P. 402-407.
16. Garton G., Wanklyn B.M. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth

compounds// J Mater Sci. -1968. -Vol. 3. -P. 395-401.

17. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy// Chem Mater. -2010. -Vol. 22. -P. 2668-2674.

18. Kim D.-W., Kwon D.-K., Yoon S.H., Hong K.S. Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity// Journal of the American Ceramic Society. -2006, -Vol. 4. -P. 3861-3864.

19. Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects// Progress in Materials Science. -2016, -P. 1-37.

20. Haugrud R., Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, Nat. Mater. -2006. -Vol. 5. -P.193-198.

21. Haugrud R., Norby T. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped  $\text{LaNbO}_4$ // Solid State Ionics. -2006. -Vol. 177. -P. 1129-1135.

22. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy// Chem Mater. -2010. -Vol. 22. P. 2668-2674

23. Jian L., Wayman M. Protonic conduction in Sr-doped  $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{PO}_4$ // Journal of Solid State Chemistry. -1996. -Vol.79. -P. 65-69.

24. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.-A. High-Temperature Proton-Conducting Lanthanum Ortho-Niobate-Based Materials. Part II: Sintering Properties and Solubility of Alkaline Earth Oxides// American Ceramic Society. -2008. -Vol. 3. -P. 879-881.

25. Hang-Won Lee, Jeong-Hyun Park, Sahn Nahm, Dong-Wan Kim, Jae-Gwan Park. Low-temperature sintering of temperature-stable  $\text{LaNbO}_4$  microwave dielectric ceramics// Materials Research Bulletin. -2010. -Vol. 45. P. 21–24.

26. Machida M., Kido J., Kobayashi T., Fukui S., Koyano N., Suemune Y. Lithium battery having a large capacity using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as a cathode material// Journal of Solid State Chemistry. -2005. -P. 25-32.

27. Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M., Eriksson S.G., Norby T., Haugrud R., Knee C.S. Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in  $\text{LaNbO}_4$  and its relation to proton mobility// Journal of Solid State Chemistry. -2012. -Vol. 187. -P. 27–34.

28. Shoujun Ding, Haotian Zhang, Yuanzhi Chen, Qingli Zhang, Renqin Dou, Wenpeng Liu, Guihua Sun, Dunlu Sun. Structure, electronic and optical properties of  $\text{LaNbO}_4$ . An experimental and first-principles study// Solid State Communications. -2018. -Vol. 277. -P. 7–12.

29. Brunckova H., Medvecký L., Hvizdos P., Durisin J., Girman V. Structural and mechanical properties of sol-gel prepared pyrochlore lanthanum niobates, J Mater Sci. -2015. -Vol. -P. 7197–7207. doi: 10.1007/s10853-015-9274-8.

30. Mariya E. Ivanova, Wilhelm A. Meulenber, Justinas Palisaitis, Doris Sebold, Cecilia Solís, Mirko Ziegner, Jose M. Serra, Joachim Mayer, Michael Hänsel, Olivier Guillon. Functional properties of  $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$  and  $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$  proton conductors where X is an alkaline earth cation// Journal of the European Ceramic Society. -2015. -Vol. 35. -P. 1239–1253.

31. Kepaptsoglou D.M., Hadidi K., Løvvik O.M., Magrasso A., Norby T., Gunnaes A.E. Interfacial charge transfer and chemical bonding in a Ni- $\text{LaNbO}_4$  cermet for proton conducting solid oxide fuel cell anodes// Solid State Communications. -2012. -Vol. 24. -P. 4152–4159.

32. Amsif M., Marrero López D., Ruiz Morales J.C., Savvin S., Núñez P. Low temperature sintering of  $\text{LaNbO}_4$  proton conductors from freeze-dried precursors, Solid State Communications. -2012. -Vol. 32. -P. 1235–1244.

33. Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S. Defects, dopants, and protons in  $\text{LaNbO}_4$ , Journal of Solid State Chemistry. -2010. -Vol. 22. -P. 5912–5917.

34. Tolchard J.R., Lein H.L., Grande T. Chemical compatibility of proton conducting  $\text{LaNbO}_4$  electrolyte with potential oxide cathodes, Journal of Solid State Chemistry. -2009. -Vol. 29. -P. 2823–2830.



35. Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials, *Journal of Solid State Chemistry*. -2008. -Vol. 30. -P. 1258-1264.
36. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.A. Sandvik Sanergy HT-A potential interconnect material for LaNbO<sub>4</sub>-based proton Ceramic fuel cells// *Journal of Solid State Chemistry*. -2008. -Vol. 3. -P. 879-885.
37. Mokkelbost T., Andersen Ø., Strøm R.A., Wiik K., Grande T., Einarsrud M.A. Hightemperature protonconducting LaNbO<sub>4</sub> based materials: powder synthesis by spray pyrolysis, *Journal of Solid State Chemistry*. -2007. -P. 3395–3400.
38. Fjeld H., Kepaptsoglou D. M., Haugrud R., Norby T., Reidar Haugrud. Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO<sub>4</sub>// *Solid State Ionics*. -2010. -Vol. 181. -P. 104-109.
39. Yong Cao, Bo Chi, Jian Pu, Li Jian. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO<sub>4</sub>// *Journal of the European Ceramic Society*. -2014. -Vol. 3. -P. 1981–1988.
40. Mingming Li, Runping Wu, Lin Zhu, Jigui Cheng, Tao Hong, Chenxi Xu. Enhanced sinterability and conductivity of cobalt doped lanthanum niobate as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cell// *Ceramics International*. -2019. -Vol. 145. -P. 573-578.
41. Hakimova L., Kasyanova A., Farlenkov A., Lyagaeva J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. Effect of isovalent substitution of La<sup>3+</sup> in Ca-doped LaNbO<sub>4</sub> on the thermal and electrical properties// *Ceramics International*. -2019. -Vol. 45. P. 209 – 215.
42. Cavallaro Andrea, Solís Cecilia, Garcia Pablo R., Ballesteros Belen, Serra Jose M., Santiso Jose L. Epitaxial films of the proton-conducting Ca-doped LaNbO<sub>4</sub> material and a study of their charge transport properties// *Solid State Ionics*. -2012. -Vol. 216. -P. 25–30.
43. Sadykov V.A., Bepalko Yu.N., Krasnov A.V., Skriabin P.I., Lukashevich A.I., Fedorova Yu.E., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Belyaev V.D., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Skovorodin I.N. Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes// *Solid State Ionics*. -2018. -Vol. 322. -P. 69–78.
44. Dzierzgowski K., Wachowski S., Gojtowska W., Lewandowska I., Jasiński P., Gazda M., Mielewczyk-Gryn A. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties// *Ceramics International*. -2018. -Vol. 144. -P. 8210–8215.
45. João P.C. do Nascimento, Felipe F. do Carmo, Marcello X. Façanha, José E.V. de Morais, Antonio J.M. Sales, Humberto D. de Andrade, Idalmir S. Queiroz Júnior, Antonio S.B. Sombra. Visible and near- infrared luminescent properties of Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors// *Optical Materials*. -2019. -P. 109 -119.
46. Yong Cao, Nanqi Duan, Xin Wang, Bo Chi, JianPu, Li Jian. Enhanced electrical conductivity of Mo-doped LaNbO<sub>4</sub>// *Journal of the European Ceramic Society*. -2015. -Vol. 35. -P. 1979–1983.
47. Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Zagórski K., Jasiński P., Gazda M. Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route// *Ceramics International*. -2015. -Vol. 41. -P. 7847–7852.
48. Miruszewski T., Winiarz P., Dzierzgowski K., Wiciak K., Zagórski K., Morawski A., Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Strychalska-Nowak J., Sawczak M., Gazda M. Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate// *Journal of Solid State Chemistry*. -2019. -Vol. 270. -P.601–607.
49. Solís C., Serra J. M. Adjusting the conduction properties of La<sub>0.995</sub>Ca<sub>0.005</sub>NbO<sub>4-δ</sub> by doping for proton conducting fuel cells electrode operation// *Solid State Ionics*. -2011. -Vol. 190. -P. 38–45.
50. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Enhanced conductivity of lanthanum niobate proton conductor by A and B-site co-doping: Synthesis, phase, microstructure and transport properties// *Solid State Ionics*. -2014. -Vol. 268. -P. 326–329.



Д.Т.Алтынбекова<sup>1</sup>, Б.К.Масалимова<sup>1</sup>, Ю.Н.Беспалко<sup>2</sup>, В.А.Садыков<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан

<sup>2</sup>Г.К. Боресков атындағы катализ институты, Новосібір, Ресей

<sup>3</sup>Новосібір мемлекеттік университеті, Новосібір, Ресей

### Лантан ортониобатына негізделген электролиттерге шолу. Құрылымы мен протон өткізгіштігі

**Аңдатпа.** Аңдатпа. Бұл жұмыста жоғары Протонды өткізгіштігі бар және өнеркәсіпте қолдануға балама материалдар ретінде қызығушылық тудыратын материалдарды зерттеуге арналған маңызды ғылыми еңбектерге шолу жасалды. Зерттеу нәтижелерінен Жоғары температуралы Протон өткізгіштерінің көпшілігі перовскит құрылымы немесе оның туындылары бар күрделі оксидті қосылыстар класына жататындығын көруге болады.

Ғалымдар  $\text{LaNbO}_4$  лантан ортониобаттарының құрылымдық-механикалық, электронды және оптикалық қасиеттерін зерттеді, олардың нәтижелері температура мен қысымға байланысты бірнеше құрылымдық фазалық ауысуларды көрсетеді, олар орторомбикалықтан моноклинге дейін тетрагональды симметрияға дейін көрсетті.  $\text{LaNbO}_4$  кристалды құрылымы кеңінен зерттелген кубтық немесе ромбтық перовскиттермен салыстырғанда едәуір анизотропты екендігі анықталды. Қосымша  $\text{LaNbO}_4$  сонымен қатар Протонның өткізгіштігіне нақты әсер ететін жоғары температуралы фазалық ауысуды көрсетеді. Сондай-ақ,  $\text{LaNbO}_4$  төмен температуралық фазасы моноклиникалы екендігі дәлелденді.

Осы зерттеулер саласындағы ғылыми жұмыстарды шолу нәтижесінде сутегіде немесе құрамында су бар атмосферада аралық температуралар (400-900°C) кезінде тамаша Протон өткізгіштігін көрсеткен сирек жер металдарының ортониобаттары негізінде алынған материалдар аса қызығушылық тудыратыны анықталды.  $\text{LaNbO}_4$  негізіндегі материалдардағы протондардың қозғалғыштығының одан әрі артуына стронций (Sr), церий (Ce), иттербий (Yb), празеодим (Pr), молибден (Mo), магний (Mg), мыс (Cu) және кальций (Ca) сияқты элементтерді қосу арқылы қол жеткізілді. Лантан ортониобаты-  $\text{LaNbO}_4$  (LN) - қатты оксидті отын ұяшықтарында (ТОТЭ) және сутегі датчиктерінде ықтимал қолданылуы бар, орташа температуралы аймақта Протонды өткізгіш электролиттер ретінде ықпалды үміткер бола алады, сондықтан осы салада қосымша зерттеулер жүргізуді талап етеді.

**Түйін сөздер:** перовскиттер, лантан ортониобаты, Протон өткізгіш композиттер, допингілеу, қатты оксидті отын элементтері.

D.T. Altynbekova<sup>1</sup>, B.K. Massalimova<sup>1</sup>, Yu.N. Bepalko<sup>2</sup>, V.A. Sadykov<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>M.Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, Kazakhstan

<sup>2</sup>G.K. Borekov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

## Review of lanthanum orthoniobate-based electrolytes. Structure and proton conductivity

**Abstract.** In this article, we review the most important scientific works devoted to the study of materials with high proton conductivity, which are of interest as alternative materials for industrial use. It is clear from the findings that most high-temperature proton conductors belong to the class of complex oxide compounds with a perovskite structure or derivatives thereof.

Scientists have investigated the structural-mechanical, electronic and optical properties of LaNbO<sub>4</sub> lanthanum orthoniobates, the results of which demonstrate several structural phase transitions depending on temperature and pressure in the sequence from orthorhombic through monoclinic to tetragonal symmetries. The crystal structure of LaNbO<sub>4</sub> is found to be significantly more anisotropic in nature compared to the widely studied cubic or rhombic perovskites. Doped LaNbO<sub>4</sub> also shows a high-temperature phase transition, which clearly affects proton conductivity. The low-temperature phase of LaNbO<sub>4</sub> has also been shown to be monoclinic.

Due to the review of scientific papers on these studies it was found that the materials based on rare-earth metal orthoniobates were the most interesting as they showed excellent proton conductivity at intermediate temperatures (400-900°C) in hydrogen or water-containing atmospheres. Further increase in proton mobility in LaNbO<sub>4</sub>-based materials was achieved by doping such elements as strontium (Sr), cerium (Ce), ytterbium (Yb), praseodymium (Pr), molybdenum (Mo), magnesium (Mg), copper (Cu) and calcium (Ca) among others. Lanthanum orthoniobate - LaNbO<sub>4</sub> (LN) - is a promising candidate as proton conducting electrolytes in the mid-temperature region, with potential applications in solid oxide fuel cells (SOFCs) and hydrogen sensors, so requires further research in this area.

**Key words:** perovskites, lanthanum orthoniobate, proton-conducting composites, doping, solid oxide fuel cells.

## References

1. Palguev S.F. Vysokotemperaturnye protonnyye tverdye jelektrolity. Ekaterinburg. [High-temperature proton solid electrolytes] Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1998, 82.
2. Haugrud R. High Temperature Proton Conductors. Fundamentals and Functionalities Trans Tech Publications, Switzerland, 8, 31-79 (2016).
3. Nur Lina Rashidah Mohd Rashid, Abdullah Abdul Samat, Abdul Azim Jais, Mahendra Rao Somalu, Andanastuti Muchtar, Nurul Akidah Baharuddin, Wan Nor Roslam Wan Isahak. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell, *Ceramics International*, 45, 6605–6615(2019).
4. Traversa E., Fabbri E. Proton conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs), Woodhead Publishing Limited, 513-537(2012).
5. Medvedev D., Lyagaeva J., Gorbova E., Demin A., Tsiakaras P. Advanced materials for SOFC application: strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *Progress in Materials Science*, 38–79 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.001>
6. Samat A.A., Somalu M.R., Muchtar A., Hassan O.H., Osman N. LSC cathode prepared by polymeric complexation method for proton-conducting SOFC application, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 78, 382–393(2016).
7. Gui L., Ling Y., Li G., Wang Z., Wan Y., Wang R., He B., Zhao L. Enhanced sinterability and

conductivity of  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  by addition of bismuth oxide for proton conducting solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 369–375 (2016).

8. Kreuer K.D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state, *Solid State Ionics*, 97, 55-62(1997).

9. Norby T, Christiansen N. Proton conduction in Ca- and Sr-substituted  $\text{LaPO}_4$ , *Solid State Ionics*, 77, 240-243(1995).

10. Amezawa K, Kjelstrup S, Norby T, Ito Y. Protonic and native conduction in Sr-substituted  $\text{LaPO}_4$  studied by thermoelectric power measurements, *J. Electrochem. Soc*, 145, 33-43(1998).

11. Amezawa K, Kitajima Y, Tomii Y, Yamamoto N. High-Temperature Protonic Conduction in  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ , *Electrochem. Solid-State*, 7, 252-263(2004).

12. Rooksby H.P., White E.A.D., Langston S.A. Perovskite-type rare-earth niobates and tantalates, *Journal of the American Ceramic Society*, 48, 447-449 (1965).

13. Rooksby H.P., White E.A.D. Rare-earth niobates and tantalates of defect fluorite-and weberite-type structures, *Journal of the American Ceramic Society*, 47, 94-96(1964).

14. Rooksby H.P., White E.A.D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxides with niobia and tantalum, *Acta Crystallographica*, 16, 888-890(1963).

15. Cashion J.D., Cooke A.H., Leask M.J.M., Thorp T.L., Wells M.R. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds, *J. Mater. Sci*, 3, 402-407(1968).

16. Garton G., Wanklyn B.M. Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds, *J. Mater. Sci*, 3, 395-401(1968).

17. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy, *Chem. Mater.* 22, 2668-2674(2010).

18. Kim D.W., Kwon D.K., Yoon S.H., Hong K.S. Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity, *American Ceramic Society*, 4, 3861-3864(2006).

19. Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Progress in Materials Science*, 1-37(2016).

20. Haugrud R., Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, *Solid State Ionics*, 5, 193-198(2006).

21. Haugrud R., Norby T. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped  $\text{LaNbO}_4$ , *Solid State Ionics*, 177, 1129-1135(2006).

22. Siqueira K.P.F., Moreira R.L., Dias A. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy, *Chem Mater*, 22, 2668-2674(2010).

23. Jian L., Wayman M. Protonic conduction in Sr-doped  $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{PO}_4$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 79, 65-69(1996).

24. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.-A. High-Temperature Proton-Conducting Lanthanum Ortho-Niobate-Based Materials. Part II: Sintering Properties and Solubility of Alkaline Earth Oxides, *Journal American Ceramic Society*, 3, 879-881(2008).

25. Hang-Won Lee, Jeong-Hyun Park, Sahn Nahm, Dong-Wan Kim, Jae-Gwan Park. Low-temperature sintering of temperature-stable  $\text{LaNbO}_4$  microwave dielectric ceramics, *Materials Research Bulletin*, 45, 21–24(2010).

26. Machida M., Kido J., Kobayashi T., Fukui S., Koyano N., Suemune Y. Lithium battery having a large capacity using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as a cathode material, *Journal of Solid State Chemistry*, 25-32(2005).

27. Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M., Eriksson S.G., Norby T., Haugrud R., Knee C.S. Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in  $\text{LaNbO}_4$  and its relation to proton mobility, *Journal of Solid State Chemistry*, 187, 27–34(2012).

28. Shoujun Ding, Haotian Zhang, Yuanzhi Chen, Qingli Zhang, Renqin Dou, Wenpeng Liu, Guihua Sun, Dunlu Sun. Structure, electronic and optical properties of  $\text{LaNbO}_4$ . An experimental and first-principles study, *Solid State Communications*, 277, 7–12(2018).

29. Brunckova H., Medvecký L., Hvizdos P., Durisin J., Girman V. Structural and mechanical properties of sol-gel prepared pyrochlore lanthanum niobates, *J Mater Sci*, 50,7197–7207(2015). doi: 10.1007/s10853-015-9274-8.
30. Ivanova Mariya E., Wilhelm A. Meulenbergh, Justinas Palisaitis, Doris Sebold, Cecilia Solís, Mirko Ziegner, Jose M. Serra, Joachim Mayer, Michael Hänsel. Olivier Guillon. Functional properties of  $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$  and  $\text{La}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{4-\delta}$  proton conductors where X is an alkaline earth cation, *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 1239–1253(2015).
31. Kepaptsoglou D.M., Hadidi K., Løvvik O.M., Magraso A., Norby T., Gunnaes A.E. Interfacial charge transfer and chemical bonding in a Ni-LaNbO<sub>4</sub> cermet for proton conducting solid oxide fuel cell anodes, *Solid State Communications*, 24, 4152–4159(2012).
32. Amsif M., Marrero López D., Ruiz Morales J.C., Savvin S., Núñez P. Low temperature sintering of LaNbO<sub>4</sub> proton conductors from freeze-dried precursors, *Solid State Communications*, 32, 1235–1244(2012).
33. Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S. Defects, dopants, and protons in LaNbO<sub>4</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 22, 5912–5917(2010).
34. Tolchard J.R., Lein H.L., Grande T. Chemical compatibility of proton conducting LaNbO<sub>4</sub> electrolyte with potential oxide cathodes, *Journal of Solid State Chemistry*, 29, 2823–2830(2009).
35. Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 30, 1258-1264(2008).
36. Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.A. Sandvik Sanergy HT – A potential interconnect material for LaNbO<sub>4</sub>-based proton Ceramic fuel cells, *Journal of Solid State Chemistry*, 3, 879-885(2008).
37. Mokkelbost T., Andersen Ø., Strøm R.A., Wiik K., Grande T., Einarsrud M.A. Hightemperature protonconducting LaNbO<sub>4</sub> based materials: powder synthesis by spray pyrolysis, *Journal of Solid State Chemistry*, 3395–3400(2007).
38. Fjeld H., Kepaptsoglou D. M., Haugrud R., Norby T., Reidar Haugrud. Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO<sub>4</sub>, *Solid State Ionics*, 181, 104-109(2010).
39. Yong Cao, Bo Chi, Jian Pu, Li Jian. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO<sub>4</sub>, *Journal of the European Ceramic Society*, 3, 1981–1988 (2014).
40. Mingming Li, Runping Wu, Lin Zhu, Jigui Cheng, Tao Hong, Chenxi Xu. Enhanced sinterability and conductivity of cobalt doped lanthanum niobate as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cell, *Ceramics International*, 145, 573-578(2019).
41. Hakimova L., Kasyanova A., Farlenkov A., Lyagaeva J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. Effect of isovalent substitution of La<sup>3+</sup> in Ca-doped LaNbO<sub>4</sub> on the thermal and electrical properties, *Ceramics International*, 45, 209 – 215(2019).
42. Cavallaro Andrea, Solís Cecilia, Garcia Pablo R., Ballesteros Belen, Serra Jose M., Santiso Jose L. Epitaxial films of the proton-conducting Ca-doped LaNbO<sub>4</sub> material and a study of their charge transport properties, *Solid State Ionics*, 216, 25–30(2012).
43. Sadykov V.A., Bepalko Yu.N., Krasnov A.V., Skriabin P.I., Lukashevich A.I., Fedorova Yu.E., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Belyaev V.D., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Skovorodin I.N. Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes, *Solid State Ionics*, 322, 69-78(2018).
44. Dzierzgowski K., Wachowski S., Gojtowska W., Lewandowska I., Jasiński P., Gazda M., Mielewczyk-Gryń A. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties, *Ceramics International*, 144, 8210–8215(2018).
45. João P.C. do Nascimento, Felipe F. do Carmo, Marcello X. Façanha, José E.V. de Moraes, Antonio J.M. Sales, Humberto D. de Andrade, Idalmir S. Queiroz Júnior, Antonio S.B. Sombra. Visible and near-infrared luminescent properties of Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors, *Optical Materials*, 109 -119(2019).

46. Yong Cao, Nanqi Duan, Xin Wang, Bo Chi, JianPu, Li Jian. Enhanced electrical conductivity of Mo-doped LaNbO<sub>4</sub>, Journal of the European Ceramic Society, 35, 1979–1983(2015)
47. Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Zagórski K., Jasiński P., Gazda M. Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route, Ceramics International, 41, 7847–7852(2015).
48. Miruszewski T., Winiarz P., Dzierzgowski K., Wiciak K., Zagórski K., Morawski A., Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Strychalska-Nowak J., Sawczak M., Gazda M. Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate, Journal of Solid State Chemistry, 270, 601–607 (2019).
49. Solís C., Serra J.M. Adjusting the conduction properties of La<sub>0.995</sub>Ca<sub>0.005</sub>NbO<sub>4-δ</sub> by doping for proton conducting fuel cells electrode operation, Solid State Ionics. 190, 38–45(2011).
50. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Xiaowei Chi, Zhaoyin Wen, Jingchao Zhang, Yu Liu. Enhanced conductivity of lanthanum niobate proton conductor by A and B-site co-doping: Synthesis, phase, microstructure and transport properties, Solid State Ionics, 268, 326–329(2014).

**Сведения об авторах:**

**Алтынбекова Д.Т.** – докторант 3 курса специальности 6D060600-«Химия» Таразского регионального университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.

**Масалимова Б.К.** - кандидат химических наук, ассоциированный профессор, заведующая кафедрой «Химия и химическая технология» Таразского регионального университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.

**Беспалко Ю.Н.** - кандидат химических наук по специальности «02.00.15 - Кинетика и катализ», Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия.

**Садьков В.А.** - доктор химических наук, Институт катализа им. Борескова, профессор, Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия.

**Алтынбекова Д.Т.**- The 3<sup>rd</sup> year doctoral student in Chemistry at M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan.

**Massalimova B. K.**- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Manager of the Department of “Chemistry and chemical technology”, M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan.

**Bespalko Yu.N.**- Ph.D. in Kinetics and Catalysis, G.K. Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia.

**Sadykov V.A.**- Doctor of Chemical Sciences, Professor, G.K. Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia.

## Synthesis and magnetic properties of $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ compounds

**Abstract.** In this work, a solid solution of chromite-manganite of the composition  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  was synthesized using the sol-gel method. Based on the results of experimental studies of the magnetostatic properties of the polycrystalline system  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ . It is found that the predominant is the intracrystalline ferromagnetic interaction, while the intercrystalline interaction is antiferromagnetic in nature. In the field of 2000 Oe and 5000 Oe at a temperature of 5 K, the magnetic moment is not even positive. These dependencies were obtained after the sample was in a large negative field. This initial moment is approximately equal to the residual moment on the hysteresis loop for a temperature of 5 K. When the external field is increased gradually, for example, in increments of 250 Oe, this moment increases to 1.2 emu/g at 2000 Oe. Based on the results of magnetostatic measurements, it was found that hysteresis loops of magnetization are observed at low temperatures.

**Keywords:** Sol-gel method, X-ray diffraction, yttrium-calcium chromite-manganite, the antiferromagnetic interaction.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-35-43>

**Introduction.** The rare earth manganese oxide  $RMnO_3$  (R is a rare earth element such as La, Pr, etc.) has a natural perovskite crystal structure and antiferromagnetism. When the rare earth element R is partially replaced by the divalent alkaline earth metal elements, perovskite oxides of the general formula  $R_{1-x}A_xMnO_3$  (A is a divalent elements such as Ca, Sr, Ba, etc.) is formed [1, 2]. In recent decades, there are a lot of interest in these materials which have unique physical properties such as metal-insulator transition behavior near the Curie temperature  $T_c$ , colossal magneto-resistance, phase coexistence, charge ordering and so on [3–6]. These characteristics make manganese oxides have good application prospect in magnetic recording devices, magnetic sensors and bolometric devices, etc. [7, 8]. In recent years, a large number of experiments on the effect of Mn-doping on the properties of  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}B_yO_3$  (B = Cr, Co, Ti, etc.) polycrystalline materials have show that the Curie temperature and the MI transition temperature are decrease. However, temperature coefficient of resistance (TCR) increases to a certain value first and then decreases [10, 11]. Kumar et al. found double peaks in Cr doping at Mn-site, which was attributed the additional peak to antiferromagnetic (AFM) interaction due to the super exchange (SE) mechanism between  $Cr^{3+}/Cr^{3+}$  and/or  $Cr^{3+}/Mn^{4+}$  ions, except for the intrinsic peak by DE interaction in  $\rho$ -T curves [12]. Mollah et al. reported that the Cr doping at Mn site exhibited ferromagnetic (FM) insulating state at low temperature [13]. In addition, it is found that Cr doping has rather slow decreasing effect on  $T_c$  and  $T_{MI}$  of the parent compound [9]. The effect of Cr doping on  $La_{0.71}Ca_{0.29}MnO_3$  polycrystalline ceramics was studied in this experiment. The  $La_{0.71}Ca_{0.29}Mn_{1-x}Cr_xO_3$  powder was prepared by sol-gel method, and then high-density, low-resistivity polycrystalline ceramics were obtained by optimizing the sintering conditions. Compared with other methods for preparing perovskite manganese oxides, such as conventional solid-state reaction and co-precipitation, the powder prepared by the sol-gel method has the advantages of small particle size, good uniformity, and more accurate chemical measurement. In the paper,  $La_{0.71}Ca_{0.29}Mn_{1-x}Cr_xO_3$  polycrystalline ceramics were synthesized by sol-gel method with methanol as solvent. Compared with aqueous solution, this



method not only can shorten the experiment time, but also can retain the advantage of aqueous solvent sol-gel [14-15].

In the literature, there is almost no data on the properties of yttrium-based manganites, and the introduction of chromium ions instead of manganese ions expands the variety of possible exchange interactions. Therefore, we decided to investigate the magnetic properties of polycrystalline yttrium-calcium chromite-manganites.

**Experimental.** For the first time, a solid mixture of  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  was synthesized by the sol-gel method. The raw materials used were chromium oxide, manganese oxide, yttrium oxide, strontium carbonate, citric acid and glycerine (chemical clean). It is shown that the use of citric acid and glycerol as a precipitator has a positive effect on the monophasicity of samples. The stoichiometric amount of oxides is mixed and ground in an agate mortar until a homogeneous mixture is obtained. To the resulting mixture, add 2 ml of distilled water, 2 ml of glycerol and 3 g of citric acid. To get the gel, the mass is heated in an electric oven. After that, they were subjected to repeated annealing in a muffle furnace in the temperature range of 600-1100° C with an increase in temperature every 100° C per hour. Annealing was performed in six stages. The first stage is 600° C, the second stage is 700° C, the third stage is 800° C, the fourth stage is 900° C, the fifth stage is 1000° C, the sixth stage is 1100° C with a total duration of 39 hours. Intermediate grinding was performed after each stage of synthesis.

The formation of new phases was controlled by X-ray phase analysis, which was carried out on the X-ray diffractometer Miniflex 600 (Rigaku). XRF data can be used to identify the phase and relative percentages of the different phases of the prepared materials. Magnetic characteristics were studied on the MPMS-XL SQUID magnetometer in fields up to 50 kOe.

**Results and discussion.** The formation of a new phase was studied by x-ray phase analysis, which was performed on an x-ray diffractometer Miniflex 600 (Rigaku). For Figure 1 presents an x-ray diffraction image of the sample. The absence of any additional reflections indicates the phase purity of the sample. The use of Sol-gel synthesis method gives the best result. On the basis of x-ray indexing of synthesized chromite-manganite, it was found that chromite – manganite crystallizes in the orthorhombic syngony with the following parameters of elementary cells:  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  –  $a = 5.42\text{Å}$ ,  $b = 7.51\text{Å}$ ,  $c = 5.26\text{Å}$ ,  $Z=4$ ,  $V_{un.cell.} = 214.74\text{Å}^3$ ,  $\rho_{x-ray} = 6.03\text{g/cm}^3$ ;  $\rho_{pyc.} = 6.02\text{g/cm}^3$ .

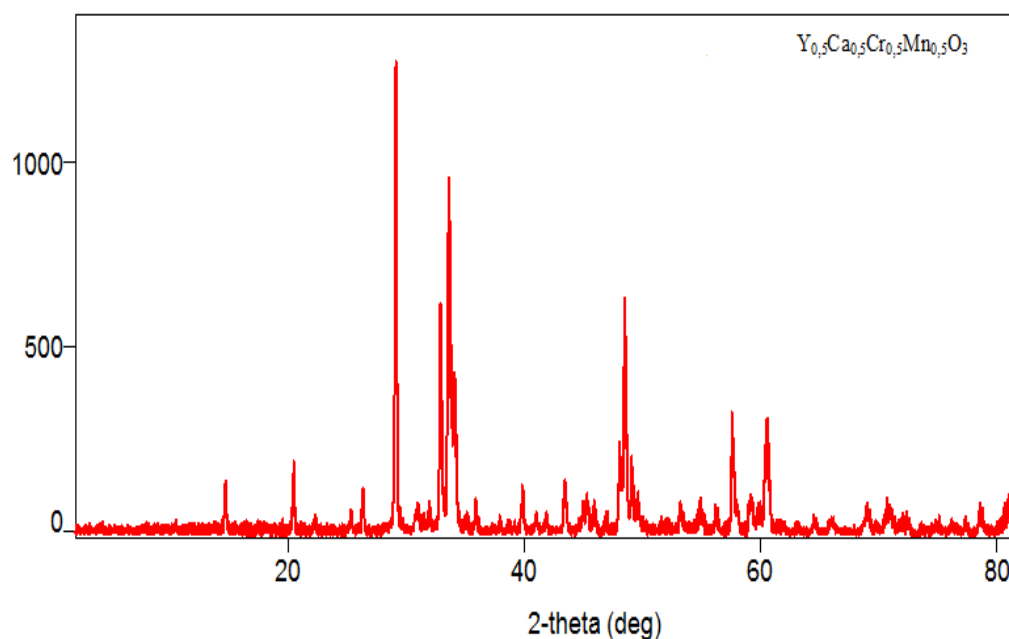


Figure1. X-ray powder of  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$



The temperature and field behavior of the magnetic moment depends on the prehistory below the temperature of 130 K. With the same initial temperature and the same applied field, the temperature dependencies might look different. Moreover, the initial moment could be either positive or negative.

First, it was found that the sample does not always respond to a sharp change in the field. If the sample was cooled without a field from a temperature of 200 K to 5 K and then a field of 2000 Oe was set, the magnetic moment remained small (about 0.038 emu/g). In addition, a slight relaxation was observed over time (Fig. 2, left). If the external field is increased gradually, for example, in increments of 250 Oe, this moment increases to 1.2 emu/g at 2000 Oe (Fig. 2, on the right).

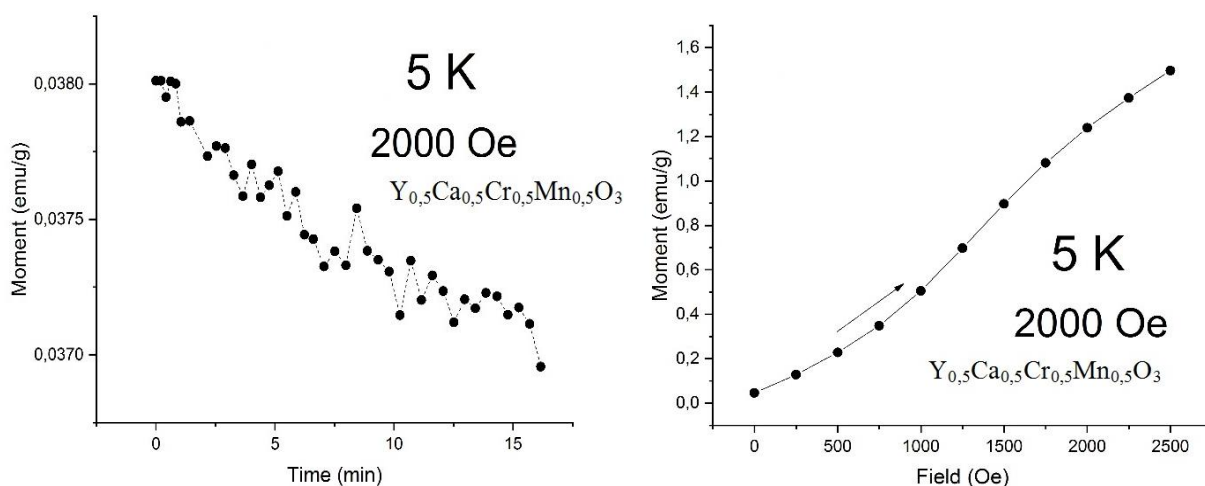


Figure 2. Left: the magnetic moment of the sample is 3 after applying the 2000 Oe field. On the right: the same magnetic moment, but depending on the external field when changing in increments of 250 Oe

Second, the initial moment depends on the magnetic background. As you can see in Figure 3, in the field of 2000 Oe and 5000 Oe at a temperature of 5 K, the magnetic moment is not even positive. These dependencies were obtained after the sample was in a large negative field. This initial moment is approximately equal to the residual moment on the hysteresis loop for a temperature of 5 K.

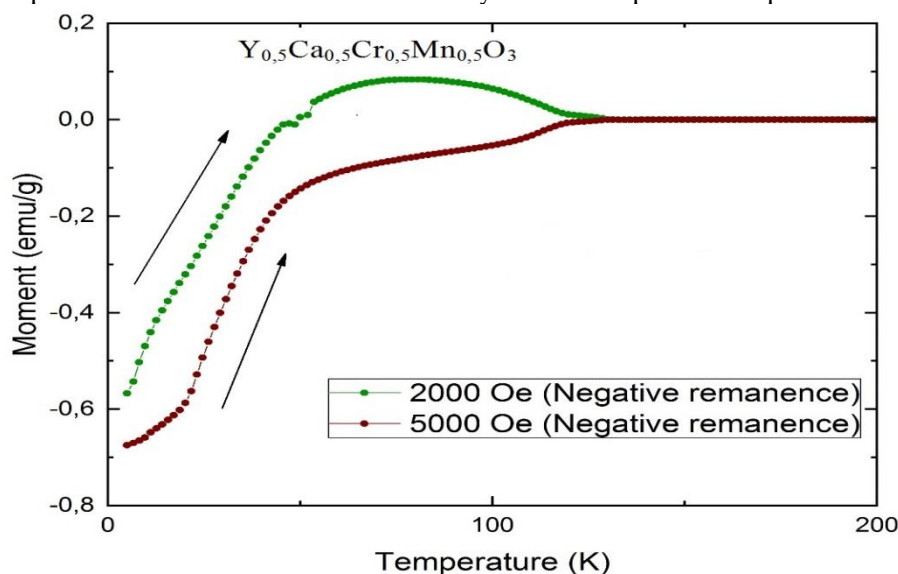


Figure 3. Temperature dependences of thawing in the field after the sample stays in a large negative field

Partial hysteresis loops with different histories were also obtained. A shift in the center of the loop was detected. For example, at a temperature of 55 K, after staying in the negative field -50000 Oe, the loop is located below the origin (Fig. 4).

The center of the loop is lowered by approximately the value of the residual moment after removing the field -50000 Oe. After staying in the positive field of 50000 Oe, the loop shifts to the top (Fig. 5). The magnetization process does not coincide with what was observed after cooling in the zero field from a temperature of 200 K (the black line in Fig. 5).

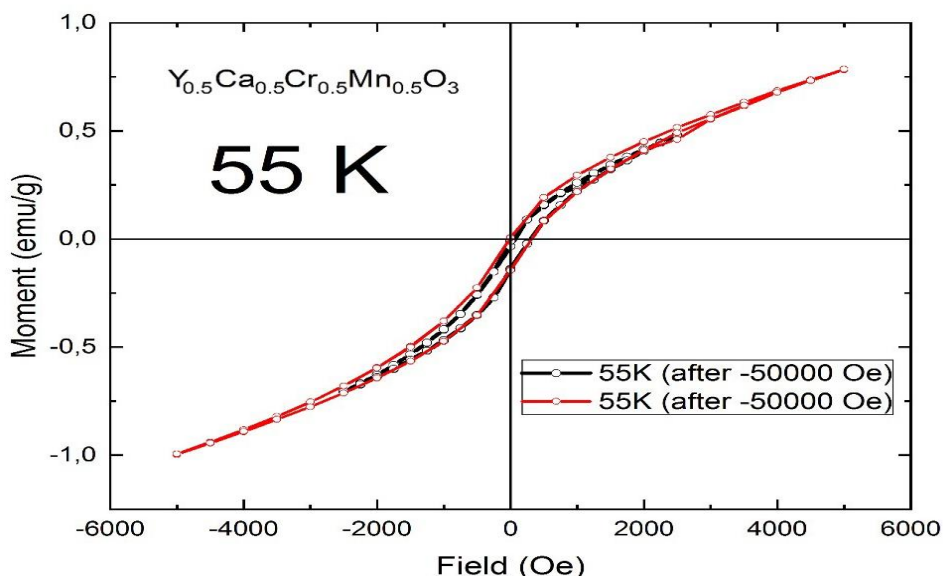


Figure 4. Private hysteresis loops at a temperature of 55 K

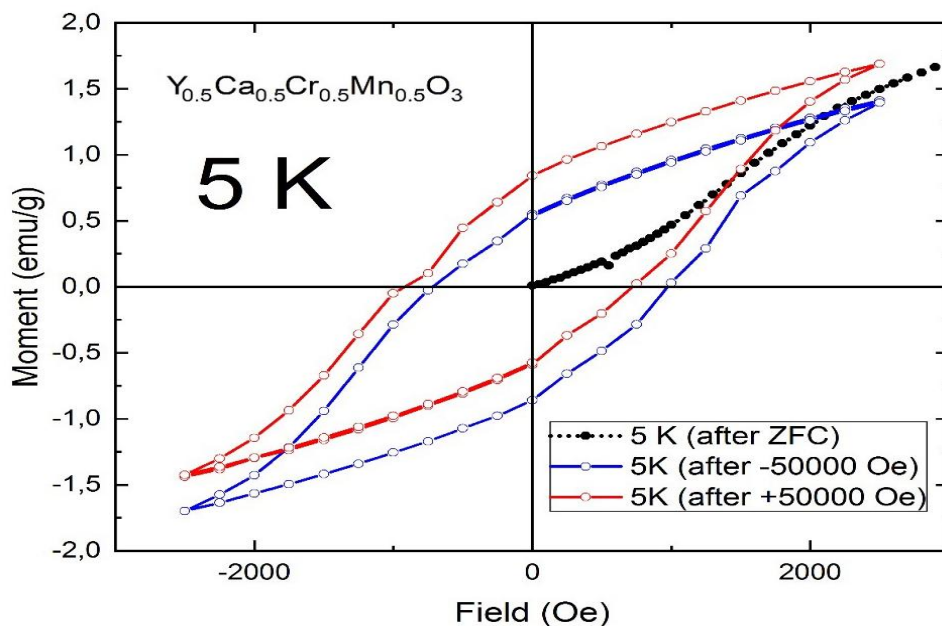


Figure 5. Partial hysteresis loops at a temperature of 5 K. The black color is the magnetization curve after cooling in the zero field

Private loops at a temperature of 72 K are shown in Figure 6.

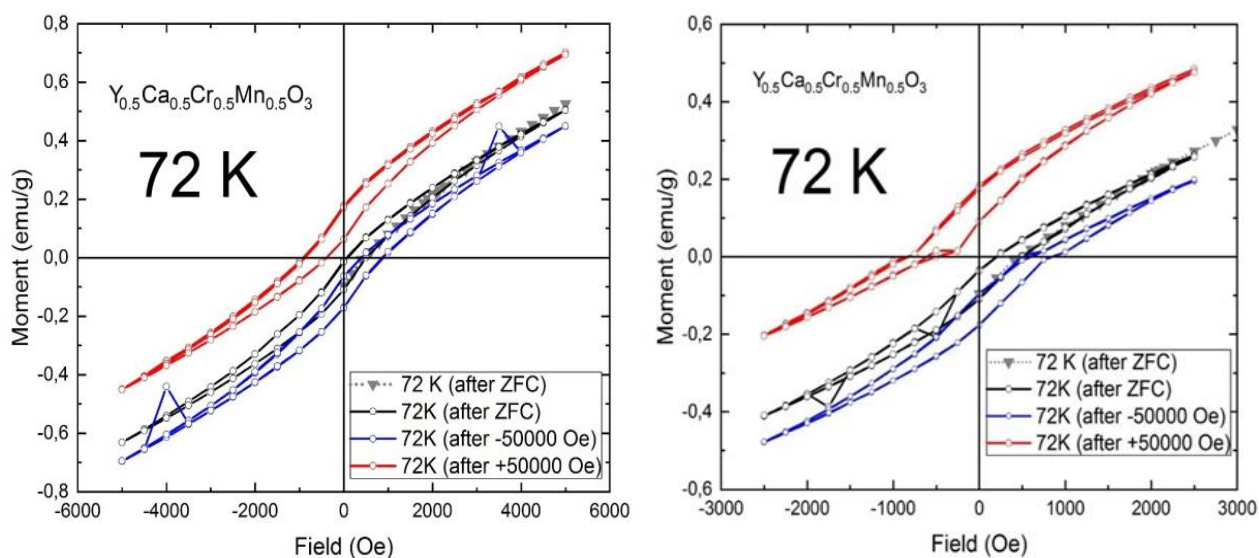


Figure 6. Partial hysteresis loops at a temperature of 72 K. Gray color – the magnetization curve after cooling in the zero field

In addition to the offset, there is a strong asymmetry of the loop at a small range of the external field (Fig. 7).

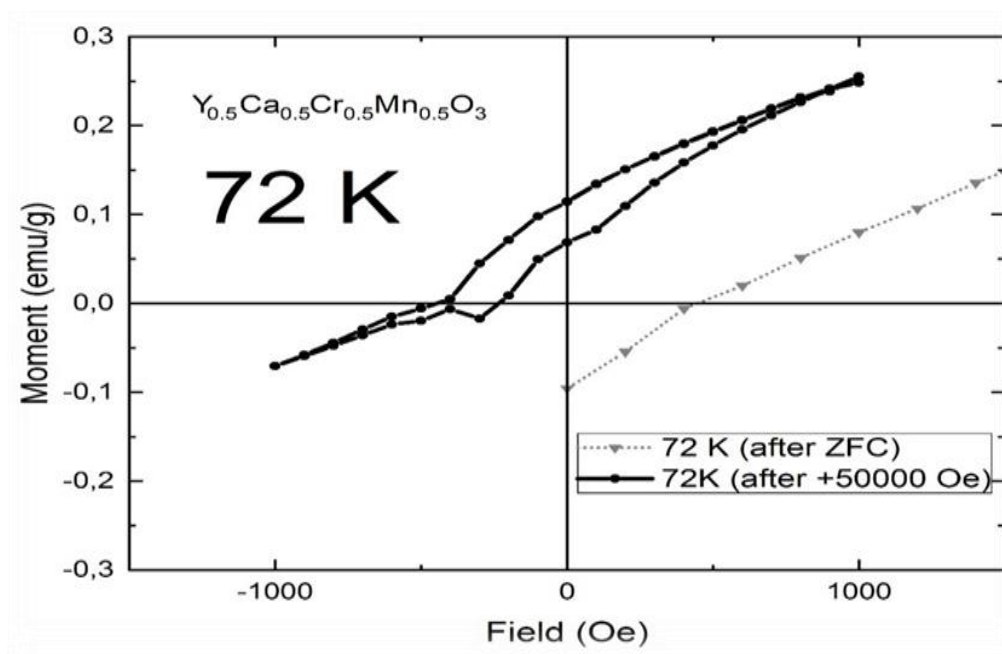


Figure 7. Private loop at 72 K in a small field

This suggests that the granules are ferromagnetic, randomly oriented in space, and there is an antiferromagnetic interaction between the granules. In this case, the intercrystalline exchange interactions should be less than the intracrystalline one. It is clear that in such a system there is a competition of intercrystalline interactions. Then the magnetization in small magnetic fields  $H \leq \text{HEX}$ , (where HEX is the exchange field of the intercrystalline interaction) is determined by the rotation of the magnetic moments of ferromagnetic crystallites, and here the magnetization behavior is similar to spin-glass. Behavior in higher magnetic fields ( $H > \text{HEX}$ ) is determined by overcoming intergranular antiferromagnetic interactions and reversal of the magnetic moments of crystallites along the direction of the external magnetic field. In strong magnetic fields, magnetization is associated with overcoming the strongest interparticle interactions and within partial magnetic anisotropies.

**Summary.** In this paper, the problems of synthesis, structural analysis and morphology of crystals of synthesized powders are considered for the first time. The symmetry type and parameters of the elementary cells were determined by x-ray method. It was found that chromite-manganites obtained by Sol-gel crystallization have an orthorhombic structure and correspond to the formula  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ . Based on the results of magnetostatic measurements, it was found that hysteresis loops of magnetization are observed at low temperatures.

**Acknowledgment.** This article was prepared with the financial support of the grant of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan №AP05130165 “Development and physical basis of new crystal systems in the class of multiferroics”.

## References

- 1 Manjunatha S.O., Rao A., Babu P.D., Okram G.S.: Studies on magneto-resistance, magnetization and thermoelectric power of Cr substituted  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ ) manganites// *Physica B*. -2015. –Vol. 4(75). –P. 1- 9.
- 2 Xu X.L., Li Y., Hou F.F, Cheng Q., SU R.Z. Effect of Co substitution on magnetic ground state in  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ // *Journal of Alloys and Compounds*. -2014. –Vol. 628. –P. 89-96.
- 3 Phan M.H., Yu S.C., Review of the magnetocaloric effect in manganite materials//*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. -2007. –Vol. 308(2). –P. 325–340.
- 4 Nagaev E.L., Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors// *Physics Reports*. -2001. –Vol. 346(6). –P. 387–531.
- 5 Mathur S., Shen H., Structural and physical properties of  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  prepared via a modified sol-gel method// *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. -2002. –Vol. 25. –P. 147–157.
- 6 Das K., Das I., Magnetic and magnetoresistive properties of halfmetallic ferromagnetic and charge ordered modified ferromagnetic manganite nanoparticles// *Journal of Applied Physics*. -2017. –Vol. 121(10). –P. 103904.
- 7 Lei L.W., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Wang H., Niihara K., Low field magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ceramics fabricated by fast sintering process// *J. Alloys Compd*. -2012. –Vol. 530. –P. 164–168.
- 8 Jun Zang A.R., Bishop H., Röder, Double degeneracy and JahnTeller effects in colossal-magnetoresistance perovskites// *Physical Review B*. -1996. –Vol. 53(14). –P. R8840–R884368.
- 9 Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I., Double exchange alone does not explain the resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ //*Physical Review Letters*. -1995. –Vol. 74(25). –P. 5144–5147.
- 10 Krichene A., Solanki P.S., Rayaprol S., Ganesan V., Boujelben W., Kuberkar D.G., B-site bismuth doping effect on structural, magnetic and magnetotransport properties of  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ // *Ceramics International*. -2015. –Vol. 41(2). –P. 2637–2647.

- 11 Kim G.W., Kumar S., Chang J., Lee C.G., Koo B.H., Magnetic and electrical properties of  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.95}Co_{0.05}O_3$  epitaxial layers by pulsed laser deposition//Ceramics International. -2012. –Vol. 38. –P. 443–S446.
- 12 Mollah S., Dhiman I., Das A., Structural and magnetic properties of  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ // Materials Letters. -2011. –Vol. 65(5). –P. 922–925.
- 13 Kumar N., Kishan H., Rao A., Awana V.P., Structural, electrical, magnetic, and thermal studies of Cr-doped  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) manganites// Journal of Applied Physics. -2010. –Vol. 107(8). –P. 083905.
- 14 Mataev M.M., Patrin G.S., Seitbekova K.Zh., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R., Synthesis and Analysis of Chromium and Calcium Doped  $YMnO_3$ //Oriental journal of chemistry. -2019. –Vol. 35(3). –P. 1162-1166.
- 15 Mataev M.M., Patrin G.S., Seitbekova K.Zh., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R., Synthesis and x-ray diffraction study of the chromite-manganites  $Y_{(1-x)}MeCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  (Me = Mg, Ba, Sr,  $x \approx 0,7$ )// Chemical Journal of Kazakhstan. -2019. –Vol. 3 (67). –P. 207-216.

**М.М. Матаев<sup>1</sup>, Г.С. Патрин<sup>2</sup>, К.Ж. Сейтбекова<sup>1</sup>, Ж.И. Турсинова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Сібір федералды университеті, Инженерлік физика және радиоэлектроника институты, Красноярск, Ресей

#### **$Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ қосылысының синтезі және магниттік қасиеттері**

**Аңдатпа.** Бұл жұмыста  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  құрамды жаңа хромитті-манганиттің қатты ерітіндісі золь-гель әдісімен синтезделген. Жаңа хромитті-манганиттің сингония түрі, элементарлық ұяшық параметрлері, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздығы анықталды. Рентген фазалық талдау нәтижесі бойынша хромитті-манганиттер орторомбтық перовскит құрылымы бойынша индицирленеді.  $Y_{0.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  поликристалды жүйенің магнитостатикалық қасиеттері эксперименттік зерттеу нәтижелері бойынша алынды. Кристалды ферромагнитті өзара әрекеттесу басым болатыны анықталды, ал кристалды өзара әрекеттесу антиферромагнитті сипатқа ие. 2000 Ое және 5000 Ое өрісінде 5 К температурада магниттік момент оң болып табылмайды. Бұл тәуелділіктер үлгі үлкен, теріс өрісте болған соң алынды. Сыртқы өріс біртіндеп ұлғайған кезде, мысалы, 250 Ое қадамымен, бұл сәт 2000 Ое кезінде 1,2 emu/g дейін артады. Магнитостатикалық өлшеулердің нәтижелері негізінде магниттіліктің гистерезистік тұзақтары төменгі температураларда байқалатыны анықталды.

**Түйін сөздер:** Золь-гель әдісі, рентгендік дифракция, иттрий-кальцийлі хромитті-манганит, антиферромагниттік өзара әрекеттесу.

М.М. Матаев<sup>1</sup>, Г.С. Патрин<sup>2</sup>, К.Ж. Сейтбекова<sup>1</sup>, Ж.И. Турсинова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

### Синтез и магнитные свойства соединений $Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$

**Аннотация.** В настоящей работе золь-гель методом был синтезирован твердый раствор хромито - манганита состава  $Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ . Определены тип сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгенографические и пикнометрические плотности нового хромито-манганита. Установлено, что синтезированный хромито-манганит кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет перовскитподобную структуру. Магнитостатические и магнитрезонансные свойства поликристаллической системы  $Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$  установлены по результатам экспериментальных исследований. Получено, что преобладающим является внутрикристаллическое ферромагнитное взаимодействие, при этом межкуристаллическое взаимодействие носит антиферромагнитный характер. Установлено, что преобладающим является внутрикристаллическое ферромагнитное взаимодействие, в то время как межкуристаллическое взаимодействие носит антиферромагнитный характер. В поле 2000 Ое и 5000 Ое при температуре 5 К магнитный момент даже не является положительным. Эти зависимости были получены после того, как образец находился в большом отрицательном поле. Магнитный момент примерно равен остаточному моменту на петле гистерезиса при температуре 5 К при постепенном увеличении внешнего поля, например, с шагом 250 Ое, этот момент увеличивается до 1,2 emu/g при 2000 Ое. На основании результатов магнитостатических измерений было установлено, что гистерезисные петли намагниченности наблюдаются при низких температурах.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, рентгеновская дифракция, иттрий-кальциевый хромито-манганит, антиферромагнитное взаимодействие.

### References

- 1 Manjunatha S.O., Rao A., Babu P.D., Okram G.S.: Studies on magneto-resistance, magnetization and thermoelectric power of Cr substituted  $La_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{1-x}Cr_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ ) manganites, *Physica B*. 4(75), 1- 9(2015).
- 2 Xu X.L., Li Y., Hou F.F, Cheng Q., SU R.Z. Effect of Co substitution on magnetic ground state in  $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ , *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 89-96(2014).
- 3 Phan M.H., Yu S.C., Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308(2), 325–340(2007).
- 4 Nagaev E.L., Colossal-magneto-resistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors, *Physics Reports*, 346(6), 387–531(2001).
- 5 Mathur S., Shen H., Structural and physical properties of  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  prepared via a modified sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25, 147–157(2002).
- 6 Das K., Das I., Magnetic and magnetoresistive properties of halfmetallic ferromagnetic and charge ordered modified ferromagnetic manganite nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 121(10), 103904(2017).



- 7 Lei L.W., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Wang H., Niihara K., Low field magnetoresistance of  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ceramics fabricated by fast sintering process, *J. Alloys Compd.* 530, 164–168(2012).
- 8 Jun Zang A.R., Bishop H., Röder, Double degeneracy and JahnTeller effects in colossal-magnetoresistance perovskites, *Physical Review B*, 53(14), R8840–R884368(1996).
- 9 Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I., Double exchange alone does not explain the resistivity of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , *Physical Review Letters*, 74(25), 5144–5147 (1995).
- 10 Krichene A., Solanki P.S., Rayaprol S., Ganesan V., Boujelben W., Kuberkar D.G., B-site bismuth doping effect on structural, magnetic and magnetotransport properties of  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Bi_xO_3$ , *Ceramics International*, 41(2), 2637–2647 (2015).
- 11 Kim G.W., Kumar S., Chang J., Lee C.G., Koo B.H., Magnetic and electrical properties of  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.95}Co_{0.05}O_3$  epitaxial layers by pulsed laser deposition, *Ceramics International*, 38, S443–S446(2012).
- 12 Mollah S., Dhiman I., Das A., Structural and magnetic properties of  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ , *Materials Letters*, 65(5), 922–925(2011).
- 13 Kumar N., Kishan H., Rao A., Awana V.P., Structural, electrical, magnetic, and thermal studies of Cr-doped  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) manganites, *Journal of Applied Physics*, 107(8), 083905(2010).
- 14 Mataev M.M., Patrin G.S., Seitbekova K.Zh., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R., Synthesis and Analysis of Chromium and Calcium Doped  $YMnO_3$ , *Oriental journal of chemistry*, 35(3), 1162–1166(2019).
- 15 Mataev M.M., Patrin G.S., Seitbekova K.Zh., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R., Synthesis and x-ray diffraction study of the chromite-manganites  $Y_{(1-x)}MeCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  (Me = Mg, Ba, Sr,  $x \approx 0,7$ ), *Chemical Journal of Kazakhstan*, 3 (67), 207–216(2019).

#### Сведения об авторах:

**Матаев М.М.** – доктор химических наук, профессор Казахского национального женского педагогического университета, Алматы, Казахстан.

**Патрин Г.С.** – доктор физико-математических наук, профессор Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия.

**Сейтбекова К.Ж.** – докторант 3 курса Казахского национального женского педагогического университета, Алматы, Казахстан.

**Турсинова Ж.И.** – магистр естественных наук, преподаватель Казахского национального женского педагогического университета, Алматы, Казахстан.

**Матаев М.М.** –Prof., Doctor of Chemical Sciences, Kazakh national women's teacher training university, Almaty, Kazakhstan.

**Patrin G.S.** - doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of the Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

**Seitbekova K.Zh.** - PhD 3rd year doctoral student of Kazakh national women's teacher training university, Almaty, Kazakhstan.

**Tursinova Zh.Y.** - master of Science, teacher of Kazakh national women's teacher training university, Almaty, Kazakhstan.

A.A. Kudaibergen\*<sup>1</sup>, A.K. Nurlybekova<sup>1</sup>, M. Kemelbek<sup>2</sup>,  
M.A. Duysebaeva<sup>1</sup>, Y. Feng<sup>3</sup>, J.Jenis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>«Research Center for Medicinal Plants» of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> Griffith Institute for Drug Discovery, Griffith university, Brisbane, Australia

\*Corresponding author: [aidana.kudaibergentegi@mail.ru](mailto:aidana.kudaibergentegi@mail.ru)

## GC-MS analysis of liposoluble components from SPIRAEA HYPERICIFOLIA L.

**Abstract.** *Spiraea hypericifolia* L. is a medicinal plant of Kazakhstan of which phytochemical analysis has not been explored. The present study found out that chemical constituents of dichloromethane extract from aerial part of the medicinal plant *Spiraea hypericifolia* L. have been identified using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) analysis. GC-MS analysis of dichloromethane extracts of *Spiraea hypericifolia* L. revealed the existence of fifty-seven compounds, in which the main components are 1-tetracosene (18.41%), 9-tricosene, (Z)- (10.55%), n-hexadecanoic acid (5.72%), lanostan-3-one, 11.beta.,18-epoxy- (4.10%), stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3.beta.)- (3.57%), tetracosanoic acid, methyl ester (3.28%). From the results, it could be concluded that *Spiraea hypericifolia* L. contains bioactive compounds with diverse biological activities. Therefore, it is recommended as a plant of phytopharmaceutical importance.

**Keywords:** *S. hypericifolia* L., dichloromethane extract, liposoluble components, GC-MS.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-44-53>

**Introduction.** In recent years, worldwide interest in medicines based on natural raw materials has remained high. Medicinal plants contain biologically active substances (BAS), which have a wide range of therapeutic effects, are low-toxic and are characterized by a stable pharmacological effect.

New sources of herbal remedies may be representatives of the genus *Spiraea* - *Spiraea* L. 22 species of the genus *Spiraea* grow on the territory of the CIS (Commonwealth of Independent States), and 13 species are found in Eastern Siberia [1]. There are 10 species distributed in Kazakhstan, and 3 species are found in Central Kazakhstan [2-4]. The genus *Spiraea* L. (meadowsweet, *spirea*) belongs to the family *Rosaceae* Juss. the subfamily Spiroideae Agardh., which consists of 80-100 species [5].

The chemical composition of the genus *Spiraea* began to be studied in the XIX century. In 1838, the Italian chemist R. Piria isolated salicylic aldehyde from the flower buds of *spirea* [6,7].

*Spiraea hypericifolia* L. is a species of dicotyledonous flowering plant in the genus *Spiraea* of the rose family (*Rosaceae*). Shrub with small obovate leaves with umbels of small white five-membered flowers [8-11].

In the years 1974-1976 T.K. Chumbalov with co-authors in *S. hypericifolia* studied the composition of flavonoids derived from flavan. From this species, (+)- catechin, (-) - epicatechin and catechin glycosides were isolated and identified: 7-0- $\alpha$ -rhamnopyranoside-(+)-catechin, 7-0- $\beta$ -xylopyranoside-(+)-catechin, 7-0-a- $\beta$ -arabinoside-(+)-catechin. Apigenin, luteolin and their 5-0-glycosides are isolated from *S. hypericifolia* flavone derivatives: apigenin-5-0- $\beta$  -glucopyranoside, luteolin-5-O-  $\beta$ -D-glucopyranoside [12-15].

In Tibetan medicine, the roots, bark, and leaves of *S. hypericifolia* is used for gastrointestinal diseases, rheumatism, helminthiasis, gynecological diseases, in traditional Kazakh medicine-for the treatment of dermatoses [16-17].

We have previously reported the chemical investigation results on total bioactive components from aerial part of *S. hypericifolia* L. And same time, twenty amino acids and eight fatty acids were analyzed from this plant [18].

In our continuously study of the plant, fivety seven liposoluble constituents in dichloromethane extract

from medicinal plant, *S. hypericifolia* L. have been identified by GC-MS methods which grown in Almaty region of Kazakhstan for the first time.

**Materials and methods.** *Plant material.* The aerial part of the plant material *S. hypericifolia* L. was collected in the Almaty region of Kazakhstan in autumn (October) 2018. The aerial part of *S. hypericifolia* L. dried in air was cut into small pieces and stored at room temperature.

*Extraction and isolation.* Naturally dried aerial parts of *S. hypericifolia* L. (100 g) were ground, then extracted with 90% ethyl alcohol (1:8) three times (seven days each time) at room temperature. After evaporation of the solvent at low pressure, the residue was dissolved in water, subsequently the resulting solution was sequentially separated with hexane, dichloromethane, ethyl acetate and n-butanol to obtain the corresponding extracts. The resulting hexane extract was analyzed by GC-MS.

*Experimental part.* The liposoluble components in the hexane extract of the medicinal plant were analyzed using the GC-MS method. The work was carried out on a gas chromatograph with mass selective detector Agilent 7890A -5975C. Used capillary column HP-5MS length 30 m, internal diameter 0.25 mm, film thickness of stationary phase 0.25  $\mu\text{m}$ . Chromatography conditions: carrier gas-helium; flow rate 1 ml / min; column temperature: initial temperature of 50°C (10 min), temperature rise from 10°C / min from 50°C to 300°C, final temperature of 300°C (40 min), scanning range of 30-1000 AU, electronic shock mode at 70eV. The temperature of the ion source is 230°C. 1  $\mu\text{l}$  of the sample was injected into the chromatograph evaporator. Samples were introduced by splitting with a 5: 1 split ratio.

*Identification of the compounds:* GC-MS is a valuable aid for identifying unknown peak as well as for confirming the identification of identified phytoconstituents. In some cases when no identical spectra were found, the structural type of the corresponding component was suggested only on the basis of its mass spectral fragmentation and retention data. Identification of components was based on direct comparison of the retention times and mass spectral data with those for standard compounds and computer matching with the library (Wiley library, NIST data bank, database NIST 98) as well as by comparison of the retention time [19].

**Results and discussion.** In the GC-MS analysis, 57 chemical components were identified in the dichloromethane extract of the aerial part of *S. hypericifolia* L. The compounds present in the dichloromethane extract of *S. hypericifolia* L. revealed by GC-MS analysis are shown in Fig.1. The identification of phytochemical compounds is based on the peak area.

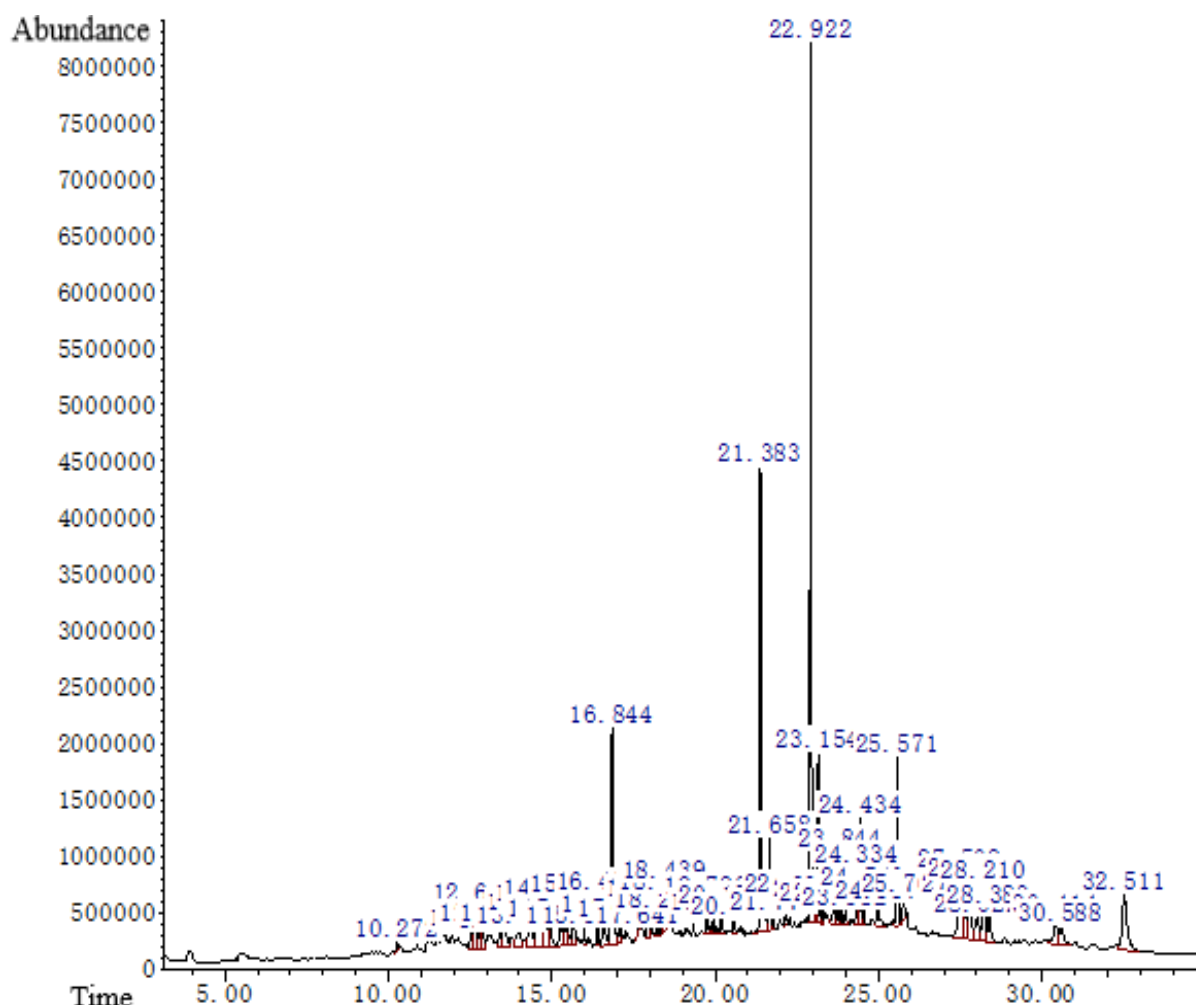


Figure 1 – GC-MS chromatogram of dichloromethane extract of the aerial part of *S. hypericifolia* L.

The active principles with their retention time (RT), molecular formula, molecular weight (MW) and concentration (%) in the dichloromethane extract of the aerial part of *S. hypericifolia* L. are presented in Table -1. The prevailing compounds in dichloromethane extract were 1-tetracosene (18.41%), 9-tricosene, (Z) - (10.55%), n-hexadecanoic acid (5.72), lanostan-3-one, 11.beta.,18-epoxy- (4.10%), stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3.beta.)- (3.57%), tetracosanoic acid, methyl ether (3.28%), beta.- sitosterol (2.98%). 1-tetracosene exhibits cytotoxicity against AGS, MDA-MB-231, HT29, and NIH 3T3 cells [20-22]. Among the identified phytochemicals, n-hexadecanoic acid have the property of anti-inflammatory [23], antioxidant, hypocholesterolemic nematocide, pesticide, lubricant activities, antipsychotic, hemolytic, 5-alpha is a reductase inhibitors [24-26] and antibacterial [27]. The available literature supports that the identified compounds of *S. hypericifolia* L. has the biological activities like antioxidant, antibacterial, anti-inflammatory and anticancer activities. In addition to this, the results of the GC-MS profile can be used as phytochemical tool for the identification of the bioactive components.

Table 1

Percentage composition of the liposoluble components from the aerial part of *S. hypericifolia* L.

Peak	R. time	Area %	Name	MF	MW
1	2	3	4	5	6
1	10.274	0.19	6-Ethoxy-6-methyl-2-cyclohexenone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	154.099
2	12.551	0.71	2(1H)-Naphthalenone, octahydro-1,1,4a-trimethyl-, trans-	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194.167
3	12.644	1.44	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200.178
4	12.789	0.68	Vanilic acid hydrazide	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	182.069
5	12.865	0.85	5-(Trifluoromethyl)-2H-pyrazol-3-amine	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	151.036
6	13.4	0.57	Benzene, 1-(1,1-dimethylethoxy)-4-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	164.12
7	13.511	1.21	Ethanone, 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-(3-nitro-[1,2,4]triazol-1-yl)-	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	264.049
8	13.986	1.19	Cyclohexaneacetonitrile, 2-oxo-	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	137.084
9	14.309	1.71	6-Amino-5,7-dimethyl-1,3-diazaadamantane	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	181.158
10	14.59	2.79	4-(1-Hydroxyallyl)-2-methoxyphenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	180.079
11	14.802	1.59	Undecanoic acid	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186.162
12	14.929	1.04	3,5,7-Triamino-1-azaadamantane	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	182.153
13	15.286	0.76	9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-methyl-	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> B	136.142
14	15.363	0.89	Isosafrole Glycol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	196.074
15	15.49	0.60	2,6-Dimethyl-3-aminobenzoquinone	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	151.063
16	15.643	1.51	1,6-Dimethyl-9-(1-methylethylidene)-5,12-dioxatricyclo[9.1.0.0(4,6)]dodecan-8-one	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	250.157
17	15.991	0.32	Z-8-Hexadecene	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224.25
18	16.425	0.90	Hexadecanoic acid, methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.256
19	16.595	1.25	Hexadecenoic acid, Z-11-	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	254.225
20	16.841	5.72	n-Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256.24
21	17.087	0.60	D-Xylopyranose, 5-C-(acetyloxy)-2,3,4-tri-O-methyl-, acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	292.116
22	17.639	0.04	Tetrahydroedulan	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	196.183
23	17.962	1.07	Methyl 10-trans,12-cis-octadecadienoate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294.256
24	18.226	0.50	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282.329
25	18.379	0.85	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280.24
26	18.438	1.96	cis-Vaccenic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.256

27	19.729	0.88	Cyclotetracosane	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336.376
28	19.95	0.39	Dodecane, 1,1'-oxybis-	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O	354.386
29	20.18	0.59	Hexanoic acid, 2-tetradecyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312.303
30	20.57	0.43	1-Acetoxy-nonadecane	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326.318
31	21.386	10.55	9-Tricosene, (Z)-	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>	322.36
32	21.658	1.90	Methyl 20-methyl-heneicosanoate	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	354.35
33	21.768	0.27	1-Docosene	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	308.344
34	22.167	0.54	Nonadecyl pentafluoropropionate	C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	430.287
35	22.924	18.41	1-Tetracosene	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336.376
36	23.042	0.57	Ethanol, 2-(tetradecyloxy)-	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	258.256
37	23.153	3.28	Tetracosanoic acid, methyl ester	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	382.381
38	23.263	0.40	Oleic Acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.256
39	23.62	0.69	Ethyl 9-hexadecenoate	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.256
40	23.731	0.44	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> BrNO	233.042
41	23.841	1.39	Supraene	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410.391
42	23.985	0.32	12-Methyl-E,E-2,13-octadecadien-1-ol	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O	280.277
43	24.334	1.33	1-Hexacosene	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>	364.407
44	24.436	2.16	Heptacosane, 1-chloro-	C <sub>27</sub> H <sub>55</sub> Cl	414.399
45	24.538	0.67	Hexacosanoic acid, methyl ester	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	410.412
1	2	3	4	5	6
46	24.954	0.95	10-Methyl-9-oxabicyclo[6.4.0]dodecan-1(8)-ene	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180.151
47	25.574	3.57	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3.beta.)-	C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	454.381
48	25.761	0.63	Cyclopentane, (4-octyldodecyl)-	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	350.391
49	27.503	2.98	.beta.-Sitosterol	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414.386
50	27.621	1.63	Stigmastanol	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> O	416.402
51	27.783	2.52	Chola-5,22-dien-3-ol, (3.beta.,22Z)-	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O	342.292
52	28.021	1.35	4,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one O-allyloxime	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	207.162
53	28.208	2.31	Lupeol	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426.386
54	28.386	1.38	Stigmasta-3,5-dien-7-one	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O	410.355
55	30.416	1.39	Lanosterol	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426.386
56	30.586	1.05	Succinic acid, 2,3,4,5-tetrafluorobenzyl tridecyl ester	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	462.239
57	32.515	4.10	Lanostan-3-one, 11.beta.,18-epoxy-	C <sub>31</sub> H <sub>55</sub> O	442.381

**Conclusion.** In the present study 57 compounds from the dichloromethane extract of the aerial part of *S. hypericifolia* L. were identified by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) analysis. Thus, GC-MS analysis is the first step towards understanding the nature of active principles in this medicinal plant and this type of study will be helpful for detailed study in future. Of the dichloromethane extract, the dominant compounds are 1-tetracosene (18.41%), 9-tricosene, (Z) - (10.55%), n-hexadecanoic acid (5.72), lanostan-3-one, 11.beta.,18-epoxy- (4.10%), stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3.beta.)- (3.57%), tetracosanoic acid, methyl ester (3.28%). Further investigations in the pharmacological importance of *S. hypericifolia* L. and their diversity and



detailed biochemistry may add new knowledge to the information in the traditional medicinal system.

**Acknowledgements.** This work was supported by the Central Asia Center of Drug Discovery and Development of Chinese Academy of Sciences (No. CAM202002), the International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (No. 153631KYSB20160004).

### References

1. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). – СПб.: Мир и семья. – 1995. – 992 с.
2. Флора Казахстана. – Алма-Ата: Издательство АН КазССР. – 1961. – Т.1У. –387-392 с.
3. Павлов Н.Е. Флора Центрального Казахстана. – М.-Л.: Издательство АН СССР. – 1935. – 318-319 с.
4. Карамышева З.В., Рачковская Е.И. Ботаническая география степной части Центрального Казахстана. – Л.: Наука. Ленинградское отделение. – 1973. – 82 с.
5. Чаховский А.А., Орленок Е.И. Таволги в декоративном садоводстве. – Минск: «Наука и техника». – 1985. – 72 с.
6. Карпова Е.А. Содержание фенольных соединений и потенциал биологической активности сибирских и дальневосточных видов рода *Spiraea* L. (Rosaceae Juss.) , Растительный мир Азиатской России. – 2009. – № 2(4). – С. 79-88.
7. Полякова, Т.А. Внутривидовая изменчивость дальневосточных и сибирских видов рода *Spiraea* L.: автореф. дис. ...канд. биол. наук ,Новосибирск. – 2004. – С. 19.
8. Буданцев, А.Л. Дикорастущие полезные растения России. – СПб.: Издательство СПХФА. – 2001. – 663 с.
9. Сергеев Ю.В. Все о декоративных деревьях и кустарниках. – М.: ОЛМА - ПРЕСС Гранд. – 2003. – 319 с.
10. Гроссгейм, А.А. Флора Казахстана. – М.: Издательство АН СССР. – 1952. – 9-10 с.
11. Коропачинский И.Ю. Древесные растения Азиатской России. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео». – 2002. – 707 с.
12. Чумбалов Т.К. 7-ксилозид катехина из *Spiraea hypericifolia* , Химия природных соединений. –1976. – № 1. – С. 103-104.
13. Чумбалов Т.К. 7-рамнозид катехина из *Spiraea hypericifolia* ,Химия природных соединений. – 1976. – № 2. – С. 258-259.
14. Чумбалов Т.К. Флавоны *Spiraea hypericifolia* . Химия природных соединений. – 1974. – № 4. – С. 523.
15. Чумбалов Т.К. Флавоны и их 5-гликозиды из *Spiraea hypericifolia*. Химия природных соединений. – 1975. – № 3. – С. 425-426.
16. Бейсенбиев Е. Б. О некоторых диких полезных растений Казахстана. Вестник АН. КазССР. – 1948. – №10(43). – С. 72–75.
17. Положий А.В. Лекарственные и перспективные для медицины растения Хакасии. – Томск. – 1973. – 160 с.
18. Kudaibergen A.A., Dyusebaeva M.A., Ydyrys A., Feng Y., Jenis J. Investigation of chemical constituents of medicinal Plant *Spiraea Hypericifolia* L. // International Journal of Biology and Chemistry. – 2019. – Vol. 12. – № 1. – P. 128-134.
19. Masada Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry. – New York: John Wiley & Sons. – 1976. – 251-255 p.

20. Uddin SJ., Grice D., Tiralongo E. Evaluation of cytotoxic activity of patriscabratine, tetracosane and various flavonoids isolated from the Bangladeshi medicinal plant *Acrostichum aureum*. *Pharmaceutical Biology*. – 2012. – Vol. 50. – № 10. – P. 1276-1280.

21. Al Ashaal HA, Farghaly AA, Abd El Aziz MM, Ali MA. Phytochemical investigation and medicinal evaluation of fixed oil of *Balanites aegyptiaca* fruits (Balantiaceae) // *Journal of Ethnopharmacology*. – 2010. – Vol. 127. – P. 495–501.

22. Kansoh AL, Afifi MS, Elgindi OD, RO B. Chemical composition, antimicrobial and cytotoxicity activities of essential oil and lipoidal matter of the flowers and pods of *Tipuana tipu* growing in Egypt. *Canadian Journal of Pure & Applied Sciences*. – 2009. – Vol. 3. – P. 661–668.

23. Aparna V., Dileep K.V., Mandal P.K., Karthe P., Sadasivan C., Haridas M. Anti-inflammatory property of n-hexadecanoic acid: Structural evidence and kinetic assessment // *Chemical Biology & Drug Design*. – 2012. – Vol. 80. – P. 434–439.

24. Kumar P.P., Kumaravel S., Lalitha C. Screening of antioxidant activity, total phenolics and GC-MS study of *Vitexnegundo*. *African Journal of Biochemistry Research*. – 2010. – Vol. 4. – P. 191-195.

25. Jegadeeswari P, Nishanthini A, Muthukumaraswamy S, Mohan VR. GC-MS analysis of bioactive components of *Aristolochia krysagathra* (Aristolochiaceae). *Journal of Current Chemical and Pharmaceutical Sciences*. – 2012. – Vol. 2. – P. 226-236.

26. Upgade A, Anusha B. Characterization and medicinal importance of phytoconstituents of *Carica papaya* from down south Indian region using gas chromatography and mass spectroscopy. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. – 2013. – Vol. 6. – № 4. – P. 101-106.

27. Rahuman A.A., Gopalakrishnan G., Ghose B.S., Arumugam S., Himalayan B. Effect of *Feronialimonia* on mosquito larvae. *Fitoterapia*. – 2000. – Vol. 71. – P. 553-555.

**А.А. Құдайберген<sup>1</sup>, М.А. Дюсебаева<sup>1</sup>, А.К. Нұрлыбекова<sup>1</sup>, М. Кемелбек<sup>2</sup> Ю. Фэнг<sup>3</sup>, Ж.Жеңіс<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Дәрілік өсімдіктерді ғылыми зерттеу орталығы», Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

<sup>3</sup> Дәрілік өсімдіктерді зерттеу Гриффит институты, Гриффит университеті, Брисбен, Аустралия

### ***SPIRAEA HYPERICIFOLIA* L.-нен майда еритін компоненттерді ГХ-МС анықтау**

**Аңдатпа.** *Spiraea hypericifolia* L. – фитохимиялық талдауы әлі зерттелмеген Қазақстанның дәрілік өсімдігі. Осы зерттеуде *Spiraea hypericifolia* L. дәрілік өсімдігінің жер үсті бөлігінің дихлорметан сығындысының химиялық компоненттері газды хроматография/масс-спектрометрия (ГХ/МС) әдісімен анықталғаны көрсетілді. ГХ-МС әдісі көмегімен *Spiraea hypericifolia* L дихлорметанды сығындысынан елу жеті қосылыстардың бар екендігін анықталды, негізгі компоненттері 1-тетракозен (18,41%), 9-трикозен, (Z)- (10,55%), н - гексадекан қышқылы (5,72%), ланостан-3-он, 11. бета., 18--эпоксидті шайыр (4,10%), стигмаста-5,22-диен - 3-ол, ацетаты, (3 бета) - (3,57%), тетракозан қышқылының метил эфирі (3,28%). Нәтижелер бойынша *Spiraea hypericifolia* L. құрамында әртүрлі биологиялық белсенділікке ие биологиялық белсенді қосылыстар бар деп қорытынды жасауға болады. Сондықтан фитофармацевтикалық маңызы бар өсімдік ретінде ұсынылады.

**Түйін сөздер:** *Spiraea hypericifolia* L., дихлорметан сығындысы, майда еритін компоненттер, ГХ-МС.

А.А. Кудайберген<sup>1</sup>, М.А. Дюсебаева<sup>1</sup>, А.К. Нурлыбекова<sup>1</sup>,  
М. Кемелбек<sup>2</sup>, Ю. Фэнг<sup>3</sup>, Ж.Женис<sup>1</sup>

<sup>1</sup> «Научно-исследовательский центр лекарственных растений» Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup> Институт Гриффита по исследованию лекарств, Университет Гриффита, Брисбен, Австралия

### ГХ-МС определение жирорастворимых компонентов из SPIRAEA HYPERICIFOLIA L.

**Аннотация.** *Spiraea hypericifolia* L. – лекарственное растение Казахстана, фитохимический анализ которого еще не изучен. В настоящем исследовании показано, что химические составляющие дихлорметанового экстракта из надземной части лекарственного растения *Spiraea hypericifolia* L. были идентифицированы с помощью анализа газовой хроматографии / масс-спектрометрии (ГХ / МС). ГХ-МС анализ дихлорметановых экстрактов *Spiraea hypericifolia* L. выявил существование пятидесяти семи соединений, в которых основными компонентами являются 1-тетракозен (18,41%), 9-трикозен, (Z)- (10,55%), п-гексадекановая кислота (5,72%), ланостан-3-он, 11.бета.,18-эпоксидная смола- (4,10%), стигмаста-5,22-диен-3-ол, ацетат, (3 бета) - (3,57%), метиловый эфир тетракозановой кислоты (3,28%). По результатам можно сделать вывод, что *Spiraea hypericifolia* L. содержит биологически активные соединения с разнообразной биологической активностью. Поэтому его рекомендуют как растение, имеющее фитотерапевтическое значение.

**Ключевые слова:** *S. hypericifolia* L., экстракт дихлорметановый, жирорастворимые компоненты, ГХ-МС.

### References

1. Cherepanov S.K. Sosudistyye rasteniya Rossii i sopredel'nykh gosudarstv (v predelakh byvshego SSSR) [Vascular plants of Russia and neighboring countries (within the former USSR)] (Mir i sem'ya, SPb, 1995, 992 p) [in Russian].
2. Flora Kazakhstan [Flora Of Kazakhstan] (Izdatel'stvo AN KazSSR, Alma-Ata, T.1У, 1961, 387-392 p) [in Russian].
3. Pavlov N.Ye. Flora Tsentral'nogo Kazakhstan [Flora Of Central Kazakhstan] (Izdatel'stvo AN SSSR, M.-L., 1935, 318-319 p) [in Russian].
4. Karamysheva Z.V., Rachkovskaya Ye.I. Botanicheskaya geografiya stepnoy chasti Tsentral'nogo Kazakhstan [Botanical geography of the steppe part of Central Kazakhstan.] (Nauka. Leningradskoye otdeleniye, L, 1973, 82 p) [in Russian].
5. Chakhovskiy A.A., Orlenok Ye.I. Tavolgi v dekorativnom sadovodstve [Meadowsweet in decorative gardening] («Nauka i tekhnika», Minsk, 1985, 72 p) [in Russian].
6. Karpova, Ye.A. Soderzhaniye fenol'nykh soyedineniy i vozmozhnostey biologicheskoy aktivnosti sibirskikh i dal'nevostochnykh vidov roda *Spiraea* L. (*Rosaceae* Juss.) [The content of phenolic compounds and the potential for biological activity of Siberian and far Eastern species of the genus *Spiraea* L. (*Rosaceae* Juss.)], Rastitel'nyy mir Aziatskoy Rossii [The flora of Asian Russia], 2(4), 79-88 (2009).
7. Polyakova T.A. Vnutrividovaya izmenchivost' dal'nevostochnykh i sibirskikh vidov roda *Spiraea* L. [Intraspecific variability of far Eastern and Siberian species of the genus *Spiraea* L.], avtoref. diss. ... kand. biol. nauk. Novosibirsk [author. diss. ... cand. biol. sciences. Novosibirsk], 19 (2004).

8. Budantsev A.L. Dikorastushchiye poleznyye rasteniya Rossii [Wild useful plants of Russia] (Izdatel'stvo SPKHFA, SPb, 2001, 663 p) [in Russian].
9. Sergeyenko YU.V. Vse o dekorativnykh derev'yakh i kustarnikakh [All about ornamental trees and shrubs] (OLMA - PRESS Grand, M., 2003, 319 p) [in Russian].
10. Grossgeym A.A. Flora Kazakhstana [Flora Of Kazakhstan] (Izdatel'stvo AN SSSR, M., 1952, 9-10 p) [in Russian].
11. Koropachinskiy I.YU. Drevesnyye rasteniya Aziatskoy Rossii [Woody plants of the Asian part of Russia] (Akademicheskoye izdatel'stvo «Geo», Novosibirsk, 2002, 707 p) [in Russian].
12. Chumbalov T.K., Pashinina L.T., Storozhenko N.D. 7-xyloside catechin from *Spiraea hypericifolia*, Chemistry of natural compounds, 1, 103-104(1976).
13. Chumbalov T.K., Pashinina L.T., Storozhenko N.D. Catechin 7-rhamnolide from *Spiraea hypericifolia*, Chemistry of natural compounds, 2, 258-259(1976).
14. Chumbalov T.K., Pashinina L.T., Storozhenko N.D. *Spiraea hypericifolia* flavones, Chemistry of natural compounds, 4, 52 (1974).
15. Chumbalov T.K., Pashinina L.T., Storozhenko N.D. Flavons and its 5-glycosides from *Spiraea hypericifolia*, Chemistry of natural compounds, 3, 425-426(1975).
16. Beysenbiyev Ye. B. O nekotorykh dikikh poleznykh rasteniy Kazakhstana [About some wild useful plants of Kazakhstan], Vestnik AN. KazSSR [Bulletin of the AS. KazSSR], 10(43), 72-75(1948).
17. Polozhiy A. V. Lekarstvennyye i perspektivnyye dlya meditsiny rasteniya Khakasii [Medicinal and promising for medicine plants of Khakassia] (Tomsk, 1973, 160 p) [in Russian].
18. Kudaibergen A.A., Dyusebaeva M.A., Ydyrys A., Feng Y., Jenis J. Investigation of chemical constituents of medicinal Plant *Spiraea Hypericifolia* L., International Journal of Biology and Chemistry, 12 (1), 128-134(2009).
19. Masada Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry (John Wiley & Sons, New York, 1976, 251-255 p).
20. Uddin SJ., Grice D., Tiralongo E. Evaluation of cytotoxic activity of patriscabratine, tetracosane and various flavonoids isolated from the Bangladeshi medicinal plant *Acrostichum aureum*, Pharmaceutical Biology, 50(10), 1276-1280(2012).
21. Al Ashaal HA, Farghaly AA, Abd El Aziz MM, Ali MA. Phytochemical investigation and medicinal evaluation of fixed oil of *Balanites aegyptiaca* fruits (Balantiaceae), Journal of Ethnopharmacology, 127, 495-501(2010).
22. Kansoh AL, Afifi MS, Elgindi OD, RO B. Chemical composition, antimicrobial and cytotoxicity activities of essential oil and lipoidal matter of the flowers and pods of *Tipuana tipu* growing in Egypt, Canadian Journal of Pure & Applied Sciences, 3, 661-668(2009).
23. Aparna V., Dileep K.V., Mandal P.K., Karthe P., Sadasivan C., Haridas M. Anti-inflammatory property of n-hexadecanoic acid: Structural evidence and kinetic assessment, Chemical Biology & Drug Design, 80, 434-439(2012).
24. Kumar P.P., Kumaravel S., Lalitha C. Screening of antioxidant activity, total phenolics and GC-MS study of *Vitexnegundo*, African Journal of Biochemistry Research, 4, 191-195(2010).
25. Jegadeeswari P., Nishanthini A., Muthukumaraswamy S., Mohan VR. GC-MS analysis of bioactive components of *Aristolochia krysagathra* (Aristolochiaceae), Journal of Current Chemical and Pharmaceutical Science, 2, 226-236(2012).
26. Upgade A, Anusha B. Characterization and medicinal importance of phytoconstituents of *Carica papaya* from down south Indian region using gas chromatography and mass spectroscopy, Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, 6(4), 101-106(2013).

27. Rahuman A.A., Gopalakrishnan G., Ghose B.S., Arumugam S., Himalayan B. Effect of Feronialimonia on mosquito larvae, *Fitoterapia*, 71, 553-555(2000).

**Information about the authors:**

**Kudaibergen A.A.** –master, scientist of «The Research Center for Medicinal Plants» of Al-Farabi Kazakh National University, PhD student of Faculty of Chemistry and Chemical Technology, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

**Nurlybekova A.K.** – master, scientist of «The Research Center for Medicinal Plants» of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

**Kemelbek M.** – master, PhD student of Faculty of Chemistry and Chemical Technology, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

**Dyusebaeva M.A.** - associate professor, candidate of chemical sciences, scientist of «The Research Center for Medicinal Plants» of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

**Feng Y.** – associate professor of Griffith Institute for Drug Discovery, Griffith university, Queensland 4111, Brisbane, Australia.

**Jenis J.** – PhD, professor, director of «The Research Center for Medicinal Plants» of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

**Құдайбергел А.А.** – магистр, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Дәрілік өсімдіктерді ғылыми зерттеу орталығының» ғылыми қызметкері, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінің докторанты, Қазақстан.

**Нұрлыбекова А.Қ.** – магистр, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Дәрілік өсімдіктерді ғылыми зерттеу орталығының» ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан.

**Кемелбек М.** – магистр, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінің докторанты, Алматы, Қазақстан.

**Дюсебаева М.А.** – доцент, химия ғылымдарының кандидаты, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Дәрілік өсімдіктерді ғылыми зерттеу орталығының» ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан.

**Фэнг Ю.** - Гриффит дәрі-дәрмектерді зерттеу институтының қауымдастырылған профессоры, Гриффит университеті, Брисбен, Австралия.

**Жеңіс Ж.** – PhD, профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Дәрілік өсімдіктерді ғылыми зерттеу орталығының» директоры, Алматы, Қазақстан.

К.С.Мейрамкулова\*<sup>1</sup>, Ж.Е. Джакупова<sup>1</sup>,  
М.Т.Усербаев,<sup>2</sup>А.К. Абдыкарим<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан

<sup>2</sup>Казахский агротехнический университет им. С.Сейфуллина, Нур-Султан

\*Автор для корреспонденции: kuleke@gmail.com

## Изучение физико-химических закономерностей и комплексная очистка сточных вод на установке рециклинга

**Аннотация.** В данной работе рассмотрены оценка эффективности очистки с установлением основных физико-химических параметров на экспериментальной лабораторной установке для рециклинга сточных вод птицефабрики. Анализ сточной воды из разных линий убойного производства по физико-химическим показателям выявил, что лабораторная установка, включающая в себе различные методы очистки, эффективно очищает воду и может быть рекомендована как технология для повторного использования на производстве. На лабораторной установке путем последовательных процессов - электрокоагуляционного воздействия и ультрафиолетового обеззараживания - была достигнута высокая степень очистки. Электролиз осуществлялся при постоянном электрическом токе в пределах 0,6-1,5 А с напряжением до 6 В в течение 10 и 5 мин, в качестве электродов использовались алюминиевые и титановые пластины. Полученные результаты демонстрировали, что содержания соединений азота составили от 0,119-36,2 мг/дм<sup>3</sup> до очистки и 0,019-5,3 мг/дм<sup>3</sup> после очистки, показатели фосфора в пределах от 5,79 мг/дм<sup>3</sup> до 0,11 мг/дм<sup>3</sup>, также хлора, соответственно, от 0,45 мг/дм<sup>3</sup> до 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** электрохимическая и фотохимическая очистка, загрязняющие вещества, химический анализ, электролиз, азот.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-54-63>

**Введение.** Тема снижения водопотребления на различных пищевых предприятиях имеет важное место для обеспечения экологической безопасности государства. Из общего пользования пресной воды по Казахстану (23542 млн. м<sup>3</sup>) на вторичное использование приходится всего лишь 48,7 млн. м<sup>3</sup> [1]. В ходе Программы по развитию аграрного сектора в Республике Казахстан на 2013-2020 годы «Агробизнес-2020» проводятся мероприятия по увеличению экономической доступности воды производителей сельскохозяйственной продукции, а также для продуктов глубокой переработки (биомасса живых клеток, биокатализ в химии, очистка почв, воды и воздуха) [2].

Загрязненные воды обуславливают собой изменение химического, физического состава и биологических характеристик, что определяет ограничения для дальнейшего использования [3]. В настоящее время одним из самых распространенных методов очистки на птицефабриках является аэробный метод [4]. Суть его заключается в использовании активного ила, но этот метод довольно энергоемкий и трудоемкий, так как процесс может значительно замедлиться из-за накопления взвешенных веществ и жиров [5].

Основной целью исследования является анализ эффективности очистки сточных вод пищевой промышленности после очистки на экспериментальной лабораторной установке, которая включает электрохимический (ЭХ) и фотохимический (УФ) методы очистки [6]. Комбинация данных методов имеет множество преимуществ по сравнению с другими методами. Электрокоагуляция не только проста в автоматизации, но и достаточно эффективна, а именно: в плане очищения сточной воды от фосфатов (которые содержатся в крови, фекальных массах и в составе чистящих средств), ничтожно малой вероятности образования осадка и очищения органического азота, источником которой также являются кровь и помет [7]. Предприятия по переработке птицы являются крупными водопотребителями, что вызывает необходимость вторичного использования сточных вод как по экологическим факторам, так и по экономическим [8].



**Материалы и методы.** Для анализа были взяты пробы сточной воды с разных линий производства на птицефабрике ПК "Ижевский", которое расположено в Акмолинской области Республики Казахстан. Отбор проб проводился в соответствии с «ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб».

Образцы технологической воды с линии пересъема и охлаждения поступали в установку, которая представляла собой ванну из органического стекла. Размер ячейки составляет 15 см x 13 см x 11 см с объемом 1000 см<sup>3</sup>. Расстояние между электродами составляет 2 см. Размеры пластин составляют 10,5 см x 11,5 см x 0,2 см и 10,5 см x 10,5 см x 0,8 см и 11,5 см x 13 см x 0,5 см для алюминиевых и титановых электродов соответственно (граф.1). Пробы сточных вод в количестве до 1 литра помещали в электролизер, через который пропускали постоянный электрический ток 0,9 А с напряжением до 6 В в течение 10 и 5 мин. В качестве электродов использовали пластины из алюминия, а также титановые электроды.

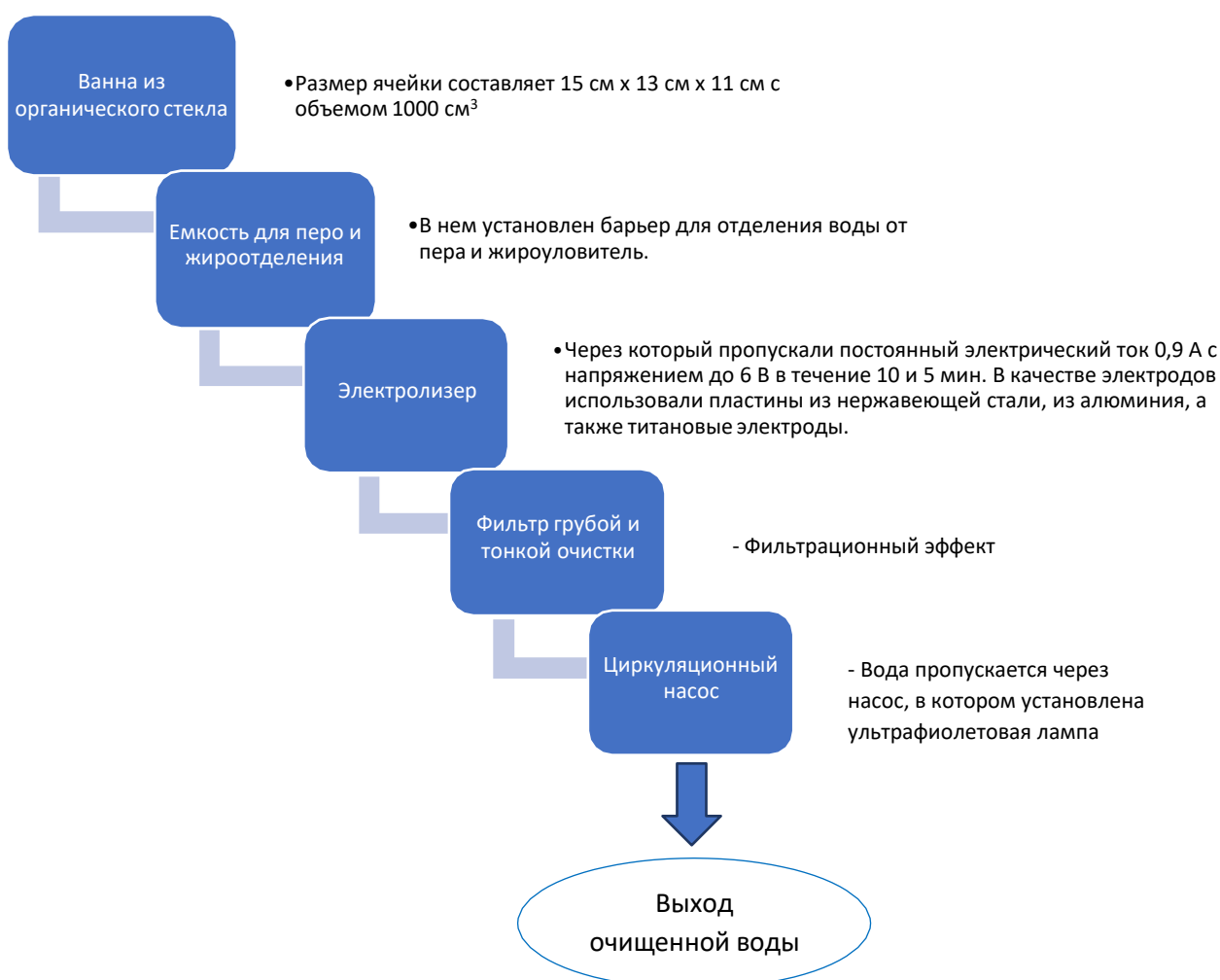


График 1. Процесс очистки сточной воды

Время экспозиции на электролизере с титановыми и алюминиевыми электродами составляло 10 минут, а УФ экспозиция производилась в течение 5 минут.

Затем отфильтрованную воду анализировали с помощью спектрофотометра (НАСНDR3900, Германия). Все параметры - цветность, мутность, взвешенные вещества, аммонийный азот, нитратный азот, нитритный азот, хлориды и фосфаты - были определены с использованием стандартных реагентов и наборов для испытаний в соответствии с методами, приведенными в НАСН со.

Эффективность очистки были рассчитана по формуле:

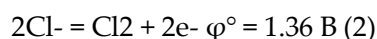
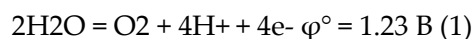
$$\text{Эффективности очистки (\%)} = \frac{C_{\text{до}} - C_{\text{после}}}{C_{\text{до}}} * 100\%,$$

где  $C_{\text{до}}$  и  $C_{\text{после}}$  – начальные и конечные концентрации показателей.

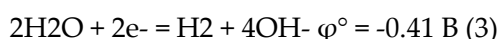
**Результаты.** Основные физико-химические показатели сточной воды с различных линий производства до и после очистки на экспериментальной лабораторной установке приведены в таблицах 1-3. В результате проведения комбинированной электро- и фотохимической очистки сточных вод птицефабрики все исследованные параметры находятся в пределах допустимых нормативных значений.

В данном исследовании удаление азотных соединений из сточных вод может быть вызвано их конверсией в молекулярный азот  $N_2$ . Многие исследователи утверждают, что механизм электрохимической очистки от азотных соединений является комплексным и зависит от многих факторов, а именно: добавления электролитов, материала электрода, плотности тока, природы ионов и т.д. Однако известно, что в результате электрохимического процесса аммоний ионы  $NH_4^+$  окисляются за счет протекающих различных химических реакций с образованием продуктов в виде газообразного азота, нитратов, нитритов,  $NO_x$  и др. [9,10].

Гипохлорит ионы ( $OCl^-$ ) и хлорноватистая кислота являются основными ионами, ответственными за непрямо окисление аммонийных ионов до свободного азота [11]. Когда электрический ток проходит через сточную воду на аноде происходят реакции разложения воды с выделением кислорода и окисления хлорид ионов (которые присутствуют в сточной воде) до молекулярного хлора согласно нижеприведенным уравнениям 1-2.



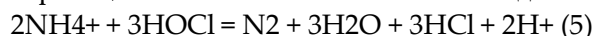
На катоде происходит электрохимическое восстановление воды, сопровождающееся выделением водорода (уравнение 3):



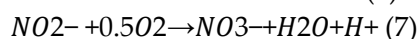
Генерированный на аноде молекулярный хлор далее подвергается реакции гидролиза с образованием хлорноватистой кислоты согласно уравнению реакции 4:



Из-за высокого окислительного потенциала образовавшаяся хлорноватистая кислота далее участвует в реакции окисления ионов аммония до газообразного азота (уравнение 5):



Согласно уравнениям 6-7 аммонийные ионы также могут окисляться до нитритов и нитратов, при взаимодействии с кислородом, выделяющимся при электролизе, происходит процесс нитрификации:



В результате физико-химических исследований с линии охлаждения (Таб.1) количество взвешенных веществ снизилось от 569 до 4 мг/дм<sup>3</sup>, что привело к снижению цветности и мутности воды, а нитратные, нитритные и аммонийные ионы снизились до нормы, за счет реакции нитрификации: аммоний переходит в нитритные и нитратные ионы при взаимодействии с кислородом, выделяющимся при электролизе.

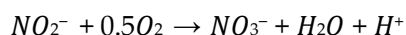


Таблица 1

Результаты физико-химического анализа сточной воды с линии охлаждения до и после электролизной и комбинированной очистки на лабораторной установке

Показатели	До очистки, мг/дм <sup>3</sup>	После очистки		Нормативные показатели
		10 мин электролиз, мг/дм <sup>3</sup>	10/5 мин электролиз/фотохимия, мг/дм <sup>3</sup>	
рН	7,7	7,2	7,2	He > 6-9
Мутность	215	324	0,0	He > 1,5 мг/дм <sup>3</sup>
Цветность	3490	2061	35	He > 20
Взвешенные вещества	569	371	4	
Хлор свободный	0,45	0,01	0,01	He > 0,3-0,5 мг/дм <sup>3</sup>
Хлор общий	0,04	0,0	0,0	He > 0,8-1,2 мг/дм <sup>3</sup>
Азот нитритов	0,119	0,0	0,019	He > 3,0 мг/дм <sup>3</sup>
Азот нитратов	22	12,7	3,8	He > 45,0 мг/дм <sup>3</sup>
Фосфаты и общий фосфор	5,79	4,8	0,11	He > 3,5 мг/дм <sup>3</sup>
Аммонийный азот	1,35	1,24	0,16	He > 2,0 мг/дм <sup>3</sup>

Концентрация нитритов ничтожно мала, так как нитрит является промежуточным ионом. Он быстро окисляется до нитратов. Также наблюдается переход аммония в молекулярный азот при присутствии хлора.

Соединения фосфора могут легко переходить из одной формы в другую. При электролизе фосфатные ионы нейтрализуются катионами металлов. Поэтому концентрация фосфатных ионов составила 0,11 мг/дм<sup>3</sup> [12]. Таким образом, норма концентраций азотосодержащих и фосфатных ионов характеризует отсутствие органических веществ животного происхождения и нитрифицирующих бактерий в воде[13].

Таблица 2

Результаты физико-химического анализа сточной воды с линии пересъема до и после комбинированной очистки на лабораторной установке

Показатели	До очистки, мг/дм <sup>3</sup>	10/5 мин электролиз/фотохимия, мг/дм <sup>3</sup>	Нормативные показатели
рН	7,4	7,2	He > 6-9
Мутность	177	0	He > 1,5 мг/дм <sup>3</sup>
Цветность	1844	33	He > 20
Взвешенные вещества	312	1	
Хлор свободный	0,31	0,07	He > 0,3-0,5 мг/дм <sup>3</sup>
Хлор общий	0,21	0,09	He > 0,8-1,2 мг/дм <sup>3</sup>
Азот нитритов	0,181	0,040	He > 3,0 мг/дм <sup>3</sup>
Азот нитратов	36,2	5,3	He > 45,0 мг/дм <sup>3</sup>
Фосфаты и общий фосфор	5,45	0,19	He > 3,5 мг/дм <sup>3</sup>
Аммонийный азот	2,16	1,10	He > 2,0 мг/дм <sup>3</sup>

Эффективность очистки в исследуемых случаях идентичная, рассчитывалась по сточной воде с линии пересъема и линии охлаждения вместе (Таб.3, Граф.2)

Таблица 3

Эффективность очистки физико-химических показателей сточной воды с линий пересъема и охлаждения

Показатель	Эффективность очистки с линии охлаждения	Эффективность очистки с линии пересъема
Мутность	100%	100%
Цветность	99,9%	99,9%
Взвешенные вещества	99,2%	99,6%
Хлор свободный	97,7%	77,4%
Хлор общий	58%	57%
Азот нитритов	84,03%	77,9%
Азот нитратов	82,7%	85,3%
Фосфаты и общий фосфор	98,1%	96,5%
Аммонийный азот	88,1%	49%

Исходя из результатов до и после комбинированной очистки с линии пересъема на лабораторной установке по физико-химическим показателям видно, что сточная вода содержала меньше концентраций взвешенных веществ по сравнению с линией охлаждения, но при этом эффективность очистки на одном уровне (Граф.2).

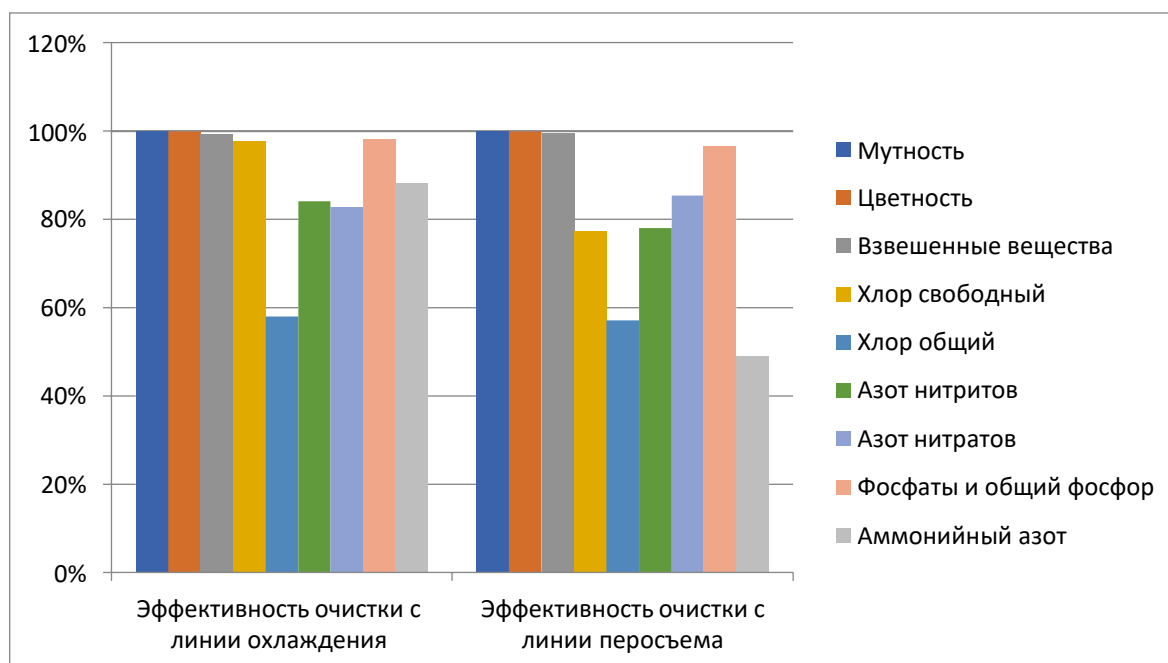


График 2. Эффективность очистки сточной воды птицефабрики на экспериментальной лабораторной установке

Как показано в таблицах 1 и 2, использование только одного метода очистки недостаточно. Необходимо комбинировать различные методы, чтобы добиться результатов. Особенно это заметно по содержанию концентрации хлора, который после комбинации методов уменьшается в 2 раза [6,7,14]. Физические показатели (мутность, цветность и взвешенные вещества) достигают 100% эффективности очистки.

**Выводы.** В данном исследовании были использованы два метода очистки: электрохимический и фотохимический. Очистка сточной воды анодным окислением и катодным восстановлением способствует поляризации коллоидных частиц и распаду токсичных соединений на простые соединения. Тем самым обеспечивается извлечение загрязнителей из сточных вод.

При электрохимической очистке были использованы алюминий-титановые электроды. Так как под действием тока происходит растворение анода, в воду переходят катионы алюминия. Они образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев и наступает интенсивная коагуляция, что благотворно влияет на очистку сточных вод.

Фотохимическая лабораторная установка предназначена для проверки предполагаемых технических решений и уточнения отдельных характеристик. Этот метод экологически безопасный, так как в отличие от окислительных технологий (хлорирование, озонирование) после воздействия УФ в воде не образуется вредных органических соединений, даже в случае многократного превышения требуемой дозы. При этом УФ установка более компактна по размерам и достаточно проста в эксплуатации.

В результате комбинированного метода эффективность очистки аммонийных, нитратных, нитритных и фосфатных ионов достаточно высокая, что не допускает рост обсеменённости микроорганизмами в воде. Высокий показатель эффективности очистки от взвешенных веществ свидетельствует об избавлении от коллоидных частиц жира, белка и других органических соединений.

Таким образом, очистка сточных вод цехов птицеводства с высоким содержанием остатков перьев, крови и жира, а также патогенных микроорганизмов через лабораторную электрофотохимическую установку, обеспечивает суммарно эффективное обеззараживание и детоксикацию от всех содержащихся в нем вышеназванных примесей, что обеспечивает соблюдение норм выбросов вредных веществ в окружающую среду. Очищенная вода соответствует техническим нормам и может быть рекомендована для использования в технических целях птицефабрики повторно.

### Список литературы

1. Статистический комитет Республики Казахстан. [Электронный ресурс]. URL: <https://stat.gov.kz/search>. (Дата обращения: 03.03.2020).
2. Программа по развитию агропромышленного комплекса в Республике Казахстан на 2013-2020 годы «Агробизнес-2020»: URL: <https://business.gov.kz/ru/business-support-programs/detail.php?ID=50944> (Дата обращения: 16.02.2020)
3. Мандро Н.М. Перспектива совершенствования технологических методов переработки мяса цыплят-бройлеров// Хранение и переработка сельхозсырья. - Москва: Пищевая промышленность. – 2006. - №10. - С.41–43.
4. Parawira W., Kudita I., Nyandoroh M.G., Zvauya R. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge // Process. Biochem. –2005. –Vol. 40. –P. 593– 599.
5. Masse D., Masse L. The effect of temperature on slaughterhousewastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors // Bioresour. Technol. –2001. –Vol. 76. –P. 91–98.
6. Meiramkulova K.S., Tolysbayev B.K., Kydyrbekov A.S., Rink L.I., Tsoy Yu.A., Lyubimov V.E., Mishurov N.P. Ekologicheskaya otsenka vodopolzovaniya ptitsefabrik Respubliki Kazakhstan// Tehnika i oborudovanie sela. -2018. -№ 12. -P. 30-32.
7. Del Nery V., Nardi I.R., Damianovic M.H.Z., Pozzi E. Long-term operating performance of a poultry slaughterhouse wastewater treatment plant // Resour. Conserv. Recy. –2007. –Т.50. –С.102–114.
8. Патент РФ № 99124131/12, 20.10.2001 Горлов И.Ф.; Митрофанов А.З.; Каренгина Т.В. Способ очистки технологической сточной воды птицеперерабатывающих фабрик // Патент России № 2174958. 1999. - URL: <http://ru-patent.info/21/70-74/2174958.html> (Дата обращения: 16.02.2020)
9. Lin S.H., Wu C.L. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture// Water Res., 1996, Vol. 30, P. 715-721.
10. A.C.A. De Vooy, R.A. Van Senten, J.A.R. Van Veen. Electrocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on palladium/copper electrodes// J. Mol. Catal. A Chem., 2000, Vol. 154, P. 203-215.
11. Kapalka A., Cally A., Neodo S., Comninellis C., Wachter M., Udert K.M. Electrochemical behavior of ammonia at Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> electrode// Electrochem. Commun. –2010. - Vol.12. - P. 18-21.



12. Капалка А. Окисление аммиака до азота, опосредованное электрогенерированным активным хлором на Ti / PtOx-IrO<sub>2</sub> // Электрохимия связи. – 12 (9). – С.1203-1205.
13. Kazem G., Ghasem A., Hassan Z. Electrochemical treatment of poultry slaughterhouse wastewater using iron and aluminium electrodes//Res. Journal of Chem. and Envir. -2012. –Vol. 16 (3). – P. 98-103.
14. K. Eryuruk. Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes// Journal of Cleaner Prod. -2018. 172. –P. 1089-1095.

**К.С. Мейрамкулова, Ж.Е. Джакупова А. К. Абдыкарим**

*Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-сұлтан, Қазақстан*

### **Суды екінші рет пайдалану үшін эксперименттік зертханалық қондырғыда ағындысуларды тазартудың физика-химиялық көрсеткіштерін талдау**

**Аннотация:** Бұл мақалада құс фабрикасының ағынды суларын қайта өңдеуге арналған эксперименттік зертханалық қондырғыда негізгі физика-химиялық көрсеткіштерін орнату арқылы тазалаудың тиімділігін бағалау қарастырылған. Сою өндірісінің әртүрлі бағыттарындағы ағынды суларды физика-химиялық көрсеткіштері бойынша талдау әртүрлі тазарту әдістерін қамтитын зертханалық қондырғы суды өндірісте қайта пайдалану үшін тиімді тазартатынын анықтады. Бұл қондырғыда тізбекті процестер: электрокоагуляциялық әсер ету және ультракүлгін зарарсыздандыру нәтижесінде ағынды сулар жоғары дәрежеде тазаланады. Электролиз 0,6-1,5 А аралығындағы тұрақты электр тогында 6 В кернеумен 10 және 5 мин аралығында жүргізілді, электрод ретінде алюминий және титан пластиналары қолданылды. Алынған нәтижелер азот қосылыстарының құрамы тазартуға дейін 0,119-36,2 мг/дм<sup>3</sup> және тазартудан кейін 0,019-5,3 мг/дм<sup>3</sup> құрағанын, фосфор 5,79 мг/дм<sup>3</sup>-ден 0,11 мг/дм<sup>3</sup>-ге дейін, сондай-ақ хлор көрсеткіштері 0,45 мг/дм<sup>3</sup>-ден 0,01 мг/дм<sup>3</sup>-ге дейін өзгергенін көрсетті.

**Түйін сөздер:** электрохимиялық және фотохимиялық тазалау, ластаушы заттар, химиялық талдау, электролиз, азот.

**K.S. Meiramkulova, Zh. E. Jakupova, A.K. Abdykarim**

*Department of Management and Engineering in the field of environmental protection, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*

### **Analysis of physical and chemical properties of wastewater treatment by an experimental laboratory facility for water reuse**

**Annotation:** This paper studies the efficiency of water treatment by detecting the main physical and chemical properties of water at the experimental facility for recycling wastewater in a poultry farm. Analysis of physical and chemical properties of wastewater at different lines of slaughtering stage revealed that the laboratory facility combined with different water treatment technologies efficiently purifies water to be reused. This facility by the process of electrocoagulation and ultraviolet disinfection ensures high degree of purification. Electrolysis was carried out at the direct current of 0.6-1.5 A with a

voltage of up to 6 V for 10 and 5 minutes. Aluminum and titanium plates were used as electrodes. The results revealed that the content of nitrogen compounds was 0.119-36.2 mg/dm<sup>3</sup> before purification and 0.019-5.3 mg/dm<sup>3</sup> after purification, phosphorus variables were from 5.79 mg/dm<sup>3</sup> to 0.11 mg/dm<sup>3</sup>, and chlorine, respectively, equaled from 0.45 mg/dm<sup>3</sup> to 0.01 mg/dm<sup>3</sup>.

**Key words:** Electrochemical and photochemical purification of water, pollutants, chemical analysis, electrolysis, nitrogen.

## References

1. Statisticheskiiy komitet Respubliki Kazahstan [Statistical Committee of the Republic of Kazakhstan]. [Elektronnyiy resurs]. Available at: <https://stat.gov.kz/search> (Accessed: 03.03.2020)
2. Agribusiness 2020 Development Program for the Agro-Industrial Complex in the Republic of Kazakhstan for 2013-2020. [Web resource]. – Available at: <https://business.gov.kz/ru/business-support-programs/detail.php?ID=50944> (accessed 16.02.2020)
3. Mandro N.M. Perspektiva sovershenstvovaniya tekhnologicheskikh metodov pererabotki myasa chy`plyat-brojlerov [The prospect of improving technological methods for processing broiler chicken meat], Khranenie i pererabotka sel`khozsy`r`ya. - Moskva: Pishhevaya promy`shlennost` [Storage and processing of agricultural raw materials. Food industry], № 10, 41–43(2006).
4. Parawira W., Kudita I., Nyandoroh M.G., Zvauya R. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge, Process. Biochem, 40, 593– 599(2005).
5. Masse D., Masse L. The effect of temperature on slaughterhousewastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors, Bioresour. Technol. 76, 91–98(2011).
6. Meiramkulova K.S., Tolysbayev B.K., Kydyrbekov A.S., Rink L.I., Tsoy Yu.A., Lyubimov V.E., Mishurov N.P., Ekologicheskaya otsenka vodopolzovaniya pitsefabrik Respubliki Kazahstan, Tehnika i oborudovanie sela, № 12, 30-32(2018).
7. Del Nery V., Nardi I.R., Damianovic M.H.Z., Pozzi E. Long-term operating performance of a poultry slaughterhouse wastewater treatment plant, Resour. Conserv. Recy. 50, 102–114(2007).
8. Patent 99124131 of Russian Federation. - The method of purification of technological wastewater from poultry processing plants / Gorlov I.F., Mitrofanov A.Z., Karengina T.V.; published 10.20.2001, Bulletin 12.- 3 p – Available at: <http://ru-patent.info/21/70-74/2174958.html> (accessed 16.02.2020)
9. Lin S.H., Wu C.L. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. Water Res., 30, 715-721(1996).
10. A.C.A. De Vooys, R.A. Van Senten, J.A.R. Van Veen. Electricatalitic reduction of NO<sub>3</sub>- on palladium/copper electrodes, J. Mol. Catal. A Chem., 154, 203-215(2000).
11. Kapalka A., Cally A., Neodo S., Comminellis C., Wachter M., Udert K.M.. Electrochemical behavior of ammonia at Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> electrode. Electrochem. Commun., 12, 18-21(2010).
12. Kapalka A. Okislenie ammiaka do azota, oposredovannoe elektrogenerirovannym aktivnym hlorom na Ti / PtOx-IrO<sub>2</sub>//Elektrohimiya svyazi. 12 (9), 1203-1205(2010).
13. Kazem G., Ghasem A., Hassan Z. Okislenie ammiaka do azota, oposredovannoe e`lektrogenerirovannym aktivnym khlorom na Ti / PtOx-IrO<sub>2</sub> [Electrochemical treatment of poultry slaughterhouse wastewater using iron and aluminium electrodes], E`lektrokimiya svyazi [Res. Journal of Chem. and Envir.], 16 (3), 98-103(2012).
14. Eryuruk K. Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes, Journal of Cleaner Prod., 172, 1089-1095(2018).

**Сведения об авторах:**

*Мейрамкулова К. С.* - д.б.н., профессор кафедры управления и инжиниринга в сфере охраны окружающей среды Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

*Джакупова Ж.Е.* – к.х.н., доцент кафедры химии, Евразийский национальный университет им Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

*Абдыкарим А.К.* - младший научный сотрудник кафедры управления и инжиниринга в сфере охраны окружающей среды, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

*Meiramkulova K.S.* – Doctor of Biological Science, Professor, Department of Management and Engineering in the field of environmental protection, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukhan Str.13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

*Jakupova Zh. E.* – Candidate of Chemical Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukhan Str.13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

*Abdykarim A.K.*- Junior Researcher of the Department of Management and Engineering in the Field of Environmental Protection of the L.N. Eurasian National University, Kazhymukhan Str.13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Г.М. Байгушикова\*, О.Г. Чередниченко,  
А.Л. Пилюгина, С.К. Нұралиев, Б.О.Бекманов

ҚР БҒМ ҒК Жалпы генетика және цитология институты, Алматы, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: bgm13.kz73@mail.ru

## Жойылмаған және қолдануға тыйым салынған пестицидтердің сақтау орындарынан алынған ауыз су үлгілері мен топырақтың сулы сығындысы құрамынан пестицидтердің адам қаны лимфоциттері дақылдарына мутагендік белсенділігін талдау

**Аңдатпа.** Бұл жұмыста кәдеге жаратылмығын, ескірген және пайдалануға тыйым салынған пестицидтердің сақтау орнына тікелей жақын орналасқан Алматы облысының елді мекендерінен алынған ауыз су және топырақтың сулы сығындысы үлгілерін зерттеу нәтижелері ұсынылған. Зерттеулер Алматы облысының әртүрлі елді мекендерінен (Белбұлақ, Амангелді және Басшы-бақылау тобы) алынған қан лимфоциттері дақылдарына 5% және 10% (дақылдану ортасына есептеліп алынған концентрация) ауыз су және топырақтың сулы сығындысын қосу жолымен жүргізілді. Лимфоцит дақылдарына 5% ауыз суы мен топырақтың сулы сығындысын қосу Белбұлақ және Амангелді ауылдарында хромосомдық аберрациялар жиілігінің жоғары болу тенденциясын көрсетті. Алматы облысының үш түрлі елді мекенінен алынған ауыз суы мен топырақтың сулы сығындысының 10% үлгілерін лимфоциттер дақылдарына қосу, ауыз судың Амангелді және Белбұлақ елді мекендері үшін статистикалық маңызды мутагендігін анықтады. Демек, Белбұлақ елді мекеніндегі лимфоциттер дақылдарындағы хромосомдық аберрациялар жиілігінің 2 есе артуы және Басшы ауылына тиесілі (Алтын –Емел ұлттық паркі) 1,5 есеге артуы ауыз суының сипатының төмен екенін көрсетеді және бұл Алматы облысының тұрғындардың денсаулығына зиянды әсерін тигізуі мүмкін. Белбұлақ, Амангелді, Қызылқайрат тексеру нүктелерінде ұстап алынған тышқан тәрізді кеміргіштердің генетикалық статусын бағалауда олардың айналмалы қанындағы эритроциттердегі микроядролар жиілігі салыстырмалы аймақтардағы кеміргіштер нәтижелерінен едәуір ерекшеленетінін және ескі жойылмаған пестицидтер қоймаларының маңындағы жерлерден ұстап алынған жануарлардың генетикалық аппаратының бұзылу жиілігінің едәуір артқандығын көрсетеді. Зерттелген нүктелерден алынған топырақ сынамаларының мутагендігін талдау кезінде адам лимфоциттері дақылдарындағы хромосомалық аберрациялар жиілігі мен тышқантәрізді кеміргіштерге қолданылған тест-жүйелер арасындағы статистикалық маңызды өзара байланысы анықталды.

**Түйін сөздер:** пестицидтер, мутагендік белсенділік, микроядролар, тышқан тәрізді кеміргіштер, хромосомдық аберрациялар, лимфоциттер.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-64-75>

**Кіріспе.** Қазіргі уақытта, 60-жылдарда салынған көптеген қоймаларда жою жасалынбаған, ескірген және иесіз қалған, сондай-ақ пайдалануға тыйым салынған пестицидтердің жеткілікті қоры сақталуда. Пестицидтерді ауыл шаруашылығында өсімдіктерді зиянкестерден қорғауға арналған көмекші құрал ретінде де, сонымен бірге аса қауіпті токсинді заттар ретінде де бағалауға болады. Олар топыраққа, ауыз су көздеріне, ашық су қоймаларына және басқа да нысаналарға еніп, қоршаған ортаға зиян келтіреді. Кейбір қоймалар елді мекендердің шет жағында орналасқан, бұл адамдардың денсаулығына қауіп төндіреді деген сөз. Аталған қоймаларды қорғау қажетті жағдайда атқарылмағандықтан, адамдар мен жануарлардың сол пестицидтерге байқаусыз кіріп кету қаупі бар.

Пестицидтер жеке нысаналарда жинақталып, сол арқылы әртүрлі көші-қоны тізбегіне қосылатыны белгілі. Бұл қоршаған ортада ұзақ уақыт сақтауға қабілетті тұрақты пестицидтерге

тән қасиет. Алайда, оларды пайдалану барысында алуан түрлі биологиялық нысаналар мен айналыста болатын немесе жинақталатын метаболиттер пайда болуы мүмкін, олар өз кезегінде қоршаған ортаға, өсімдіктерге, жануарларға және адамдарға әртүрлі әсер етеді, әдетте мұндай әсерлер теріс сипатта болады, атап айтқанда, әсіресе адам денсаулығы үшін неше түрлі зиянды ауытқуларға әкеліп соғуы мүмкін [1, 2].

Қоршаған ортаның пестицидтермен ластануы барынша рұқсат етілген концентрациядан (БРК) аспайтын деңгейде халықтың денсаулығына қолайсыз әсер етуі мүмкін екендігі дәлелденді. Пестицидтер адамның органдары мен жүйелеріне кең политропты әсер ететін факторлар ретінде қарастырылады және сол арқылы қатерлі түзілімдердің дамуына ықпал етеді [3].

Соңғы жылдары халықаралық қоғамдастық «тұрақты органикалық ластағыштар» (ТОЛ) ретінде белгілі химиялық заттар тобымен байланысты мәселелерге ерекше назар аударып отыр. Қазіргі таңда оларға қатысты халықаралық деңгейде жаһандық ауқымда дереу шаралар қабылдау қажеттігі мойындалатын 12 ТОЛ белгіленген. Олар өте аз концентрацияларда болса да токсиндік қасиеттерге ие, температуралық, химиялық және бактериологиялық тозу үрдісіне төзімді, қоршаған ортада ұзақ сақталады, биоаккумуляция мен биомагнификацияға қабілетті болып келеді [4, 5, 6].

Қоршаған ортаның қолайсыз факторларының, соның ішінде, өсімдіктерді химиялық құралдарымен қорғаудың әсері адам ағзасында көптеген өзгерістер туындататыны белгілі. Олар ағзаның бейімделу механизмдерін басуға қабілеті бар, қоршаған ортаның қолайсыз жағдайы мутагендік және эмбриотоксиндік сияқты факторлармен сипатталады [7].

И. Айед-Буссема және т.б. тышқандардың аналықтарына *in vivo* жағдайында микроядроларды есептеу әдістерін, *in vivo* ДНК-comet-test және *in vivo* хромосомдық аберрацияларын бағалау әдістерін пайдалана отырып жүргізген өз зерттеулерінде, диметоаттың генотоксикалық әсерін анықтады, барлық 3 әдісте де диметоаттың генотоксикалық әсері статистикалық тұрғыда мөлшерге тәуелді екендігі көрсетілді. Сондай-ақ, хромосомдық аберрацияларды, сестриндік хроматидті алмасуларды және адамның айналмалы қанының лимфоциттеріндегі микроядроларды зерттеу кезінде ацетамиприд пен альфа-циперметрин қоспасының синергетикалық генотоксинді/цитотоксинді әсерлері анықталды [8,9].

Көпшілікке мәлім, қоршаған ортаның әртүрлі факторларының тірі ағзаға теріс әсерін анықтау барысында цитогенетикалық тұрақсыздықтың ақпараттық маркері ретінде «хромосомдық аберрациялар жиілігінің» көрсеткіші болып табылады [8].

Пайдалануға тыйым салынған, жою жасалмаған, ескірген қоймалардағы ТОЛ-дың қатарына жататын, сондай-ақ, өзінің физикалық-химиялық және (немесе) биологиялық қасиеттерін жоғалтқан және өсімдіктерге, жануарлар мен адамдарға потенциалды және нақты теріс әсер ету көздері болып табылатын пестицидтердің сақтау орындарын жинақтау және оларды түгендеу мен сәйкестендіру және жою жөніндегі міндеттері тұр.

Қолдануға тыйым салынған және пайдаланылмаған, ескірген пестицидтердің бұрынғы қоймаларының маңынан алынған су мен топырақ үлгілерінің мутагендік әлеуетін зерттеу міндеті қойылды.

*Мақсаты.* Адам қаны лимфоциттері дақылдарында ауыз су және топырақтың сулы сығындысының үлгілерін қолдану арқылы пестицидтердің мутагендік белсенділігін бағалау.

Қазақстан ауыл шаруашылығы министрлігінің мәліметі бойынша, 2012 жылдың шілдесіндегі жағдай бойынша ескірген, қолдануға жарамсыз, тыйым салынған пестицидтердің шамамен 6331,4 тоннасы республиканың әртүрлі аймақтарының қоймаларында сақталған [10]. Алматы облысындағы 64 бұрынғы пестицид қоймаларының айналасындағы топырақтағы хлорорганикалық пестицидтердің құрамын анықтау кезінде бұрынғы қоймалардың айналасындағы топырақ құрамынан 24 -  $\alpha$ -ГХЦГ;  $\beta$ -ГХЦГ және  $\gamma$ -ГХЦГ изомерлерімен және 2,4-ДДД метаболиттерімен 4,4-ДДТ; 4,4-ДДД; 4,4-ДДЭ ластанғаны анықталды [10-12], олардың концентрациясы БРК-дан едәуір асады, кей жерлерде - 114 есеге дейін. Олардың тері-резорбентті

уыттылығы айқын, әрі мутагендік, антимитотикалық және эмбриотоксикалық әсерін тигізетін жоғары уытты препараттар екені белгілі. [13,14]. Тірі организмдерге әсер еткен кездегі пестицидтердің ең қауіпті көріністерінің бірі - олардың мутагендік және коммутагендік белсенділігі.

**Материалдар мен әдістер.** Мутагендік факторлардың потенциалды генетикалық қауіптілігін талдау үшін ФГА-да ынталандырылған айналмалы қанның лимфоциттерінде хромосомдық аберрацияларды талдау әдісі өте жиі қолданылады. Бұл әдіс *in vivo* және *in vitro* жағдайындағы зерттеулер ретінде кеңінен таралды және өзін әртүрлі факторлармен үйлестірілген ауытқуларды талдаудың бірегей сандық және сапалық әдіс ретінде де көрсетті.

Жою жасалынбаған, пайдалануға тыйым салынған пестицидтер қоймалары бар Белбұлақ, Амангелді ауылдарынан және бақылау тобы болып саналатын Басшы елді мекенінен алынған ауыз су үлгілері мутагендік белсенділікке зерттелді. Сонымен қатар, ішкі бақылау үшін де стерильды дистилденген су пайдаланылды.

Дені сау донорлардың шынтақ венасынан алынған қан үлгілерін гепаринді түтікшелерге іріктеп алдық.

Лимфоциттер дақылдарындағы мутагендік белсенділікті талдау үшін ауыз судың әр үлгісінің (алдын ала стерильденген) 5% және 10% - ынан (өсіру ортасының санынан) қосылды. Топырақ үлгілерінің мутагендік белсенділігін талдау үшін сулы сығымдар дайындалды. 10 г. топыраққа 50 мл дистилденген су құйылып, тоңазытқышта 10 күн бойы ұстап, оларды мезгіл-мезгіл араластырып отырдық. Су фракциясы іріктелді, центрифугаланды, стерилизацияланды және адамның лимфоциттерін өсіру ортасына әр үлгінің 5% және 10%-ын қостық. Әр зерттеу нүктесінен әр түрлі донорлардан 3 дақыл қойылды.

Лимфоциттерді өсіру және препараттарды дайындау келесі тәсіл бойынша жүргізілді: 0,5 мл айналмалы қанға 4,5 мл глютаминді (2мМ) *rpmi-1640* ортаны, 20% ІҚМ сарысуын, 100 ед/мл пенициллин, 100 ед/мл стрептомицин қостық. Лимфоциттердің бөлінуі 2% ФГА-мен ынталандырылды. Жасушалар 37°C-та 48 сағат бойы инкубацияланды. Цитологиялық препараттарды алу үшін жасушалар 37°C 15 минутта 0,075 М КСІ гипотонизациялау жасадық және метил спиртті/мұзды сірке қышқылы қоспасымен (3/1) бекітіліп, 4% Гимза бояғыш ерітіндісімен боялды.

Метафазды пластинкаларды талдау кезінде аберрациясы бар жасушалар санын, сондай-ақ, талданған 100 метафазаға аберрация саны мен аберрациялар түрін анықтадық. Алынған деректерді талдау кезінде статистикалық талдаудың стандартты әдістері қолданылды.

Зерттеу нысаны ретінде – Бесқайнар, Қызылқайрат, Амангелді, Белбұлақ, Еңбекші елді мекендерінде пестицидтердің ескірген қорын сақтау қоймаларына жақын жерде мекендейтін тышқан тәрізді кеміргіштердің табиғи популяциялары (*Microtus arvalis* - кәдімгі дала тышқаны, *Musculus* - үй тышқаны, *Apodemus sylvaticus* - орман тышқаны, *Cricetulus migratorius* – сұр атжалман) алынды. Пестицидтер 20 жыл бұрын қолданылған Тауқаратұрық ауылы салыстыру аймағы ретінде алынды, және Басшы (Алтын Емел Ұлттық паркі) елді мекені де салыстыру аймағы ретінде болды.

Зерттеуге арналған материал ретінде Алматы облысының Талғар ауданы (Қызылқайрат, Бесқайнар, Белбұлақ, Амангелді, Еңбекші) мониторингтік аймақтарынан, Еңбекші-Қазақ ауданынан (Тауқаратұрық ауылы) және Кербұлақ ауданынан (Басшы ауылы) алынған топырақ пен табиғи судың үлгілері қарастырылған. Үлгілер ескірген, жою жүргізілмеген (утилизация) пестицидтердің қоры табылған орындарынан және бұрынғы пестицидтердің сақтау қоймалары орналасқан жерлерден алынды.

Топырақ үлгілерін іріктеу МЕМСТ-14.4.4.02-84., МЕМСТ-29269-91 сәйкес әдістеме бойынша 0 см-ден 25 см-ге дейінгі тереңдікте жүргізілді. Химиялық талдау жасау үшін салмағы 1 кг кем емес топырақ үлгісі алынды. Осылайша жинақталған топырақ үлгілері әрі қарай талдау жүргізу орнына тасымалданды.



Топырақтың үлгілерін химиялық талдау ЖШС «Ғылыми талдау орталығының» Сынақ зертханасында 24 пестицидтердің және олардың ыдырау өнімдерінің құрамы (гексахлорбензол (ГХБ);  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  - гексахлорциклогексан изомері (гексахлоран, ГХЦГ); гептахлор; альдрин; гептахлорэпоксид; хлордан; эндосульфан 1; эндосульфан 2; дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ); 4,4'-Дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЭ); дихлордифенилдихлорэтилен (ДДД); 2,4'-ДДД; дельдрин; хлорбензилат; эндрин; эндрин альдегид; эндосульфансульфат; дибутилэндан; метоксихлор; гексабромбензол) топырақ үлгілерін сынама алды дайындау «МЕМСТ 29269-91 Топырақ» сәйкес жүргізді. Талдауларды жүргізуге қойылатын жалпы талаптар:

Пестицидтер мен олардың ыдырау өнімдерін анықтау үшін топырақ үлгілеріне газды хроматография және масс-спектрометрия әдісі қолданылды. Жұмыс үшін MSD 5975С -ты "Agilent 6890N" хроматографы, "Флюорат - 02" сұйықтығының анализаторы және масс-спектрометр (ВЭЖХ АСМЕ 9000 UV/VIS Detector) қолданылды. Жұмыстар халықаралық, ресейлік және қазақстандық стандарттарға сәйкес жүргізілді: МЕМСТ Р 53217-2008 (ИСО 10382:2002) Топырақ сапасы. Хлорорганикалық пестицидтердің және полихлорланған бифенилдердің құрамын анықтау. Электр қармауыш детекторы бар газохроматографиялық әдіс. Топырақ үшін табу шегі 0,0001 мг/кг.

Жалпы қабылданған әдіспен айналмалы қан жағындысының препараттары далалық жағдайда дайындалды. Препараттардың одан әрі өңделуі зертханалық жағдайда жүргізілді. Айналмалы қанның кептірілген жағындылары 30 минут бойы 96% этил спиртінде бекітілді, кептірілген препараттар Романовский-Гимза тәсілі бойынша 20 минут боялды. Микроядро жиілігін есепке алуды Zeiss Axioscop 40 микроскопында майлы иммерсиясы астында 10x100 үлкейтумен жүргізді. Фотоқұжаттауды эритроциттерге тән бұзылуларға жүргіздік. Әрбір зерттелуші дараққа шаққанда 10000-нан 20000 эритроциттер қаралды.

**Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау.** Зерттелетін елді мекендердегі ауыз судың және топырақтан алынған сынамаалардың адам лимфоциттерінің дақылдық ортасына қосу кезінде хромосомалық абберрациялар жиілігінің цитогенетикалық талдаудың келесі нәтижелері алынды.

Кесте 1

Алматы облысы Талғар ауданының әртүрлі ауылдарынан алынған ауыз су мен топырақ сығындыларының адам лимфоциттеріне мутагендік әсерін зерттеу

Нұсқалар	Абберрациясы бар жасушалар, (%)	Барлық абберрациялар	Хромосомдық тип	Хроматидтік тип	Полиплоидия
Бесқайнар ауылы					
5% су	1,33±0,46	1,33±0,46	0,67±0,27	0,67±0,27	
10% су	2,00±0,57	2,00±0,57	2,00±0,57		
10% топырақ	4,00±0,98	4,50±1,00	2,50±0,66	2,00 ±0,57	4,00±0,98*
бақылау	1,20±0,49	1,20±0,49	0,40±0,26	0,80±0,36	
Кызыл-Кайрат ауылы					
5% су	1,00±0,40	1,00±0,40	0,50±0,29	0,50±0,29	
10% су	1,20±0,49	1,20±0,49	0,40±0,26	0,80±0,36	
10% топырақ	5,00±1,09*	5,50±1,1*	3,50±0,74	2,00±0,57	1,00±0,40
бақылау	0,57±0,37	0,57±0,37	0,28±0,21	0,29±0,21	
Амангельды ауылы					
5% су	2,33±0,59	2,33±0,59	0,67±0,27	1,67±0,52	
10% су	4,50±0,85*	4,50±0,85*	2,53±0,66	1,97±0,57	1,33±0,47

5% топырақ	3,00±0,70	3,00±0,70	1,00±0,41	1,00±0,41	
10% топырақ	5,26±0,91*	5,26±0,91*	4,43±0,84	0,83±0,36	0,33±0,22
бақылау	1,97±0,57	1,97±0,57	0,97±0,41	1,00±0,41	1,30±0,47
Бельбулак ауылы					
5% су	2,00±0,57	2,00±0,57	0,33±0,22	1,67±0,52	
10% су	3,33±0,73	3,33±0,73	2,67±0,66	0,67±0,27	2,33±0,50*
5% топырақ	3,00±0,70	3,00±0,70	1,67±0,52	1,33±0,47	
10% топырақ	6,00±0,97*	6,67±1,03*	3,00±0,70	3,67±0,77	
бақылау	1,56±0,52	1,56±0,52	0,70±0,27	0,84±0,36	0,56±0,30
Басши ауылы					
5% су	1,33±0,46	1,33±0,46		1,33±0,47	
10% су	2,33±0,59	2,33±0,59	0,33±0,22	2,00±0,57	
5% топырақ	1,67±0,52	1,67±0,52	1,00±0,41	0,67±0,27	0,33±0,22
10% топырақ	3,33±0,72	3,33±0,72	2,67±0,66	0,67±0,27	0,67±0,27
бақылау	1,00±0,40	1,00±0,40	-	1,00±0,41	
Тауқаратурық ауылы					
5% су	1,00±0,40	1,00±0,40	1,00±0,41		
10% су	2,00±0,57	2,00±0,57	2,00±0,57		
бақылау	1,00±0,40	1,00±0,40	0,50±0,29	0,50±0,29	
Дистилденген су					
5% су	0,5±0,29	0,5±0,29	-	0,50±0,29	
10% су	0,67±0,33	0,67±0,33	-	0,67±0,27	
бақылау	0,5±0,29	0,50±0,29	-	0,50±0,29	
Ескерту: * - p≤0,01					

Ұсынылған деректер әртүрлі елді мекендерден алынған 5% ауыз су мен топырақ сығындыларын лимфоцит дақылдарына қосқанда, Белбұлақ және Амангелді елді мекендерінде хромосомалық аберрациялар жиілігін жоғарылату тенденциясын көрсетілді, бірақ бұл нәтижелер статистикалық тұрғыдан сенімді емес ( $p \geq 0,1$ ).

Зерттелген үш ауылдан алынған 10% су сынамаларын лимфоциттерді өсіру ортасына қосу Амангелді ауылының тұрғындары үшін ауыз судың мутагендігін анықтады. Алайда, Белбұлақтан алынған 10% ауыз судың үлгісін лимфоциттер дақылдарына қосу хромосомалық ауытқулар жиілігін 2 есеге арттырғандығы байқалды. Басшы ауылының (Алтын-Емел ұлттық паркі) ауыз суын лимфоциттер дақылына қосқанда, хромосомалық аберрациялар жиілігінің 1,5 есе артқандығы байқалады және бұл ауыз су сапасының төмен екендігін көрсетеді, яғни Алматы облысының ауылдық жерлерінде адам денсаулығына зиянды әсерін тигізетіні анық.

Алматы облысының үш ауылынан алынған 10% топырақ сығындыларын қан лимфоциттеріне қосу, Амангелді және Белбұлақ ауылдарындағы топырақтың статистикалық тұрғыдан маңызды ластанғандығын көрсетті. 10% адам қан лимфоциттері дақылдары үшін Басшы ауылынан алынған топырақтың сулы сығындысы хромосомалық бұзылыстардың жиілігін 2 есеге арттырды.

Осы тәжірибелер сериясында Амангелді мен Белбұлақ ауылдарынан алынған ауыз су және топырақтың сулы сығындыларын 10%-ін қан лимфоциттерінің дақылдарына қосу, полиплоидты жасушалардың көптеп тіркелуі байқалды, демек, бұл митоз процестерінің, атап айтқанда, бөліну жіпшесінің бұзылуын көрсетеді.

Хромосомдық аберрациялар спектрінің талдауы көрсеткендей, кездескен аберрациялар хромосомалық және хроматидтік түрде болды, яғни жеке бөлінділер немесе фрагменттерден тұрады. Ацентрикалық сақина мен транслокациялар бірлі-жарым жағдайларда ғана байқалды.

Барлық мониторингтік нүктелеріндегі тышқан тәрізді кеміргіштердің эритроциттерінің цитогенетикалық талдауының нәтижелері 2 - кестеде көрсетілген.

Кесте 2

Ескі, жойылмаған пестицидтерді сақталған жерлерден ауланған тышқан тәрізді кеміргіштер эритроциттерінің цитогенетикалық талдау нәтижелері

Ұстау жері	Қаралған жасушалар саны	Барлық м/я	м/я, %	2 м/я, %	Стандартты емес эритроциттер
Бесқайнар ауылы	60000	0,14±0,012	0,11±0,012	0,016±0,004	
Қызылқайрат ауылы	80000	0,36±0,022*	0,23±0,013	0,065±0,007	
Амангелді ауылы	50000	0,40±0,022*	0,38±0,022	0,012±0,005	0,01±0,003
Белбұлақ ауылы	70000	0,41±0,024*	0,39±0,024	0,01±0,004	0,006±0,003
Еңбекші ауылы	50000	0,38±0,022*	0,38±0,022		0,1±0,012
Тауқаратұрық ауылы	80000	0,054±0,008	0,054±0,008		
Басшы ауылы (бақылау)	60000	0,03±0,007	0,03±0,007		0,095±0,012
Ескерту: * p≤0,01					

Белбұлақ, Амангелді, Қызылқайрат, Еңбекші мониторингтік нүктелерінің маңынан ауланған тышқан тәрізді кеміргіштердің айналмалы қан эритроциттеріндегі микроядролар жиілігі шамамен бірдей деңгейде (0,36-0,41%) болды, бұл ретте ол сенімді (p≤0,01), бірақ Басшы ауылымен – (0,03%) және Тауқаратұрық ауылымен (0,054%) салыстыру аймақтарда ауланған кеміргіштерден алынған нәтижелерді талдау кезінде ерекшеліктер байқалады. Бұл жәйт ескі кәдеге жарамған, жойылмаған пестицидтерді сақтау қоймаларына жақын жерден ауланған жануарлардың генетикалық аппараттарының бұзылу жиілігінің едәуір артқандығын көрсетеді. Шамамен 30% жағдайда микроядролар өлшемдері едәуір үлкен болды, сонымен қатар, екі микроядролары бар эритроциттер тіркелді. Кейбір зерттеулерде көрсетілгендей, ақ дала тышқандарының эритроциттерінде шамамен 0,025 ± 0,011% микроядролар анықталған [15,16], бұл салыстыру топтарынан алынған мәліметтерге сәйкес келеді және ескі пайдаланылмаған пестицидтерді сақтау орындарының жанында зерттелген жануарлардың генетикалық аппараттарының бұзылу жиілігінің едәуір артқандығын көрсетеді.

Барлық сынамаларда топырақтағы пестицидтердің жалпы мөлшері (барынша рұқсат етілген концентрация) БРК-дан асатындығы анықталды. Пестицидтермен ең көп ластанған, бұрынғы пестицидтер қоймаларының аумақтарының жанында орналасқан Қызылқайрат, Амангелді және Бесқайнар ауылдарынан алынған су және топырық үлгілері. Қызылқайратта топырақтағы пестицидтердің концентрациясы БРК-дан 60-120 есе артық шамада болды. Белбұлақ және Амангелді ауылдарында орналасқан бұрынғы пестицидтерді сақтау қоймаларының аумағынан алынған топырақ сынамаларында ТОЛ пестицидтерінің концентрациясы БРК-дан 9-15 есе артық болды. Тауқаратұрық ауылында ауылшаруашылық саласында 20 жылдан астам уақыт пестицидтер қолданылмады, топырақтағы ТОЛ пестицидтерінің концентрациясы БРК-дан 17 есе артық болды. DDT мен оның туындыларының арақатынасы топырақ құрамындағы пестицидтердің қалдық концентрациясының пайда болу және ыдырау уақытын шамамен

бағалауға мүмкіндік беретіндігін атап өткен жөн. Осылайша,  $(DDE + DDD) / DDT > 1$  қатынасы «ескі» DDT-дің қолданылуын және оның микроорганизмдермен белсенді түрлендірілгенін көрсетеді.

Экологиялық қатерлерді неғұрлым дәл бағалау барысында пестицидтердің ықтимал қауіптілігін талдау үшін қолданылатын сынақ-жүйелер арасындағы байланыс пен сезімталдықты зерттеудің фундаменталдық маңыздылығы бар, сондай-ақ, мақсатты түрде қолданылмайтын организмдерге деректерді экстраполяциялау үшін де, соның ішінде, адамдарға да маңызды болып табылады. Пайдаланылған сынақ-жүйелерінің сезімталдығы әртүрлі және оның шешілу мүмкіндігіне ғана байланысты емес (мысалы, тышқандарда (дене салмағы 5 мг / кг) карбосульфан хромосомалық ауытқулар жиілігін 7 есе едәуір арттырғандығы байқалған, ал дәл сол мөлшерде микроядролары бар полихроматофилді эритроциттердің жиілігін 3,5 есе артуына себепкер болған. [17]. Осыған орай бір тест жүйесін қолданған кезде зерттелген пестицидтердің шамамен 40-50%-ында мутагендік белсенділік анықталады, ал бес сынақ жүйесі зерттелген пестицидтердің 90%-дан астамында мутагендік белсенділікті анықтай алады [1]. Сондықтан зерттелетін агенттің генотоксикалық потенциалын біржақты бағалауға мүмкіндік беретін бірыңғай әдіс жоқ, бұл әртүрлі сынақ объектілерінде *in vitro* және *in vivo* (микроорганизмдер мен жоғары өсімдіктерден бастап, жануарлар мен адамдардың жасушаларының дақылдарына дейін) әдістерінің жиынтығын қолдануды қажет етеді.

Әдетте, практикада кездесетін жайт, препаративтік формадағы компоненттер құрамасынан тұратын және әртүрлі препараттарды бірлесіп қолданудың үлкен маңызы бар. Бұл, көбінесе, пестицидтердің синергетикалық әсеріне әкеледі. Сонымен, дельтаметрин мен тиаклоприд егеуқұйрық сүйек майының жасушаларында микроядролар мен хромосомалық аберрациялар жиілігін едәуір арттырды. Әрқайсысының жеке әсеріне қарағанда, олардың үйлесімді әсері едәуір жоғары генотоксикалық әсер берген [18]. Пестицидтердің әсерімен байланысты мәселелер, олардың жалпы токсикалық әсерімен ғана емес, сонымен бірге, ғылыми әдебиеттерде жылдан жылға әсер ету спектрі үнемі кеңейіп келе жатқан, әрі ұзақ жылдар өткеннен кейінгі зардаптарына да байланысты. Мутагендік және канцерогендік әсерлерден басқа, иммунотоксикалық әсерлер туралы да [19], сонымен қатар, эпигенетикалық өзгерістер туралы да айтылады [20]. Сонымен қатар, созылмалы қабылдау жағдайында, пестицидтердің БРК-ден аспайтын микромөлшерлері де организмнің өмірлік маңызды функцияларын төмендетеді [7], ал уланудың байқалмағандығы өзгерістердің аса төмен деңгейде болғанын дәлелдемейді. Біздің зерттеуімізде пестицидтермен ластанған аумақты мекендейтін тышқан тәрізді кеміргіштерде морфологиялық және функционалдық көрсеткіштерде өзгерістер болмаса да, қан лимфоциттерінде микроядролардың және хромосомдық жиіліктің жоғарлауынан генотоксикалық әсер байқалды.

**Қорытынды.** Ескірген пестицидтер қоймаларының жанындағы зертеу нүктелерінен ауланған тышқан тәрізді кеміргіштердің генетикалық статусын зерттеу, зерттелген жануарларда морфофункционалды өзгерістердің болмауына қарамастан, айналмалы қан эритроциттеріндегі микроядролардың жиілігінің едәуір жоғары болғандығы анықталды.

Ескі пайдаланылмаған пестицидтердің бұрынғы қоймаларының айналасындағы экологиялық жағдайды микроядролық және цитогенетикалық сынақтар арқылы бағалау кезінде, тышқан кеміргіштеріне антропогендік әсер ету дәрежесін зерттеу нәтижелері мониторингтік нүктелерінде топырақтың химиялық ластануына сәйкес келеді, ал тышқандар - топырақтың ластаушы заттарының сезімтал биоиндикаторлары болып табылады. Кейбір сынақ нысандарының ара қатынасына қарамастан, әртүрлі тестілеу жүйелерін қолдану агент әрекетінің әртүрлі аспектілерін неғұрлым толық бағалау үшін маңызды, осылайша ол тудыратын әсерлер мен олардың қауіптілік дәрежесі туралы толық мағлұмат алуға болады.

Сонымен, Амангелді ауылынан алынған судың 10% және топырақтың сулы сығындысының 10% ерітіндісін Амангелді және Белбұлақ елді мекендерінен алынған адамның айналмалы қан лимфоциттерінің дақылдау ортасына қосу, бақылаумен салыстырғанда, хромосомалық аберрациялар жиілігінің статистикалық тұрғыдан жоғарылауына алып келгенін көрсетті.

Мониторингтік елді мекендерден алынған су мен топырақ сынамаларын лимфоциттер дақылдарына қосу салдарынан жасушада туындаған хромосомалардың бұзылуы, атап айтқанда, хроматидтердің құрылымдық зақымдалуы химиялық генотоксиканттар әсерінің нақты дәлелі болып табылады.

Осылайша, Алматы облысында орналасқан ескірген және тыйым салынған пестицидтердің қоймалары топырақтың, жер асты және жер үсті суларын ластау ошақтары болып табылады, сонымен бірге, экологиялық қауіп факторлары болып та табылады және қараусыз қалған қоймалардың маңайында тұратын адамдардың денсаулығына да қауіп төндіреді.

*Қаржыландыру Қазақстан Республикасы білім және ғылым Министрлігі ҒТБ шеңберінде: «Организмдерді мутагендердің әсерінен қорғауға, табиғи ресурстардың өнімділігін арттыруға және тұрғындардың өмір сүру сапасын жақсартуға әсер ететін жаңа геномдық технологияларды қарастыру және қолдану» берілді.*

#### Әдебиеттер тізімі

1. Федоров Л.А., Яблоков А.В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку // Москва: Наука. - 1999. - 462 с.
2. Дубинин Н. П. Мутагены среды и наследственность человека. // Генетические последствия загрязнения окружающей среды. — Москва: Наука, 1977. — С. 3-20.
3. Тадевосян Н.С., Мурадян С.А., Тадевосян А.Э. и др. Мониторинг загрязнения окружающей среды в Армении и некоторые вопросы репродуктивного здоровья и цитогенетического статуса организма // Гигиена и санитария. - 2012. № 5. -С. 48-51.
4. Миграция и превращения пестицидов в окружающей среде. /Под ред. С.Г. Малахова и В.А. Борзилова. – Москва: Моск. отд. Гидрометеоздата. -1979. -С.5, 117, 122.
5. Rakitsky V. N. Nongenotoxic (epigenetic) carcinogens: pesticides as an example. A critical review / Rakitsky V. N., Koblyakov V. A., Turusov V. S. // Teratog. carcinog. Mutagen. — 2000. — Vol. 20, N 4. — P 229-240.
6. Беркинбаев Г.Д. Мониторинг стойких органических соединений в окружающей среде в Казахстане // Экология и промышленность Казахстана. - 2012. – №4. – С. 36-41.
7. Илюшина Н.А., Егорова О.В., Масальцев Г.В., Аверьянова Н.С., Ревазова Ю.А. Мутагенность и канцерогенность пестицидов, опасность для здоровья человека. Систематический обзор. Здравоохранение Российской Федерации. -2017. -Т. 61(2). -С. 96—102. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0044-197X-2017-61-2-96-102>
8. Kocaman A.Y., Topakta M. Genotoxic effects of a particular mixture of acetamiprid and alpha-cypermethrin on chromosome aberration, sister chromatid exchange, and micronucleus formation in human peripheral blood lymphocytes// Environ. Toxicol. -2010. -Vol. 25(2). -P. 157—68. doi: 10.1002/tox.20485.
9. Ayed-Boussema I., Rjiba K., Mnasri N., Moussa A., Bacha H. Genotoxicity evaluation of dimethoate to experimental mice by micronucleus, chromosome aberration tests, and comet assay// Int. J. Toxicol. -2012. -Vol. 31(1). -P. 78—85. doi: 10.1177/1091581811423981.
10. Nurzhanova A. et al. Phytoremediation of contaminated soil in Kazakhstan // Application of Phytoremediation for Cleanup of Industrial, Agricultural and Wastewater Contamination. Eds P.A. Kulakow, V.V. Pidlisnyuk. Springer Science + Business Media. - 2010. - P. 87-109.

11. Nurzhanova A., Kalugin S., Zhambakin K. Obsolete pesticides and application of colonizing plant species for remediation of contaminated soil in Kazakhstan // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2013. – Vol 20(4). – P. 2054-2063.
12. Nurzhanova A., Kulakow P.A., Rubin E., Rakhimbayev I., Sedlovshik A., Zhambakin K., Kalugin S., Kolysheva E., Erickson L.E. Obsolete Pesticide Pollution and Phytoremediation of Contaminated Soil in Kazakhstan // *In Application of Phytotechnologies for Cleanup of Industrial, Agricultural, and Wastewater Contamination*. – 2009. Springer, Dordrecht, The Netherlands. – P. 87-112.
13. Philip J., Landrigan M.D., Benbrook Ch. Perspective GMOs, Herbicides, and Public Health // *The New England Journal of Medicine*. - 2015. - V.373. - P.693-695.
14. Tosi S. and Nieh J.C. Lethal and sublethal synergistic effects of a new systemic pesticide, flupyradifurone (Sivantow), on honeybees // *Proceedings of the Royal Society. Biological Science*. – 2019. – Vol. 286. <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2019.0433>
15. Дурнова Н.А., Курчатова М.Н. Влияние растительных экстрактов на индукцию микроядер циклофосфаном в эритроцитах крови беспородных белых мышей // *Цитология*. -2015. № 6. -С. 452-458.
16. Курчатова М. Н., Дурнова Н.А., Полуконова Н.В. Влияние экстрактов, содержащих биофлавоноиды, на индукцию микроядер диоксидином в эритроцитах крови беспородных белых мышей // *Вестник ВГУ, Серия: химия. биология. Фармация*. -2014. № 2. -С. 58-65.
17. Giri S., Giri A., Sharma G., Prasad S. Mutagenic effect of carbosulfan, a carbamate pesticide// *Mutat. Res*. -2002. -Vol. 519(1-2). -P. 75—82. doi: 10.1016/j.fct.2009.09.041
18. Şekeroğlu V., Şekeroğlu Z.A., Kefelioğlu H. Cytogenetic effects of commercial formulations of deltamethrin and/or thiacloprid on wistar rat bone marrow cells// *Environ. Toxicol*. -2013. -Vol. 28(9). -P. 524—31. doi: 10.1002/tox.20746
19. Герунов Т.В., Редькин Ю.В., Герунова Л.К. Иммунотоксичность пестицидов: роль в патологии животных и человека // *Успехи современной биологии*. - Т. 131, № 5. - 2011 - С. 474-482.
20. Дипак Чопра, Рудольф Танзи. Супергены. На что способна твоя ДНК? Litres, 2017 ISBN 5040575548, 9785040575541

**Г.М.Байгушикова, О.Г.Чередниченко, А.Л.Пилюгина, С.К.Нуралиев**

*Институт общей генетики и цитологии КН МОН РК, Алматы, Казахстан*

**Анализ мутагенной активности образцов питьевой воды и водных вытяжек почвы из мест складирования, неутилизованных и запрещенных к использованию пестицидов на культурах лимфоцитов крови человека**

**Аннотация.** В данной работе представлены результаты исследования образцов питьевой воды и водных вытяжек почвы из поселков Алматинской области, находящихся в непосредственной близости от места складирования и хранения неутилизованных, устаревших и запрещенных к использованию пестицидов. Исследования проведены путем добавления в культуры лимфоцитов 5 и 10 % (концентрация от культуральной среды) воды и водных вытяжек почвы из разных населенных пунктов Алматинской области (Бельбулак, Амангельды и Басши - контроль). Добавление в культуры лимфоцитов 5% питьевой воды и водных вытяжек почв выявило только тенденцию к повышению частоты хромосомных aberrаций в поселках Бельбулак и Амангельды. Анализ состояния исследованных 10 %-ных водных образцов и водных вытяжек почв из трех обследованных поселков Алматинской области показал, что добавление в среду культивирования лимфоцитов выявило статистически значимую мутагенность питьевой воды для населения в поселках Амангельды и Белбулак. Следовательно, увеличение в 2 раза частоты хромосомных нарушений в культуре лимфоцитов в п. Бельбулак и в 1,5 раза для п. Басши (Национальный парк



Алтын-Эмель) свидетельствует об общем низком качестве питьевой воды, которое может отрицательно влиять на здоровье людей, проживающих в данной сельской местности Алматинской области. Оценка генетического статуса мышевидных грызунов, отловленных в мониторинговых точках Бельбулак, Амангельды, Кызылкайрат, Енбекши, вблизи мест складирования старых неутилизованных пестицидов, свидетельствует о значительном увеличении частоты нарушений генетического аппарата исследованных животных. Выявлена статистически значимая взаимосвязь как между тест-системами, используемыми на мышевидных грызунах, так и частотой хромосомных aberrаций в культурах лимфоцитов человека в процессе анализа мутагенности проб почвы из исследованных поселков.

**Ключевые слова:** пестициды, мутагенная активность, микродрозиды, мышевидные грызуны, хромосомные aberrации, лимфоциты.

**G.M.Baigushikova, O.G.Cherednichenko, A.L. Pilyugina, S.K.Nuraliev**  
*Institute of General Genetics and Cytology KN MES RK, Almaty, Kazakhstan*

**Analysis of the mutagenic activity of drinking water samples and soil water extracts from storage sites that are not disposed of and banned for use by pesticides on human blood lymphocyte cultures**

**Abstract.** The article presents the results of a study of drinking water samples and soil water extracts from three different villages in the Almaty region, located near the storage of unused, obsolete, and prohibited pesticides. The study has been carried out by adding 5 and 10% (concentration from culture medium) aqueous and water soil extracts to different cultures of lymphocytes from different settlements in the Almaty region (Belbulak, Amangeldy and Basshi - control). The addition of 5% of drinking water and soil extracts to the lymphocyte cultures has revealed only a tendency to increase the frequency of chromosomal aberrations in the villages of Belbulak and Amangeldy. An analysis of the state of the studied 10% water samples and soil extracts from the three examined villages in the Almaty region has shown that the addition of lymphocytes to the culture medium revealed statistically significant mutagenicity of drinking water for the population in the villages of Amangeldy and Belbulak. Consequently, a 2-fold and 1.5-fold increase in the frequency of chromosomal abnormalities in Belbulak settlement in lymphocyte culture for Basshi settlement (Altyn-Emel National Park) indicates a generally low quality of drinking water, which can adversely affect the health of people living in this rural area of Almaty region. Evaluation of genetic status of rodents caught in such monitoring places as Belbulak, Amangeldy, Kyzylkairat, Enbekshi, near the storages of old unutilized pesticides, indicates a significant increase in the frequency of disorders of genetic apparatus of the studied animals. There has been revealed a statistically significant correlation between both the test systems used on rodents and the frequency of chromosomal aberrations in human lymphocyte cultures during the mutagenicity analysis of soil samples from the studied settlements.

**Key words:** pesticides, mutagenic activity, micronuclei, mouse-like rodents, chromosomal aberrations, lymphocytes.

**References**

1. Fedorov L.A., Yablokov A.V. Pesticides - a toxic blow to the biosphere and humans. (Science, Moscow, 1999, 462 p.).
2. Dubinin N.P. Mutagenic environment and human heredity. Genetic consequences of environmental pollution. (Science, Moscow, 1977, P. 3-20).

3. Tadevosyan N.S., Muradyan S.A., Tadevosyan A.E. et al. Environmental pollution monitoring in Armenia and some issues of reproductive health and cytogenetic status of an organism, *Hygiene and Sanitation*, No. 5, 48-51(2012).
4. Migration and conversion of pesticides in the environment. / Ed. S.G. Malakhova and V.A. Borzilova. (Mosk. Dep. Hydrometeoizdate, Moscow, 1979, P. 5, 117, 122).
5. Rakitsky V.N., Koblyakov V.A., Turusov V. S. Nongenotoxic (epigenetic) carcinogens: pesticides as an example. A critical review, *Teratog. carcinog. Mutagen*, 20(4), 229-240(2000).
6. Berkinbaev G.D. Monitoring persistent organic compounds in the environment in Kazakhstan, *Ecology and Industry of Kazakhstan*, No. 4, 36-41(2012).
7. Ilyushina N.A., Egorova O.V., Masaltsev G.V., Averyanova N.S., Revazova Yu.A. Mutagenicity and carcinogenicity of pesticides, danger to human health. Systematic review. *Health care of the Russian Federation*, 61 (2), 96-102(2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0044-197X-2017-61-2-96-102>
8. Kocaman A.Y., Topakta M. Genotoxic effects of a particular mixture of acetamiprid and alpha-cypermethrin on chromosome aberration, sister chromatid exchange, and micronucleus formation in human peripheral blood lymphocytes, *Environ. Toxicol.* 25(2), 157–68(2010). doi: 10.1002/tox.20485.
9. Ayed-Boussema I., Rjiba K., Mnasri N., Moussa A., Bacha H. Genotoxicity evaluation of dimethoate to experimental mice by micronucleus, chromosome aberration tests, and comet assay, *Int. J. Toxicol.* 31(1), 78–85(2012). doi: 10.1177/1091581811423981.
10. Nurzhanova A. et al. Phytoremediation of contaminated soil in Kazakhstan Application of Phytoremediation for Cleanup of Industrial, Agricultural and Wastewater Contamination. Eds P.A. Kulakow, V.V. Pidlisnyuk. Springer Science + Business Media. 2010. P. 87-109.
11. Nurzhanova A., Kalugin S., Zhambakin K. Obsolete pesticides and application of colonizing plant species for remediation of contaminated soil in Kazakhstan, *Environmental Science and Pollution Research.*, 20(4), 2054-2063(2013).
12. Nurzhanova A., Kulakow P.A., Rubin E., Rakhimbayev I., Sedlovshik A., Zhambakin K., Kalugin S., Kolysheva E., Erickson L.E. Obsolete Pesticide Pollution and Phytoremediation of Contaminated Soil in Kazakhstan, In *Application of Phytotechnologies for Cleanup of Industrial, Agricultural, and Wastewater Contamination*. 2009. Springer, Dordrecht, The Netherlands. P. 87-112.
13. Philip J., Landrigan M.D., Benbrook Ch. Perspective GMOs, Herbicides, and Public Health, *The New England Journal of Medicine*. 373, 693-695(2015).
14. Tosi S. and Nieh J.C. Lethal and sublethal synergistic effects of a new systemic pesticide, flupyradifurone (Sivantow), on honeybees, *Proceedings of the Royal Society. Biological Science*. 2019. Vol. 286. <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2019.0433>
15. Durnova N.A., Kurchatova M.N. The effect of plant extracts on micronucleus induction by cyclophosphamide in blood red blood cells of outbred white mice, *Cytology*, No. 6, 452-458(2015).
16. Kurchatova M.N., Durnova N.A., Polukonova N.V. The effect of extracts containing bioflavonoids on the induction of micronuclei with dioxidine in the blood erythrocytes of outbred white mice , *Bulletin of the Voronezh State University, Series: chemistry. biology. Pharmacy*, No. 2, 58-65(2014).
17. Giri S., Giri A., Sharma G., Prasad S. Mutagenic effect of carbosulfan, a carbamate pesticide. *Mutat. Res.* 519(1-2), 75–82(2002). doi: 10.1016/j.fct.2009.09.041

18. Şekeroğlu V., Şekeroğlu Z.A., Kefelioğlu H. Cytogenetic effects of commercial formulations of deltamethrin and/or thiacloprid on wistar rat bone marrow cells. *Environ. Toxicol.* 28(9), 524—31(2013). doi: 10.1002/tox.20746
19. Gerunov T.V., Redkin Yu.V., Gerunova L.K. Immunotoxicity of pesticides: a role in the pathology of animals and humans. *Advances in modern biology*, 131(5), 474-482(2011).
20. Deepak Chopra, Rudolph Tanzi *Supergenes. What is your DNA capable of?* Litres, 2017 ISBN 5040575548, 9785040575541

**Авторлар туралы мәлімет:**

**Байғушикова Г. М.** – Жалпы генетика және цитология институты генетикалық мониторинг зертханасының ғылыми қызметкері, Алматы қ, Қазақстан.

**Чердниченко О. Г.** – Жалпы генетика және цитология институты генетикалық мониторинг зертханасының меңгерушісі, биология ғылымдарының кандидаты, Алматы, Қазақстан.

**Пилюгина А. Л.** – Жалпы генетика және цитология институты генетикалық мониторинг зертханасының ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан.

**Нұралиев С. К.** – Жалпы генетика және цитология институты генетикалық мониторинг зертханасының аға ғылыми қызметкері, PhD., Алматы, Қазақстан.

**Бекманов Б. О.** – Жалпы генетика және цитология институты директордың орынбасары, биология ғылымдарының кандидаты, Алматы, Қазақстан.

**Baigushikova G.M.** – Researcher of the Genetic Monitoring Laboratory of the Institute of General Genetics and Cytology, Almaty, Kazakhstan

**Cherednichenko O.G.** - Candidate of Biological Sciences, Head of the Laboratory of Genetic Monitoring of the Institute of General Genetics and Cytology, Almaty

**Pilyugina A.L.** - Researcher of the Genetic Monitoring Laboratory of the Institute of General Genetics and Cytology, Almaty, Kazakhstan

**Nuraliev S.K.**- Ph.D. in Agricultural Sciences, Senior Researcher of the Genetic Monitoring Laboratory of the Institute of General Genetics and Cytology, Almaty, Kazakhstan

**Bekmanov B.O.** - Candidate of Biological Sciences, Deputy Director of the Institute of General Genetics and Cytology, Almaty, Kazakhstan

## Wallachs minorities in Bulgaria

**Abstract.** *Wallachs (Vlachs or Wallachians) are one of the most multiple minorities living on the territory of Bulgaria. This ethnos has its own colorful cultural, social, folklore and historical characteristics, which distinguish it from the other ethnic groups in the country. In this scientific work we are only going to dwell on some ethno-geographical and socio-cultural characteristics of Wallachs in Bulgaria, as well as to reflect some different scientific viewpoints and positions of various Bulgarian authors and researchers of Wallachian ethnos. Some significant topics discussed in this work are history of Wallachian population in Bulgaria; political and ethno-cultural attitude of the Bulgarian state towards Wallachs; geographical distribution and number of Wallachian population in Bulgaria, and their socio-cultural characteristics. The aim of this article is to acquaint Romanian scientific society with the more significant publications on Wallachs in Bulgaria and to reflect some basic concepts and points of view of the Bulgarian researchers on the Wallachian ethnic problem.*

**Keywords:** *Wallachs, Ethnos, Romanian minority, Bulgaria, Ethno-geography.*

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-76-89>

### 1. The main features of the ethno-geography in Bulgaria

For thousands of years the Balkans have been not only a crossroad of tradesmen, wars, and politicians, but also of cultures, ancient civilizations, ethnic groups and religions, a crossroad where various geopolitical and state interests have interlaced. Precisely because of these peculiarities, there is not a state with a culturally and ethnically homogeneous population on the Balkan peninsular. Bulgaria is not an exception. Numerous and small minorities live here side by side with Bulgarians. Some of them had been present on the peninsula for ages before the Bulgarian nation took shape, others settled there during the Middle Ages, and still others – in modern times. Ethnicity is among the most important characteristics of the population of a given country. It influences the working capacity, the reproduction of the population, as well as the socio-cultural and political development of a certain country. The geographical position and the historical, political, and cultural development of South-East Europe are the main reasons for Balkan countries as Bulgaria to have heterogeneous ethnic and cultural pattern.

As it is obvious from Table 1, the Bulgarians constitute the basic and most numerable ethnic group in the country. During the period of 1900-2001 their percentage in the total population of the country has frequently changed and it was lowest in the period after the Liberation from the Ottoman rule (1900 – 77.1%), and highest in the period of Socialism (1975 – 90.9%). The total portion of all the minority groups in the country is about 16%, mainly represented by the Turkish and the Roma ethnicity (table 1). The Turkish ethnic group, which occupies 9.4% from the total population of the country, is unevenly distributed – most densely populated are the Eastern Rhodopes, the East part of the Balkan Mountains, Ludogorie (Deliorman), and Dobrudja. During the last century, a big part of the Bulgarian Turks emigrated from Bulgaria to the Republic of Turkey. According to A. Totev, during the period of 1880-1965 about 730,000 Turks emigrated, and according to B. Shimshir from 1893 to 1980 the number of Turkish people who migrated to neighbouring Turkey was 778,742 [1, p. 103]. In other words, since 1878 to this day the total number of the emigrants from Bulgaria to Turkey amounts to about 1.3 million [2].

Ethnic structure of the Bulgarian population in the period of 1900-2001 [1, p. 99]

Ethnic community	Year (%)						
	1900	1926	1946	1965	1975	1992	2001
<i>Bulgarians</i>	77.1	83.2	84.0	87.9	90.9	85.7	83.9
<i>Turks</i>	14.2	10.5	9.6	9.5	8.4	9.4	9.4
<i>Roma</i>	2.4	2.5	2.4	1.8	0.2	3.7	4.7
<i>Tartars</i>	---	0.1	---	0.08	0.07	0.05	0.02
<i>Jews</i>	0.9	0.9	0.6	0.06	0.04	0.04	0.02
<i>Armenians</i>	0.4	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1
<i>Russians</i>	---	---	---	---	---	---	0.2
<i>Other</i>	5.0	2.3	3.1	0.36	0.02	0.91	1.66

During the census in 2001, 746,664 people (9.4% of the total population of the country) have determined their own status as Turkish. The highest percentage of Bulgarian Turks was reported in the regions of Kardzhali (about 79%), Razgrad, Shumen, Silistra, and Targovishte (between 40% and 55%). About 33% of the Bulgarian Turks live in the cities, and about 67% live in the country [1, p. 100].

The Gypsies (Roma) are the third largest ethnic group in Bulgaria, after the Bulgarians and the Turks. At the census in 2001 they ran to 370,908 people, or 4.7% of the country population. Most of them live in the regions of Plovdiv, Pazardzhik, Sliven, and Montana. At present about more than 50% of Gypsies live in the towns, which influences and changes their outlooks, traditions, and culture as well as their demographic, educational and economic characteristics.

About 2% of Bulgarian population belongs to other, less numerous ethnic communities – Russians (0.2%), Armenians (0.14%), Wallachs (0.13%), Macedonians (0.06%), Greeks (0.04%), Jews, and others [3, p. 181-182]. In this scientific work we are only going to consider some characteristic features of the Wallachs in Bulgaria and reflect various scientific views and positions of Bulgarian authors and researchers of this ethnos. History of Wallachian population in Bulgaria, political and ethno-cultural attitude of the Bulgarian state towards the Wallachs, geographical distribution and number of Wallachian population in Bulgaria, and socio-cultural characteristics of Wallachian population in Bulgaria are some of the main topics discussed in this work.

## 2. History of the Wallachian population in Bulgaria

According to different scholars, the Romanian minority living in Bulgaria has different names: Aromanians, Wallachs, Tsintsars, Romanians, Kutsovlachs, Sarakatsani, Yuruk, Arnauts etc. The Bulgarian Aromanians use two ethnonyms about themselves – “Wallachs” and “Armin”. At the same time they always specify that the Bulgarians call them Wallachs and their language is Wallachian [4].

There are many contradictory theories about the origin of the Wallachs and the Aromanians, and some mutually exclusive theories have adherents among this group too. Some scholars consider the Aromanians descendants of Roman settlers, others – of local Thracian tribes, and still others speak about Romanized Hellenes. There are Aromanian colonies in Bulgaria, Greece, Romania, and Macedonia. (The European Council has recently approved a document which appeals for preserving the language and culture of Aromanians.) A division into “urban Aromanians”, called “tsintsars”, and shepherds (nomads) existed for a long time inside this community. The Wallachs inhabit the regions along the Danube in Bulgaria and Serbia. According to one of the theories they are Rumanian peasants that immigrated in Bulgaria, running away from the oppression of the big landowners, but according to another, they are descendants of Bulgarian emigrant families to Rumania that reimmigrated to Bulgaria because of the same reasons. The truth may be in between. Both communities are Orthodox Christians [5].

“Wallachs” is a common name of several separate Roman communities originating from the Romanized population of South-East, Central, and Eastern Europe. Peoples, called “Wallachs” are today’s Romanians, Aromanians, Serbo-Vlachs (Morlachs), Megleno-Romanians, and Istro-Romanians, but since the establishment of the Romanian state the term has mainly been used for the Romanian minorities living to the south of the river Danube. The Aromanians, who sometimes are called tsintsars (speaking Aromanian language) by the Bulgarians and the Serbs, live in Macedonia, Albania, Greece, Romania, and Bulgaria. The Serbo-Vlachs (speaking Serbo-Vlach or Vlach language) live in Serbia, in the region of the river Timok. The Megleno-Romanians (speaking Megleno-Romanian) live in Northern Greece, in the region of Moglena. The Istro-Romanians (speaking Istro-Romanian language) live in Croatia.

According to Greek researchers the Wallachs are “Romanized Greeks”. According to the German scholar Bindermann the Wallachs are Romanized Ligurians and Celts. Nowadays nearly all the Romanian scholars consider them successors of Roman colonists. P. Shafaric stands up for the thesis that Wallachs are descendants of Romanized Dacians, Moesi, and Roman colonists. According to Weigand, Wallachs inhabited the lands between Nish-Skopje and Sofia. According to some Bulgarian scholars, Wallachs descended from an ancient, Romanized Thracian population which, because of the pressure of the Slavs, has withdrawn in the mountain regions, where it has preserved itself from assimilation. The Romanian historians and linguists accept as an indisputable fact the Romanization of the population that inhabited the lands between the Adriatic, Black, and Aegean Seas, and the Carpathians, and the formation of a proto-Romanian people. Because of the political changes on the Balkans the united community of the Romanized population has split into a multitude of small communities. Thus, the development of dialects of the Romanian language and the formation of various Romanian minorities in the Balkan countries began. The common point in the concepts of the Romanian scholars is that Romanians and Wallachs (Aromanians) is one and the same thing. However, there are Romanian scholars as Cicero Pogiric and Silviu Dragomir who think that the Romanians and the Wallachs (Aromanians) are separate peoples [1, p. 128-129].

Wallachian population to the south of the river Danube has been recorded by historians, geographers, travellers, and linguists. It is considered that the origin of the Wallachs is immigrant, and the fact that most of the towns and villages where this population settled have Bulgarian names supports the idea that the Wallachs are newcomers to the lands south of the Danube. During the Middle Ages the name “Wallachs” was used to signify the nomad population on the Balkans regardless of its ethnicity, but with certain obligations towards the central authorities of the Byzantine or the Ottoman Empires [6].

A Wallachian population south of the river Danube was recorded as early as the last quarter of the 19th c. in the well-known books of Felix Kanits and Marin Drinov. According to Marin Drinov, in the Bulgarian lands between the Danube and the Balkan Mountains Wallachs can be found in the eparchy of Vidin, in Dobrich, and along the middle reaches of the rivers Vit, Iskar, and Osam [7, p. 326-327].

Felix Kanits pointed out for the first time that one of the main reasons for the migration of Wallachs south of the Danube was the big landowners’ oppression in the lands north of the Danube. Another reason, which was favourable to the migration, was the policy of the Ottoman authorities who encouraged the colonization of deserted agricultural areas not only to preserve their revenues from these fertile lands, but also because of the well estimated benefit of the fact that this population was alien to the Slavs and thus would stand aloof from the striving for consolidation of the Bulgarians and their struggle for freedom. The Ottoman authorities succeeded in using the ethno-cultural peculiarities of the Wallachs for their own political purposes – to divide culturally and ethnically the Bulgarian nation. By reason of its reticence the Wallachian population could hardly be assimilated by other ethnic groups, and at the same time it showed eminent assimilatory skills, especially towards the Slavs [8, p. 305-311].



At the end of the 18th c, because of the devastating wars of the Ottoman Empire with Austro-Hungary and the local rebellions, the area between the river Timok and Morava was ravaged and almost depopulated. This enabled the flock of new migratory waves, mostly from Wallachia, Transylvania, and Banat. To the west of the river Timok, along the Danube, spreads the area Krajina, where the Wallachs predominate. According to Romanski, who had travelled over those places, and according to Serbian statistic data the total number of Wallachs west of the river Timok was about 200,000. The political border between Serbia and the Ottoman Empire (1833) and between Serbia and Bulgaria (1878) divided the Wallachian population into two on both sides of the river Timok. In this way the main part of the Wallachian population south of the Danube remained within the borders of Serbia [9].

In ethnographical aspect, at the beginning of the 20th c the Wallachian population in the regions of Vidin and Kula was subdivided into three groups: vugleni “dolentsi”, situated in the villages around the town of Vidin, kumpeni “polyantsi” – in the villages to the west of the first group, and pudureni “goryani” – in the villages along the Serbian boundary. This differentiation was first made by the Romanian writer E. Bucuta, who travelled over those areas. He also published a map of the distribution of these Wallachian ethnic subgroups which he thought came to the region of Vidin from various places north of the Danube. The third subgroup, i.e. the pudureni came from Serbia to the region of Vidin [10, p. 125-127].

There are not records or information about a special attitude of the Bulgarian state to the Wallachs before the wars between 1912 and 1918. The Wallachs during that period were nationals equal to all other ethnic groups of the state. In the mid-20s the Romanian cultural propaganda among the Wallachs in Bulgaria gained strength. During the period between the two World Wars the Wallachian community in Bulgaria became a minority problem [11, p. 52]. According to Vaseva, during that time a hostile image of Bulgarians took shape in the Romanian educational literature and fiction. The idea to stimulate the creation of Romanian national identity among the Wallachian population in Bulgaria became a goal of foreign policy of the Romanian state [12, p. 176].

In 1926 a Romanian general consulate was established in the town of Vidin. In 1933 pupils from the Danube regions, which were inhabited by Wallachs, started their studies in the Romanian school in Sofia along with the Aromanians. In 1934, at the inauguration of the new school building (named Romanian Institute) the Romanian minister plenipotentiary V. Stoica announced that the school had to become “a propaganda centre for Romanian culture and science and for conscious Romanian education of our fellow-countrymen in Bulgaria, and especially of those from the region of Vidin and Danube area” [13, p. 68].

According to the Romanian diplomatic reports from Sofia, the Wallachs’ petitions between the two World Wars were caused by the following discriminatory measures taken by the Bulgarian authorities [13, p. 63]:

- A prohibition to speak their mother tongue – Romanian – in public places
- A prohibition to wear their traditional costumes and folk garments
- A prohibition to execute their own folklore, traditions, and customs
- Prevention of the distribution of Romanian secular and religious literature and its confiscation
- Lack of Romanian school in the region of Vidin
- Persecution of pupils and students in Romania and their parents
- Restriction of public worship in Rumanian language at the churches
- Impediments to contacts with Romania and its citizens
- Forcing the Wallachs to adopt Bulgarian family names and use Bulgarian names to christen their children
- Attending obligatory courses for studying Bulgarian language

- The repressive actions taken by the Bulgarian authorities, pointed out in Romanian sources, were arrests, maltreatment and interning the Wallachian families from their region

After 1927, Romania initiated deportation of Wallachs living in the regions of Timok and Danube from Bulgaria. A special society "Timocians" was set up to forward the deportation of these Wallachs to the region of South Dobrudja. A campaign aiming this migration took place in the villages around Vidin. However, it hardly had any results – up to 1933 only 200 Wallachian families emigrated from Vidin area [13, p. 70].

In the years after the World War II, there are no records that any ethnical restrictions of the kind before the war were exercised towards the Wallachian population. There were not observed any bans for speaking the Wallachian language at home or in public places, and the traditional culture evolved in a natural way. The official amicable relationships with socialist Romania served as a base for that generally tolerant attitude. However, it is evident from the information based on fieldwork that even during the socialist period most Wallachs preferred not to manifest their "Wallachian origin" for they were conscious of a certain negativism from the Bulgarians in everyday and in public life [14, p. 178]. Not all the authors and scholars, however, share this opinion. According to Hugh Paulton, during socialism Bulgarian Mohammedans, Turks and Romani people, as well as Wallachs were put to assimilatory policy and compulsory Bulgarianization by the communist rulers and leaders. According to the same author, there is evidence for political pressure on the Wallachian minority in Bulgaria at the beginning of the 70s. He also thinks that in the near future Wallachs will be totally assimilated by the Bulgarian ethnos and will lose their language as well as their cultural and ethnical identity [15, p. 143-144].

### 3. Geographical distribution and number of the Wallachian population in Bulgaria

The Romanians are the fourth largest ethnic group in Bulgaria, after the Bulgarians, Turks and Roma. Detailed data about the number and distribution of the Romanians in Bulgaria are included in the published results from all the official censuses in Bulgaria after the liberation of the Ottoman yoke. At the first census in 1881 the Romanian minority was denoted as "Wallachs", and in the later censuses the ethnonyms "Romanians", "Kutsovlachs", "Tsintsars", and "Aromanians" were used, but the common thing is that their mother tongue is Romanian [14, p. 173].

The first census of the population in the Principality of Bulgaria was carried out on the 1st of January 1881. It was specified at that census that the Wallachs were about 50,000, i.e. about 2.44% of the total population of the country. Nearly half of the Wallachs in Bulgaria live in the region of Vidin – 23,845. According to Sarafov, 86.5% of all the Wallachs live in the western part of Bulgaria, and some 13.5% - in the eastern one. Another important piece of detail is that 96.2% of all Wallachs live in the five districts along the river Danube – Svishtov, Pleven, Rahovo, Lom, and Vidin. According to the same census from 1881 most of the Wallachs living in the eastern part of the country were situated in the districts of Rousse and Silistra [16, p. 60].

That first census disclosed presence of Wallachs in 16 out of 21 existing in 1881 districts in Bulgaria. In one century, it became extinct in many of the districts where it wasn't numerous, due to mixed marriages with Bulgarians and their voluntary assimilation. In 1900 the German scholar G. Weigand pointed out that at the end of the 19th c in Bulgaria were registered 86,000 Wallachs, 11,708 (about 15%) of which were born "north of the Danube", i.e., in today's Romania [6, P. 59-60].

In the census in 1910 about 80,000 people were recorded as "Romanians", and the total number of people with Romanian mother tongue was 96,502 (the highest figure for a Romanian-speaking population ever given in the Bulgarian statistics). After that census their number started to decrease. After the Balkan War and the World War I the number and territorial distribution of Wallachian population changed drastically. One of the reasons was the annexation of South Dobrudja to Romania and to the western outlying parts of Serbia. According to the data from the census in 1920 "the Romanians" within the post-war borders of Bulgaria were 57,312, and the people with "Romanian

mother tongue" were 75,065. In the next census in 1926 the issued data showed that 69,080 "Romanians lived in the country, and the number of people with "Romanian mother tongue" were 83,746, including about 5,000 "Aromanians", nearly 4,000 "Kutsovlachs" and 1,500 "Tsintsars" – most of which had come to Bulgaria from Macedonia during the last decades. About 42,000 Romanian-speaking people lived in the region of Vidin at that time [12, p. 174].

After the coup d'état on the 19th of May 1934, the number of Romanian-speaking people dropped off to 16,405 people, 2,771 of which lived in the region of Vidin. During the 30s of the 20th c the Wallachs in Bulgaria suffered repressions and their Romanian mother tongue was banned. After the Treaty of Craiova signed in 1940, the number of Wallachs in Bulgaria continued to fall [6, p. 60].

According to Valentina Vaseva, the Romanian publications have increased the number of Wallachs in Bulgaria almost three times [12, p. 174]. Romanian specialists claim that "the Wallachs" are "a Romanian minority" which lives within the borders of Bulgaria. According to the statement of the Romanian minister plenipotentiary Grigore Balcescu, made in 1928 in Sofia the Romanians in Bulgaria numbered about 120,000 people. In a special investigation of this population published in French it was stated that it numbered 150,000 people, 120,000 of which lived in the valley of Timok (Noe et Popesco – Spineni: 1939, p. 86-88). According to other calculations made by a representative of the Timocian Wallachs who immigrated to Romania, the Romanians in Bulgaria around the year of 1940 were over 250,000 [17].

According to Bulgarian scientific researchers, the increased rate of Wallachian population in Bulgaria in the period 1920-1926 was not only due to the natural high growth in this population, but also to the intensified Romanian self-identification as a result of the Romanian political and cultural propaganda. Nevertheless, the census data from 1926 could be considered relatively most objective [12, p. 174-175].

It is difficult to say what the exact number of the Wallachs in Bulgaria is nowadays, for their number is not specified, thus only rough guesses could be made. But it is evident that their number is going down. According to the censuses in Bulgaria, in 1910 their number was 80,000, but in 1992 it was 5,159 [3, p. 133]. The data from the 1992 census did not give a precise numerical picture either, because the "Wallachian" or "Romanian" ethnicity was not present in the counting cards, and there was not a denomination for "Wallachian" or "Romanian" mother tongue. In the empty column for ethnic groups that were not in the list the number of people who declared to belong to the Wallachian ethnic group were 5,159, and those of the Romanian ethnic group – 2,491; totally – 7,650, i.e. 0.09% of the total population in Bulgaria [13, p. 90].

In the last census conducted in the Republic of Bulgaria in 2001, in the ethnic group column 10,566 people determined their own status as Wallachs and only 1,088 people – as Romanians. In general, the total number of the Romanian minorities in Bulgaria in 2001 was about 12,000 people [6, p. 60-61]. In the period between the last two censuses (i.e. from 1992 to 2001) there is a significant growth in the number of the Romanian minorities (from 7,600 to 12,000), which cannot be explained biologically, i.e. with an increase in their birth-rate. One of the main causes for this numerical change is the increasing ethnical self-awareness and minority memory, the increasing Romanian ethnical identification of Wallachs, as well as the democratization in the inter-ethnical political life in Bulgaria during the post-socialist period.

Today the Wallachs in Bulgaria live mostly in the valley of the river Danube and its affluents. Along the valley of the Danube, from Vidin to Silistra a lot of towns and villages are inhabited by Wallachs – the towns of Kozlodui, Oriahovo, Belene, Rousse, Tutrakan, Silistra; the villages of Baikal, Krushovene, Somovit, Gulyantsi, Zagrajden. Many villages in the region of Vidin have a typically Wallachian image – Tyanovtsi, Deleina, Kosovo, Kapitanovtsi, Slanotrún, Gomotartsi, Rabrovo, Pokraina, Drujba, Gumzovo, and the town of Bregovo. Their living is connected mainly with the river Danube (fishing, shipping) but in the villages the Wallachs also make their living by apiculture, viniculture, animal husbandry, carpentry etc. Separate representatives of the Wallachian ethnic minority

are also found in Byala Cherkva and Beloslav town in the region of Varna [6, p. 61].

According to prof. Slaveykov, there are “Aromanians” in the following Bulgarian regions: Blagoevgrad, Dupnitsa, Velingrad, Dorkovo village, Peshtera, Rakitovo, Bratsigovo, Pirdop, Anton village, Pazardjik. One of the biggest groups of west-rhodopean Aromanians lives in the town of Peshtera – they settled there in 1820 and founded the neighbourhood Pane.

The Wallachian ethnic group in the region of Varna – the so called “Rudars” raises a special interest lately. The knowledge about their history and ethnography is the result of the efforts of the scholar Ivan Tsankov from the village of Aksakovo, Varna region. “The Wallachs Rudars” is the most numerable minority in that area: about 25,000-30,000 people. Villages like Izvorsko, Vuglen, Lyuben Karavelovo, and some others in Dolni Chiflik town have 90% Rudars-Wallachian population. Each of the towns of Beloslav, Devnya and Dolni Chiflik has a population of about 2,000-3,000 Rudars. The Bulgarian scholars are still in debt of this ethnic group, who speaks and sings in Romanian dialect but unfortunately is put into the “Gypsy category” [6, p. 61].

#### 4. Socio-cultural characteristics of Wallachian population in Bulgaria

According to Valentina Vaseva, the basic markers for a collective identity of the Wallachs in Bulgaria are:

1. The self-appellation, i.e. the endonym of this ethnic group;
2. The sense of common origin;
3. Common language and culture;
4. Collective self-portrait and self-determination, i.e. altogether four ethnic and cultural features, which distinguish them from the rest of the population in the country. The above-mentioned ethnic and cultural characteristics of the Wallachs in Bulgaria are described on the next pages (Vaseva: 1998, p. 179-188).

##### 4.1. Self-apellation (endonym)

According to Bulgarian scientific society, the Wallachs settled in the Bulgarian lands before the establishment of the modern Romanian state and nation, hence their lack of Romanian national self-awareness. That is why the endonym “Romanians” hardly ever occurs in present days, even after the periods of intensive Romanian national propaganda among them. Besides, the Wallachs are predominantly rural and agricultural population which is remarkable for its strong attachment to their own land, language, way of life and religion. By reason of their continued and free of conflicts coexistence with Bulgarians, the latter have strongly influenced Wallachian speech, traditional culture and ethnical self-awareness which, in certain periods, gained intermediate (borderline) character (Niagulov: 1995, p. 53).

Some Wallachs have double ethnic identity, i.e. they define themselves both as Bulgarians and Wallachs and some even determine their own status as Bulgarian solely. The self-identification of some Wallachs as “Bulgarians” is often explained with the fact that it is written in their passports and they live in the state of Bulgaria. I.e. there is an obvious confusion in the ethnic and civic identity among the Wallachs. The typical answer to the question “Who are you?” given by the inhabitants of Vidin and Oryahovo regions during the 90s was the following: “I am Wallach, but I am also Bulgarian”. “We are Bulgarians. We are pure Bulgarians, but we know one more language. (or: We speak Wallachian language.)”. One of the reasons why the endonym “Wallach” is avoided in the present is that sometimes Bulgarians and other ethnic groups put a certain pejorative connotation into it and the Wallachs are aware of that: “They call us Wallachs...wet Wallachs...It’s offending.” i.e. the haughty and mocking attitude of Bulgarians towards the Wallachian ethnic origin made them hide their ethnicity and despite their unwillingness to do so, they say they are Bulgarians. The use of such pejoratives as “mongrels”, “mules”, “taratori”, and “tsintsars” is one of the reasons for the marginalization of the Wallachian minority in Bulgaria. In other words, most of the Wallachs feel inferior and not equal to the other citizens of Bulgaria. The pejorative connotations which Bulgarians put in the denomination

“Wallachs” is one of the main reasons why the members of this minority, when being out of their family or settlement, do not manifest their self-identity and hide their ethnic descent as well as the cultural signs of their ethnos (Vaseva: 1998, p. 180-181).

#### *4.2. Oral versions of common origin*

Among the Wallachian population in Vidin and Oryahovo regions have been registered very similar concepts about the origin of this ethnic group which mostly have characteristics of kin memory, and their realization as a collective historical experience has mosaic spread. Because of this they do not function as an element of cultural identity. These mosaic (fragmentary) ideas on a daily level create a sense of community due to the well-known mechanism of mythologization of some separate historical realia, in the first place – the migration itself (the migration of the Wallachs across the Danube). According to the first version about “the double migration across the Danube”, the Wallachs are a local Bulgarian population, which fled from the Ottoman tyranny beyond the Danube and learned the Wallachian language there. Because of the strong oppression and exploitation of the villagers by the big landowners, they ran away back to Bulgaria. The combination of various details in the stories outlines the attitude of local people to the event and gives it legendary and mythical character. The stress is put on the dramatic escape across the Danube from Romanian to Bulgarian strand: “...We are Bulgarians. They say that during the Ottoman times they fled to Romania and stayed there years on end...And later, when they came back to Bulgaria, they had some irregular speech, unlike the Romanian one. We are Wallachs too; they started from here and then came back here again because of the war.” This version about their origin is especially popular in the villages around Vidin but it was also registered in Oryahovo area, for example in the village of Sofronievo [12, p. 181].

The second oral version about the origin of the Wallachs supports the idea of the mixed nature of the population. According to this version, in each village there are local people as well as newcomers from Romania. This idea is especially popular in the villages around Oryahovo, where the kinship ties across the Danube are a common phenomenon. The practice of contracting mixed marriages in the region of Oryahovo proceeds to this day, while in the villages around Vidin only certain families or people are known for sure when they settled here and from which Romanian regions they came. These are mostly the villages around Bechet and Calafat in the proximity of Vidin and Oryahovo. The Wallachs in Vidin region and especially in Oryahovo region have a clear idea of the mixed nature of the population, and that also refers to the Bulgarians living in the neighbourhood as they came to these lands from different places – from the Balkan Mountains, from the region of Bosilegrad, from Macedonia. Since most of the migrations have a common historical frame, the conviction that it is them who are the local population in that area has occurred among both ethnic groups. This idea goes well with the highly popular in Romanian publications thesis that the Wallachs are descendants of an autochthon Romanized population, with succession of the inhabited for centuries territory south of the Danube.

Today most of the researchers agree that the north-to-south migration across the Danube started in the second half of the 18th c and it was highly intensive during the first half of the 19th c. This continued migratory stream was caused by economic and political reasons: escape of entire groups of rural population because of the big landowners’ exploitation which increased to a great extent during the regime of the Phanariotes; escape from the obligatory military service which was introduced in Wallachia principality in 1831. The migration continued during 19th and the beginning of 20th c, especially in the region of Oryahovo and in Dobrudja [6, p. 59].

#### *4.3. Common language and culture*

Language is the most clearly distinguishable sign of ethnical identity. The majority of the Wallachs from Vidin and Oryahovo regions define their language as “Wallachian” in conformity with the self-appellation of this ethnic group and they accept it as their mother tongue. And it is pointed out in the ethnic group as its cultural value, inherited from their forefathers and possessing an important

role of sustaining the integrity of the ethnic group. They know “the Wallachian” is a spoken language, but it is not standard and official and is not taught at school. The similarities and differences between it and the Romanian language are pointed out; the ignorance of the Romanian script is considered. The Wallachian speech in all towns and villages is the basic sign of self-determination and it marks the borders of the ethnic group both in ethno-cultural and territorial aspect [6, p. 63].

The Romanian language is a standard of purity for the Wallachian one. The usual contacts with relatives, friends or business partners in Romania, as well as the fact that Romanian TV and radio are watched and listened to all over the Danube valley are the base for juxtaposition and corrective of the level of proficiency in the language. Among a large part of Wallachians knowledge of Romanian language - written and spoken, is grounds for pride, since it is recognized as a mark of higher cultural and educational literacy and of stronger ethnic identity.

The existing among the Wallachian population oral versions about the origin of their language, are pretty like the versions and myths about the origin of the ethnic group itself. The version about the double migration across the river Danube in reference to the language sounds like this: “We stole Romanian language during the Ottoman period.” The version about the mixed nature of the Wallachian population along the banks of the Danube reflects on the idea of the origin of the language too. “People in the river valley of Danube have often been in contact with these Romanians, that’s how they’ve learned this Wallachian language.” [12, p. 103].

According to the oral narratives of the Wallachs from Vidin and Oryahovo regions, in the years before the World War II the local authorities exerted pressure upon the Wallachian population and the things primarily attacked were the tokens of “otherness” – language, costume, folklore etc. “We had a great fight with the state authorities about the language! They cut fur caps and tore shirts! Times were severe then ... they believed that they had to combat the Romanian language!” The witnesses emphasize the fact that there were not such bans after 1944: “At first there were a few prohibitions ... but we didn’t have problems – to go to prison for speaking Wallachian ... then it wasn’t interesting any more to forbid such things” [18, p. 117].

Nowadays speaking Romanian in family environment is a process determined by age. While older Wallachs in family environment still speak Romanian (Wallachian) language, bilingualism is strongly expressed among the representatives of the middle generation, i.e. they speak both Romanian and Bulgarian language. Part of the youth and children understand and communicate in Wallachian in family environment. Another considerable part of them shows negative attitude. They openly declare their unwillingness to communicate in Romanian (Wallachian) language and admit they cannot speak it. i.e. the voluntary cultural assimilation of younger Wallachs and their Bulgarianization is an irreversible process in their cultural life. These examples are an indication of the complicated and controversial course of the integration inter-ethnic processes in the macro-society. We can say in conclusion, that nowadays the bilingualism and double cultural identity continue to be typical of the whole Wallachian minority in Bulgaria [12, p. 183].

There was a Romanian college in Sofia, which was closed in 1948 due to the political situation. During the 30s of 20th c another school was active in Blagoevgrad, but its destiny was even shorter. After a half-century suspension, the Wallachs in Bulgaria already have their own school – in 1999, a specialized secondary school with intensive learning of Romanian language was established in Sofia under an agreement between Romania and Bulgaria, and the notable poet Mihai Eminescu was chosen to be the school’s patron. Since 1999 the town of Vidin has hosted the International Folklore Festival of Wallachian and Romanian Song and Dance. The Association of the Wallachs in Bulgaria (AVB) and the community of young Romanians in Bulgaria (AVE) are the organizers of this festival. An ensemble for folk songs and dances “Apa Vie” (Life-giving Water) was established under the management of the association. Its director is Ivo Georgiev and he is a very good violin and trumpet performer. Apart from the festival, AVB organizes other cultural events too, including exhibitions in the field of art,



ethnography, literature, photography etc. The organized museum collection of the Wallachian and Romanian style of living in the village of Borloveti ("Raducanu" museum) raises great interest; it is a result of the ideas and initiative of Lyudmil Rakucanu. In this museum one can see rare vessels, tools, textiles, paintings, and other exhibits, which are inseparable from the history and culture of Wallachian ethnos [6, p. 64-66].

In 1991 in the town of Vidin was registered the Association of Wallachs in Bulgaria (AVB). Its main goal is "identification of the ethnic self-awareness" through acquaintance, development, and enrichment of historical and cultural heritage of the Wallachs. One of the demands of this ethnic association is that the Bulgarian government should provide education in Romanian mother tongue [12, p. 188]. The Association of Wallachs in Bulgaria and its chairman Thomas Kjurkchiev work hard; they issue the newspaper "Timpul" ("Time") and the articles in it are written both in Romanian and Bulgarian language. The association organizes summer school camps in Romania which conduct training in Romanian language. The same company has issued Wallachian-Bulgarian dictionary and a school aid in Wallachian. In 2000 was printed "History of Wallachs and their relations with Bulgarians" whose author is Thomas Kjurkchiev.

#### *4.4. Collective self-portrait and self-determination*

In their prevalent majority the ethnic community of Wallachs is characterized by a harmonious blend of Wallachian ethnic identity with Bulgarian citizenship identity. On the one hand Wallachs openly and sincerely declare a sense of belonging to the Bulgarian nation and devotion to their motherland Bulgaria, and on the other hand Wallachs like the Romanian folklore and are positively disposed to Romanian culture and history. With gratitude and a sense of pride they tell about the bravery of Romanian soldiers, their participation in the liberation of Vidin region for which there are songs and myths. The Wallachian attitude towards Bulgarians is positive as a whole; their benevolent attitude towards mixed marriages today speaks for it. The Bulgarians on the other hand see Wallachs as part of the Bulgarian people, which has its own cultural characteristics – differences in speech and folklore on the first place, bigger piety, and different marital model. Despite these differences the Bulgarians consider Wallachs more kindred and closer to them than to Romanians. Today the Wallachian ethnic group is integrated to a great extent into the Bulgarian nation as well as into Bulgarian culture and policy. Marriages between Bulgarians and Wallachs are a common thing and are preferred by both ethnic groups. They are not even considered as mixed marriages, as those with Gypsies and Turks. What also counts is the fact that Bulgarians consider Wallachs richer, that's why men are not troubled to live in the house of their parents-in-law in a Wallachian family [12, p. 185-187].

Wallachs have double appurtenance: from a territorial, political and civic point of view they know that they are part of Bulgaria and Bulgarian nation, but from an ethnic, spiritual and cultural point of view they feel bound through invisible threads to Romania and Romanians north of the Danube. When asked who they are, without a moment of hesitation they answer that they are Romanians; the Romanian language is considered a mother tongue, and the Bulgarian one – a language which is taught at school, i.e. the official state language [6, p. 62].

Wallachs have a positive attitude towards most of their cultural, social and psychological characteristics. The positive image they have built up about themselves is not denuded of self-criticism, realism and credibility. Diligence is first in their scale of values. Wallachs think about the earth as rich and "golden". It provides them with good incomes which stand at the base of Wallachians' fabulous diligence and fortune. Nowadays the changed attitude towards labour is grounds for inter-generation problems and negativism inside the group and towards other ethnic groups as well. The Wallachian negativism toward Gypsies, for example, is due to their opinion about the Gypsies as lazy and thievish. Similar shades are also found in their attitude towards Romanians which the Wallachs along the Danube consider a poorer and lazier people, and their villages – slummy and slatternly. The judgement about diligence is also a base for an inter-group distinction: the Wallachs from the flat country around the Danube are pointed out as more industrious, wealthier and more enterprising, while the Wallachs

from the hilly river valley of Timok (the highlanders) are more backward in their economic development and are therefore judged as “wild” and not so wealthy and cultural [12, p. 185].

Wallachs are Orthodox Christians; one of the spiritual guides of today – Patriarch Cyril (1901-1971) – is a Wallach by birth. Up to 1923 the public worship in Wallachian villages was officiated in Romanian language; later, their mother tongue was banned, and the old bibles were collected and confiscated by force by the Bulgarian authorities; still in some separate places the liturgy is officiated in Romanian language. The word of the Lord reaches the hearts of Wallachs thanks to the efforts of such priests as Valentin Georgiev from the village of Rabrovo, Father Nikolai from the village of Antimovo, and father Adrean Aleksandrov from the Romanian church “The Holy Trinity” in Sofia. The Orthodox Romanian church “The Holy Trinity” was built about a century ago; it was first started with donations from Romanian community in Bulgaria and finished later with funds from the Republic of Romania. With respect to its size and originality of the construction, this is one of the most remarkable churches which the Romanian patriarchate maintains abroad. The church is in the very centre of Sofia and during its 100 years of existence it managed to create good cultural and religious traditions as well as to attract the believers – Romanians, Wallachs, Aromanians, Bulgarians etc. [6, p. 62].

### Conclusion

Wallachs, Tsintsars, Aromanians and Kutsovlachs are the biggest Romanian minority groups living in the territory of today’s Bulgaria. To this day there is still lack of a clear and explicit consensus between Balkan scientists about the origin and historical past of these minorities as well as about their denomination. Greek, Romanian, Serbian and Bulgarian researchers have approached this problem from different points of view – according to their historical and political aims and by reason of this the national geo-political interests have raised different historical and ethnographic versions of Wallachian problem. In this work Wallachs and their socio-cultural and geographical characteristics are viewed through the prism of Bulgarian scientists and researchers. That is to say that this work reflects only the official Bulgarian version of the problem. For instance, while the Romanian scientists stand up for the thesis that Romanians, Wallachs and Aromanians are one and the same ethnos, according to the Bulgarian scientists they are different minorities living in Bulgaria. Some important conclusions that can be made at the end of this article are:

- Wallachians have double appurtenance: from a territorial, political, and civic point of view they know that they are part of Bulgaria and Bulgarian nation, but from an ethnic, spiritual and cultural point of view they feel bound through invisible threads to Romania and Romanians north of the Danube. i.e., Wallachs are characterized by a harmonious blend of Wallachian ethnic identity with Bulgarian citizenship identity. On the one hand Wallachs openly and sincerely declare a sense of belonging to the Bulgarian nation and devotion to their motherland Bulgaria, and on the other hand Wallachs like the Romanian folklore and are positively disposed to Romanian culture and history. The pejorative connotations which Bulgarians put in the denomination “Wallachs” is one of the main reasons the members of this minority, when out of their families or settlement, not to manifest their self-identity and hide their ethnic descent as well as the cultural signs of their ethnos.

- According to their Bulgarian neighbours, Wallachs are more religious, more industrious, wealthier and more enterprising. Bulgarians consider Wallachs more kindred and closer to them than to Romanians. Marriages between Bulgarians and Wallachs are a common thing and are preferred by both ethnic groups. Tolerance and mutual respect are the main standards in the relationships between Wallachs and Bulgarians. However, despite these good neighbourly relations, sometimes there are ethno-social and ethno-cultural discrepancies although they hardly ever lead to negative treatment and discrimination. According to Hugh Paulton, during socialism Bulgarian Mohammedans, Turks and Gypsies, as well as Wallachians were put to assimilatory policy and compulsory Bulgarianization by the communist rulers and leaders.

- While in 1910 the total number of Romanian minorities in Bulgaria exceeded 96,000, in 2001 their number was 12,000. For a period of about one century a high decrease in number of Wallachs and Romanian-speaking minorities in Bulgaria can be observed. The main reasons for this decrease are the low birth-rate and natural increase, the migrations abroad and the fast Bulgarianization of young generation. The voluntary cultural assimilation of younger Wallachs and their Bulgarianization is an irreversible process in their cultural life during the past years.

### References

1. Slaveykov, Petar. Ethnogeography. – Bulgaria: University Publishers, “St Kliment Ohridski”. – 2006. – 275 p.
2. Atasoy, Emin. Place and Role of Migrations from Bulgaria to Turkey in the Drawing Together and Knitting of the Different Balkan Cultures // A Network for Intercultural Dialogue and Education: Turkey-Bulgaria. Publishers Format Vision, Society “Movement Forerunners”, Sofia. – 2009. – 378 p.
3. Slaveykov, Petar and Zlatunova, Daniela. Geography of Bulgaria. – Sofia: Publishers Paradigma. – 2005. – 300 p.
4. Atanassova, K. Aromanians in Bulgaria, (Historical-geographical Review: I. Georgieva (ed.). – Bulgaria: Publishing house “Vasil”, Sofia. – 1998. – 135 p.
5. Web resource. A source: [http://www.omda.bg/bulg/narod/vlasi\\_arumani.html](http://www.omda.bg/bulg/narod/vlasi_arumani.html) (date of the application 06.09.2020).
6. Karakhasan-Chunar, Ibrakhim. Ethnic Minorities in Bulgaria. – Sofia: Publishing House LIK. – 2005. – 152 p.
7. Drinov, Marin. Slavonic Colonization of the Balkan Peninsula, In: Drinov, M, Selected Works, 2. – Sofia. – 1971. – 421 p.
8. Kanitz, Felix. Bulgaria at the Danube and the Balkan Peninsula // Historical, Geographical and Ethnographic Traveling Observations, 1860-1875. – St. Petersburg, 1876. – 748 p.
9. Romanski, S. Romanians Between Timok and Morava, Macedonian Review. – 1926. – Vol. II, issue 1. – P. 36-68.
10. Bucuta, Emanuil. Romani Dintre Vidin si Timoc. Historical documents, Volkler, Glosar, Fotografii, Harti. – Bucharest. – 1923. – 354 p.
11. Nyagulov, Blagovest. Ethno-Minority Aspects in Bulgarian-Rumanian Relation // Journal International Relations. – 1997. – Vol. XXVI. - № 5.
12. Vasseva, Valentina. Where did Vlachs Come From? According to the Oral Tradition of the Population in Vidin and Oryahovo Regions // Journal Bulgarian Ethnology. – 1995. – Vol. XXI, an extra edition, Sofia.
13. Nyagulov, Blagovest. The Vlachs Problem Between the Two World Wars (Political Factors and Aspects) // Journal of Bulgarian Ethnology. – 1995. – Vol. XXI, extra issue, Sofia.
14. Vasseva, Valentina. Vlachs, Communities and Identities in Bulgaria. – Sofia: Publishers Petekston. – 2008. – 541 p.
15. Paulton, Hugh. The Balkans, Fighting Minorities and State. – Istanbul: Publishers Sarmal. – 1993. – 248 p.
16. Sarafov, M. (1884) Nationalities in the West Part of the Principality // Periodical Journal, Sofia. – Vol. XX. – 1884. – 124 p.
17. Florescu, F. Numarul Romanilor Din Bulgaria. – Timocul. – 1940. – №12, p.13.
18. Nikolov, I., Rakshieva, S. Vlachs – Portrait and Auto Portrait // Journal of Bulgarian Ethnology. – 1995. – Vol. XXI, extra issue, Sofia.

**Емин Атасой**

*Бурса-Улудаг университети, Бурса, Түркия*

**Болгариядағы азшыл валахтар**

**Аңдатпа.** Валах (валахтар) – Болгария аумағында тұратын, халқының саны жағынан ең аз болып табылатын ұлыс өкілдері. Бұл халықтың мемлекеттегі басқа ұлыс топтарынан ажырататын өзіндік көркем мәдениеттік, әлеуметтік, фольклорлық және тарихи ерекшеліктері бар. Бұл ғылыми мақалада Болгария валахтарының кейбір этногеографиялық және әлеуметтік мәдениеттік сипаттамалары көрсетілген. Сонымен қатар, жұмыста жаһандағы валах ұлысын зерттеушілер мен әртүрлі болгар авторларының әртүрлі ғылыми көзқарастары мен ұстанымдары берілген.

Ғылыми жұмыста Болгариядағы валах халқының тарихы, болгар мемлекетінің валахтарға деген саяси және этномәдениеттілік қарым-қатынасы, Болгариядағы валах тұрғындарының саны мен географиялық орналасуы көрсетілген. Берілген мақаланың мақсаты – ғылыми қоғамдастықты Болгарияның валахтары туралы маңызды басылымдармен таныстырып, валахтардың этникалық мәселелеріне болгар зерттеушілерінің кейбір негізгі тұжырымдамалары мен көзқарастарын көрсету.

**Түйін сөздер:** валахтар, этнос, румындық азшыл ұлттар, Болгария, этногеография.

**Емин Атасой**

*Университет Бурса-Улудаг, Бурса, Түркия*

**Меньшинства валахов в Болгарии**

**Аннотация.** Валах (валахи) – одно из самых многочисленных меньшинств, проживающих на территории Болгарии. У этого этноса есть свои культурные, социальные, фольклорные и исторические особенности, которые отличают его от других этнических групп страны. В данной научной работе отображены некоторые этногеографические и социокультурные характеристики валахов Болгарии. Также приведены научные точки зрения болгарских исследователей валахского этноса.

В научной работе отражены история валахского населения Болгарии, политическое и этнокультурное отношение болгарского государства к валахам, географическое распределение и численность валахского населения Болгарии. Цель данной статьи - познакомить научное сообщество с наиболее значительными публикациями о валахах в Болгарии и отразить основные концепции болгарских исследователей относительно валахской этнической проблемы.

**Ключевые слова:** валахи, этнос, румынское меньшинство, Болгария, этногеография.

**References**

1. Slaveykov, Petar. Ethnogeography. (University Publishers, “St Kliment Ohridski”, Bulgaria, 2006, 275 p.).
2. Atasoy, Emin. Place and Role of Migrations from Bulgaria to Turkey in the Drawing Together and Knitting of the Different Balkan Cultures, A Network for Intercultural Dialogue and Education: Turkey-Bulgaria. Publishers Format Vision, Society “Movement Forerunners”, Sofia. 2009. 378 p.
3. Slaveykov, Petar and Zlatunova, Daniela. Geography of Bulgaria. (Publishers Paradigma, Sofia, 2005, 300 p.).

4. Atanassova, K. Aromanians in Bulgaria, (Historical-geographical Review: I. Georgieva (ed.)). (Publishing house "Vasil", Sofia, Bulgaria, 1998, 135 p.).
5. Web resource. A source: [http://www.omda.bg/bulg/narod/vlasi\\_arumani.html](http://www.omda.bg/bulg/narod/vlasi_arumani.html) (Accessed: 06.09.2020).
6. Karakhasan-Chinar, Ibrakhim. Ethnic Minorities in Bulgaria. (Publishing House LIK, Sofia, 2005, 152 p.).
7. Drinov, Marin. Slavonic Colonization of the Balkan Peninsula, In: Drinov, M, Selected Works, 2. Sofia. 1971. 421 p.
8. Kanitz, Felix. Bulgaria at the Danube and the Balkan Peninsula, Historical, Geographical and Ethnographic Traveling Observations, 1860-1875. St. Petersburg, 1876. 748 p.
9. Romanski, S. Romanians Between Timok and Morava, Macedonian Review, II(1), 36-68(1926).
10. Bucuta, Emanuil. Romanii Dintre Vidin si Timoc. Historical documents, Volkler, Glosar, Fotografiu, Harti. Bucharest. 1923. 354 p.
11. Nyagulov, Blagovest. Ethno-Minority Aspects in Bulgarian-Rumanian Relation, Journal International Relations. 1997. Vol. XXVI. № 5.
12. Vasseva, Valentina. Where did Vlachs Come From? According to the Oral Tradition of the Population in Vidin and Oryahovo Regions, Journal Bulgarian Ethnology. 1995. Vol. XXI, an extra edition, Sofia.
13. Nyagulov, Blagovest. The Vlachs Problem Between the Two World Wars (Political Factors and Aspects), Journal of Bulgarian Ethnology, 1995, Vol. XXI, extra issue, Sofia.
14. Vasseva, Valentina. Vlachs, Communities and Identities in Bulgaria. (Publishers Petekston, Sofia, 2008, 541 p.).
15. Paulton, Hugh. The Balkans, Fighting Minorities and State. (Publishers Sarmal, Istanbul, 1993, 248 p.).
16. Sarafov, M. (1884) Nationalities in the West Part of the Principality, Periodical Journal, Sofia. Vol. XX. 1884. 124 p.
17. Florescu, F. Numarul Romanilor Din Bulgaria. Timocul. 1940. №12, p.13.
18. Nikolov, I., Rakshieva, S. Vlachs – Portrait and Auto Portrait, Journal of Bulgarian Ethnology. 1995. Vol. XXI, extra issue, Sofia.

**Автор туралы мәлімет:**

Emin Atasoy- PhD, Full Professor, Head of the Department of Geography, University of Bursa-Uludag, Bursa, Turkey.

Емин Атасой- PhD, Full Professor, Бурса-Улудаг университетінің география кафедрасының меңгерушісі, Бурса, Түркия.

## Химиялық өндірістегі экологиялық инновацияларды экономикалық бағалау

**Аңдатпа.** Мақалада экологиялық инновациялардың тиімділігін экономикалық бағалау жүргізудің ерекшеліктері айқындалды. Негізгі айырмашылықтар экологиялық жобаларды енгізу кезінде экономикалық тиімділіктен басқа экологиялық нәтижеге де қол жеткізетіндігінде. Бұл нәтиже (шығарындылардың азаюы, қалдықтардың азаюы) ақшалай түрде көрсетілуі мүмкін. Зерттеу мақсаты - химиялық өндіріс мысалында экономикалық және экологиялық тиімділікті бағалау әдістемесін талдау. Зерттеудің әдіснамалық негізі ретінде бірқатар тұжырымдамалық тәсілдер - салыстыру, топтау, жалпылау, логикалық және құрылымдық-функционалдық талдау әдістерін қамтитын құбылыстар мен процестерді талдауға кешенді тәсіл болып табылатын экономикалық зерттеу әдістері қолданылды. Зерттеу нәтижелері бағалаудың жаңа әдісінің көрсеткіштері экономикалық, экологиялық және әлеуметтік тиімдер өзара байланысы екенін көрсетті. Кәсіпорындардың тәжірибелік қызметіне экологиялық тиімділікті бағалау, қоршаған ортаға әсерді бағалау, экологиялық менеджмент және аудит жүйесі сияқты тиімділік тұжырымдамасын іске асыру құралдарын енгізу ұсынылады. Бұл бағалау экономикалық тиімді жобаларды болжауды, талдауды қамтамасыз етіп қана қоймай, жобалардың, тұрақты даму жоспарлары мен бағдарламаларының қолайлылығын бағалауға және экологиялық шектеулерді ескере отырып, тиісті шешімдер қабылдауға мүмкіндік беретін индикаторларды айқындауға мүмкіндік береді. Авторлар химиялық кәсіпорындарда экологиялық инновациялардың тиімділігін экологиялық-экономикалық бағалауды енгізу бойынша ұсыныстарды негіздеді. Теориялық және әдіснамалық ұсыныстардың көпшілігі химия өнеркәсібі кәсіпорындарының практикалық қызметінде оларды тікелей қолдану мүмкіндігін қамтамасыз ететін кезеңге жеткізілді. Экологиялық инновациялардың тиімділік көрсеткіштерін бағалау әр кәсіпорынның белгілі бір экологиялық проблемаға қосқан үлесін анықтауға және оның әрі қарайғы қызметінің негізгі бағыттарын жасауға мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:** экологиялық-экономикалық бағалау, тиімділік, экологиялық инновациялар, химиялық технологиялар, қалдықтарды кәдеге жарату.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-133-4-90-99>

**Кіріспе.** Экологиялық проблемалардың шиеленісуіне және химия өнеркәсібінің қоршаған ортаға зиянды әсерінің өсуіне, сондай-ақ, эко-инновациялардың (экологиялық) экологиялық-экономикалық тиімділігін бағалау тұжырымдамасын іске асырудың маңыздылығына байланысты оны химия саласының кәсіпорындарында өткізу жөнінде әдістемелік және практикалық ұсынымдар әзірлеу өзекті міндет болып табылады.

Осы саладағы көптеген зерттеулер табиғатты пайдаланудың экономикалық тиімділігін анықтау мәселелеріне арналған. Себебі эко-инновациялардың экологиялық тиімділігін зерттеу тәсілі әзірленбеген. Бұдан басқа, табиғат қорғау қызметінің нәтижелерін бағалаудың қолданыстағы тәсілдерін зерделеу кәсіпорындардың қызметін сенімді бағалауға мүмкіндік беретін кәсіпорындардағы жасыл инвестициялық жобалардың тиімділігін айқындаудың нақты ұсыныстары мен әдіснамасы әлі де жоқ екенін көрсетті. Табиғат қорғау қызметін жеткіліксіз бағалау қабылданатын шешімдердің ұтымдылығын төмендетеді, бұл экологиялық қолайсыз жағдайлардың пайда болуымен көрінеді. Сондай-ақ, бағалаудың қазіргі заманғы әдістерін пайдалана отырып, жаңа әдіснамалық негізде жобалардың экологиялық және экономикалық тиімділігін бағалаудың ғылыми тәсілдерін дамыту



қажеттігі айқын.

Экономикалық бағалау туралы қорытындыда келесідей мәселелер қарастырылады:

- есептер ЭБ (экологиялық бағалау) жүргізуге арналған техникалық тапсырмаға сәйкес келе ме?

- жобаның мақсаттарына, қоршаған ортаның компоненттері мен сипаттамаларына, баламаларға, әсерлерге, оларды жұмсарту және мониторингтеу жөніндегі шараларға қатысты жеткілікті ақпарат бар ма?

- ақпарат ғылыми және техникалық тұрғыдан дұрыс па?

- ЭБ үрдісі дұрыс жүргізілді ме және барлық мүдделі тараптардың көзқарастары назарға алынды ма?

- ақпарат шешім қабылдаушылар үшін де, жұртшылық үшін де түсінікті болатындай түрде ұсыныла ма?

- шешім қабылдауға тартылған тараптар үшін ақпарат өзекті ме?

- сапаны бағалау көлемін (тереңдігін) белгілеу, сарапшыны (сарапшыларды) таңдау [1].

**Зерттеу материалдары мен әдістері.** Жұмыста инвестициялардың тиімділігін экономикалық бағалау, қоршаған ортаға зиянды әсерді бағалауды әзірлеу кезінде ұсынылатын табиғатты қорғау қызметінің тиімділігін бағалау әдістері, табиғи ресурстарды бағалаудың экономикалық-географиялық әдістері, өнеркәсіптік техникалық-экономикалық зерттеулерді дайындау және жүргізу әдістері және сараптамалық бағалау әдістері пайдаланылды. Зерттеудің әдіснамалық негізі классикалық және қазіргі заманғы отандық және шетелдік авторлардың көптеген зерттеулерімен расталған табиғатты пайдаланудың экологиялық және экономикалық тиімділігі тұжырымдамасы болды, оның негізінде экологиялық инвестициялық жобалардың тиімділігін бағалау процесінің теориялық және әдіснамалық аспектілері жасалды. Зерттеудің әдіснамалық базасы экологиялық тиімділіктің дәлелденген жиынтығы болды және оны жүзеге асыру құралдары экономикалық және әлеуметтік мәселелерді шешуде үлкен жетістіктерге жеткен дамыған елдерде кеңінен енгізілді. Бұл елдерде тиімді экологиялық заңнама жұмыс істейді, қоршаған ортаны ластауға жоғары салықтар, әдетте, импортталатын шикізат ресурстарына жоғары бағалар бар, бұл тұтастай алғанда экологиялық тиімділікті арттыруға бағытталған бағдарламаларды дамыту үшін алғышарттары болып табылады. Қазіргі жағдайда инвестициялық қызметтің экономикалық тиімділігін дамыту перспективасы көбінесе мемлекеттің салық саясатына байланысты. Классикалық, әрі қазіргі заманғы отандық және шетелдік авторлардың зерттеулерімен экологиялық инвестициялық жобалардың тиімділігін бағалау процесінің теориялық және әдіснамалық аспектілері әзірленген экологиялық және экономикалық тиімділік тұжырымдамасына сәйкес [2].

Бүгінгі таңда салықтар негізінен еңбек пен капиталға салынады, осыған байланысты табиғи ресурстарды пайдалану мен қоршаған ортаны ластануыны аса назар аударуды ұсынамыз, бұл кәсіпорындарды өндірістің материалдық және энергия сыйымдылығын төмендетуге бағдарлауға мәжбүр етеді және нәтижесінде бюджет қаражатын сақтай отырып, қоршаған ортаға зиянды әсерді азайтуға әкеледі. Айта кету керек, экологиялық тиімділікті арттыру жөніндегі бағдарламаларды жүзеге асыру тек инвестицияларды ғана емес, ең алдымен, сауатты шешімдер қабылдауды талап етеді. Өйткені, тіпті, экологиялық шығындары жоғары компания да міндетті түрде экологиялық тиімді бола бермейді. Мысалы, оның күш-жігері тек шығарындыларды тазарту және өндірістік қызметтің салдарымен күресу технологияларына шоғырлануы мүмкін.

Осы жағдайды зерттеу барысында жұмыста "экологиялық бағалау" ұғымының мәнін авторлық анықтамасы келесідей: «Кәсіпорындардың қоршаған ортаға әсерін экологиялық бағалау – бұл тұрақты даму жобаларының, жоспарлары мен бағдарламаларының қолайлылығын бағалауға және экологиялық шектеулерді ескере отырып, тиісті шешімдер қабылдауға мүмкіндік беретін индикаторларды болжау, талдау және айқындау үрдісі».

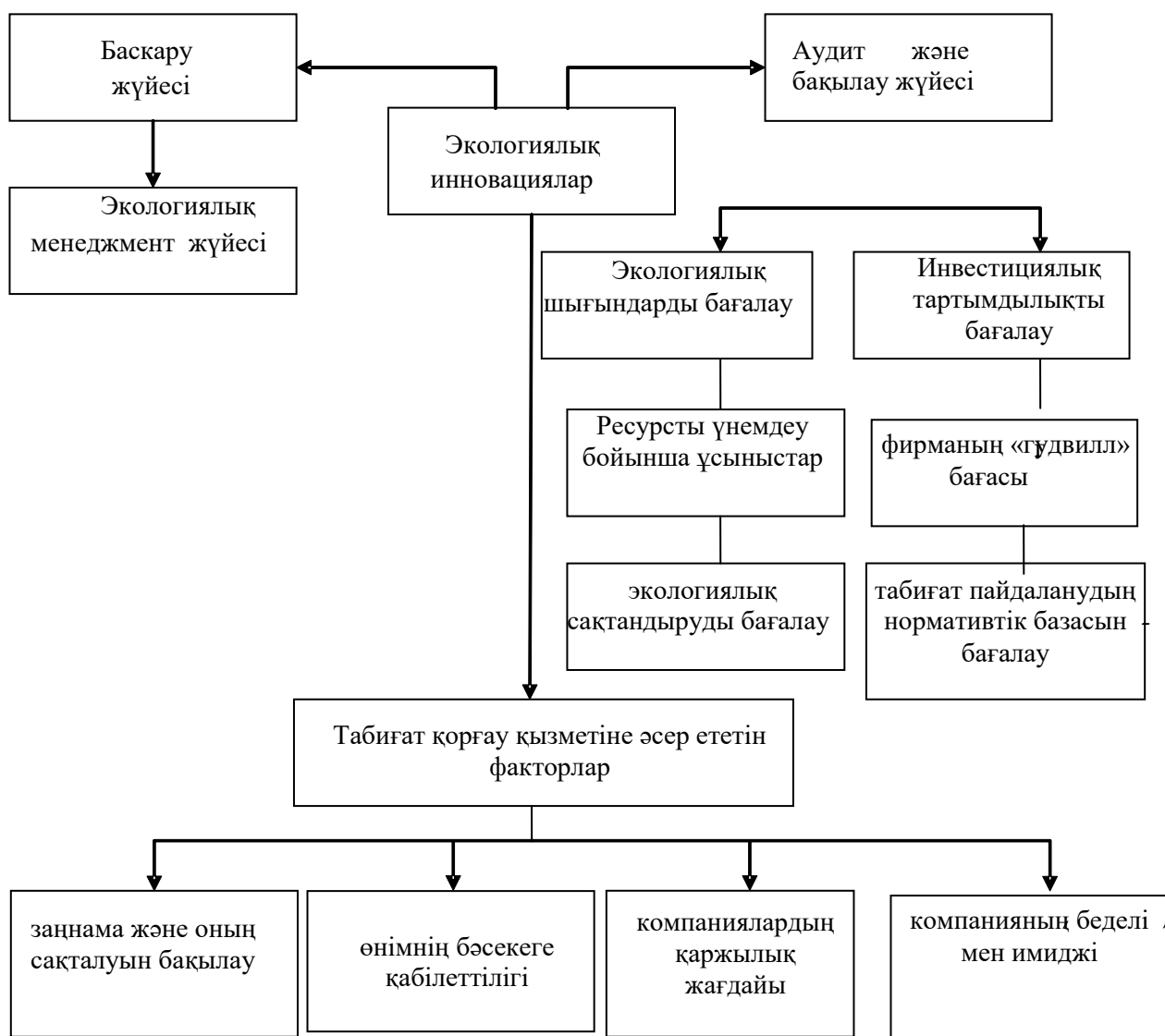
Бірқатар елдерде, соның ішінде, Қазақстанда да экологиялық-экономикалық бағалау жүргізу кезінде әлеуметтік сипаттағы әсерлер бағаланбайды. Осылайша, әртүрлі бағалау түрлерінің интеграциясының дәрежесі мен сипаты зерттеу контекстіне байланысты өзгереді. Бірыңғай халықаралық тәжірибенің болмауына қарамастан, әсердің кең спектрін қамтуға қабілетті жан-жақты бағалау қажеттілігі болып табылатын ең кең таралған позицияны тұжырымдауға болады, сонымен қатар, біздің ойымызша, оны жүзеге асырудың ең жақсы қолжетімді механизмі әлеуметтік-экологиялық және экономикалық бағалау болып табылады.

Құндық өлшем бірліктерінде әлеуметтік және экологиялық тиімділіктің әртүрлі түрлерін білдіру әрекеттері бұл тәсілдің пайдасыздығын тудырды. Бұл сапалы сәйкессіздікті және тиімділіктің қарастырылған жақтарының тең емес басымдылығын елемеге байланысты. Экологиялық инновацияның тиімділігін экологиялық-экономикалық бағалауға қатысты мәселелер бірқатар шетелдік және отандық ғалымдардың еңбектерінде көрініс тапты. Тұрақты дамудың жекелеген мәселелерін зерттеумен Сидорчук В. Л., Потравный И. М., Nutmacher, Prades, Агафонов В. Б., Азроянц Э. А., Аксенов В. В., Бобылев С. Н. және басқа да ғалымдар айналысты. Мысалы, П. Тихомиров, М. Потравный, Т. М. Тихомирова [3], экологиялық аудит - бұл шаруашылық объектісінің (кәсіпорын, муниципалдық білім беру, табиғи-шаруашылық кешен және т.б.) қазіргі, нақты қызметі деп анықтады. С.Н. Бобылев [4] және И. Г. Иутин [5], қоршаған ортаға әсер ететін жеке және заңды тұлғалардың кез келген экологиялық маңызды іс жүзіндегі қызметіне экологиялық аудит жүргізілуі тиіс деп санайды. И. М. Потравный, Е. Н. Петрова, А. Ю. Вега [6] пікірлері бойынша, аудит субъектілері - тапсырыс берушілер мен аудитті орындаушылар, ал міндетті экологиялық аудит жағдайында атқарушы биліктің мүдделі органдары, мемлекеттік және жергілікті өзін-өзі басқару органдары, сондай-ақ, аудит объектілерінің басшылары мен иелері.

Экологиялық реттеу (басқару және аудит) жүйелері мен әдістерін қалыптастыру мен енгізудің теориялық мәселелері жеткілікті зерттелгеніне қарамастан, экологиялық инновацияның тиімділігін бағалаудың теориялық-әдіснамалық негіздерін және оларды отандық өндіріс жағдайларында енгізу ерекшеліктерін қалыптастыру бойынша жұмыстар жоқ. Табиғатты пайдалану тиімділігін экологиялық-экономикалық бағалау жүйесін енгізу кәсіпорында қалыптасқан экологиялық менеджмент және аудит жүйесіне өзгерістер енгізуді көздейді. Осы саладағы көптеген зерттеулер табиғатты пайдаланудың экономикалық тиімділігін анықтау мәселелеріне арналған. С.Н. Бобылев, А.Ш.Ходжаев [7], Ресей ғалымдарының пікірінше, жобаның тиімділігін анықтау үшін 3 критерий қолданылады: таза (келтірілген) қазіргі заманғы құн (NPV), ішкі рентабельділік мөлшерлемесі (IRR) және пайда/шығын арақатынасы (BCR). Осы өлшемдерді пайдалану жобаның экологиялық тиімділігін экономикалық бағалауды есептеуді көздейді.

**Зерттеуді талқылау.** Біздің пікірімізше, бағалау үшін нарықтық бағаларды пайдалану, сондай-ақ, тікелей шығыстардың мөлшерін пайдалануға негізделген бағалау сияқты тәсілдерді қолдануға болады. Алайда, экологиялық тиімділікті зерттеуге деген көзқарас әзірленбегенін атап өткен жөн. Бұдан басқа, экологиялық инновация нәтижелерін бағалаудың қолданыстағы тәсілдерін зерделеу кәсіпорындардың қызметін сенімді бағалауға мүмкіндік беретін кәсіпорындардағы эко-инновацияның тиімділігін айқындаудың нақты ұсыныстары мен әдіснамасы әлі де жоқ екенін көрсетті. Сондай-ақ, бағалаудың қазіргі заманғы әдістерін пайдалана отырып, эко-инновацияның экологиялық және экономикалық тиімділігін жаңа әдіснамалық негізде бағалаудың ғылыми тәсілдерін дамыту қажеттілігі бар.

Сонымен, экономикалық және экологиялық тиімділік тұрғысынан негізделген шешімдер қабылдау үшін кәсіпорындардың практикалық қызметіне экологиялық тиімділікті бағалау, қоршаған ортаға әсерді бағалау, өмірлік циклді бағалау, экологиялық аудит сияқты тиімділік тұжырымдамасын іске асыру құралдарын енгізуді ұсынамыз. 1-суретте авторлар ұсынған кәсіпорындағы эко-инновациялардың менеджмент және аудит жүйесі көрсетілген.



1 сурет – Экологиялық менеджмент және аудит жүйесі

Ескерту: авторлармен әзірленген.

1-суреттен көрініп тұрғандай, экологиялық инновациялық белсенділікке бірқатар факторлар белгілі бір әсер етеді. Оларға біз мыналарды жатқыздық: заңнама және оның сақталуын бақылау, өнімнің бәсекеге қабілеттілігі, компаниялардың қаржылық жағдайы және компанияның беделі мен имиджі. Өнеркәсіптік кәсіпорындардың эко-инновацияларының тиімділігін анықтау кезінде, ең алдымен, қоғамның қажетті қауіпсіздігі мен экологиялық әлауқатын қамтамасыз етуге бағытталған талаптарды ескеру қажет. Енгізілген жобалардың нәтижелері экономикалық тиімділікпен салыстырғанда басым болуға тиіс. Нарық жағдайында, бәсекелестер алдында артықшылықтарды қамтамасыз ету мүмкін болмаған жағдайда, экономикалық әсерді айқындау кезінде әлеуметтік және экологиялық әсерлердің басымдылығы

принципіне сәйкес, оларды қауіпсіздік және экологиялық өлшемдері бойынша бір мезгілде тексере отырып, ұтымды шешімдер қабылдаған жөн.

Жасыл технологиялардың тиімділігін бағалау процесінің негізінде кәсіпорын қызметінің экологиялық аспектілерін талдау жатыр, ол осы процестің қандай проблемалық салада қолданылатынын анықтауға, бағалау үшін барлық ақпаратты жинауға, әртүрлі өрнектердегі (абсолютті, нақты, салыстырмалы, біріктірілген) экологиялық көрсеткіштердің номенклатурасын анықтауға мүмкіндік береді.

Қоршаған ортаға әсерді анықтау процесінің сапасын бағалау олардың қабылдануы туралы шешім қабылдау үшін қолданылатын толық ақпараттық базаны құрудан тұрады. Бағалау нәтижелері қалыптасқан жағдайды бақылау үшін пайдаланылады, ол қосымша ақпараттың қажеттілігін және кәсіпорындардың қоршаған ортаға теріс әсерін жұмсарту жөніндегі одан арғы шаралардың орындылығын анықтайды. Әдетте, қорытындының сапасын бағалау жұмыс аяқталғаннан кейін бірден басталады.

Қазіргі уақытта химия өнеркәсібінде ауа бассейнін шаруашылық жүргізуші субъектілердің шығарындыларымен және су объектілеріне төгінділермен ластау, өндіріс қалдықтарын орналастыру процестері белсенді дамуда. Осыған байланысты химия өнеркәсібінің ірі кен орындарының өндірістік технологияларын оңтайландыруға мүмкіндік беретін техникалық-экономикалық шешімдерді әзірлеу қажеттілігі туындайды, олардың әлеуметтік-экологиялық-экономикалық жағдайды тұрақсыздандыруға қосқан үлесі үлкен болып табылады. Эко-инновация - бұл кәсіпорынның өндірістік қызметінің қажетті шарты, оның мақсаты, қоршаған ортаны адам қызметінің теріс әсерінен қорғауды қамтамасыз ету, сондай-ақ, оның сапасын сақтау, қалпына келтіру, жақсарту және адам денсаулығын өндірістің теріс әсерінен қорғау болып табылады.

Жамбыл облысының қала құраушы компаниясы "Қазфосфат" ЖШС бүгінгі таңда химиялық өнімнің 20 түрінің-сары фосфордың, натрий триполифосфатының, минералды тыңайтқыштардың, жемдік фосфаттардың және басқалардың негізгі қазақстандық өндірушісі болып табылады. Фосфор зауытында айына 70-80 мың тоннаға жуық қож жиналады. Фосфогипс-өте жақсы мелиорант, оның көмегімен тұзды батпақтар алып жатқан жерлерді ауылшаруашылық айналымына қайтара алуға болады. Фосфогипсті кешенді өңдеудің экологиялық инновациялық жобасы натрий сульфатын, кальций карбонатын, стронций карбонатын және сирек кездесетін элементтердің қосылыстарын сода ерітіндісімен шаймалау арқылы алуды қарастырдық. Қайталама қатты қалдықтар негізінен кремнийдің қостотығымен ұсынылған, оның мөлшері қайта өңделетін фосфогипстің 1%-ынан аспайды [8].

Жоба кезең-кезеңмен жүзеге асырылуы мүмкін. Фосфогипсті кешенді қайта өңдеуді іске асыру нәтижесінде оны фосфорлы тыңайтқыштар зауыттарының үйінділерінде сақтау кезіндегі экологиялық мәселелер шешіледі, фосфогипс компоненттерінің қоршаған ортаға теріс әсері төмендейді. Фосфогипсті кешенді қайта өңдеу жөніндегі жобаны іске асыру кезінде натрий сульфаты, кальций карбонаты, сирек жер элементтерінің қосылыстары және көмірқышқыл стронций коммерциялық өнімдер болап табылады. Осы өнімдер химиялық өнімдер нарығында қалыптасқан және тұрақты сұранысқа ие.

Ресей ғалымдары фосфогипсті өңдеу әдісін ұсынды, ол тұтқыр қасиеттері бар, химиялық суды кетіретін агент - концентрацияланған күкірт қышқылын қолдана отырып, энергияны үнемдейді. Сонымен қатар, бұл жағдайда күкірт қышқылын қолдануға болады, ол қазірдің өзінде қолданылған және өндіріс қалдықтары болып табылады. Осылайша, тауарлық өнім өндірісінде бірден екі қалдықтарды энергияны аз жұмсау әдісімен пайдалану байқалады.

Негізгі шикізат базасы "Қазфосфат" ЖШС Жаңа Жамбыл фосфор зауытының қалдықтары болып табылады, олар 50 гектардан астам аумақты алып жатыр. Қазіргі уақытта қождың портландцемент және шлак портландцемент өндірісінде Қазақстан мен Орта Азияның цемент

зауыттарында ішінара (30% - дан аспайтын) минералды қоспа ретінде пайдаланылатыны атап өтілді.

Энергияны үнемдеп отырып, қалдықтарды өңдеудің бұл әдісі тауарлық өнімдерді алу арқылы құнды компоненттерді тиімді алуға және ерітінділермен жабылған технологиялық сызбалар мен қатты өнімдер үшін аз қалдықтарды жасауға мүмкіндік береді.

Экологиялық фактор - жаңа үйінділердің пайда болуының алдын алу, фосфор өнеркәсібінде шығарылатын өнімнің ассортиментін кеңейту: жоғары меншікті және ерекше наноқұрылымы бар тұндырылған кремний диоксиді, жұқа дисперсті ұнтақ түріндегі карбонатты-силикатты тұнба, натрий триполифосфаты. Технологияны іске асырудан болатын болжамды экономикалық тиімділік 15 млн. АҚШ доллары. Кажетті инвестициялар - 1,5 млрд. теңге.

**Зерттеу нәтижелері.** Қалдықтардың жиналуын азайту және олардың қоршаған ортаға әсерін азайту жөніндегі іс-шараларды іске асыру шеңберінде фосфор зауыт мамандары тарихи қалдықтарды қалдықсыз кәдеге жарату жобасын әзірледі. "Қазфосфат" компаниясы қуаты 5 мың тонна фосфор-калий тыңайтқыштарын өндіруді және жылына 70 млн текше метр азот - ауаны бөлу блогын іске қосты. Екі өндіріске жалпы алғанда 1,5 млрд. теңгеге жуық қаржы салып, фосфоршылар 1 млн. тоннаға жуық сары фосфор өндірісінің қалдықтарын кәдеге жарату мәселесін шешті [9].

Таразда орналасқан "Қазфосфат" филиалының – "Минералды тыңайтқыштар" зауытының аумағында фосфор қышқылын өндіру кезінде алынатын қалдық – 10 млн. тоннадан астам фосфогипс жиналды. Соңғысы, өз кезегінде, ауыл шаруашылығында қолданылатын аммофос тыңайтқышының дайын өнімін алу үшін қолданылады. Қазақстанның жол құрылысы үшін фосфор шламын пайдалану экономикалық жағынан тиімді және фосфор өнеркәсібінің қалдықтарын кәдеге жарату мәселесін шешуге көмектеседі. "Қазфосфат" ЖШС фосфор шламын кәдеге жарату бойынша іс-шара енгізілді, бұл әк-сода шламы ретінде өндіріс қалдығының түзілуін болдырмады және жыл басынан бері 1,026 мың тонна көлемінде фосфор шламын кәдеге жаратуға мүмкіндік берді [8].

Экологиялық инвестициялық жобалардың тиімділігін бағалау үшін критериялды есептеу тетігі бойынша олардың критерийлердің әрқайсысына сәйкестігін анықтау болып табылады (критериялды бағалау). Инновацияларды бағалаудың негізгі критерийі қаржы-экономикалық өлшемшарттар мен экологиялық өлшемшарттар болып табылады. Қаржылық-экономикалық өлшемдерге мыналарды жатқызуға болады:

- ықтимал жылдық пайда;
- таза пайданың күтілетін нормасы;
- инвестициялардың экономикалық тиімділігі өлшемдеріне сәйкестігі;
- инновацияларды іске асыруға арналған бастапқы шығындар;
- инновация ақталатын болжамды уақыт.

Ал негізгі экологиялық критерийлер құрамына:

- қалдықтарды кәдеге жаратуға арналған қосымша шығыстар;
- атмосфераға, топыраққа, суға зиянды заттардың шығарылуын азайту;
- өндіріс қалдықтарын азайту;
- инновацияның экологиялығын жақсарту жатады.

Жоғарыда сипатталған жобалардың тиімділігін критериялды бағалау тетігін пайдалану негізінде біз "Қазфосфат" ЖШС-де жобалардың экономикалық және экологиялық тиімділігіне есеп жүргіздік. Жалпы, химия өнеркәсібі кәсіпорындарында эко-инновация элементтерін қолдануды талдау барысында "Қазфосфат" ЖШС-нің өз қаражаты есебінен Жаңа Жамбыл фосфор зауытының технологияларын жаңғырту, жабдықтарын жаңарту, жаңа өндірістерді енгізу жүргізілгені анықталды. Қазірдің өзінде энергия үнемдеу, өндіріс қалдықтарын кәдеге жарату, жаңа цехтар мен технологиялық желілер салу жүйелері бөлігінде 18,5 млрд. еңге сомасына

2010 - нан 2015-ке дейін 12 жоба іске асырылды.

1 кестеде көрсетілген 7 жоба іске асырылу сатысында, оның ішінде, Тараздағы "Минералды тыңайтқыштар" зауытында экстракциялық фосфор қышқылы (ЭФК-1) өндірісін кеңейту. Ағымдағы жылдың аяғында іске қосылады деп күтілетін жобаның бірінші кезеңі. Фосфор қышқылы өндірісін қазіргі 70 000 тоннадан 220 000 тоннаға дейін арттыруды көздейді. Бұл аммофос өндірісін 500 000 тоннаға дейін арттыруға мүмкіндік береді. Екінші кезеңнің аяқталуы 2021 жылға қарай өнім өндіру қуатын 1 млн. тоннаға дейін арттырады. Жобаның бірінші кезеңінің құны - 8,2 млрд. теңге. "Қазфосфат" технологияларды дамытуда, жабдықтарды жаңартуда, ресурс үнемдейтін жаңа өндірістерді енгізуде бәсекелестерден артта қалмайды [5]. "Қазфосфат" ЖШС компаниясының жалғасып жатқан жасыл экологиялық инвестициялық жобаларының тізбесі 1-кестеде келтірілген. Жобаларды іске асыру үшін қажетті соманың көлемі 29,8 млрд. теңге.

Алынған экологиялық әсерлерді ескере отырып, 1 жыл ішінде алынған жаңа жасыл экологиялық жобаларды енгізудің жалпы экономикалық тиімділігін есептедік. Алынған  $\Delta_{эф}$  тиімділік коэффициенті  $\Delta_{эф} > 1,5$  демек, кәсіпорында жасыл технологияны қолдану экономикалық тұрғыдан тиімді.

Тиімді ресурс үнемдеуші қызмет өндірістің экономикалық тиімділігімен үйлесуге тиіс, яғни кәсіпорынның өзі қоршаған ортаны қорғау жөніндегі іс-шараларды қаржыландыруға мүдделі болатын және бұл кәсіпорын үшін экономикалық жағынан тиімді болатын жасыл технологияларды қолдануға жағдай жасау қажет екенін атап өткен жөн.

1-кесте

"Қазфосфат" ЖШС экологиялық инвестициялық жобалары

№	Жалғасатын және жоспарланған инвестициялық жобалар 2016-2021жж.	Инвестиция көлемі, млн. теңге
1	Агломерат өндірісінде жаңа коттрель сүтін кәдеге жарату	28,1
2	Фосфорды жағудан жылуды кәдеге жарату қондырғысын енгізу	40
3	Экстракциялық фосфор қышқылы (ЭФК) қайта құру-1 кезең	7683,2
4	Азықтық фосфаттар (түйіршіктелген өндірісін қайта құру)	256
5	Фосфор өндірісінің қалдықтарын қайта өңдеу негізінде тыңайтқыштар шығару жөніндегі өндірісті салу	4410
6	Байыту фабрикасын салу	13876
7	Бескүіртті фосфор өндірісін жобалау және салу	3500
Барлығы:		29 793,3
Ескерту - авторлармен жасаған [10] негізінде.		

Құрамында фосфор бар шламдарды қайта өңдеу бойынша экологиялық таза технологияларды енгізу; түйіршіктелген және ұнтақ тәрізді минералды тыңайтқыштарды ала отырып, әк және құрамында фосфор бар шламдардың шикізат базасында байытылған минералды тұздардың (тыңайтқыштың) жаңа түрлерін өндіру саласындағы технологиялық процестерді жетілдіру; құрамында "нашар" фосфор бар шламдарды шламдарды терең бөлу технологиясын енгізе отырып, пысықтау экологиялық-экономикалық тиімділікке ие .

Өзірленген технология бір уақытта күкірт және азот қышқылдарын алуға мүмкіндік



береді. Қуаты 220 мың тонна күкірт қондырғысының орындалған техникалық-экономикалық есебі оның аналогты құрастырылмаған өндірістермен салыстырғанда артықшылығын көрсетті, экономикалық тиім шамамен 228,8 млн. теңгені құрайды.

**Қорытынды.** Жүргізілген зерттеу нәтижелері химия кәсіпорындарында экоинновациялардың тиімділігін экологиялық-экономикалық бағалауды енгізу бойынша ұсыныстарды негіздеуге бағытталған. Теориялық және әдіснамалық ұсыныстардың көпшілігі химия өнеркәсібі кәсіпорындарының практикалық қызметінде оларды тікелей қолдану мүмкіндігін қамтамасыз ететін кезеңге жеткізілді. Табиғат қорғау қызметінің тиімділік көрсеткіштерін бағалау әрбір кәсіпорынның қандай да бір экологиялық мәселеге үлесін анықтауға және оның одан әрі қызметінің негізгі бағыттарын әзірлеуге мүмкіндік береді.

### Әдебиеттер тізімі

1. Co-efficiency Indicators project. A first set of eco-efficiency indicators for industry: Pilot study. – Anite. - 2009. - p. 38-48.
2. Eco-efficient Leadership for Improved Economic and Environmental Performance. -WBCSD. - 2018. - 345 p.
3. Тихомиров Н.П. Методы анализа и управления эколого-экономическими рисками: учебное пособие для вузов / Н.П. Тихомиров, И.М. Потравный, Т.М. Тихомирова. - М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2003. - 350 с.
4. Экологический аудит. Теория и практика: учебник для студентов вузов /под ред. И.М. Потравного. - М.: Изд-во: ЮНИТИ-ДАНА, 2013. – 583 с.
5. Иутин И.Г. Экологический аудит: роль, сущность и вопросы, требующие правового регулирования / И.Г. Иутин // Журнал российского права. - 2008. - № 2. - С. 94-102.
6. Петрова В.И. Концепция аудита: основные элементы / В.И. Петрова // Аудиторские ведомости. - 2009. - № 12. - С. 3-15.
7. Бобылев С.Н. Цели развития тысячелетия ООН и обеспечение экологической устойчивости России / С.Н. Бобылев // Экологическое право. - 2006. - № 1. - С. 40-46.
8. Турдалин Т. Полигон для своих отходов недалеко от Тараза построит «Казфосфат».[Электрон.ресурс].-2019.-URL:<https://kursiv.kz/news/>(дата обращения: 25.09.2020).
9. Скрипник Г. Отходы химпроизводства с советского прошлого перерабатывает предприятие в Таразе. [Электрон. ресурс]. - 2017.-URL: <https://www.inform.kz/ru/othody-himproizvodstva-s-sovetskogo-proshlogo-pererabatyvaet-predpriyatie> (дата обращения: 29.10.2020).
10. Курманов Б. «Казфосфат» планирует увеличить производство удобрений 50%. [Электрон.ресурс].-2016.-URL:<https://forbes.kz//finances/markets/> (дата обращения 2.09.2020).

К.У. Стамкулова<sup>1</sup>, М. У. Стамкулова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НАО Университет Нархоз, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова Шымкент, Казахстан

### Экономическая оценка экологических инноваций в химическом производстве

**Аннотация.** В результате проведенного исследования определены особенности проведения экономической оценки эффективности экологических инноваций. Основные отличия заключаются в том, что внедрение экологических проектов приводит не только к экономическому, но и экологическому эффекту. Этот результат (снижение выбросов, сокращение отходов) также необходимо выразить в денежном выражении. Цель данной статьи - провести анализ методики оценки экономической и экологической эффективности на примере химического производства. Результаты исследования показали, что основой нового метода оценки является взаимосвязь трех основных результатов: экономический, экологический и социальный эффекты. Предлагается внедрить в практическую деятельность предприятий инструменты реализации концепции эффективности, таких как оценка экологической эффективности, оценка воздействия на окружающую среду, система экологического менеджмента и аудита. Данная оценка не только обеспечивает прогноз и анализ экономически эффективных проектов, но и позволяет определить индикаторы, характеризующие приемлемость проектов, планов и программ устойчивого развития и принять соответствующие решения с учетом экологических ограничений. Авторами обоснованы предложения по внедрению эколого-экономической оценки эффективности эко-инноваций на химических предприятиях. Большинство теоретико-методологических рекомендаций доведено до стадии, обеспечивающей возможность их непосредственного применения в практической деятельности предприятий химической промышленности. Оценка показателей эффективности экологических инноваций позволяет определить вклад каждого предприятия в ту или иную экологическую проблему и разработать основные направления его дальнейшей деятельности.

**Ключевые слова:** эколого-экономическая оценка, эффективность, экологические инновации, химические технологии, утилизация отходов.

K. U. Stamkulova<sup>1</sup>, M. U. Stamkulova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Narxoz University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

### Economic assessment of environmental innovations in chemical production

**Abstract.** As a result of the study, the features of conducting an economic assessment of the effectiveness of environmental innovations are determined. The main differences are that when implementing environmental projects, in addition to the economic effect, the environmental result is also achieved. This result (reduced emissions, reduced waste) also needs to be expressed in monetary terms. The purpose of this article is to analyze the methodology for assessing economic and environmental efficiency on the example of chemical production. The results of the study showed that the basis of the new assessment method is the relationship of three main results: economic, environmental and social effects. It is proposed to introduce into the practical activities of enterprises tools for implementing the concept of efficiency, such as environmental performance assessment,

environmental impact assessment, environmental management and audit system. This assessment not only provides a forecast and analysis of cost-effective projects, but also allows you to identify indicators that allow you to assess the acceptability of projects, plans and programs for sustainable development and make appropriate decisions taking into account environmental constraints. The authors substantiate proposals for the implementation of environmental and economic assessment of the effectiveness of eco-innovations in chemical enterprises. Most of the theoretical and methodological recommendations have been brought to the stage where they can be directly applied in the practical activities of chemical industry enterprises. Assessment of environmental innovation performance indicators allows you to determine the contribution of each enterprise to a particular environmental problem and develop the main directions of its future activities.

**Keywords:** environmental and economic assessment, efficiency, environmental innovations, chemical technologies, waste management.

### References

1. Co-efficiency Indicators project. A first set of eco-efficiency indicators for industry: Pilot study. – Anita, 2009. - P. 38-48.
2. Eco-efficient Leadership for Improved Economic and Environmental Performance. -WBCSD. 2018. - 345 p.
3. Tihomirov N.P. Metody analiza i upravleniya ekologo-ekonomicheskimi riskami: uchebnoe posobie dlya vuzov / N.P. Tihomirov, I.M. Potravnyj, T.M. Tihomirova. - M.: YUNITI-DANA, 2003. - 350 s.
4. Ekologicheskij audit. Teoriya i praktika: uchebnik dlya studentov vuzov / pod red. I.M. Potravnogo. - M.: Izd-vo: YUNITI-DANA, 2013. – 583 s.
5. Iutin I.G. Ekologicheskij audit: rol', sushchnost' i voprosy, trebuyushchie pravovogo regulirovaniya / I.G. Iutin // ZHurnal rossijskogo prava. - 2008. - № 2. - S. 94-102.
6. Petrova V.I. Konceptsiya audita: osnovnye elementy / V.I. Petrova // Auditorskie vedomosti. - 2009. - № 12. - S. 3-15.
7. Bobylev S.N. Celi razvitiya tsysyacheletiya OON i obespechenie ekologicheskoy ustojchivosti Rossii / S.N. Bobylev // Ekologicheskoe pravo. - 2006. - № 1. - S. 40-46.
8. Turdalın T. Poligon dlja svoih othodov nedaleko ot Taraza postroit «Kazfosfat».[ Electronic resource].-2019.-URL:<https://kursiv.kz/news/> (accessed: 25.09.2020).
9. Skripnik G. Othody himproizvodstva s sovetskogo proshlogo pererabatyvaet predpriyatіe v Taraze. [Electronic resource]. - 2017.-URL: <https://www.inform.kz/ru/othody-himproizvodstva-s-sovetskogo-proshlogo-pererabatyvaet-predpriyatіe> (accessed: 29.10.2020).
10. Kurmanov B. «Kazfosfat» planiruet uvelichit' proizvodstvo udobrenij 50%. [Electronic resource].-2016.-URL:<https://forbes.kz//finances/markets/> (accessed: 2.09.2020).

#### **Авторлар туралы мәлімет:**

**Стамқұлова К.У.** – экономика ғылымдарының докторы, «Экология» білім беру бағдарламасының профессоры, "Нархоз университеті" КЕАҚ, Алматы, Қазақстан.

**Стамқұлова М.У.** – экономика ғылымдарының кандидаты, туризм кафедрасының аға оқытушысы, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.

**Stamkulova K.U.**- doctor of Economics, Professor of the educational program Ecology, "Narhoz University", Str. Zhandosova,55, Almaty, Kazakhstan.

**Stamkulova M. U.**- candidate of economic sciences, senior lecturer of the department of Tourism, M. Auezov South Kazakhstan state University, ave.Tauke Khan, 5, Shymkent, Kazakhstan.



IRSTI 87.35.91

**G.E. Saspugayeva, A. M. Zhaken**

*L.N. Gumilyov Eurasian National University,*

*Nur-Sultan, Kazakhstan*

*(Email: gulnur\_erzhanovna@mail.ru, zhaken.asel@gmail.com)*

## **Evaluation of the method of territorial redistribution of the flow of the Irtysh river to the Central and Northern regions of Kazakhstan**

**Abstract:** *The article provides an overview of the world experience of territorial redistribution of surface water resources, using the experience of the People's Republic of China, the North American continent, and the projects of the Soviet Union. Based on the world experience, it should be noted that large-scale river flow transfer projects are not effective for several reasons, such as a significant impact on the environment, the emergence of difficulties in regulating geopolitics, and the high cost of implementing projects. However, the diversion of many small and inter-basin transfers has shown positive results. Such river flow transfers allow us to solve several problems, such as socio-economic development of the region, maintaining the stability of the ecosystem, which is achieved by preserving local water resources. Taking into account the experience of other countries, it was proposed to design a canal to provide the Central and Northern regions of Kazakhstan to solve present water management problems and maintain the environmental stability of the region.*

**Keywords:** *water resources, flow regulation, territorial redistribution of water resources, river flow redistribution, inter-basin water transfer, development of water distribution systems, Irtysh river.*

**DOI: 10.32523/2616-6771-2020-133-100-106**

---

**Introduction.** «Water is the basis of life», this saying is as old as the world. Water is one of the main elements of life on Earth. Today, the relevance of the problem of water resources around the world has long been recognized and actively investigated, especially in the light of the lack of fresh water. The IV UN Report «Managing Water under Uncertainty and Risk» noted that water underpins all aspects of development. It is the only mediator, linking the various sectors of the economy and through a bridging role which can control all aspects of life together [1]. The Message of the President of the Republic of Kazakhstan to the people of Kazakhstan noted, «Water is an extremely limited resource and the struggle for the possession of water sources is becoming a major factor in geopolitics, being one of the causes of tension and conflicts on the planet. The year 2050 is the real term that the world community is currently focusing on in its development» [2]. In the coming decades, it is crucial to take decisive measures for the rational use of water resources, especially taking into account the natural distribution of resources.

Water distribution systems have a very long and rich history. Since the third Millennium BC, mankind has been using water distribution and water supply systems. One of these achievements is the Grand Canal in China. The length of the currently active section is 1,782 km (including branches to Beijing, Hangzhou and Nantong – 2,470 km), which is 20 times the length of the Panama Canal and 10 times the length of the Suez Canal. Moreover, some historians tend to believe that China has emerged as a prosperous empire due to this canal. According to China's strategic plans, work on the reconstruction of

the Grand canal is planned in the near future due to the increasing consumption of fresh water by the population, industry and agriculture. Measures are also being planned to divert some water from flood-prone rivers to water-scarce areas.

Diversion of part of the Yangtze River flow to northern China is another major project of the People's Republic of China. China's strong economic potential, its unified, well-thought-out state water management system and its centuries-long experience enabled it to embark on one of the biggest water projects in the history of mankind in 2002. The Implementation of this gigantic project, estimated at \$62 billion, would make it possible to divert approximately 45 km<sup>3</sup> of water annually to various regions in the north of the country by 2050, thereby providing water to 300 million people and ensuring strong economic growth. Three canals with a length of 1300 km each should be built. Once completed, the country's main waterways (the Yangtze, Huanghe, Huaihe, and Haihe rivers) will form a single multi-purpose water management system. This will be achieved by diverting the flow along three routes, stretching from south to north and originating in the east, center and west of the country.

The North American Water and Power Alliance (NAWAPA) has been carrying out work in this field since the 1950s. It was planned to move about 175 km per year to provide water to seven provinces in Canada, thirty-three states in the United States, and three states in Mexico. According to the designers, a depression in the Rocky Mountains 800 km long between the ridges from Northern British Columbia to the state of Montana could become a giant reservoir, where water was to be distributed through a complex network of engineering structures using pumping stations. The total length of canals and aqueducts was to be 10,800 km, and tunnels were to be 2,900 km. The cost of the project was estimated at \$100 billion in the 1960s and 1970s, and the construction period could reach 30 years. One of the important problems was the need to relocate 60 thousand people. Another difficulty was the various interests of the partners of the project. The lack of water was primarily a concern for the United States and Mexico, and most water resources planned for redistribution belonged to Canada, and the country might need them soon. This has led experts to refrain from redistributing water resources from the north of the continent to the south.

Projects for diversion river flow were also developed in the Soviet Union. The first projects for diversion river flow were developed in 1868. The project «Transfer of part of the flow of Siberian rivers to Kazakhstan and Central Asia» is a Soviet project aimed at providing water to the arid regions of the country. It was one of the most ambitious engineering and construction projects of the XX century, which was never implemented. The project was suspended in construction due to discovered flaws in the project. The project provoked the processes of soil erosion and soil salinization, the emergence of new foci of water-borne diseases, such as tularemia outbreaks in Kalmykia, and the project also caused disruption of saiga migration routes, the death of sturgeon juveniles at the water intake site, etc.

**Irtysk-Karaganda Canal.** In the late 1940s, problems of water scarcity in Central Kazakhstan began to be raised more often. There were 2174 river flows through the territory of Kazakhstan, including the Irtysk, Ishim, Ural, Syr Darya, Ili and other rivers. However, only 5.5% of the river water reached Central Kazakhstan. The canal was constructed between 1962 and 1974. The issue of water scarcity in the city of Karaganda has been immediately resolved, and mechanical engineering, chemical industry, heat and power engineering, and irrigated agriculture began to develop rapidly. The canal became an important strategic water management object. Thereby the expansion and creation of new production facilities has begun. The total length of the canal is 458 km, 272 km of which runs through the territory of the Pavlodar region and 186 km – in the Karaganda region.

The main structures of the canal are 22 pumping stations, 14 reservoirs and 34 sections of the canal. The estimated water supply of the canal in its current state is 1200 million m<sup>3</sup> per year. The construction of the Irtysk-Karaganda canal contributed to the active development of metallurgical production while preserving the region's water resources.

Based on international experience, it can be noted that large-scale transfers are not always justified for several reasons, such as significant environmental impact, geopolitics, and the cost

of implementing projects. And yet, a large number of moderate flow transfer systems are currently being designed, built and operated in many countries. Their total volume in the world is about 400 km<sup>3</sup>/year. In combination with flow regulation, they provide for large regions, while simultaneously solving problems of energy, transport, irrigation, recreation, and employment. Designing and managing such systems is one of the most important water management tasks.

The need for territorial redistribution of runoff in Kazakhstan lies in the uneven distribution of natural waters, the discrepancy in the distribution of water and other natural resources, the geography of the location of water-intensive sectors of the economy. In particular, the northern and central regions of Kazakhstan, where favorable agro-climatic resources are concentrated, are not sufficiently provided with water. Table 1 shows the total runoff for the water management basins of Kazakhstan [3].

Table 1 – Distribution of water resources by water management basins of the Republic of Kazakhstan

№	Water management basin	Total flow, mil. m <sup>3</sup> /year	Average annual population, thsnd. people	Total flow per 1 person, thsnd. m <sup>3</sup> /year
1	Aral-Syrdarya	17990	3174	5,7
2	Balkhash-Alakol	27681	3544	7,8
3	Irtys	33660	2010	16,7
4	Ishim	2820	1969	1,4
5	Zhaiyk-Caspian	11238	2370	4,7
6	Nura-Sarysu	1365,7	1245	1,1
7	Tobol-Turgay	1926	932	2,1
8	Shu-Talas	4244	1078	3,9

According to the international classification of water availability, shown in Table 2, regions with water resources of less than 1,700 m<sup>3</sup> per person per year are classified as water-scarce [4].

Table 2 – Water resource availability indicators

Water availability indicator (thousand m <sup>3</sup> /year per person)	Water resource availability category
> 1,7	water-supplied (no stress)
1,0-1,7	insufficient water supply (stress)
0,5-1,0	water-deficient (scarcity)
< 0,5	extremely water-deficient (absolute scarcity)

In accordance with the forecast of socio-economic development in the Central Northern regions of Kazakhstan, intensive development of economic sectors is planned.

The perspective economic specialization of the Northern and Central regions is defined as agro-industrial complex, metallurgical and coal industry, electric power industry, in the Pavlodar region – oil refining, in the capital of the Republic, the city of Nur-Sultan – administrative, business, financial and educational services [5, 6].

Planned measures for the development of agriculture in the Central region: the construction of new processing plants include: large dairy farms and livestock farms in all the districts; establishment of procurement and marketing cooperatives for the purchase and implementation of livestock production, creation of large complexes and feedlots for growing out and fattening of cattle, obtained from private farms in each area; construction of plants for deep processing of grain and production of gluten and starch; construction of poultry farms, production complexes for processing meat products, production of sausages and semi-finished products, canned food; expansion of sown areas of grain and oilseeds,



creation of appropriate vegetable and grain storage facilities [7, 8, 9, 10].

It is assumed that by 2030, the joint development of the region will contribute to the growth of the gross regional product by 5,5 times, the volume of investment in fixed assets and industrial production – by 3,1 times, the volume of gross agricultural output – by 4,6 times.

**Research results.** To successfully implement the planned development parameters, it is necessary to provide water resources to economic sectors. Meanwhile, based on water management balances developed within the framework of integrated use and protection of water resources of the Ishim, Nura and Tobol rivers, which cover the territory of Northern and Central Kazakhstan respectively, the availability of local water resources is no longer sufficient in the long term.

On the territory of Kazakhstan, the only source that can increase water availability in the Esil basin is the Irtysh donor river, where up to 33% of the country's total surface runoff is formed.

According to the recommendations of the Committee on Water Problems of the United Nations Economic Commission for Europe, it is considered that the intensity of water use, at which less than 10% of the river flow is withdrawn, is satisfactory, 20% – require restrictions on water use and the implementation of measures to regulate the flow, if more than 20% – the water body will not be able to ensure the socio-economic development of the territory [11].

With equal water allocation of the Irtysh river flow with the Russian Federation, it is possible to take up to 4,5 km<sup>3</sup> of water for transfer to the Central and Northern regions of the country, which is less than 15% of the flow [12].

The water intake of the proposed canal will be carried out from the Shulba hydroelectric power plant (hereinafter referred to as HPP). The construction of the second stage of the Shulba HPP will increase the level of the normal retaining level to 252,5 meters with a useful reservoir capacity of 7,5 km<sup>3</sup>. The proposed canal to provide for the Central and Northern regions of Kazakhstan can be laid within the Kazakh Uplands, which is characterized by the general elevation of the territory with a range of heights from 200 to 1500 m. The scheme of the projected canal is shown in Figure 1.



Figure1 – Scheme of the projected flow transfer canal

The route of the canal will mostly run along the western part of the Kazakh Uplands, where two low-mountain massifs stand out – the Kokshetau upland (947 m) and Ulytau (1133 m), separated by a vast Tengiz-Kurgaldzhin depression with a flat plain terrain [13]. Such conditions make it possible to implement a self-flowing option, which reduces the cost of building pumping stations and subsequent operating costs for machinery water supply.

**Conclusion.** Many projects on the territorial redistribution of water resources started in the Soviet era. But there hasn't been conducted research in this area in modern Kazakhstan with a focus on the balance between the interests of economic development and ecological stability. In recent years, countries participating in the Water Convention of the United Nations Economic Commission for Europe, as well as many experts on water resources and ecology, have concluded that a global assessment of the «water-food-energy-ecosystems» relationship called Nexus is significant. Within the framework of this initiative, various activities are being carried out to improve intersectoral interaction at the local and transboundary levels. Based on the above, the solution to the problem of water scarcity through the territorial redistribution of river flow to the Northern and Central regions of the Republic of Kazakhstan should be developed taking into account the environmental component as an integral part of the sustainable development of the affected regions.

### References

- 1 The fourth edition of the United Nations World Water Development Report (WWDR4), «Managing Water under Uncertainty and Risk», 2012. – 407 c. – URL: <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/pdf/WWDR4%20Volume%201-Managing%20Water%20under%20Uncertainty%20and%20Risk.pdf>. (accessed: 16.10.2020)
- 2 Address by the President of the Republic of Kazakhstan, Leader of the Nation, N.Nazarbayev «Strategy Kazakhstan-2050»: new political course of the established state», Astana, 2012.
- 3 Ryabcev A.D. Mirovoj opyt perebroski rechnogo stoka [World experience of river flow transfer], (Kazgiprovodkhoz Institute, 2019. 27 p) [in Russian]
- 4 Yasinskij V.A., Imamniyazova G.A. Sovremennye tendencii v sovershenstvovanii upravleniya vodnymi resursami v gosudarstvah-uchastnikah SNG. [Current trends in improving water resources management in the CIS member States] (Eurasian Development Bank, Almaty, 2013. pp. 17-18) ISBN 978-601-7151-40-9. Available at: [http://www.cawater-info.net/library/rus/eabr\\_19\\_ru.pdf](http://www.cawater-info.net/library/rus/eabr_19_ru.pdf). Available at: [http://www.cawater-info.net/library/rus/eabr\\_19\\_ru.pdf](http://www.cawater-info.net/library/rus/eabr_19_ru.pdf). (accessed: 16.10.2020) [in Russian]
- 5 Nur-Sultan qalasy damytudyn 2016-2020 jyldarga arналған bagdarlamasy, Nur-Sultan qalasy maslihatynyn 2019 jylgy 31 qazandagy № 442/56-VI sheshimine qosymsha [Nur-Sultan City Development Program for 2016-2020, appendix to the decision of the Nur-Sultan City maslikhat No. 442/56-VI dated October 31] 2019. – 45 p. [in Kazakh]
- 6 Pavlodar oblysynyn aumagyn damytudyn 2016-2020 jyldarga arналған bagdarlamasy, Pavlodar oblystyq maslihatynyn (VI sailangan XXV sessiyasy) 2018 jylgy 21 qarashadagy № 275/25 sheshimine qosymsha [Program for the development of the territory of the Pavlodar region for 2016-2020, appendix to the decision of the Pavlodar regional maslikhat (XXV session of the VI convocation) No. 275/25 dated November 21, 2018]. Pavlodar, 2016. – 167 p. [in Kazakh]
- 7 Qazaqstan Respublikasynyn 2019-2023 jyldarga arналған aleumettik-ekonomikalyq damu boljamy. Birinshi kezen. 2018 jylgy 15 мамыrdagy RBK otyrysynda №9 hattama maquldandy [Forecast of socio-economic development of the Republic of Kazakhstan for 2019-2023. The first stage. Protocol No. 9]. – 51 p. [in Kazakh]
- 8 Qazaqstan Respublikasy Qaragandy oblysynyn 2020-2023 jyldarga arналған aleumettik-ekonomikalyq damu boljamy, Qaragandy oblysy akimdiginin 2018 jylgy 09 qazandagy №54/01 qaulysymen maquldanghan [Forecast of socio-economic development of Karaganda region of the Republic of Kazakhstan for 2020-2023, approved by the resolution of the akimat of Karaganda region No. 54/01]. 2018. – 145 p. [in Kazakh]
- 9 Qazaqstan Respublikasy Aqmola oblysynyn 2020-2024 jyldarga arналған aleumettik-ekonomikalyq damu boljamy 2-kezen [Forecast of socio-economic development of Akmola region of the Republic

- of Kazakhstan for 2020-2024 Stage 2]. 2019. – 47 p. [in Kazakh]
- 10 Qazaqstan Respublikasy Soltustik Qazaqstan oblysynyn 2020-2024 jyldarga amalghan aleumettik-ekonomikalыq damu boljamy 2-kezen, Soltustik Qazaqstan oblysy akimdiginin 2019 jylgy 9 qazandagy №284, Petropavl, 2019 jylgy qyrkuiek qaulysyna qosymsha [Forecast of socio-economic development of the North Kazakhstan region of the Republic of Kazakhstan for 2020-2024 period 2, appendix to the resolution of the akimat of the North Kazakhstan region dated October 9, 2019 No. 284]. 2019. – 27 p. [in Kazakh]
  - 11 Novikova N.M., Kuzmina Zh.V., Podolskij S.A., Balyuk T.V. Kriterii, ogranichivayushchie regulirovanie rechnogo stoka po ekologicheskim pokazatelyam // Aridnye ekosistemy [Criteria limiting the regulation of river flow by environmental indicators // Arid ecosystems: volume 11, no. 28] (Moscow: Institute of water problems of the Russian Academy of Sciences, 2005) Available at: [http://aridecosystems.ru/wp-content/uploads/2019/01/Arid\\_total\\_Vol.11\\_N28\\_20015.pdf](http://aridecosystems.ru/wp-content/uploads/2019/01/Arid_total_Vol.11_N28_20015.pdf). (accessed: 16.10.2020) [in Russian]
  - 12 Ministerstvo selskogo hozyajstva Respubliki Kazahstan, Komitet po vodnym resursam Proizvodstvennyj kooperativ «Institut Kazgiprovodhoz». Spravka po voprosu obosnovaniya stroitelstva «kompleksa Astana» [Ministry of Agriculture of the Republic of Kazakhstan, Committee on Water Resources Production Cooperative «Kazgiprovodkhoz Institute». Reference on the issue of justification of the construction of the «Astana complex»]. Almaty, 2012. – 36 p. [in Russian]
  - 13 Ministerstvo selskogo hozyajstva Respubliki Kazahstan, Komitet po vodnym resursam Proizvodstvennyj kooperativ «Institut Kazgiprovodhoz». Nauchnye i proektnye prorabotki po perebroske stoka v Kazahstan i Srednyuyu Aziyu. Tom I [Ministry of Agriculture of the Republic of Kazakhstan, Committee on Water Resources Production Cooperative «Kazgiprovodkhoz Institute». Scientific and design studies on the transfer of runoff to Kazakhstan and Central Asia. Vol. I]. Almaty, 2011. – 80 p. [in Russian]

**Г.Е. Саспугаева, Ә. М. Жакен**

*Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан*  
(Email: [gulnur\\_erzhanovna@mail.ru](mailto:gulnur_erzhanovna@mail.ru), [zhaken.asel@gmail.com](mailto:zhaken.asel@gmail.com))

**Ертіс өзенінің ағынын Қазақстанның Орталық және Солтүстік аудандарына аумақтық қайта бөлу әдісін бағалау**

**Аннотация:** Мақалада жер үсті су ресурстарын аумақтық бөлудің әлемдік тәжірибесіне, атап айтқанда Қытай Халық Республикасының, Солтүстік Америка континентінің тәжірибесіне, Кеңес Одағының жобаларына шолу жасалады. Әлемдік тәжірибеге сүйене отырып, ағынды суларды бұрудың кең ауқымды жобалары қоршаған ортаға айтарлықтай әсер етуі, геосаясатты реттеудегі қиындықтардың туындауы, жобаларды іске асырудың жоғары құны сияқты бірқатар себептері бойынша тиімді емес екенін атап өткен жөн. Алайда, көптеген шағын және ішкі бассейнаралық ағынды суларды бұру оң нәтиже көрсетті. Мұндай ағынды суларды бұру аймақтың әлеуметтік-экономикалық дамуы, экожүйе ортасының тұрақтылығын сақтау сияқты бірнеше мәселелерді шешуге мүмкіндік береді, сондай-ақ жергілікті аймақтық су ресурстарын үнемдеу арқылы қол жеткізіледі. Басқа елдердің тәжірибесін назарға ала отырып, су шаруашылығының өзекті міндеттерін шешу және өңірдің экологиялық тұрақтылығын сақтау мақсатында Қазақстанның орталық және солтүстік аумақтарын қамтамасыз ету үшін арнаны жобалау ұсынылды.

**Түйін сөздер:** су ресурстары, ағынды реттеу, су ресурстарын аумақтық қайта бөлу, өзен ағынын қайта бөлу, бассейнаралық ағынды суды бұру, су тарату жүйесін дамыту, Ертіс өзені

**Г.Е. Саспугаева, Ә. М. Жакен**

*Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан  
(Email: gulnur\_erzhanovna@mail.ru, zhaken.asel@gmail.com)*

### **Оценка метода территориального перераспределения стока реки Иртыш в Центральные и Северные районы Казахстана**

**Аннотация.** В статье представлен обзор мирового опыта территориального перераспределения поверхностных водных ресурсов с использованием опыта Китайской Народной Республики, североамериканского континента и проектов Советского Союза. Исходя из мирового опыта, следует отметить, что масштабные проекты по переносу речного стока неэффективны по ряду причин, таких как значительное воздействие на окружающую среду, возникновение трудностей в регулировании геополитики и высокая стоимость реализации проектов. Однако перенаправление многих небольших и межбассейновых трансфертов показало положительные результаты. Такой перенос речного стока позволяет решить такие проблемы, как социально-экономическое развитие региона, поддержание стабильности экосистемы, что достигается за счет сохранения местных водных ресурсов. С учетом опыта других стран было предложено спроектировать канал для обеспечения центральных и северных регионов Казахстана с целью решения существующих проблем управления водными ресурсами и поддержания экологической стабильности региона.

**Ключевые слова:** водные ресурсы, регулирование стока, территориальное перераспределение водных ресурсов, перераспределение речного стока, межбассейновый водообмен, развитие водораспределительных систем, река Иртыш.

#### **Information about authors:**

Saspugayeva G. E. – Ph.D., Associate Professor of the Department «Management and engineering in the field of environmental protection», L. N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan street, Nur-Sultan, Kazakhstan

Zhaken A. M. – Master's student of the Department «Management and engineering in the field of environmental protection», L. N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan street, Nur-Sultan, Kazakhstan

Саспугаева Г. Е. – PhD, қоршаған ортаны қорғау саласындағы басқару және инжиниринг кафедрасының доценті, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Жакен Ә.М. – қоршаған ортаны қорғау саласындағы басқару және инжиниринг кафедрасының магистранты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Саспугаева Г. Е. – Ph.D., доцент кафедры управления и инжиниринга в сфере охраны окружающей среды ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Жакен Ә.М. – магистрант кафедры управления и инжиниринга в сфере охраны окружающей среды ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Редакторы: **К. М. Джаналеева**

Авторларға арналған нұсқаулықтар,  
публикациялық этика журнал сайтында енгізілген: <http://bulchmed.enu.kz>

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің  
Хабаршысы. Химия. География. Экология сериясы.  
- 4(132)/2020 - Нұр-Сұлтан: ЕҰУ. – 107 б.  
Шартты б.т. – 6,68. Таралымы - 7 дана.  
Ашық қолданыстағы электронды нұсқа: <http://bulchmed.enu.kz>

Мазмұнына тирпография жауап бермейді

Редакция мекен-жайы: 010008, Қазақстан Республикасы Нұр-Сұлтан қ.,  
Сәтбаев көшесі, 13.

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті  
Тел.: +7(71-72) 70-95-00(ішкі 31-428)

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің баспасында басылды