

А.Г. ХАЧАТРЯН, А.Г. БАРСЕГЯН, М.З. ПЕТРОСЯН, Р.А. АВЕТЯН
РАЗРАБОТКА ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКЛОКОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ В БИСМУТ-БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ

На основе легкоплавкого стекла системы $90\text{BiBO}_3 \cdot 10\text{SrB}_2\text{O}_4 - 80\text{BiBO}_3 \cdot 20\text{CaB}_2\text{O}_4$ разработаны стеклокомпозиты. Исследовано влияние керамических наполнителей на синтезированные стеклокомпозиты. В результате исследований разработаны составы стеклокомпозиционных материалов в качестве припоев для алюмооксидной керамики.

Ключевые слова: наполнитель, стеклокомпозиционные материалы, алюмооксидная керамика.

A.H. KHACHATRYAN, A.H. BARSEGHYAN, M.Z. PETROSYAN,
R.A. AVETYAN

SYNTHESIS OF LOW-MELTING GLASS COMPOSITE MATERIALS
IN BISMUTH-BORATE SYSTEMS

On the basis of the low-melting glass of the system $90\text{BiBO}_3 \cdot 10\text{SrB}_2\text{O}_4 - 80\text{BiBO}_3 \cdot 20\text{CaB}_2\text{O}_4$ glass composites have been developed. The influence of ceramic fillers on the synthesized glass composites is studied. As a result of investigation compositions of glass composites as solders for aluminum-oxide ceramic are developed.

Keywords: filler, glass-composite materials, aluminum-oxide ceramic.

УДК 581.1.039

А.Е. АГАДЖАНЫН

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ МЕЛАНИНА
ИЗ ОТХОДОВ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Изучены возможности выделения и очистки природного меланина из отходов растительного и животного происхождения. Определены оптимальные параметры экстракции меланина из отходов и его очистки от сопутствующих примесей. Идентификацию меланинов проводили методом ИК спектроскопии. Полученные меланиновые пигменты давали положительные реакции со всеми тестами, используемыми для идентификации меланинов.

Ключевые слова: меланин, экстракция, очистка, ИК спектроскопия.

Введение. Меланины представляют собой группу широко распространенных темноокрашенных пигментов органической природы, образующиеся в организмах при ферментативном окислении азотсодержащих и безазотистых полифенолов [1,2]. Они обладают радиопротекторными, антиоксидантными

свойствами, являются сорбентами радионуклидов и тяжелых металлов и способны эффективно защищать живые организмы от ультрафиолетового излучения. Являясь ингибитором свободнорадикальных реакций, меланины способны подавлять рост злокачественных опухолей, оказывать защитное действие при летальных дозах ионизирующего излучения, тормозить процессы перекисного окисления липидов, стимулировать рост растений.

Меланины используются в медицине, фармакологии, сельском хозяйстве и других областях [3-5]. Их получают химическим синтезом [4], экстракцией из природного материала [5,6] и микробиологическим синтезом [7-8].

Химический синтез меланина из-за высокой стоимости исходных материалов и сложности технологического процесса в промышленном масштабе трудно осуществим, что в значительной степени сказывается на стоимости конечного продукта [4].

Основная сложность при микробиологическом способе получения меланина в том, что используемые штаммы при ферментации в основном синтезируют внутриклеточный меланин [1,2].

Сложности выделения и очистки меланинов и изучения их структуры связаны с тем, что все меланиновые пигменты являются аморфными веществами.

По литературным данным [1,2], универсальными растворителями для экстракции меланина из природного сырья являются щелочные растворы.

Целью данной работы является разработка эффективного способа выделения и очистки меланина из отходов природного сырья животного и растительного происхождения.

Основное содержание работы. Зависимость количества и степени чистоты меланина, полученного экстракцией кожуры винограда, от концентрации щелочи (вес виноградной кожуры - 100 г, объем щелочного раствора - 500 мл) представлена в таблице.

Таблица

Количество и степень чистоты меланина в зависимости от концентрации щелочи

Концентрация щелочи, моль/л	Количество меланина, г	Степень чистоты меланина, %
0,2	0,600	67,4
0,4	0,910	83,1
0,5	1,070	92,6
0,6	1,060	91,9
0,7	1,062	91,5

Контроль за ходом процесса осуществляли измерением оптической плотности (ОП) раствора при $\lambda=315$ нм и сравнением полученной величины со значением ОП стандартного раствора синтетического меланина фирмы "Sigma". Оптические спектры поглощения снимали на спектрометре 550S UV-VIS ("Perkin Elmer", США).

Исследования показали, что с технологической точки зрения, для экстракции меланина из вторичного сырья-кажуры, полученной при обработке черного винограда, оптимальной концентрацией щелочи является 0,5 моль/л, температура раствора - 60 °С, время экстракции- 4,5 ч, осаждение меланина из щелочного экстракта производили при рН =2,5÷3,0.

Опыты показали, что для очистки аморфного осадка полученного меланина от сопутствующих примесей предпочтительно его растворять в растворе щелочи, снова осаждают соляной кислотой, после чего отфильтрованный осадок промыть органическими растворителями (этилацетатом и этиловым спиртом).

Изучена возможность превращения нерастворимого в воде алломеланина, полученного из виноградных отходов, в водорастворимую форму. Для этого полученный аморфный осадок меланина при рН=10,5÷11,0 растворяли в аммиачной воде, после чего раствор подвергали вакуум-упариванию при 55...60 °С и остаточном давлении 0,01 МПа до образования аморфного осадка. Содержание основного вещества в полученном осадке- 92,5%, а выход меланина от исходного сырья - 0,86%.

Также исследована возможность получения меланина из отходов животного происхождения (гидролизатов волос животных и человека). Для экстракции меланина из волос изучали влияние концентрации раствора NaOH (в интервале от 0,4 до 4 М), температуры и времени экстракции на выход и чистоту полученного меланина.

Исследования показали, что для экстракции меланина оптимальными параметрами являются: 2 М раствор NaOH, температура 85...90 °С, время - 3,0...3,5 ч. Для очистки от сопутствующих примесей после окончания процесса гидролиза рН фильтрата снижали до 2,5, после чего образовавшийся осадок обрабатывали концентрированной соляной кислотой в соотношении твердая:жидкая фаза 1:1,5. Полученный по вышеуказанному способу нерастворимый эумеланин переводили в растворимую форму. Это способствовало расширению области его применения.

Выход полученного меланина в зависимости от вида сырья составлял 0,9...1,3% от веса исходного материала, а степень чистоты - примерно 90%.

Исследования показали, что для освобождения от определенных примесей белкового происхождения предпочтительно исходное сырье до гидролиза

обработать 1,5 М раствором соляной кислоты при соотношении твердая:жидкая фаза 1:3 в течение 2 ч и температуре 85...90 °С.

Изучены некоторые физико-химические свойства меланинов, полученных из отходов животного и растительного сырья. В частности, были сняты их ИК спектры, которые снимали на спектрометре Nexus Nicolet FT-IR (“Thermo Nicolet” США) с призмой из ZnSe (4000...650 см^{-1}) с однократным отражением, число сканирований -32, разрешение - 4 см^{-1} .

На рисунке представлены спектры меланина, полученного из конского волоса.

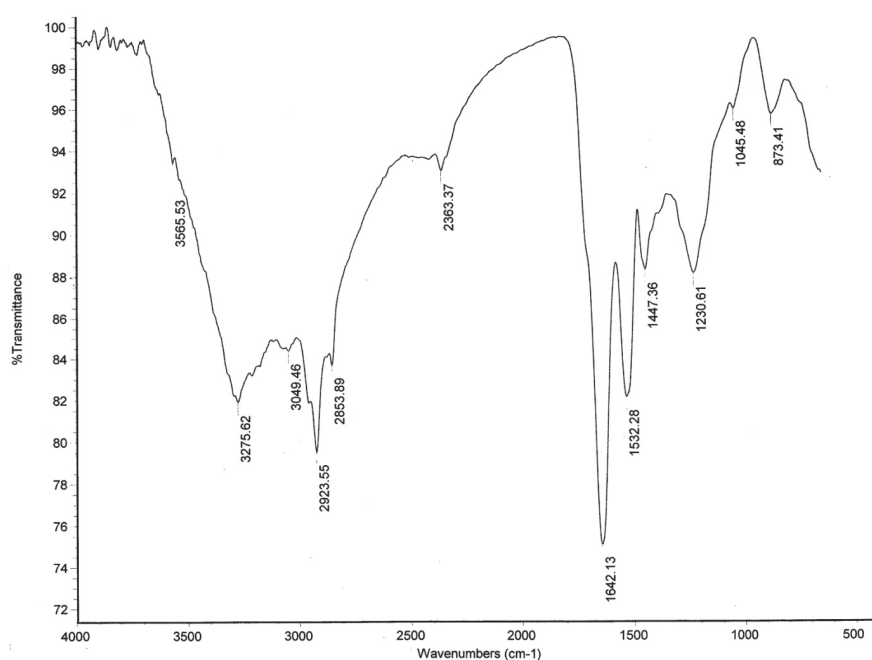


Рис. ИК спектры меланинового пигмента

В спектре присутствуют полосы, которые являются идентификационными для меланинов [9]. Полосы в области 3275 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями OH- и NH- групп, в области 1642 см^{-1} - валентными колебаниями сопряженных двойных связей C=C, C=O и C=O в составе вторичных амидов, в области 1447 см^{-1} - присутствием амидных и аминных групп и деформационными колебаниями NH- групп вторичных амидов. На спектре присутствуют также деформационные колебания CH₂-групп в составе алифатических радикалов, C=O групп хинонов. В отличие от микробного меланина, у полученного из конского волоса и синтетического меланина [10] в области 1642...1650 см^{-1} присутствует один пик.

При сопоставлении ИК спектров виноградных меланиновых пигментов, выделенных из природной и культивируемой чаги [9], синтетического [11] и полученного нами меланина из конского волоса обнаруживается сходство в отношении основных полос поглощения.

Для установления принадлежности полученных пигментов к меланинам также были использованы качественные реакции с окислителями. Установлено, что водный раствор пигмента обесцвечивается H_2O_2 и HNO_3 . При добавлении к раствору пигментов $KMnO_4$ окраска изменялась с коричневой на зеленую с последующим выпадением осадка и обесцвечиванием раствора. В присутствии небольшого количества $FeCl_3$ из раствора пигмента выпадает коричневый хлопьевидный осадок, который исчезает при увеличении количества добавленной соли. Результаты указанных реакций показали присутствие в полученных пигментах хиноидных и фенольных структур, что подтверждает его меланиновую природу.

На кафедре Микробиологии и биотехнологии Ереванского государственного университета изучено влияние меланина на рост и развитие более 30 видов различных растений, для которых определены эффективные дозы препарата и способы обработки - путем предпосевного замачивания семян и полива почвы под вегетирующими и/или цветущими растениями для полевых культур, а для древесных - также замачивание оснований черенков. У овощных культур обработка меланином вызывала ускоренное и дружное прорастание семян, интенсифицировала рост, цветение и плодообразование, повышала число и размеры плодов и семян в них. У огурца и перца, к примеру, сочетание обоих способов обработки повышало урожай на 25 и 40% соответственно [12].

Выводы. Определены оптимальные технологические параметры выделения и очистки меланина из кожуры черного винограда и из гидролизатов волос человека и животных.

Разработан способ перевода водонерастворимого алломеланина и эумеланина в водорастворимую форму, что расширяет область их применения.

В результате исследований удалось из отходов животного и растительного происхождения без применения дорогостоящих химических веществ с меньшим энергетическим расходом получить водорастворимые меланины с высокой биологической активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Prota G.** Melanins and Melanogenesis.- N-Y: Academ Pres, 1992.- 247 p.
2. **Лях С.П.** Микробный меланогенез и его функция.- М.: Наука, 1981.-273с.
3. **Барщевская М.И.** Развитие представлений о биохимии и фармакологии меланиновых пигментов //Вопросы медицинской химии.- 1999.- N 1.-С. 3-15.

4. US Patent 5227459A. Synthetic melanin /J.M. Pawelek and S.J. Osber.-1993.
5. **Жеребин Ю.Л., Макан С.Ю.** Флавинольная природа меланинов вин // Доклад АН УССР. Сер.Б.-1978.- N7.- С. 46-50.
6. **Голоунин А.В., Селютин Г.Е.** Влияние химической обработки на парамагнитные свойства меланина // Журн. прикл. химии.- 1996.-Т. 69, вып. 4.- С. 645-648.
7. Патент Армении 1385. Микробиологический способ получения водорастворимого меланина/А.С. Осемян, А. Е. Агаджанян, Б.П. Карабеков.-2003.
8. US Patent 6576268. Biologically active fraction of vegetable melanine, process for its production and its use/ J.R.Kerestes, L.A.Venger L.A.-2003.
9. **Кукулянская Т.А., Курченко Н.В., Бабицкая В.Д.** Физико-химические свойства меланинов, образуемых чагой в природных условиях и при культивировании // Прикл. биохим. и микробиол. – 2002.-Т.38.- N1.- С. 68-72.
10. **Aghajanyan A.E., Hambardzumyan A.A., Hovsepyan A.C., Asaturian R.A., Saghyan A.S.** Isolation, purification and physicochemical characterization of water-soluble Bacillus thuringiensis melanin // Pigment Cell Res.- 2005.- V. 18.- P. 130-135.
11. **Aghajanyan A.E., Asaturian R.A., Hambardzumyan A.A., Hovsepyan A.C., Saghyan A.S.** Obtaining of water-soluble microbial melanin and study of its some properties // Applied Biochemistry and Microbiology.- 2001.- V. 47, N5.- P.500-506.
12. **Popov Yu.G., Azaryan K.G., Petrosyan M.T., Agadjanyan J.A., Sherbakova E.N.** Hormone-like influence of bacterial melanin on cultivated plants. Revue de Cytology et de Biologievegetales - Le Botaniste.-2005.-V.28.- P. 252-259.

Ա.Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ

ԲՆԱԿԱՆ ՀՈՒՄՔԻ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻՑ ՄԵԼԱՆԻՆԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ ԵՎ ՄԱՔՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ Է բուսական և կենդանական ծագմամբ հումքի թափոններից բնական մելանինի անջատման և մաքրման հնարավորությունը: Որոշվել են թափոններից մելանինների լուծահանման ու ստացված մելանիններից ուղեկցող խառնուրդների մաքրման օպտիմալ տեխնոլոգիական ցուցանիշները: Մելանինների նույնականացումն իրականացվել է ԻԿ սպեկտրասկոպիայի եղանակով: Ստացված մելանինները բնութագրական բոլոր թեստերում ցուցաբերել են դրական ռեակցիա:

Առանցքային բառեր. մելանին, լուծահանում, մաքրում, ԻԿ սպեկտրասկոպիա:

A.E. AGHAJANYAN

STUDYING THE PROCESS OF MELANIN ISOLATION AND PURIFICATION FROM WASTES OF PLANT AND ANIMAL ORIGIN

The possibilities of natural melanin isolation and purification from wastes of plant and animal origin have been studied. Optimal parameters of melanin extraction from wastes and its purification from related impurities are determined. Melanin identification has been performed by IR spectroscopy. The obtained melanin pigments have given positive reactions with all the tests used for identification of melanins.

Keywords: melanin, extraction, purification, IR spectroscopy.

УДК 662.737.1.092.57

Ж.С. АКОПЯН

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ПУТЕМ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МАЗУТА И БУРОГО УГЛЯ

Изучена технология получения жидкого топлива путем пиролиза мазута и бурого угля. В результате экспериментов получена жидкая смесь, похожая по составу на нефть. Проведен анализ полученной жидкой смеси методами жидкостной и газожидкостной хроматографий.

Ключевые слова: бурый уголь, жидкое топливо, мазут, пиролиз, газожидкостная хроматография.

Введение. В настоящее время, по данным различных экспертов, разведанных и неразведанных запасов нефти на Земле при нынешних объемах ее потребления (30 млрд баррелей в год) хватит на 90...100 лет [1]. Этот срок может быть немного увеличен при промышленной добыче нефти из нефтяных песков (на 110 лет) и замене нефтепродуктов альтернативными ресурсами (уголь, уран, биотопливо, энергия ветра, воды и Солнца). Из сказанного очевидно, что в ближайшее время в связи с ростом потребления нефти ее стоимость будет расти увеличивающимися темпами из-за ограниченности мировых запасов данного ценного энергетического ресурса.

По природе своего формирования цена природного газа на мировом рынке растет соответственно росту цены на нефть. Кроме того, запасы газа, как невозобновляемого энергоресурса, также не велики [1-3].

Становится очевидным, что нефть и газ, как исчерпаемые и дорогие ресурсы, не должны планироваться к использованию в качестве энергоресурсов в ближайшей исторической перспективе. Среди топливно-энергетических ре-