

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 3 (98)

Алматы
"Қазақ университеті"
2020

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымжаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cjhma.kz

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбеткали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Адильбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 3 (98)

Редакторы: Адильбекова А.О., Уралбеков Б.М., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Бакайкина Н.В.

ИБ №13826

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Заказ №11510.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби,
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2020

ИБ №13826

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз.
Сандық басылыс. Тапсырыс №11510.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі,
Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды..

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2020

Термолюминесцентный и рентгенофазовый методы в датировании керамики из археологических раскопок памятника Орикти (Алматинская область)

А.М. Бахадур^{1*}, Н.Л. Алукер²,
Г.Т. Бексеитов¹, Е.Б. Оспанов¹,
Б.М. Уралбеков¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

В настоящей работе возраст археологических керамических изделий определяется термолюминесцентным (ТЛ) методом после рентгенофазового анализа (РФА) образцов керамики, подтверждающего, что основной составной фазой изделий является кварц. Это позволило использовать методику пробоподготовки без выделения мономинеральной фазы кварца из керамического образца. Для определения мощности годовой поглощенной радиационной дозы в месте раскопки были применены почвозэквивалентные термолюминесцентные детекторы на основе оксида кремния. Среднее значение мощности дозы составило $0,62 \pm 0,02$ сГр/год. Расчет возрастов керамики проводился после проверки линейности накопления светосумм для образцов в дозовом диапазоне до 2000 сГр. На основании комплекса проведенных исследований получены датировки керамических изделий, не противоречащие археологическим представлениям о возрасте этих изделий. Предлагается использовать методику определения возраста керамических образцов термолюминесцентным методом после определения их фазово-минерального состава методом РФА. В случае если преобладающей минеральной составной фазой является кварц (доля кварца составляла более 60% от общего состава керамики), анализ можно проводить без выделения фракции кварца, в случае наличия соизмеримых с кварцем фракции глинистых минералов предлагается проводить выделение кварца.

Ключевые слова: керамика; археология; термолюминесценция; датирование керамики; термолюминесцентное датирование.

Өрікті археологиялық ескерткішінің (Алматы облысы) керамикасының жасын термолюминесцентті және рентгендік фазалық талдау әдістері арқылы анықтау

А.М. Бахадур^{1*}, Н.Л. Алукер²,
Г.Т. Бексеитов¹, Е.Б. Оспанов¹,
Б.М. Уралбеков¹

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Кемерово мемлекеттік университеті, Кемерово, Ресей

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

Бұл жұмыста керамикалық үлгілердің фазалық құрамы рентгендік фазалық талдау әдісімен талданғаннан кейін үлгілердің негізгі құрамдас фазасы кварц екені расталып, археологиялық керамика бұйымдарының жасы термолюминесценттік әдіспен анықталады. Бұл, кварц фазасын керамикалық үлгіден бөліп алмастан, үлгіні дайындау техникасын қолдану мүмкіндігін негіздейді. Қазба орнында сіңірілетін дозаның жылдық мөлшерін анықтау үшін кремний оксиді негізіндегі балама термолюминесцентті детекторлар қолданылды. Доза қуаттылығының орташа мәні $0,62 \pm 0,02$ сГр/жыл болды. Керамика жасын есептеу 2000 сГр дейінгі дозалар диапазонында үлгілер үшін жарық сомаларының жинақталуының сызықтығын тексергеннен кейін жүргізілді. Жүргізілген зерттеулер кешенінің негізінде осы бұйымдардың жасы туралы археологиялық түсініктерге қайшы келмейтін керамикалық бұйымдардың даталануы алынды. Керамикалық үлгілердің жасын термолюминесцентті әдіспен анықтаудың әдістемесін олардың фазалық-минералды құрамын РФА әдісімен анықтағаннан кейін қолдану ұсынылады. Егер басым минералдық құрамдас фаза кварц болып табылса (кварцтың үлесі керамиканың жалпы құрамының 60% - дан астамын құраса), талдауды кварц фракциясын бөлусіз жүргізуге болады, кварцпен мөлшерлес саз минералдарының фракциялары болған жағдайда кварцты бөлуді жүргізу ұсынылады.

Түйін сөздер: керамика; археология; термолюминесценция; керамикамен жасын анықтау; термолюминесценция арқылы жасын анықтау.

Thermoluminescent and X-ray diffraction methods in dating of ceramics from archaeological excavations of the Orikti monument (Almaty region)

A.M. Bakhadur^{1*}, N.L. Aluker²,
G.T. Bekseitov¹, Y.B. Ospanov¹,
B.M. Uralbekov¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

In this work, the ages of archaeological ceramics were determined by the thermoluminescent method after X-ray diffraction analysis (XRD) of ceramic samples, which confirms that quartz is the main component phase of the products. This allowed to use the sample preparation technique without isolating the quartz phase from the ceramic sample. Silicon oxide based soil-equivalent thermoluminescent detectors were used to determine the annual absorbed dose rate at the sampling site. The average dose rate at sampling site was 0.62 ± 0.02 cGy/year. Calculation of the ceramics ages was carried out after checking the linearity of lightsums accumulation for samples in the dose range up to 2000 cGy. Based on the performed studies, the ages of the ceramic products were determined that do not contradict to archaeologists dating of these products. It is proposed to use the procedure for determining ceramic samples by the thermoluminescent method after their phase composition identification by XRD. In the case of the predominant mineral composition of quartz phase (the proportion of quartz is more than 60% of the total composition of ceramics), the measurements can be carried out without the quartz isolating; while presence of clay mineral fractions commensurate with quartz levels can lead to the separation of the quartz.

Keywords: pottery; archeology; thermoluminescence; pottery dating; thermoluminescent dating.



Термолюминесцентный и рентгенофазовый методы в датировании керамики из археологических раскопок памятника Орикти (Алматинская область)

А.М. Бахадур^{1*} , Н.Л. Алукер², Г.Т. Бексеитов¹ , Е.Б. Оспанов¹ , Б.М. Уралбеков¹ 

¹Казакский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

1. Введение

Большинство керамических образцов, под действием фонового ионизирующего излучения (далее по тексту ИИ) окружающей среды, могут поглощать энергию ИИ и аккумулировать ее за счет дефектов кристаллической решетки в виде образовавшихся пар электронов/дырок. Данный эффект характерен для таких минералов, как кварц и полевые шпаты, являющихся составными компонентами керамики. Небольшое нагревание приводит к высвобождению захваченных в дефектах кристаллической решетки электронов и рекомбинации дырок со свечением в разных диапазонах света с интенсивностью, пропорциональной поглощенной дозе [1]. Так как изготовление, а также использование керамики подразумевает ее обжиг при высоких температурах и тем самым высвобождение всей накопленной энергии, то можно сказать, что после последнего нагревания происходит обнуление накопленной энергии и процесс накопления энергии возобновляется с момента времени после обжига. В начале 1960-х гг. [2] на основе данного эффекта был предложен метод определения возраста и назван термолюминесцентным датированием. Впоследствии было опубликовано множество работ по его модификации и применению к датированию керамики [3-5] наряду с геологическими материалами.

В работах приводятся различные способы пробоподготовки образца и констатируется, что это один из важных этапов термолюминесцентного (ТЛ) анализа [6-10]. Целью пробоподготовки является выделение мономинеральной фазы кварца из керамики для улучшения

воспроизводимости и достоверности термолюминесцентного сигнала и исключения влияния верхнего слоя, находившегося под влиянием альфа-частиц. В случае применения кварца можно практически исключить собственное радиоактивное излучение и не рассчитывать его вклад в сигнал ТЛ, так как чаще всего минералы кварца не содержат значительного количества радиоактивных, долгоживущих изотопов.

Принципиальная проблема ТЛ-методов — определение мощности годовой поглощенной дозы, которая чаще всего рассчитывается косвенным путем из вклада радиоактивного излучения изотопов калия-40, радия-226, урана, тория и других изотопов, входящих в состав грунта в местах пробоотбора. В зависимости от способа расчета среднего содержания радиоактивных изотопов в почве значения мощности годовой дозы могут варьироваться.

Таким образом, можно сказать, что методики ТЛ-датирования состоят из пробоподготовки образца, измерения накопленной светосуммы и определения мощности годовой дозы в месте отбора проб раскопки. Рассчитав все параметры, можно оценить возраст археологического объекта. Существует несколько способов измерения накопленной светосуммы, самым эффективным можно считать регистрацию фотонного излучения при помощи фотоэлектронных умножителей и детекторов.

В данной работе авторами предлагается использовать методику определения возраста керамических образцов термолюминесцентным методом после определения их фазово-минерального состава методом рентгенофазового анализа (РФА). Предлагается использовать термолюми-

несцентный метод для датирования археологической керамики после анализа ее на содержание кварца методом РФА. В случае если преобладающей минеральной составной фазой является кварц (в нашем случае доля кварца составляла более 60% от общего состава керамики), анализ можно проводить без выделения фракции кварца по методикам [11,12], в случае наличия соизмеримых с кварцем фракции глинистых минералов предлагается проводить выделение кварца, описанное в работах [6-8].

2. Эксперимент

В качестве образцов использовалась предоставленная археологической экспедицией лаборатории «Геоархеология» КазНУ им. аль-Фараби керамика из раскопок кургана Орикти (Алматинская область). Образцы были извлечены из разных участков (ямы 2, 3 и 4) на глубине 1,7 метров от уровня высоты кургана, при это высота шапки кургана составила 1,2 м. При извлечении керамических образцов из почвы была максимально соблюдена техника пробоотбора. После извлечения из раскопа керамика была немедленно упакована в непрозрачные пластиковые пакеты с целью защиты от воздействия ультрафиолетовых и инфракрасных излучений.

Для ТЛ-датирования были выбраны несколько керамических изделий. В целях подтверждения наличия фазы кварца в составе керамики был проведен РФА-анализ образцов.

Термолюминесцентное датирование проводили по следующей методике:

1. Пробоподготовка образцов

Пробоподготовка образцов была проведена без выделения фазы кварца. Верхний слой керамики был удален (0,5-1 мм) для исключения влияния излучении альфа-частиц на кривую термовысвечивания. Образец далее был измельчен в агатовой ступке для достижения однородности и усредненности состава. Подобная процедура гомогенизации образцов применялась в работах [2,3]. Каждый образец был разделен на четыре части: 1-я без облучения; 2-я, 3-я, 4-я части были облучены дозами в 700, 1500 и 2000 сГр соответственно.

2. Измерение ТЛ-светосуммы необлученных образцов после пробоподготовки

В настоящей работе был использован линейный режим нагрева со скоростью 2-4°C/с до 450-500°C.

3. Измерение ТЛ-светосуммы образцов после лабораторного облучения выбранными дозами

Такой подход был выбран для выявления порога насыщения у керамики. Далее были проведены серии анализов каждой части всех образцов для получения усредненных данных.

4. Определение годовой поглощенной дозы в месте извлечения керамики из памятника

В каждую раскопанную яму на глубине находок образцов керамики были заложены дозиметры с

детекторами на основе натрий-силикатной стеклокерамики ТЛД-К [13], упакованные в пластиковые пакеты для защиты от грунтовых и дождевых вод. Используемые детекторы были предварительно обнулены прогреванием при 800°C в течение 15 мин. Для достоверности все ямы были обратно закопаны, чтобы достичь точно таких же естественных условий, что были до извлечения керамики. По истечении одного месяца детекторы были извлечены и проанализированы на ДТУ-01М (ООО «НПП «ЛТ», Россия). Для нахождения градуировочного коэффициента для определения дозы облучения детекторов, дополнительные обнуленные детекторы ТЛД-К были облучены рентгеновским излучением в 700, 1500 и 2000 сГр и после проанализированы на ДТУ-01М.

5. Определение возраста керамических образцов на основе полученных данных

Для измерения ТЛ-сигнала использовали систему ДТУ-01М. Суммарная погрешность результатов не превышала 20% и включала относительные погрешности, связанные с погрешностями отбора проб, пробоподготовки, измерения ТЛ-светосуммы образца и расчета площади светосуммы. Фазово-минеральный состав образцов керамики был определен порошковым дифрактометром MiniFlex 600 Rigaku (Hopewell Designs Inc., США) с медным катодом. Лабораторное облучение керамических образцов проводилось на рентгеновской установке Hopewell G-10/X80-225 (Hopewell Designs Inc., США).

3. Результаты и обсуждение

С целью определения основной минералогической фазы был проведен рентгенофазовый анализ двух произвольно взятых образцов керамики. Рентгенограммы приведены на рисунке 1. Анализ данных показал, что основная минеральная фаза двух образцов керамики — кварц, рассчитанная его доля в общем объеме образцов варьировалась в пределах 60-80%. При этом наличие других минеральных фаз не определено в количествах, превышающих предел обнаружения этим методом. Таким образом, была подтверждена возможность использования термолюминесцентной методики определения возраста керамических изделий без извлечения кварца из образцов, предложенная в [11]. Надежность методики увеличивается при измерении мощности годовой дозы на месте раскопки. В данном случае проводилось прямое измерение годовой дозы при помощи термолюминесцентных детекторов на основе SiO₂ (ТЛД-К) [13]. Основной причиной их использования является схожесть принципа действия детекторов с накопительной способностью керамических образцов за счет образования пар электрон – дырка, локализующихся в кристаллических дефектах.

Так как у керамических образцов, как и у других материалов, существует момент насыщения, вблизи которого накопление энергии светосуммы происходит по нелинейному закону, образцы следует облучать дозами

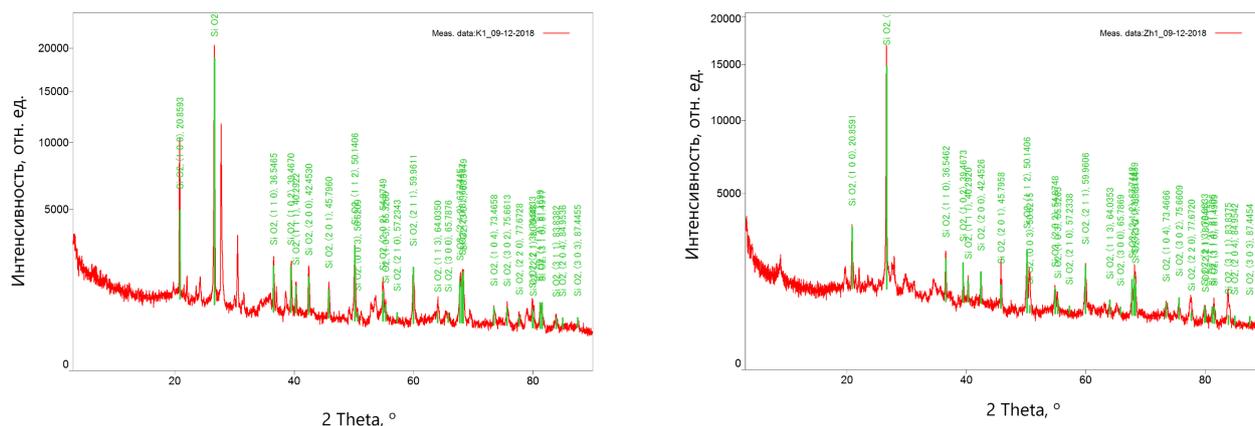


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа двух произвольно взятых образцов керамики

ниже порога данного насыщения. На рисунке 2 изображены графики, указывающие на линейность накопления дозы образцами керамики, так как при достижении насыщенности кривая вышла бы на плато и избыток излучения уже не поглощался бы. Следовательно, данные керамические образцы можно облучать дозами в диапазоне до 2000 сГр и по каждой выбранной дозе облучения (700, 1500 и 2000 сГр) возможно рассчитать возраст образцов. На основе данных ТЛ-сигналов облученных и необлученных образцов были построены кривые термовысвечивания (рисунок 3). По графикам

видно увеличение интенсивности ТЛ-сигнала по мере роста дозы облучения. При проведении анализа образца 2, облученного дозой в 700 сГр, не удалось получить качественных ТЛ-сигналов вследствие технических неполадок прибора.

На основании данных ТЛ-сигналов детекторов, помещенных в почву на месте раскопки и искусственно облученных разными дозами, были проведены расчеты мощности годовой дозы (таблица 1). Все расчеты были проведены интегральным методом, т.е. с использованием термолюминесцентной светосуммы.

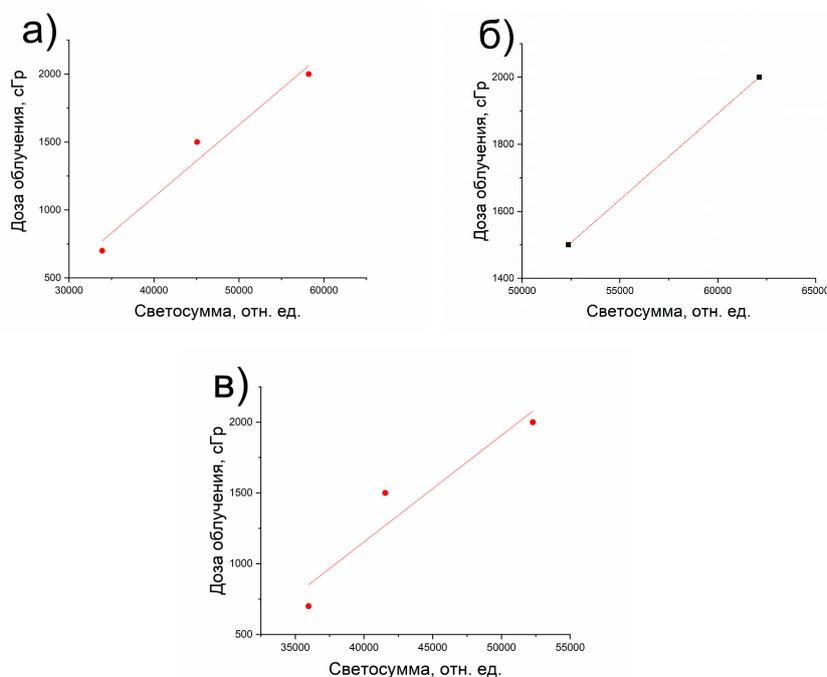


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности сигнала от поглощенной дозы облучения (а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3)

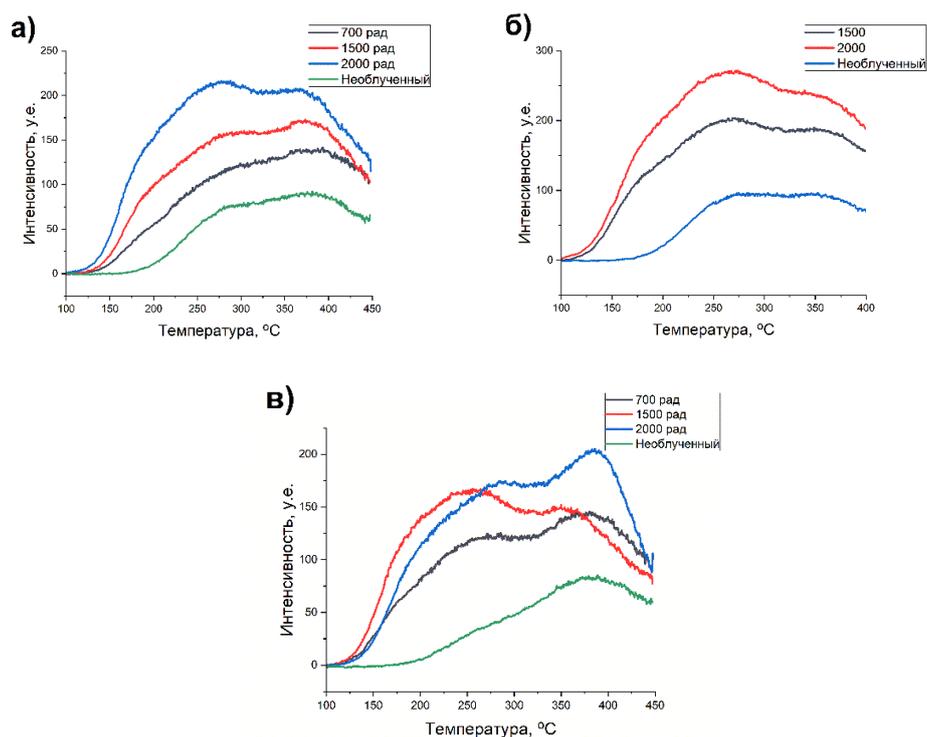


Рисунок 3 – Кривые термовысвечивания необлученных и облученных образцов керамики (а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3)

Таблица 1 – Данные для расчета мощности годовой дозы

Параметры	Облученные детекторы			Детекторы с места раскопок
	700 рад	1500 рад	2000 рад	
Доза облучения, сГр	700	1500	2000	-
Среднее значение светосуммы, $S_{ср.}$, у. е.	$1,31 \cdot 10^8$	$3,08 \cdot 10^8$	$3,50 \cdot 10^8$	$9,72 \cdot 10^3$
Поправочный коэффициент, К	$1,87 \cdot 10^5$	$2,05 \cdot 10^5$	$1,75 \cdot 10^5$	-
Среднее значение коэффициента, $K_{ср}$	$1,89 \cdot 10^5$			-
Мощность дозы в месяц, сГр/месяц	0,051			-
Мощность дозы в год, Р, сГр/год	0,62			-

Градуировочный коэффициент (К) для детекторов и мощность годовой дозы (Р) были рассчитаны по следующим формулам:

$$K = \frac{S_{ср.}}{D_{обл.}}, \quad (1)$$

где $S_{ср.}$ – среднее значение светосуммы детекторов при каждой дозе облучения, $D_{обл.}$ – доза облучения;

$$P = \frac{S_d}{K}, \quad (2)$$

где S_d – среднее значение светосуммы детекторов с места раскопки, в данном случае за один месяц.

Возрасты керамических образцов (таблица 2) рассчитывались по формуле

$$A = \frac{D}{P}, \quad (3)$$

где D – общая поглощенная доза радиации образцом за весь период; P – средняя мощность годовой дозы по региону.

Величина годовой дозы по региону, где проводились раскопки, варьируется от 0,4 до 0,6 сГр/год.

Значение D рассчитывается следующим образом:

$$D = \frac{S_{необл.} \times D_{обл.}}{S_{обл.} - S_{необл.}}, \quad (4)$$

Таблица 2 – Возраст отобранных керамических образцов

Доза, сГр	Возраст, лет		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
700	2589	–	966
1500	2693	2124	1613
2000	2237	2107	1509

где $S_{обл.}$ и $S_{необл.}$ – средние значения светосуммы термовысвечивания облученного и необлученного образцов; $D_{обл.}$ – величина дозы искусственного облучения.

Полученные значения возрастов керамических археологических образцов (таблица 2) хорошо согласуются с представлениями археологов – авторов данного исследования (авторы: Бексеитов Г.Т., Оспанов Е.Б.).

4. Заключение

Таким образом, успешно апробирована термолюминесцентная методика определения возраста

керамических образцов изделий, найденных в археологических раскопках Казахстана с применением предварительных данных рентгенофазового анализа. Следует отметить, что использование методики предполагает ряд требований и ограничений, среди которых [11]:

– необходимость соблюдения всех требований к аппаратуре и пробоотбору;

– необходимость наличия серии образцов с близкими физико-химическими характеристиками, кроме того, наличия хотя бы одного образца с хронологической привязкой.

Благодарности

Работа была профинансирована программой BR05233709 «История и культура Великой степи» по теме «Изучение возможности применения методов естественных наук в археологических исследованиях».

Литература

- 1 Fleming S.J. Thermoluminescence techniques in archaeology. – New York: Oxford University Press, 1979.
- 2 Aitken M.J., Tite M.S., Reid J. Thermoluminescent dating of ancient ceramics // *Nature*. – 1964. – Vol.202, Is.4936. – P.1032-1033.
- 3 Fleming S.J. Thermoluminescent dating: refinement of the quartz inclusion method // *Archaeometry*. – 1970. – Vol.12, Is.2. – P.133-143.
- 4 Zimmerman D.W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery // *Archaeometry*. – 1971. – Vol.13, Is.1. – P.29-52.
- 5 Mejdahl V. Thermoluminescence dating based on feldspars // *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* (1982). – 1985. – Vol.10, Is.1-2. – P.133-136.
- 6 Nishimur S., Horinouchi T. Thermoluminescence ages of some quartz in fault gouges // *Journal of Physics of the Earth*. – 1989. – Vol.37, Is.5. – P.313-323.
- 7 Bacci C., Bernardini P., Furetta C., Rispoli B., Sanipoli C., et al. Thermoluminescence dating of archaeological ancient roman potteries // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. – 1991. – Vol.2, Is.2. – P.117-129.
- 8 Sekkina M., Fiki M.E., Nossair S.A., Khali N. Thermoluminescence archaeological dating of pottery in the Egyptian pyramids zone // *Ceramics-Silikaty*. – 2003. – Vol.47, Is.3. – P.94-99.
- 9 Takamiya H., Nishimura S. Thermoluminescence ages of some volcanoclastic materials // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. – 1986. – Vol.11, Is.4-5. – P.251-257.
- 10 Wintle A.G. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols // *Radiation measurements*. – 1997. – Vol.27, Is.5-6. – P.769-817.
- 11 Komarova Y.M., Aluker N.L., Bobrov V.V., Sorokina N.V. Thermoluminescent dating of archaeological pottery // *Inorganic Materials*. – 2011. – Vol.47, Is.5. – P.544-548.
- 12 Aluker N.L., Bobrov V.V., Suzdaltseva Ya.M. Parameters of traps essential for thermoluminescent dating of archaeological ceramics // *Inorganic Materials*. – 2015. – Vol.51, Is.2. – P.182-186.
- 13 Aluker N.L., Suzdaltseva J.M., Herrmann M., Dulepova A.C. High-efficiency thermoluminescent detectors for measuring the absorbed ionizing radiation dose in the environment // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2016. – Vol.59, Is.5. – P.733-739.

References

- 1 Fleming SJ (1979) Thermoluminescence Techniques in Archaeology. Oxford University Press, New York, USA. ISBN 978-0198599296

- 2 Aitken MJ, Tite MS, Reid J (1964) *Nature* 202(4936):1032-1033. <https://doi.org/10.1038/2021032b0>
- 3 Fleming SJ (1970) *Archaeometry* 12(2):133-143. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1970.tb00016.x>
- 4 Zimmerman DW (1971) *Archaeometry* 13(1):29-52. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1971.tb00028.x>
- 5 Mejdahl V (1982) *Nucl Tracks Rad Meas* 10(1-2):133-136. [https://doi.org/10.1016/0735-245X\(85\)90019-5](https://doi.org/10.1016/0735-245X(85)90019-5)
- 6 Nishimur S, Horinouchi T (1989) *J Phys Earth* 37(5):313-323. <https://doi.org/10.4294/jpe1952.37.313>
- 7 Bacci C, Bernardini P, Furetta C, Rispoli B, Sanipoli C, et al (1991) *Rend Lincei-Sci Fis* 2(2):117-129. <https://doi.org/10.1007/BF03001416>
- 8 Sekkina M, Fiki ME, Nossair SA, Khali N (2003) *Ceram-Silikaty* 47(3):94-99.
- 9 Takamiya H, Nishimura S (1986) *Nucl Tracks Rad Meas* 11(4-5):251-257. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(86\)90042-7](https://doi.org/10.1016/1359-0189(86)90042-7)
- 10 Wintle AG (1997) *Radiat Meas* 27(5-6):769-817. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00220-5)
- 11 Komarova YM, Aluker NL, Bobrov VV, Sorokina NV (2011) *Inorg Mater+* 47(5):544-548. <https://doi.org/10.1134/S0020168511050128>
- 12 Aluker NL, Bobrov VV, Suzdaltseva YM (2015) *Inorg Mater+* 51(2):182-186. <https://doi.org/10.1134/S0020168515020016>
- 13 Aluker NL, Suzdaltseva JM, Herrmann M, Dulepova AC (2016) *Instrum Exp Tech+* 59(5):733-739. <https://doi.org/10.1134/S002044121605002X>

Полиакрил қышқылымен тұрақтандырылған магнетит-опока композиті

Г. Құрманғажы^{1*}, С.М. Тәжібаева¹,
Қ.Б. Мұсабеков¹, С.А. Сыдықбаева²,
Б.Е. Жақыпбаев³

¹Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ҒЗИ, Алматы, Қазақстан

²І. Жансүгіров атындағы Жетісу мемлекеттік университеті, Талдықорған, Қазақстан

³М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Магнитті сорбенттерді еріткіште агрегациядан және ауадағы оттегімен тотығудан қорғау үшін және қасиеттері ерекше бірнеше компоненттерді бір материалда біріктіру үшін оларды беттік активті заттармен тұрақтандырады. Сонымен қатар олардың сорбциялық сыйымдылықтарын арттыру мақсатында полиэлектролиттерді қолданады.

Жұмыста Элмор әдісімен синтезделген магнетит-опока композиті аниондық полиэлектролит полиакрил қышқылымен тұрақтандырылып, полимерлі композит синтезделіп алынды. Тұрақтандырылған магнетит-опока композитін трансмиссиялық электрондық микроскопия әдісімен зерттеуде саздың кеңістік құрлымындағы магнетит бөлшектерінің пішіні мен өлшемдерінің өзгеретіні байқалды. Полиакрил қышқылымен тұрақтандыру композиттің ζ -потенциалының $-18,5$ мВ-тен $-19,9$ мВ-ке төмендетеді. Композит және тұрақтандырылған композиттің ζ -потенциалына орта рН әсері опока-магнетит композитте $-4,2$ мВ дан $-32,6$ мВ-ға, тұрақтандырылған композитте $-11,9$ мВ-тан $-35,5$ мВ аралығында ауысу байқалды. Композитті тұрақтандырудың адсорбцияға әсері метилен көгімен сипатталды және сорбция мөлшерін арттыратындығы байқалды. Адсорбция шамасы бояудың бастапқы және адсорбциядан кейінгі концентрацияларының айырымының адсорбент массасына қатынасы бойынша есептелді. Адсорбцияны Лэнгмюр және Фрейндлих бойынша өңдеу тұрақтандырудың тиімділігін көрсетті. Лэнгмюр бойынша метилен көгінің максималды адсорбциясы $152,73$ мг/г құрайды. Фрейндлих тұрақтысы $1/n$ мәндері бойынша адсорбат пен адсорбент арасында жақсы үйлесімділік бар екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: магнетит; опока; магнетит-опока композиті; полиакрил қышқылы; метилен көгі; адсорбция.

Композит магнетит-опока, стабилизированный полиакриловой кислотой

Г. Курмангажи^{1*}, С.М. Тажібаева¹,
К.Б. Мұсабеков¹, С.А. Сыдықбаева²,
Б.Е. Жақыпбаев³

¹НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан

²Жетысуский государственный университет имени И. Жансугурова, Талдықорған, Казахстан

³Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Для предотвращения агрегации магнетитовых сорбентов в растворителе, защиты их от окисления кислородом в воздухе и соединения нескольких компонентов с их специфическими свойствами в одном материале проводят их стабилизацию поверхностно-активными веществами. Также в целях увеличения сорбционной емкости применяют полиэлектролиты.

В работе методом Элмора синтезирован композит магнетит-опока, стабилизированный анионным полиэлектролитом-полиакриловой кислотой. При исследовании стабилизированного композита магнетит-опока методом трансмиссионной электронной микроскопии обнаружено изменение размеров частиц магнетита в структуре глины. Стабилизация полиакриловой кислотой снижает величину ζ -потенциала композитов от $-18,5$ мВ до $-19,9$ мВ. С повышением рН среды ζ -потенциал композита опока – магнетит снижается от $4,2$ мВ до $-32,6$ мВ, а в случае стабилизированного композита – от $11,9$ мВ до $-35,5$ мВ. Показано, что стабилизация композита полимером повышает его сорбционную способность по отношению к метиленовому голубому. Величину адсорбции рассчитывали как отношение разности между начальной концентрацией красителя и концентрацией красителя после адсорбции к массе адсорбента. Обработка данных адсорбции по Лэнгмюру и Фрейндлиху подтверждает эффективность стабилизации. Максимальная адсорбция метиленового голубого по Лэнгмюру составляет $152,73$ мг/г. Значение постоянной $1/n$ показывает совместимость между адсорбатом и адсорбентом.

Ключевые слова: магнетит; опока; композит магнетит-опока; полиакриловая кислота; метиленовый голубой; адсорбция.

Magnetite-gaize composite stabilized with polyacrylic acid

G. Kurmangazhy^{1*}, S.M. Tazhibayeva¹,
K.B. Musabekov¹, S.A. Sydykbayeva²,
B.E. Zhakipbaev³

¹Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan

²Zhetysu state University named after I. Zhansugurov, Taldykorgan, Kazakhstan

³South-Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent, Kazakhstan
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

The surface-active substances stabilization are used to prevent aggregation of magnetite sorbents in the solvent, to protect against oxygen oxidation in the air as well as to combine several components with their specific properties in one material.

In this work, the Elmore method synthesized a composite of magnetite-gaize stabilized with polyelectrolyte - anionic polymer polyacrylic acid. The stabilized gaize-magnetite composite is considered by physical and chemical methods. When studying a stabilized magnetite-gaize composite using transmission electron microscopy, a change in the size of magnetite particles in the structure of a clay space with a molding form is observed. Stabilization with polyacrylic acid reduces the value of the ζ -potential of composites from -18.5 mV to -19.9 mV. The effect of medium pH on the potential work of the magnetite-gaize composite and stabilized composite was observed. Increasing of the pH value leads to decreasing of the ζ -potential of gaize-magnetite composite from 4.2 mV to -32.6 mV and from 11.9 mV to -35.5 mV in the cause of stabilized composite. The effect of the stabilization of the composite on the adsorption was characterized using methylene blue was observed. Processing of adsorption by Langmuir and Freundlich models shows the effectiveness of stabilization. The maximum adsorption of methylene blue by Langmuir is 152.73 mg/g. The Freundlich constant $1/n$ shows that there is high compatibility between the adsorbate and the adsorbent.

Keywords: magnetite; gaize; magnetite-gaize composite; polyacrylic acid; methylene blue; adsorption.



Полиакрил қышқылымен тұрақтандырылған магнетит-опока композиті

Г. Құрманғажы^{1*}, С.М. Тәжібаева¹, Қ.Б. Мұсабеков¹,
С.А. Сыдықбаева², Б.Е. Жақыпбаев³

¹Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ҒЗИ, Алматы, Қазақстан

²І. Жансүгіров атындағы Жетісу мемлекеттік университеті, Талдықорған, Қазақстан

³М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

1. Кіріспе

Магниттік заттардың сорбенттер ретінде қолданылуы әдебиетте көп кездеседі, бірақ олардың практикада қолданылуы олардың агрегацияға бейімділігімен шектеледі [1,2]. Магнитті сорбенттердің сұйық ортада агрегациясын тежеу үшін оларды беттік активті заттармен тұрақтандырады [3-5]. Беттік активті заттар ретінде органикалық қосылыстар және синтетикалық немесе табиғи полимерлер қолданылады [4-9], сонымен қатар полимерлермен тұрақтандыру адсорбенттердің сорбциялық қасиеттеріне айтарлықтай әсерін тигізеді [10]. Соңғы жылдары биотехнология және медицина үшін магнитті полимерлі нанокомпозиттерді алу әдістері бойынша көптеген мәліметтер жарияланған [5-10]. Негізгі әдістер: біріншіден, нанобөлшектерді синтездеу үрдісіне полимер қосу арқылы тұрақтандыру [11,12], екінші тәсіл – жаңадан синтезделген магнетиттік бөлшектердің бетіне полимерді егуден тұрады [13]. Нанобөлшектерді сулы ерітінділерде полиэлектrolиттермен тұрақтандыру органикалық макромолекулалардың функционалдық топтарының нанобөлшектер бетімен өзара әрекеттесу есебінен жүзеге асады. Мысалы, [10,14,15] жұмыстарда магнетитті полистирол, полиакрилқышқылы және α -аминонитрилмен тұрақтандырып, оның сорбциялық қасиетін зерттеген. Осыған орай жұмыс мақсаты опока-магнетит композитін (ОМК) полиакрил қышқылымен (ПАҚ) тұрақтандыру және адсорбциялық қасиеттерін зерттеу.

2. Тәжірибелік бөлім

Жұмыста Элмордың тұнбаға түсіру әдісі бойынша

Қыңырақ кенорны опокаларының суспензиясында жұмсақ жағдайда FeSO_4 және FeCl_3 тұздарының массалық қатынасы 1:2 мөлшерінде 13% аммиак суы (рН 9,5-11) қатысында жаңа синтезделген опока-магнетит суспензиясынаанионды полимер - полиакрил қышқылы (0,01 М, 50 мл) қосылып, 30 мин механикалық араластырып, 70°C температурада кептіріліп, қара қоңыр түсті композит бөлшектері синтезделді.

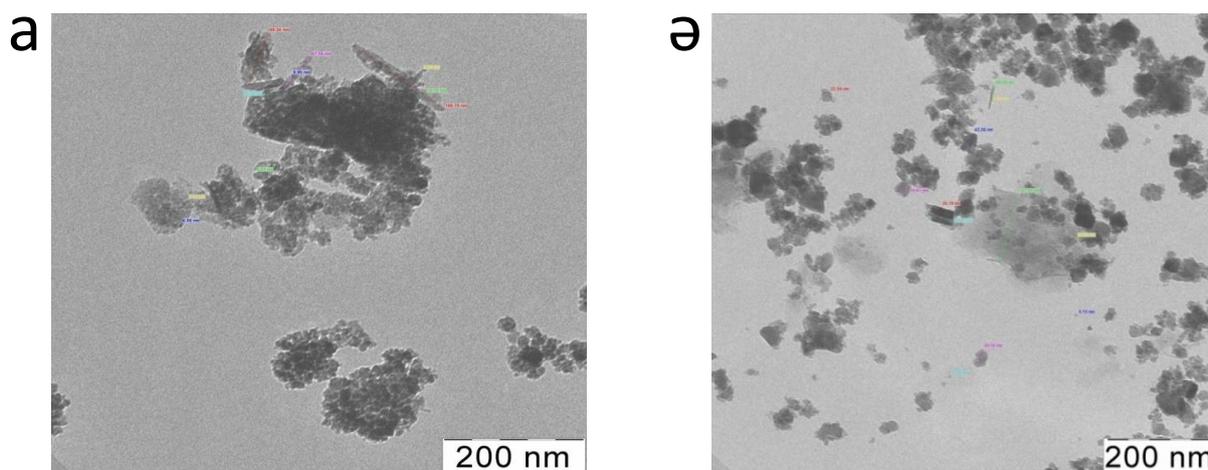
Тұрақтандырылған композит трансмиссиялық электронды микроскопия (LEO912 AB OMEGA), Фурье инфрақызыл (ИК) спектроскопия, спектрофотометрия (LEKI SS-1104), ZetasizerNano ZS лазерлік спектрометрия (Ұлыбритания) әдістерімен зерттелді.

Опока-магнетит және тұрақтандырылған опока-магнетит композиті бетінде метилен көгінің адсорбциясы анықталды. Адсорбция шамасы бояудың бастапқы және адсорбциядан кейінгі концентрацияларының айырымының адсорбент массасына қатынасы бойынша бойынша есептеліп, адсорбция мәліметтері Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңделді [8,16,18,19].

3. Алынған нәтижелерді талдау

Опока-магнетит композитінің алыну ерекшеліктері [16,17] жұмыстарда толық сипатталған. Жаңадан синтезделген магнетит-опока композитіне 0,01% полиакрил қышқылын (ПАҚ) қосып, араластыру оларды агрегациядан сақтап, тұрақтандырылған бөлшектер алуға мүмкіндік берді.

Алынған магнетит-опока композиті трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) әдісімен зерттелді (1-сурет). Опоканың қатпарланған құрылымындағы

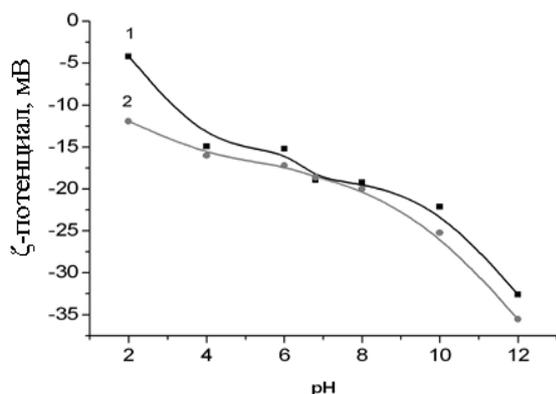
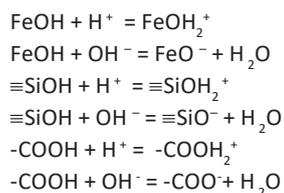


1-сурет – Опока-магнетит (а) және опока-магнетит-ПАҚ композитінің (ә) электронды микроскопиялық түсірілімдері

парақша аралық кеңістікте магнетит бөлшектерінің орналасуы 1-суретте (а) анық байқалады. Магнетит бөлшектерінің жеке жүргені байқалмайды, тек саз құрылымдарында иммобилизацияланғаны анық көрінеді. Ал полиакрил қышқылымен тұрақтандырылған магнетиттік композитінің (1-сурет, ә) бөлшектері бір-бірінен алшақ орналасады, олардың сфералық пішіндерінің бұзылғаны, сонымен қатар беткі қабатының полимермен қапталғаны көрініп тұр.

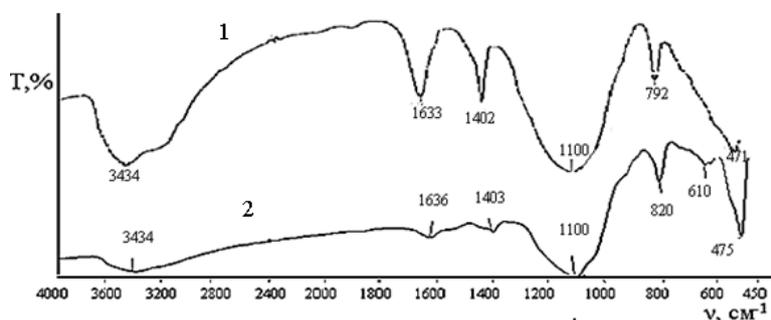
Опока-магнетит композитін полимермен тұрақтандырудың олардың ζ -потенциалына әсері зерттелді (2-сурет). ПАҚ-пен тұрақтандыру нәтижесінде опока-магнетит композитінің ζ -потенциалы -18,5 мВ-тан -19,9 мВ-ке дейін өзгереді. Орта рН-ын 2-ден 12-ге дейін көтеру олардың ζ -потенциал мәндерінің едәуір өзгеретіндігін көрсетті. рН мәнінің артуына байланысты ζ -потенциал магнетит-опока композитінде -4,2 мВ-тен -32,6 мВ-ке, ал

тұрақтандырылған композитте -11,9 мВ-тен -35,5 мВ-ке дейін өзгереді. [2,3] жұмысы бойынша хитозанмен тұрақтандырылған магнетитте рН-тың артуымен ζ -потенциалы теріс мәнінің артуына қарай өзгерген. Опока-магнетит композиттерінің зарядының терістігін саз құрамындағы $\equiv\text{SiOH}$ топтарының диссоциациясымен негіздеуге болады, ал ПАҚ-мен тұрақтандырылған композиттің ζ -потенциалының теріс мәнінің көбеюі -COOH функционал топтарының композит бетінде шоғырлануынан болуы мүмкін, яғни композитте теріс зарядты функционалдық топтардың саны артады. Сонымен қатар оң зарядты магнетит бөлшектерінің және теріс зарядты саз бетінің топтары көбейген сайын электростатикалық тартылысты күшейтуі композитті тұрақтандырады деп болжауға болады. Композит бетінде орта рН-ының өзгеруі ондағы зарядтардың мынадай өзгеруіне апарады:



2-сурет – Опока-магнетит (1) және опока-магнетит-ПАҚ композиттерінің (2) электрокинетикалық потенциалына орта рН-ның әсері

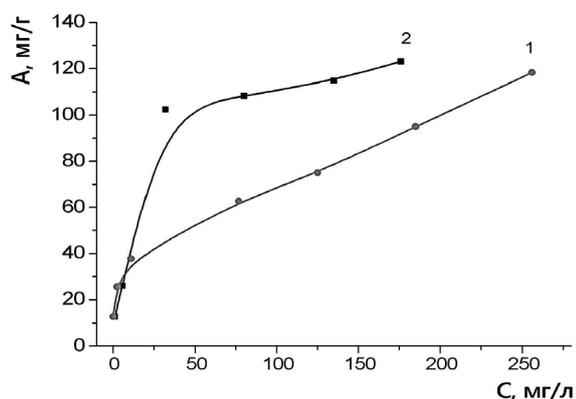
Тұрақтандырылған магнетит-опока композиті ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелді (3-сурет). Магнетит-опока композитінің 1-қисығында 3434 см^{-1} және 1636 см^{-1} аймағында судың және силикат топтарының О-Н байланыстарына сәйкес тербеліс шыңдары [17], сонымен қатар 2-қисықта 1402 см^{-1} жиілігінде Fe-O байланысының көрсететін көрнекі шыңдардың қарқындылығы қатты төмендеген. Опока минералындағы металл оксидтеріне Al-O тән 792 см^{-1} тербеліс жиілігі жойылып, оның орнына пәрменділігі төмен ПАҚ-на тән 820 және 610 см^{-1} тербеліс жиіліктері пайда болды, бұл тербеліс жиіліктері C-H және



3-сурет – Опока-магнетит (1) және опока-магнетит-ПАҚ композиттерінің (2) ИҚ-спектрлері

С-С байланыстарына сәйкес [17,20], яғни композиттің полиакрил қышқылымен байланысқанын көрсетеді. Полиакрил қышқылы композиттегі О-Н және Fe-O топтарымен сүтектік не электростатикалық тартылыс арқылы байланысуы мүмкін.

Опока-магнетиткомпозитін ПАҚ-мен тұрақтандыру композиттің сорбциялық қасиетін арттырып отыр (4-сурет). Метилен көгінің жоғарғы концентрациясында адсорбция мөлшері опока-магнетит композитінде (1-қисық) 118,34 мг/г және тұрақтандырылған композитте (2-қисық) 123,14 мг/г құрайды, яғни тұрақтандыру адсорбция мәнін 92,17%-



4-сурет – Метилен көгінің опока-магнетит (1) және опока- магнетит-ПАҚ композиттері бетіндегі (2) адсорбция изотермалары. T=298K

дан 95,91%-ға дейін арттырып отыр (4-сурет). [10] жұмыста осылай гумин қышқылымен тұрақтандырылған магнетитте метилен көгінің сорбциясы айтарлықтай жоғарылаған. Сонымен қатар тұрақтандырылған композитте адсорбция изотермасы магнетит-опока композитіне қарағанда дөңес, бұл сорбцияның еш қиындықсыз жүретіндігін және микрокеуекті адсорбенттерге тән мономолекулалық адсорбция механизмі бойынша өтетіндігін көрсетеді. Ал композиттегі изотерманың сүйір болып келуі адсорбцияда белгілі бір қиындықтар бар екендігін көрсетеді [21]. Оны бентониттің силикаттық топтарының магнетит бөлшектерімен тосқауылданып, адсорбциялық сайттар санының азаюымен негіздеуге болады. Бұндай композиттер бетінде полиэлектролит макромолекулаларының отыруы оларды ион алмасу реакцияларына қабілетті карбоксил функционал топтарымен байытады. Бұл жайт, өз кезегінде, беттің адсорбциялық қабілетін жоғарылатады, сол себепті 2-ші изотерманың басында адсорбция мәні күрт жоғарылайды.

Опока-магнетит және опока-магнетит-ПАҚ композитінің беттерінде метилен көгі адсорбциясы нәтижелерінен Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша адсорбция параметрлері анықталды (1-кесте) [8,17]. Лэнгмюр мәліметтері эксперименттік мәліметтермен жақсы үйлеседі және метилен көгінің максималды адсорбциясы опока-магнетит композитінде 131,92 мг/г, ал тұрақтандырылған композитте 152,73 мг/г құрайды. Лэнгмюр бойынша адсорбциялық тепе-теңдіктің константасы тұрақтандырылған композитте жоғары, бұл

1-кесте – Метилен көгінің опока-магнетит композиттеріндегі адсорбция параметрлерін Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша есептеу нәтижелері

Адсорбент	Лэнгмюр бойынша			Фрейндлих бойынша		
	A_{∞} , мг/г	K, л/мг	R^2	K, мг/г	1/n	R^2
Опока-магнетит	131,92	0,0299	0,912	11,22	0,59	0,934
Опока- магнетит-ПАҚ	152,73	0,035	0,969	4,75	0,67	0,936

адсорбциялық ынтықтылықтың тұрақтандырылған композитте әлдеқайда жоғары екенін көрсетеді. Фрейндлих тұрақтысы 1/n мәндері бойынша екі композиттеде метилен көгінің сорбциясы оңай жүретінін және адсорбатпен адсорбент арасында жақсы үйлесімділік бар екенін көруге болады [8,12,17]. Лэнгмюр бойынша есептелінген адсорбциялық сыйымдылықпен адсорбциялық тепе-теңдіктің константасының полимерлік қышқылмен тұрақтандырылған композитте жоғары болуы тұрақтандырудың тиімділігін көрсетеді.

4. Қорытынды

Опока-магнетит композитін полиакрил қышқылымен тұрақтандыру әрекеті жасалынды және алынған композит

физика-химиялық әдістермен зерттелді. Тұрақтандырудың адсорбцияға әсерін метилен көгімен зерттеу адсорбция мөлшерінің жоғарылайтындығын анықтады. Адсорбция мәліметтерін Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңдеу тұрақтандырудың тиімділігін көрсетті.

Алғыс білдіру

Бұл жұмыс «Практикалық қолданылу мүмкіндігі кеңейтілген функционалдандырылған органикалық заттар мен материалдар жасау» атты БҒМ мақсатты қаржыландыру бағдарламасы шеңберінде орындалды, жобаның ЖТН: BR05236419.

Әдебиеттер

- Zhang W.-B., Deng M., Sun C.-X., Wang S.-B. Ultrasound-enhanced adsorption of chromium (VI) on Fe₃O₄ magnetic particles // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol.53. – P.333-339.
- Лютов А.А., Смирнов Ю.Г. Разработка технологической схемы очистки сточных вод от нефтяных загрязнений с использованием магнитных наночастиц // *Нефтегазовое дело: электронный научный журнал*. – 2013. – №4. – С.424-435.
- Казмирова К.О., Штыков С.Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2018. – №2. – С.126-133.
- Туранская С.П., Каминский А.Н., Кусяк Н.В., Туров В.В., Горбик П.П. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов // *Поверхность*. – 2012. – №4. – С.266-292.
- Gao Q., Luo D., Bai M., Chen Z.W., Feng Y.Q. Rapid determination of estrogens in milk samples based on magnetite nanoparticles/polypyrrole-magnetic solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – Vol.59. – P.8543-8549.
- Wei X.L., Mo Z.H. Modified magnetite nanoparticles for colorimetric sensing of anionic surfactants in water // *Micro & Nano Letters*. – 2014. – Vol.9. – P.239-242.
- Pan J., Yao H., Li X., Wang B., Huo P., et al. Synthesis of chitosan/γ-Fe₂O₃/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol.190. – P.276-284.
- Jiang R., Fu Y.Q., Zhu H.Y., Yao J., Xiao L. Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: adsorption kinetics and equilibrium // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol.125. – P.540-549.
- Fang C., Xiong Z., Qin H., Huang G., Liu J., Ye M., Feng S., Zou H. One-pot synthesis of magnetic colloidal nanocrystal clusters coated with chitosan for selective enrichment of glycopeptides // *Analytica Chimica Acta*. – 2014. – Vol.841. – P.99-105.
- Zhang X., Zhang P., Wu Z., Zhang L., Zeng G., Zhou C. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles // *Colloids and Surfaces A*. – 2013. – Vol.435. – P.85-90.
- Reddy D.H.K., Lee S.M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2013. – Vol.201. – P.68-93.
- Akbar Mobaraki, Barahman Movassagh, and Babak Karimi. Magnetic solid sulfonic acid decorated with hydrophobic regulators: A combinatorial and magnetically separable catalyst for the synthesis of α-aminonitriles // *ACS Combinatorial Science*. – 2014. – Vol.16. – P.352-360.
- Cho D.-W., Jeon B.-H., Chon C.-M., Schwartz F.W. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol.28. – P.60-68.
- Yu Z., Zhang X., Huang Y. Magnetic chitosan-iron(III) hydrogel as a fast and reusable adsorbent for chromium (VI) removal // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol.34. – P.11956-11966.
- Iijima M., Yonemochi Y., Tsukada M., Kamiya H. Microstructure control of iron hydroxide nanoparticles using surfactants with different molecular structures // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol.298. – P.202-208.
- Курмангажи Г., Сыдыкова А.И., Жакипбаев Б.Е., Тажикаева С.М., Мусабеков К.Б. Сорбционные свойства опок и их магнитных композитов // *Известия НАН РК*. – 2017. – №4. – С.51-55.
- Құрманғажы Г., Тажикаева С.М., Мусабеков Қ.Б., Жақыпбаев Б.Е. Метилен көгінің магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясының параметрлері // *ҚазҰУ хабаршысы. Химия сериясы*. – 2018. – №1. – Б.11-16.

- 18 Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Жақыпбаев Б.Е. Сыдықбаева С.А. Опока сазының адсорбциялық қасиеттері // I. Жансүгіров атындағы Жетісу мемлекеттік университетінің хабаршысы. – 2019. – №4. – С.23-28.
- 19 Chen B., Zhao H., Chen S., Long F., Huang B., et al. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol.356. – P.69-80.
- 20 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
- 21 Никифоров И.А. Адсорбционные методы в экологии. Учебное пособие. – Саратов: СГУ, 2011. – 45 с.

References

- 1 Zhang WB, Deng M, Sun CX, Wang SB (2014) *Ind Eng Chem Res* 53:333-339. <http://doi.org/10.1021/ie401497k>
- 2 Lutoyev AA, Smirnov YG (2013) *Oil and Gas Business: electronic scientific journal* [Neftegazovoye delo: elektronnyy nauchnyy zhurnal] 4:424-435. (In Russian)
- 3 Kazimirova KO, Shtykov SN (2018) *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology* [Izvestiya Saratovskogo Universiteta. Novaya Seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya] 2:126-133. (In Russian)
- 4 Turanskaya SP, Kaminsky AN, Kuyak NV, Turov VV, Gorbik PP (2012) *Surface* [Poverkhnost'] 4:266-292. (In Russian)
- 5 Gao Q, Luo D, Bai M, Chen ZW, Feng YQ (2011) *J Agric Food Chem* 59:8543-8549. <https://doi.org/10.1021/jf201372r>
- 6 Wei XL, Mo ZH (2014) *Micro Nano Lett* 9:239-242. <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0037>
- 7 Pan J, Yao H, Li X, Wang B, Huo P, et al (2011) *J Hazard Mater* 190:276-284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.046>
- 8 Jiang R, Fu YQ, Zhu HY, Yao J, Xiao L (2012) *J Appl Polym Sci* 125:540-549. <https://doi.org/10.1002/app.37003>
- 9 Fang C, Xiong Z, Qin H, Huang G, Liu J, et al (2014) *Anal Chim Acta* 84:99-105. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.037>
- 10 Zhang X, Zhang P, Wu Z, Zhang L, Zeng G, Zhou C (2013) *Colloid Surface A* 435:85-90. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.056>
- 11 Reddy DH, Lee SM (2013) *Adv Colloid Interfac* 202:68-93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.002>
- 12 Akbar Mobaraki, Barahman Movassagh, Babak Karimi (2014) *ACS Comb Sci* 16:352-360. <https://doi.org/10.1021/co500022g>
- 13 Cho DW, Jeon BH, Chon CM, Schwartz FW (2015) *J Ind Eng Chem* 28:60-68. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.023>
- 14 Yu Z, Zhang X, Huang Y (2013) *Ind Eng Chem Res* 52:11956-11966. <https://doi.org/10.1021/ie400781n>
- 15 Iijima M, Yonemochi Y, Tsukada M, Kamiya H (2006) *J Colloid Interf Sci* 298:202-208. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.061>
- 16 Kurmangazy G, Sadykov A, Zhakipbayev E, Tazhibayeva S, Musabekov K (2017) *News of the NAS RK* [Izvestiya NAN RK] 4:51-55. (In Russian)
- 17 Kurmangazy G, Tazhibayeva SM, Musabekov K (2018) *Chem Bull Kaz Nat Univ* 1:10-15. (In Kazakh). <https://doi.org/10.15328/cb1002>
- 18 Kurmangazy G, Tazhibayeva S, Musabekov K, Zhakipbaev B, Sydykbayeva S (2019) *Bulletin of Zhansugurov Zhetysu State University* [I. Jansügirov atındaғы Jetisw memlekettik wñiversitetiniñ xabarşisi] 4:23-28. (In Kazakh)
- 19 Chen B, Zhao H, Chen S, Long F, Huang B, et al (2019) *Chem Eng J* 356:69-80. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.222>
- 20 Tarasevich BN (2012) IR spectra of the main classes of organic compounds. Resource materials. [ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы]. MSU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 21 Nikiforov IA (2011) Adsorption methods in ecology. Textbook [Adsorbtsionnyye metody v ekologii. Uchebnoye posobiye]. SSU, Saratov, Russia. (In Russian)

***Circaea lutetiana* L. өсімдігінің полифенолды қосылыстарының зерттелуі**

А.Ф. Қожантаева*, С.Б. Рахмадиева

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық
университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
*E-mail: akmaral-muslim@mail.ru

Өсімдіктердің жаңартылатын көздерінің бірі – *Onagraceae* L. (күреңот) тұқымдасы Қазақстан Республикасы аумағында өсетін өсімдіктер қатарына жатады. Зерттеу нысаны ретінде – *Onagraceae* L. тұқымдасының кейбір тектес *Circaea lutetiana* L. (париж цирцея), дәрілік, бояғыш және тағамдық өнімдерге қолданылатын өсімдіктің фенолды және полифенолды қосылыстары зерттелді. Фенолды қосылыстарды анықтаудың шынайылық реакциялары көрсетілді және сапалық реакциялардың нәтижелерін растау үшін флавоноидтарды одан әрі сәйкестендіру қағазды хроматография қатысында: бутанол-сірке қышқылы-су (4:1:5), (40:12.5:29), 2%, 15% сірке қышқылы арнайы әзірлеушілерімен: diazотталған сульфанил қышқылы (ДЗСК), diazотталған пара-нитроанилин (ДЗПНА), аммиак буы, алюминий хлориді ($AlCl_3$), темір хлориді ($FeCl_3$), аммоний-темір ашудасы (АТА), ванилиннің концентрлі күкірт қышқылындағы ерітіндісі. Өсімдіктің тамырынан және тұқымынан галл, даршын қышқылы (ферул), жапырағы мен тұқымынан эллаг қышқылы анықталды. Өсімдіктің барлық бөліктерінен флавоноидтар мен илегішзаттар гидролизденетін түрі табылды, өсімдіктің тұқымында көбірек, ал тамырында аз мөлшерде кездеседі. Спектрофотометрия әдісін қолдана отырып, өсімдіктегі флавоноидтардың мемлекеттік стандарт үлгісі (МСУ) кверцетин құрамындағы мөлшері анықталды (тамыры 0,96%, сабағы 2,03%, жапырағы 2,74%, тұқымы 3,67%), илегішзаттар құрамындағы таниндердің мөлшері (тамыры 0,005%, сабағы 1,19%, жапырақтары 3,69%, тұқымы 5,99%).

Түйін сөздер: *Circaea* L.; өсімдік тұқымдасы; фенолды қосылыстар; қағазды хроматография; сығынды.

Исследование полифенольных соединений *Circaea lutetiana* L.

А.Ф. Қожантаева*, С.Б. Рахмадиева

Евразийский национальный
университет имени Л.Н. Гумилева,
Нур-Султан, Казахстан
*E-mail: akmaral-muslim@mail.ru

Одним из возобновляемых источников растительного сырья являются растения семейства *Onagraceae* L., произрастающие на территории Республики Казахстан. Объектом исследования явилось растение *Circaea lutetiana* L., (двулепестникпарижский) рода *Circaea* L., (двулепестник) семейства *Onagraceae* L., (кипрейные), относящееся к лекарственным, красильным и пищевым растениям. Наличие полифенольных соединений было выявлено методом бумажной хроматографии восходящим способом в системах растворителей: бутанол-уксусная кислота-вода (БУВ) (4:1:5), (40:12.5:29), 2%, 15% уксусная кислота с специфичными проявителями: diazотированная сульфаниловая кислота (ДЗСК), diazотированный пара-нитроанилин (ДЗПНА), пары аммиака, хлористый алюминий ($AlCl_3$), хлористое железо ($FeCl_3$), железо-аммонийные-квасцы (ЖАК), реактив ванилин в серной кислоте. В корнях и плодах растения определено содержание галловой и феруловой кислот, в листьях и плодах – эллаговая кислота. Во всех органах растения обнаружены флавоноиды и дубильные вещества гидролизуемого типа, наибольшее количество их в плодах и наименьшие в корнях. С помощью метода спектрофотометрии во всех органах растения определено содержание флавоноидов в пересчете на ГСО кверцетин (корни 0,96%, стебли 2,03%, листья 2,74%, плоды 3,67%), содержание дубильных веществ в пересчете на танин (корни 0,005%, стебли 1,19%, листья 3,69%, плоды 5,99%).

Ключевые слова: *Circaea* L.; семейство растений; фенольные соединения; бумажная хроматография; экстракт.

Research of polyphenolic compounds of *Circaea lutetiana* L.

A.G. Kozhantayeva*, S.B. Rakhmadiyeva

Eurasian National University named after
L.N. Gumilyov, Nur-Sultan, Kazakhstan
*E-mail: akmaral-muslim@mail.ru

One of the renewable sources of plant material is the plants of the *Onagraceae* L. family, growing on the territory of the Republic of Kazakhstan. The plant *Circaea lutetiana* L., (bipartite of Paris) of the genus *Circaea* L., (bipartite) of the family *Onagraceae* L., (fireweed), which belongs to medicinal, dyeing and food plants, was taken as an object of study. The presence of polyphenolic compounds was detected by paper chromatography in an ascending manner in solvent systems: butanol-acetic acid-water (BAW) (4:1:5), (40:12.5:29), 2%, 15% acetic acid with specific developers: diazotized sulfanilic acid (DZSA), diazotized para-nitroaniline (DZPNA), ammonia vapors, aluminum chloride ($AlCl_3$), ferric chloride ($FeCl_3$), ammonium-iron alum (AIA), vanillin reagent in sulfuric acid. The content of gallic and ferulic acids was determined in the roots and fruits of the plant, and ellagic acid in the leaves and fruits. Flavonoids and tannins of the hydrolyzable type were found in all plant organs, the largest number of them in fruits and the smallest in roots. Using the method of spectrophotometry in all plant organs, the content of flavonoids in terms of State standard sample (SSS) quercetin was determined (roots 0.96%, stems 2.03%, leaves 2.74%, fruits 3.67%), the content of tannins in terms of tannin (roots 0.005%, stems 1.19%, leaves 3.69%, fruits 5.99%).

Keywords: *Circaea* L.; plant family; phenolic compounds; paper chromatography; extract.



Circaea lutetiana L. өсімдігінің полифенолды қосылыстарының зерттелуі

А.Ф. Қожантаева*, С.Б. Рахмадиева

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

*E-mail: akmaral-muslim@mail.ru

1. Кіріспе

Қазақстан Республикасы территориясында алты мыңнан астам өсімдік түрлері бар және флорасы пайдалы өсімдіктерге өте бай. Өсімдік шикізатын экономиканың әртүрлі салаларында биологиялық белсенді заттарды алу үшін ұтымды пайдалану республиканың өзекті мәселелерінің бірі болып табылады [1,2].

Соңғы жылдары өсімдіктерге деген көзқарастүбегейлі өзгерді: халықтың денсаулығын сақтау мен сақтаудағы маңыздылығы баса айтылды. Өсімдіктер жоғары трофикалық деңгейдегі жалпы ағза үшін, соның ішінде адамдар үшін биологиялық белсенді заттардың маңызды көзі болып табылады. Өсімдіктер құрамында адам ағзасына әртүрлі және жан-жақты әсер ететін химиялық қосылыстардың күрделі жиынтығы бар. Полифенол қосылыстары бар өсімдіктер зерттеушілер үшін ерекше қызығушылық тудырады, өйткені олардың кең спектрлі препараттар көзі ретінде медицина мен фармакологияға маңызы зор. Дәрілік шөптерде кездесетін көптеген табиғи полифенолды қосылыстар қабынуға қарсы [3], микробқа қарсы [4], антиспазматикалық әсері [5] және микробқа қарсы белсенділігінің бар екендігі туралы дәлелдер бар [6].

Өсімдіктердің жаңартылатын көздерінің бірі – *Onagraceae* L. тұқымдасы Қазақстан Республикасы аумағында өсетін өсімдіктер қатарына жатады. Зерттеу нысаны ретінде - *Onagraceae* L тұқымдасының кейбір тектес *Circaea* L. алынды [7]. *Onagraceae* L. тұқымдасының кейбір тектес *Circaea* L. тұқымдасы дәрілік, бояғыш және тұтынатын тағам өсімдіктері ретінде қолданылады. Халықтық медицинада *Circaea* L. жараны немесе іріңді емдейтін құрал ретінде қолданылады, косметологияда – беттегі қара дақтарды кетіру үшін, ал инфекцияға қарсы агент ретінде антипсихотикалық дәрілерден туындаған

варикозды аурулармен күресуге көмектеседі [8]. *Onagraceae* L. тұқымдасының кейбір тектес *Circaea* L. өсімдігі көршілес Қытай Халық Республикасында дәрі-дәрмек жасауда үлкен сұранысты туындатып отыр. *Circaea* L. өсімдігін фарингит, варикозды тамырларды, инфекциялық эндокардитті емдеуге және әйелдер үшін бет әлпетті жасарту процедураларында қолданады [9]. Ал австриялық медицинада шәй ретінде қолданса, жақпа май ретінде ревматизм және безгек ауруларын емдеуде қолданылады [10].

Өсімдіктер жоғары биологиялық белсенділікке ие екендігін ескере отырып және олардағы полифенолдық қосылыстардың жинақталуы туралы ақпараттың аз болуынан зерттеу жұмысы жүргізілді.

Зерттеу жұмыстың мақсаты: Қазақстан Республикасы, Павлодар облысы, Баянауыл ұлттық паркі аумағында өсетін *Circaea lutetiana* L. өсімдігінің полифенолды қосылыстар құрамын зерттеу.

Circaea lutetiana – бұл көпжылдық тамырлы өсімдік. Биіктігі 20-50 см, қарапайым немесе тармақталған, жұмсақ талшықтары бар өсімдік [11]. Жапырақтары бір-біріне қарама-қарсы орналасқан, жалпақ жапырақшасы бар, жұмыртқа пішіндес, шыңында дөңгеленген немесе жүрек тәрізді, жапырақшалары қызғылт түстес болып келетін симметриялы, екі өлшемді, жемісі 1-2 ұрықтан тұратын жаңғақ, ілмекпен қапталған. Маусым-шілде айларында гүлдейді, шілде-тамызда жеміс береді [12].

2. Тәжірибелік бөлім

Circaea lutetiana L. өсімдігі Павлодар облысы, Баянауыл ұлттық паркінде жаз айында «Ботаника және фитоинтродукция» институтының қызметкерлерімен жиналды. *Circaea lutetiana* L. тегінің гербарлық коды 5829,

гербарлық үлгісі Ботаника және фитоинтродукция институтының ресурстарды басқару бөлімінде сақталған. Париж цирцея шикізатының сапасын анықтау үшін өсімдіктің алдын ала кептірілген және майдаланған бөліктері (тұқымы, жапырағы, сабағы және тамыры) зерттеуге алынды. Өсімдік шикізатымен жұмысты бастамас бұрын олардың сапасына сәйкестігі Қазақстан Республикасының Мемлекеттік фармакопоеясында бекітілген жалпы қабылданған стандартқа сәйкес тексерілді [11].



1-сурет – Павлодар облысы Баянауыл ұлттық паркінде өсетін гүлдену кезеңіндегі *Circaea lutetiana* L. өсімдігі

Фенолды қосылыстарды анықтаудың шынайылық реакциялары көрсетілді және сапалық реакциялардың нәтижелерін растау үшін флавоноидтарды одан әрі сәйкестендіру қағазды хроматография қатысында: бутанол- сірке қышқылы- су (4:1:5), (40:12.5:29), 2%, 15% сірке қышқылы арнайы әзірлеушілерімен: диазотталған сульфанил қышқылы (ДЗСҚ), диазотталған паранитроанилин (ДЗПНА), аммиак буы, алюминий хлориді ($AlCl_3$), темір хлориді ($FeCl_3$), аммоний-темір ашудасы (АТА), ванилиннің концентрлі күкірт қышқылындағы ерітіндісі қолданылды [13].

Сығынды алу үшін 0,5 г 2 мм-ге дейін ұсақталған шикізатын (нақты сынама) 50 мл-лік колбаға салып, оған 30 мл 70%-тік этил спиртін құяды. Колбаны кері тоңазытқышпен жалғап 1 сағат сулы моншада қайнатады. Суыған соң экстрактыны қағазды фильтр арқылы 50 мл-лік өлшеуіш колбаға сүзіп алады. Экстракцияны тағы бір рет қайталайды. Одан соң 50 мл-лік колбаның белгісіне дейін 70%-тік этил спиртпен толтырады.

Өсімдіктегі фенолкарбон қышқылдарының сандық анықталуы спектрофотометрия әдісімен жүргізілді. Фенолкарбон қышқылдары құрғақ шикізаттағы жалпы

мөлшері төмендегі формула (1) бойынша анықталды, толқын ұзындығы 277 нм [6]:

$$X = D_x \cdot M_{cm} \cdot 2000 / D_{cm} \cdot M_x \quad (1)$$

M_{cm} – фенолкарбон қышқылы массасы, г;

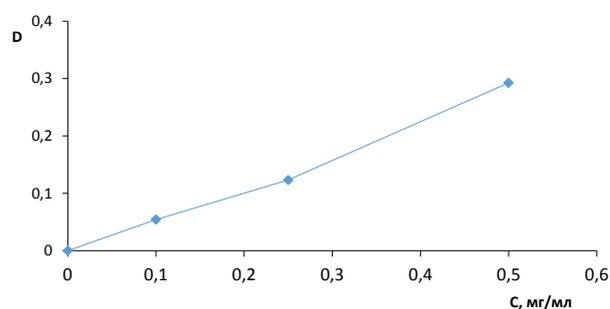
M_x – өсімдік массасы, г;

D_{cm} – МСҮ галл қышқылы оптикалық тығыздығы;

D_x – зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздығы;

МСҮ – мемлекеттік стандарт үлгісі.

Флавоноидтардың сандық анықталуы спектрофотометрия әдісімен спектрофотометр Agilent Cary 60 құрылғысында жүргізілді.



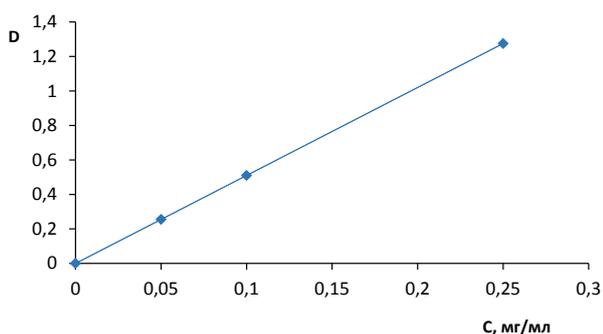
2-сурет – Галл қышқылы (МСҮ) калибрлік графигі (410 нм)

0,5 г 2 мм-ге дейін ұнтақталған шикізатын (нақты сынама) 100 мл-лік домалақ түптес колбаға салып, оған 30 мл 70%-тік этил спиртін құяды. Колбаны кері тоңазытқышпен жалғап 1 сағат сулы моншада қайнатады. Суыған соң экстрактыны қағазды фильтр арқылы 100 мл-лік өлшеуіш колбаға сүзіп алады. Экстракцияны тағы бір рет қайталайды. Одан соң колбаның белгісіне дейін 70%-тік этил спиртпен толтырады.

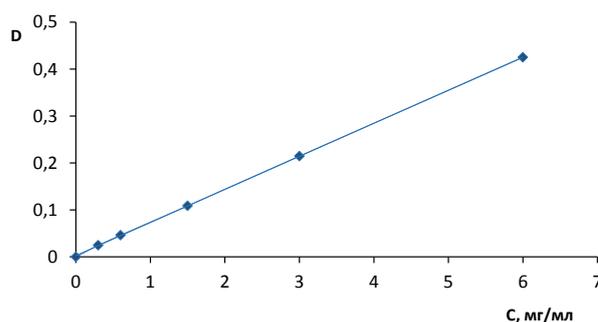
0,0005 г кверцетинді 50 мл суда ерітеді. Сонда 1 мл ерітіндіде 1 мг кверцетин. 50 мл-лік өлшеу колбаларына 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2 мл стандартты ерітінді дайындалады.

Спиртті бөліндіге (0,5 мг/мл) 1,5 мл 96% спирт, алюминий хлориді, 1 мл ацетат калий және 2,8 мл су құйылады. 30 минут өткен соң алынған ерітінділердің оптикалық тығыздығын Agilent Cary 60 приборында париж цирцея шикізаты үшін 410 нм толқын ұзындығында, қалыңдығы 10 мм кюветада өлшемдер алынды. Жұмыс кюветасына алюминий хлориді ерітіндісі қосылған ерітіндіні, ал салыстырмалы кюветасына – салыстырмалы ерітіндісін құяды. *Париж цирцея өсімдігі* үшін стандарт ретінде МСҮ кверцетин алынды [11].

5% алюминий хлориді ерітіндісін дайындау. 5 г алюминий хлоридін (ГОСТ 3759-75 «х.т.» немесе «ч.д.а.») 100 мл-лік өлшеуіш колбада 50 мл 96% этанол ерітіп, спиртпен колбаның белгісіне дейін толтырылады.



3-сурет – Кверцетин (а) (МСУ) калибрлік графигі (410 нм)



4-сурет – Танин (б) (МСУ) калибрлік графигі (410 нм)

Стандартты ерітіндіні дайындау. 25 мл-лік өлшеуіш колбаға 0,005 г стандартты зат – кверцетин 1 белгісіне дейін 50 %-тік этил спиртпен толтырады.

Флавоноидтардың жалпы құрамы кверцетинмен пайызбен (X) формула бойынша есептеледі:

$$X = (D \cdot K^y / m) \cdot (m_s / D_s \cdot K_s^y) \cdot (100 / 100 - W) \cdot 100 \quad (2)$$

D – зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздығы;

D_s – Кверцетин МСУ бойынша оптикалық тығыздығы;

m – өсімдік массасы, г;

m_s – кверцетин МСУ массасы, г;

K^y – ерітіндінің сұйылту коэффициенті (1250);

K_s^y – МСУ кверцетин ерітіндісінің сұйылту коэффициенті (2500);

W – шикізатты кептіру кезіндегі шығыны, %.

Илегіш заттарды сандық анықтау. Илегіш заттарды спектрофотометрия арқылы анықтау үшін МСУ стандарттарын таңдау жүргізілді. Қол жетімді екі стандарттан: танин және галл қышқылы, илегіш заттардың құрамын бірегей анықтау үшін таннин таңдалды.

Шикізаттың 2 мм-ге дейін ұсақталған 2,0 г нақты сынамасын 500 мл-лік домалақ түстес колбаға салып, 250 мл қайнатылған дистилденген суды қосып, кері тоңазытқышқа жалғап, 30 мин сулы моншада қыздырады. Ыстық экстрактіні 250 мл-лік өлшеуіш колбаға фильтрлеп, дистилденген сумен колбаның белгісіне дейін толтырады.

50 мг танинді 50 мл суда ерітеді. Сонда 1 мл ерітіндіде 1 мг танин. 50 мл-лік өлшеу колбаларына 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1; 1,2 мл стандартты ерітінді дайындалады. 1 мл-ге тең экстрактінің аликвотасын 50 мл-лік өлшеуіш колбаға құйып, 1 мл 2%-ті аммоний молибденқышқылының сулы ерітіндісін қосып, өлшеуіш колбасының белгісіне дейін дистилденген сумен толтырады. 15 минут өткен соң алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығын Agilent Cary 60 приборында 410 нм толқын ұзындығында қалыңдығы 10 мм кюветада өлшейді. Стандарт ретінде гидролизденген илегіш заттарға МСУ танин алынды. Жұмыс кюветасына аммоний молибденқышқылының сулы ерітіндісін, ал

салыстырмалы кюветасына – салыстырмалы ерітіндісін құяды [12].

Салыстырмалы ерітінді дайындау. 1 мл-ге тең экстрактінің аликвотасын 50 мл-лік өлшеуіш колбаға құйып, өлшеуіш колбасының белгісіне дейін дистилденген сумен толтырады.

Өсімдіктегі илегіш заттарды сандық анықталуы спектрофотометрия әдісімен жүргізілді. Таниндердің құрғақ шикізаттағы жалпы мөлшері төмендегі формула (1) бойынша анықталды, толқын ұзындығы 278 нм [13]:

$$X = D_x \cdot M_{cm} \cdot 2000 / D_{cm} \cdot M_x \quad (1)$$

M_{cm} – илегіш заттар массасы, г;

M_x – өсімдік массасы, г;

D_{cm} – МСУ танинның оптикалық тығыздығы;

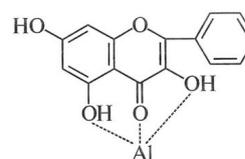
D_x – зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздығы.

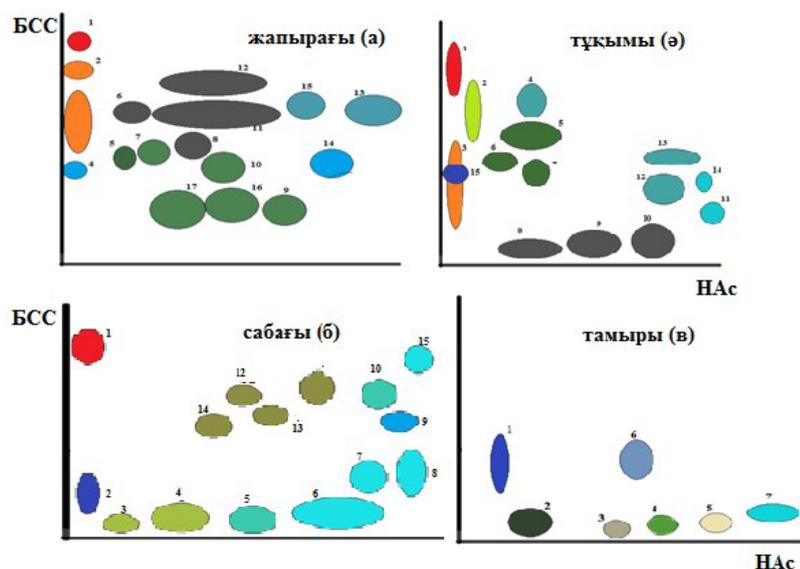
МСУ – мемлекеттік стандарт үлгісі.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

Сапалық реакциялардың нәтижелерін растау үшін флавоноидтарды одан әрі идентификациялау қағазды хроматография әдісімен жүзеге асырылды: бутанол-сірке қышқылы-су (4:1:5), 60% сірке қышқылы қолданылды. Алынған хроматограммалар кептіру шкафында, температура 100-105°C шамасында 5 минут бойы тұрды, содан кейін ультракүлгін сәуледе хромогендік реагенттермен өңделгенге дейін және одан кейін түсі өзгерді [14]. Қағазды хроматография әдісі негізінде қайталама талдаулар 3 рет жүргізілді.

Полифенолдар алюминий хлоридімен әрекеттескенде, сары-жасыл флуоресценциямен сары түске боялған хелат комплекстері түзіледі:





5-сурет – Өсімдіктегі полифенолды қосылыстардың жалпы екі өлшемді хроматограммалары: жапырағы (а), тұқымы (ә), сабағы (б) және тамыры (в)

1-кесте – Полифенолдардың сапалық реакциялары және хроматография сипаттамасының нәтижелері [8]

№	Жүйелер-дегі R _f шамалары		Көрінетін түс	Тұқымы ультракүлгін бояу түсі				темір амминийлі ашудасы	ванилин ерітіндісінен кейін бояу	
	БСС	НАс		көрініске дейін	көрініске дейін					
					NH ₃	AlCl ₃	AlCl ₃ + NH ₃			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
					Тұқымы					
1	0,91	-	жасыл	қанық қызыл	қанық қызыл	қызыл	жасыл	-	-	
2	0,73	-	сары	Жасыл	сары	сары	сары-жасыл	-	-	
3	0,3	-	-	ашық көк	қоңыр	қоңыр	сары	-	-	
4	0,69	0,28	-	-	көк	ашық көңіл	көк	-	-	
5	0,56	0,27	-	қанық күлгін	қанық сары	жасыл	жасыл	-	-	
6	0,41	0,19	-	қанық күлгін	қанық сары	жасыл	жасыл	-	-	
7	0,28	0,25	-	қанықкүлгін	қанық сары	жасыл	жасыл	-	-	
8	0,06	0,24	қызғылт сары	-	қоңыр	қоңыр	қоңыр	қанық көк	-	
9	0,08	0,44	қызғылт сары	қайың түстес	қоңыр	қоңыр	қоңыр	қанық көк	-	
10	0,09	0,62	қызғылт сары	қайың түстес	қоңыр	қоңыр	қоңыр	қанық көк	-	
11	0,24	0,83	-	ашық көк	ашық көк	ашық көк	-	-	-	
12	0,28	0,71	-	-	Жасыл қоңыр	ашық көк	жасыл	-	-	
13	0,46	0,73	-	-	қанық-жасыл	жасыл	жасыл	-	-	
14	0,30	0,81	-	-	қанық көк	ашық көк	ашық көк	-	-	
15	0,38	-	-	-	-	-	ашық көк	қанық қою	-	
16	0,01	0,10	-	-	-	-	-	қанық қою	-	

1-кестенің жалғасы – Полифенолдардың сапалық реакциялары және хроматография сипаттамасының нәтижелері [8]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Жапырағы									
1	0,93	-	жасыл	қанық қызыл	қанық қызыл	қанық қызыл	қанық қызыл	қанық жасыл	жасыл
2	0,774	-	-	қызыл	қы-зыл	қызыл	Қызыл	сары	-
3	0,535	-	-	қызғылт	қызғылт	қызғылт	Қызғылт	сары	-
4	0,26	-	-	сары	-	-	-	сары	қанық-көк
5	0,41	0,10	-	жасыл	жасыл	жасыл	сары	-	-
6	0,61	0,08	-	қанық-көк	қанық-көк	қанық-көк	сары	-	-
7	0,35	0,17	-	жасыл	жасыл	жасыл	Сары	сары	-
8	0,44	0,14	-	қоңыр	ашық жасыл	ашық жасыл	ашық сары	сары	-
9	0,36	0,22	-	қоңыр	жасыл	жасыл	-	-	-
10	0,39	0,43	-	қоңыр	ашық жасыл	ашық жасыл	сары	-	-
11	0,56	0,44	-	қоңыр	жасыл	жасыл	сары	-	-
12	0,68	0,37	-	қоңыр	жасыл	жасыл	сары-жасыл	-	-
13	0,41	0,78	-	көк	көк	көк	көк	-	-
14	0,59	0,79	-	ашық көк	Көк	көк	Көк	-	қанық-көк
15	0,19	0,65	-	-	-	-	-	-	қанық-көк
16	0,19	0,50	-	-	-	-	-	-	қанық-көк
17	0,14	0,32	-	-	-	-	-	-	қанық-көк
Сабағы									
1	0,89	-	жасыл	қызғылт	қызғылт	қызғылт	қызғылт	-	-
2	0,28	0,01	сары	ашық күлгін	-	қанық көк	қоңыр	-	-
3	0,02	0,13	қызғылт сары	сары-жасыл	сары-жасыл	қоңыр	қоңыр	қанық көк	-
4	0	0,26	қызғылт сары	жасыл	жасыл	қоңыр	қоңыр	көк	-
5	0	0,5	қызғылт сары	қайың түс	айың түс	қоңыр	қоңыр	қанық көк	-
6	0,02	0,65	қызғылт сары	ашық көк	ашық көк	ашық көк	ашық көк	қанық көк	-
7	0,12	0,89	-	-	ашық көк	көк	қоңыр	-	-
8	0,16	0,95	-	-	-	көк	ашық көк	-	-
9	0,33	0,97	-	-	-	көк	ашық көк	-	-
10	0,48	0,85	-	-	-	көк	ашық көк	-	-
11	0,56	0,67	-	-	-	жасыл	жасыл	-	-
12	0,51	0,48	-	-	-	жасыл	қанық сары	-	-
13	0,37	0,54	-	-	-	жасыл	қанық сары	-	-
14	0,36	0,42	-	-	-	-	қанық сары	-	-
Тамыры									
1	0,28	0,10	жасыл	жасыл	қызғылт	қоңыр	-	-	-
2	0,06	0,15	сары	-	-	қоңыр	қоңыр	-	-
3	0,04	0,38	сары	жасыл қоңыр	сары-жасыл	қоңыр	қоңыр	-	-
4	0,04	0,5	қы з ғы л т сары	жасыл	жасыл	жасыл	қайыңды түс	қанық көк	-
5	0,06	0,66	-	ашық сары	қайыңды түс	қайыңды түс	қайыңды түс	қанық көк	-
6	0,36	0,36	-	-	ашық сары	-	-	қанық көк	-
7	0,08	0,81	-	-	ашық сары	ашық сары	ашық сары	-	-

2-кесте – Фенолкарбон қышқылдарының сапалық реакцияларының және МСУ салыстырмалы хроматографиялық идентификациялау нәтижелері [8]

қышқылдар (МСУ)	бутанол- сірке қышқылы- су (БСС)	Темір амминилі ашудасы (ТАА)	бутанол- сірке қышқылы- су (БСС)	диазотталған сульфанил қышқылы (ДЗСҚ)	диазотталған пара-нитроанилин (ДЗПНА)
	R _f	түсі	R _f	-	түсі
галл қышқылы	0,75	қанық көк	0,68	Сары	
пара-оксibenзой қышқылы	-	-	0,93	қызғылт-сары	күлгін
салицил қышқылы	-	күлгін ашық қызыл	0,99	ашық сары	-
Өсімдік					
Сабағы	0,40 0,62	қанық көк	0,45	ашық қызыл	
Жапырағы	0,58		0,45	-	
Тұқымы	0,76		1)0,34 2)0,51 3)0,65 4)0,81 5)0,96	қоңыр қоңыр	сары ашық сары сары
тамыры	0,36 0,56	қанық көк	1)0,37 2)0,49 3)0,61 4)0,82	қоңыр	сары ашық сары ашық сары сары

Ультракүлгін сәулелердегі полифенолды қосылыстардың флуоресценциясын арттыру үшін аммиак булары қолданылады.

Фенолкарбон қышқылдарының сапалық құрамы қағазды хроматография әдісі арқылы, бутанол-сірке қышқылы-су (БСС) (40:12.5:29) жүйесінде, 15% сірке қышқылы қатысында анықталды. Заттарды табу ультракүлгін сәулелерде хроматограммада diazoреактиві көмегімен өңдегенге дейін және қыздырылған кезде көрінетін жарықта жүргізілді. Түстердің тұрақтылығы үшін қағазға 25% NaHCO₃ ерітіндісімен шашыратылды [15].

Фенолкарбон қышқылдары diazoреактивтерімен және темір тұздарымен түсті реакциялар береді. Зерттеу нәтижелері бойынша өсімдіктің тұқымынан және тамырынан галл қышқылы, ферул қышқылы, ал жапырағы мен тұқымынан эллаг қышқылы табылды.

3-кесте – Фенолкарбон қышқылдарының сандық анықталуы (277 нм) [6]

Өсімдік	Сынаманың массасы, г	Оптикалық тығыздығы, А	Концентрациясы, %
тамыры	1,000	0,074	0,747
сабағы	1,000	0,069	0,690
жапырағы	1,000	0,089	0,875
тұқымы	1,000	0,091	0,932

Флавоноидтарды анықтаудың шынайылық реакциялары: цианидин үлгісі, алюминий хлоридімен реакция, diazoқосылыстарымен азо байланыстыру реакциясы, негізгі қорғасын ацетатының 1% ерітіндісімен реакциясы, спирт ерітіндісіндегі NaOH реакциясы, борлы – лимон реакциясы, темір (III) хлоридімен реакциясы әдістемеге сәйкес жүргізілді [16].

4-кесте – Фенолкарбон қышқылдарының сапалық талдау нәтижелері [10]

	R _f (БСС)	R _f (HAc)	сапалық реакция
сабағы	0,59	0,61	ашық қызыл
тамыры	0,65	0,31	ашық қызыл
жапырағы	0,68	0	қызғылт сары
тұқымы	0,77 0,85	0,19 0,45	ашық қызыл

Флавоноидтарды сандық тұрғыда анықтауда кверцетин тұрғысынан спектрофотометрия әдісі жүргізілді және алюминий хлоридімен (AlCl₃) әрекеттесу реакциясына негізделеді.

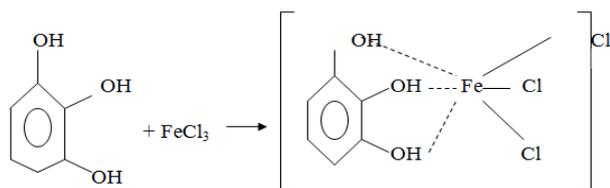
Флавоноидтар өсімдіктің тұқымының сығындысында көбірек, ал тамыры сығындысында аз мөлшерде кездеседі.

Шынайылық реакциялары нәтижелері бойынша танниндер тек гидролизденетіндердің болуын анықтады,

5-кесте – Флавоноидтардың шынайылық реакция нәтижелері [10]

Реактив	Тамыры	Сабағы	жапырағы	тұқымы
цианидин үлгісі	Сары	қызғылт сары	қызғылт	сары
бриант үлгісі	сары түс органикалық және сулы қабаттарында	қызғылт сары органикалық және сулы қабаттарында	қызғылт органикалық және сулы қабаттарында	сары органикалық және сулы қабаттарында
қорғасын ацетаты ерітіндісі	ашық сары түс тұнбасы	ашық сары түс тұнбасы	ашық сары түс тұнбасы	ашық сары түс тұнбасы
5% алюминий хлориді ерітіндісі	сары жасыл флуоресценция	сары жасыл флуоресценция	сары жасыл флуоресценция	сары жасыл флуоресценция
сілті ерітіндісі	ашық сары түс тұнбасы	ашық сары түс тұнбасы	ашық сары түс тұнбасы	ашық сары түс тұнбасы
борлы - лимон реакциясы	сары ерітінді	сары ерітінді	сары ерітінді	сары ерітінді
1% темір (III) хлориді ерітіндісі	қара-көк ерітінді	қара-көк ерітінді	қара-көк ерітінді	қара-көк ерітінді

олар темір (III) хлориді тұздары мен ванилиннің концентрлі күкірт қышқылындағы ерітіндісі реакцияларымен ерекшеленеді. Өсімдіктің алдын ала кептірілген және майдаланған бөліктері (тұқымы, жапырағы, сабағы және тамыры) сығындыларындағы таниндерді анықтау үшін темір (III) хлоридімен реакция қолданылды:



Ванилиннің концентрлі күкірт қышқылындағы ерітіндісі конденсирленген илегіш заттармен қызыл түсті

6-кесте – Флавоноидтардың және таниндердің сандық мөлшерлері (410 нм) [10]

Өсімдік	Сынаманың массасы, г	Оптикалық тығыздығы	Концентрациясы, %
Флавоноид			
тамыры	1,000	0,0447	0,957
сабағы	1,000	0,0954	2,033
жапырағы	1,000	0,1321	2,748
тұқымы	1,000	0,1688	3,668
Танин			
Тамыры	1,000	0,004	0,0050
Сабағы	1,000	0,096	1,1887
Жапырағы	1,000	3,055	3,6929
тұқымы	1,000	4,741	5,9850

реакцияны береді. Париж цирцея өсімдік сығындысына 1 мл 1%-ті ванилиннің концентрлі күкірт қышқылындағы ерітіндісін қосқанда, ешқандай өзгеріс байқалған жоқ, демек конденсирленген илегіш заттар жоқ.

Таниндер өсімдіктің тұқымының сығындысында көбірек, ал тамыры сығындысында аз мөлшерде кездеседі.

Таниндердің өсімдіктер үшін ролі толығымен түсіндірілмеген. Олар қосалқы заттар және бактерицидтік және фунгицидтік қасиеттері бар деп саналады. Таниндері бар дәрілік шикізаттар тұтқыр қасиетке ие, сондықтан оларды шаю үшін, ұнтақ түрінде күйікке, ішек жолдары аурулары үшін қолданылады [9].

4. Қорытынды

Өсімдіктің тамырынан және тұқымынан галл, даршын қышқылы (ферул), жапырағы мен тұқымынан эллаг қышқылы анықталды. Өсімдіктің барлық бөліктерінен флавоноидтар мен илегіш заттар гидролизденетін түрі табылды, өсімдіктің тұқымында көбірек, ал тамырында аз мөлшерде кездеседі. Спектрофотометрия әдісін қолдана отырып, өсімдіктегі флавоноидтардың мемлекеттік стандарт үлгісі (МСУ) кверцетин құрамындағы мөлшері анықталды (тамыры 0,96%, сабағы 2,03%, жапырағы 2,74%, тұқымы 3,67%), илегіш заттар құрамындағы таниндердің мөлшері (тамыры 0,005%, сабағы 1,19%, жапырақтары 3,69%, тұқымы 5,99%).

Алғыс білдіру

Жұмыс ИРН: AP05134397 «Жеке өсімдік негізінде бауырдың созылмалы диффузды ауруларын түзетуге арналған препараттарды жасау» тақырыбында ҚР БҒМ ғылыми зерттеулеріне гранттық қаржыландыру есебінен жүргізілді.

Әдебиеттер

- 1 Ben El Hadj Ali I., Bahri R., Chaouachi M., Boussaid M., Harzallah-Skhiri F. Phenolic content, antioxidant and allelopathic activities of various extracts of *Thymus numidicus* Poir.organs // *Industrial Crops and Products*. – 2014. – Vol.62. – P.188-195.
- 2 Canadanovic-Brunet J.M., Đilas S.M., Cetkovic G.S., Tumbas V.T., Mandic A.I., Canadanovic V.M. Antioxidant activities of different *Teucrium montanum* L. Extracts // *International Journal of Food Science and Technology*. – 2016. – Vol.41. – P.667-673.
- 3 Deng Y., Zhao Y., Padilla-Zakour O., Yang G. Polyphenols, antioxidant and antimicrobial activities of leaf and bark extracts of *Solidago canadensis* L. // *Industrial Crops and Products*. – 2015. – Vol.74. – P.803-809.
- 4 Zillich O., Schweiggert-Weisz U., Eisner P., Kerscher M. Polyphenols as active ingredients for cosmetic products // *International Journal of Cosmetic Science*. – 2015. – Vol.37. – P.455-464.
- 5 Zemour K., Labdelli A., Adda A., Dellal A., Talou T., Merah O. Phenol content and antioxidant and antiaging activity of safflower seed oil (*CarthamusTinctorius L.*) // *Cosmetics*. – 2019. – Vol.6. – ID.55.
- 6 Yin J., Ahn H.S., Ha S.Y., Hwang I.H., Yoon K.D., et al. Anti-skin ageing effects of phenolic compounds from *Carpinuschonoskii* // *Natural Product Research*. – 2018. – Vol.19. – P.3317-3320.
- 7 Kozhabekov S.S., Zhubanov A.A., Toktarbay Zh. Study the rheological properties of waxy oil with modified pour point depressants for the South Turgai oil field in Kazakhstan. *Oil & Gas Science and Technology // OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles*. – 2019. – Vol.74 – ID.28.
- 8 Martins N., Barros L., Ferreira I.C.F.R. In vivo antioxidant activity of phenolic compounds: facts and gaps // *Trends in Food Science & Technology*. – 2016. – Vol.48. – P.1-12.
- 9 Taârit M., Ben Msaada K., Hosni K., Marzouk B. Physiological changes, phenolic content and antioxidant activity of *Salvia officinalis* L. grown under saline conditions // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2012. – Vol.92. – P.1614 – 1619.
- 10 Dauletov Y., Nuraje N., Abdiev K., Toktarbay Zh., Zhursumbaeva M. Copolymers of diallyldimethylammonium chloride and vinyl ether of monoethanolamine: synthesis, flocculating, and antimicrobial properties // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2019. – Vol.22. – P.1129-1137.
- 11 Granica S., Piwowarski J.P., Kiss A.K. Polyphenol composition of extract from aerial parts of *Circaea lutetiana* L. and its antioxidant and anti-inflammatory activity in vitro // *Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica*. – 2013. – Vol.55. – P.16-22.
- 12 Разарёнова К.Н., Жохова Е.В. Сравнительная оценка содержания дубильных веществ в некоторых видах рода *Geranium* L. Флоры Севера-запада // *Химия растительного сырья*. – 2011. – №4. – С.187-192
- 13 Wang L., Weller C.L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants // *Trends in Food Science & Technology*. – 2006. – Vol.17. – P.300-312.
- 14 Bucic´-Kojic´ A., Planinic M., Tomas S., Jokic S., Mujic, I., Bilic, M., Velic D. Effect of Extraction Conditions on the Extractability of Phenolic Compounds from Lyophilised Fig Fruits (*Ficus Carica* L.) // *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. – 2011. – Vol.61. – P.195-199.
- 15 Ломбоева С.С., Танхаева Л.М., Оленников Д.Н. Методика количественного определения суммарного содержания флавоноидов в надземной части ортилии однобокой (*Orthilia secunda* (L.) House) // *Химия растительного сырья*. – 2008. – №2. – С.65-68.
- 16 Куркин В.А., Авдеева Е.В., Куркина А.В., Правдивцева О.Е., Браславский В.Б., Егоров М.В., Рыжов В.М. Фенольные соединения как критерий подлинности и качества лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов // *Традиционная медицина*. – 2014. – №4. – С.39-42.

References

- 1 Ben El Hadj Ali I, Bahri R, Chaouachi M, Boussaid M, Harzallah-Skhiri F (2014) *Ind Crop Prod* 62:188-195. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.08.021>
- 2 Canadanovic-Brunet JM, Đilas SM, Cetkovic GS, Tumbas VT, Mandic AI, Canadanovic VM (2016) *Int J Food Sci Tech* 41:667-673. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01133.x>
- 3 Deng Y, Zhao Y, Padilla-Zakour O, Yang G (2015) *Ind Crop Prod* 74:803-809. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.014>
- 4 Zillich O, Schweiggert-Weisz U, Eisner P, Kerscher M (2015) *Int J Cosmetic Sci* 37:455-464. <https://doi.org/10.1111/ics.12218>
- 5 Zemour K, Labdelli A, Adda A, Dellal A, Talou T, Merah O (2019) *Cosmet* 6:55. <https://doi.org/10.3390/cosmetics6030055>
- 6 Yin J, Ahn HS, Ha SY, Hwang IH, Yoon KD, et al (2018) *Nat Prod Res* 19: 3317-3320. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1497026>
- 7 Kozhabekov SS, Zhubanov AA, Toktarbay Zh (2019) *OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles* 74:1-10. <https://doi.org/10.2516/ogst/2019004>
- 8 Martins N, Barros L, Ferreira ICFR (2016) *Trends Food Sci Tech* 48:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.11.008>
- 9 Taârit M, Ben Msaada K, Hosni K, Marzouk B (2012) *J Sci Food Agr* 92:1614-1619. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4746>

- 10 Dauletov Y, Nuraje N, Abdiyev K, Toktarbay Zh, Zhursumbaeva M (2019) *J Surfactants Deterg* 22:1129-1137. <https://doi.org/10.1002/jsde.12283>
- 11 Granica S, Piwowarski JP, Kiss AK (2013) *Acta Biol Cracov Bot* 55:16-22. <https://doi.org/10.2478/ABCSB-2013-0005>
- 12 Razaronova KN, Zhokhova YeV (2011) *Chemistry of Plant Raw Materials [Khimiya rastitel'nogo syr'ya]* 4:187-192. (In Russian)
- 13 Wang L, Weller CL (2006) *Trends in Food Science & Technology* 17:300-312. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.12.004>
- 14 Bucic'-Kojic' A, Planinic M, Tomas S, Jokic S, Mujic I, Bilic M, Velic D (2011) *Pol J Food Nutr Sci* 22:195-199. <https://doi.org/10.2478/v10222-011-0021-9>
- 15 Lomboyeva SS, Tankhayeva LM, Olennikov DN (2008) *Chemistry of Plant Raw Materials [Khimiya rastitel'nogo syr'ya]* 2:65-68. (In Russian)
- 16 Kurkin VA, Avdeyeva YeV, Kurkina AV, Pravdivtseva OYe, Braslavskiy VB, Yegorov MV, Ryzhov VM (2014) *Traditional Medicine [Traditsionnaya meditsina]* 4:39-42. (In Russian)

Желатин: источники, получение и применение в пищевой промышленности и биомедицине

Э.О. Шатабаева^{1*}, Г.А. Мун¹,
Е.М. Шайхутдинов^{1,2}, В.В. Хуторянский^{3,4}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Satbayev University, Алматы, Казахстан

³Школа фармации, Университет Рединга, Рединг, Великобритания

⁴Институт фармации, Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия

*E-mail: elvira.shatabayeva@gmail.com

Гидрогели и модифицированные композиты на основе желатина, полученного в результате гидролиза коллагена, распространенного в природе белкового вещества, содержащего все незаменимые аминокислоты (кроме триптофана), широко используются в пищевой индустрии, биомедицине, фармацевтической промышленности и в изготовлении упаковочных материалов для пищевых продуктов благодаря его биосовместимости, биоразлагаемости, неиммуногенности и способности стимулировать клеточную адгезию и пролиферацию. Желатин может поглощать в 5-10 раз больше своей массы воды и является основным ингредиентом твердых и мягких капсул в фармацевтической промышленности, поскольку плавится при температуре выше 30°C и легко выделяет биологически активные соединения, питательные вещества и лекарственные средства в пищеварительном тракте человека. Кроме того, желатин содержит аргинин-глицин-аспарагин RGD-последовательности в полимерной структуре и может способствовать различным функциям, включая антиоксидантную, антигипертензивную, антимикробную, регенерацию тканей, заживлению ран, усилению формирования костей и противораковой терапии. В этой статье представлен краткий обзор источников желатина, процессов получения желатина и его физико-химические свойства, а также достижений в изготовлении композитных материалов и гидрогелей на его основе для тканевой инженерии, доставки лекарств, перевязочных материалов, активных упаковочных материалов, с применением различных методов сшивки.

Ключевые слова: коллаген; желатин; биополимер; источники желатина; экстракция; желатины типа А и В; аминокислотный состав; гидрогели; функциональные свойства; мукоадгезия; тканевая инженерия; активные упаковки; перевязочные материалы; доставка лекарственных средств.

Желатин: шикізат көздері, алынуы және тағам өнеркәсібі мен биомедицинада қолданылуы

Э.О. Шатабаева^{1*}, Г.А. Мун¹,
Е.М. Шайхутдинов^{1,2}, В.В. Хуторянский^{3,4}

¹Ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Satbayev University, Алматы, Қазақстан

³Фармация мектебі, Рединг университеті, Рединг, Ұлыбритания

⁴Фармация институты, Казан мемлекеттік медициналық университеті, Казан, Ресей

*E-mail: elvira.shatabayeva@gmail.com

Құрамында барлық алмастырылмайтын амин қышқылдары бар (триптофаннан басқа) табиғатта кең таралған ақуызды зат – коллагеннің гидролизі нәтижесінде алынатын желатин негізіндегі түрлендірілген композиттер мен гидрогельдер биоүйлесімділігіне, биоыдырағыштығына, иммуногенсіздігіне, сондай-ақ жасушалық адгезия мен пролиферацияны ынталандыру қабілетіне байланысты азық-түлік индустриясында, биомедицинада, фармацевтикалық өнеркәсіпке және тамақ өнімдерін орауға арналған материалдар жасауда кеңінен қолданылады. Желатин суды өзінің салмағынан 5-10 есе артық сіңіре алады және фармацевтикалық өнеркәсіпте қатты және жұмсақ капсулалардың негізгі ингредиенті болып табылады, себебі 30°C-дан жоғары температурада ериді және адамның ас қорыту жолында биологиялық белсенді қосылыстарды, қоректік заттар мен дәрілік заттарды оңай бөледі. Сонымен қатар, полимерлік құрылымы аргинин-глицин-аспарагин RGD-ретілігін құрайды және антиоксиданттық, антигипертензивтік, антимикробтық, ұлпаларды қалпына келтіру, жараның жазу, сүйек тіндерінің қалыптасуын күшейту мен обыр терапиясын қоса әр түрлі функцияларға ықпал етеді. Бұл мақалада желатинді алу процесстеріне және оның физико-химиялық қасиеттеріне, сондай-ақ әр түрлі тігу әдістерін қолдана отырып, ұлпа инженериясында, дәрі-дәрмекті жеткізу жүйелерінде, таңғыш материалдар жасауда және белсенді орауыш материалдар жасауда қолданылатын желатин негізіндегі композитті материалдар мен гидрогельдерді дайындаудағы жетістіктерге қысқаша шолу келтірілген.

Түйін сөздер: коллаген; желатин; биополимер; желатин шикізат көздері; экстракция; А және В типті желатиндер; аминқышқылдық құрамы; гидрогельдер; функционалдық қасиеттер; мукоадгезия; ұлпа инженериясы; белсенді орауыш материалдар; таңғыш материалдар; дәрі-дәрмекті жеткізу жүйелері.

Gelatin: sources, preparation and application in food and biomedicine

E.O. Shatabayeva^{1*}, G.A. Mun¹,
Y.M. Shaikhutdinov^{1,2}, V.V. Khutoryanskiy^{3,4}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

³Reading School of Pharmacy, University of Reading, Reading, United Kingdom

⁴Institute of Pharmacy, Kazan State Medical University, Kazan, Russia

*E-mail: elvira.shatabayeva@gmail.com

Gelatin is a proteinaceous substance composed of all the essential amino acids (except tryptophan) and derived from collagen using a hydrolysis technique. Hydrogels and modified composites based on gelatin are widely used in the food industry, biomedicine, pharmaceutical industry and food packaging materials due to their biocompatibility, biodegradability, non-immunogenicity and ability to stimulate cell adhesion and proliferation. Gelatin can absorb 5-10 times its weight of water and is the main ingredient of hard and soft capsules in pharmaceutical industry. It melts above 30°C and easily releases biologically active compounds, nutrients and drugs in human gastrointestinal tract. In addition, gelatin contains arginine-glycine-asparagine RGD-sequences in the polymer structure and contributes to various functions such as anti-oxidant, anti-hypertensive, anti-microbial, tissue regeneration, wound healing, enhances bone formation and anti-cancer therapy. This article reports a brief overview of gelatin sources, gelatin preparation processes and its physico-chemical properties, as well as advances in the preparation of gelatin-based composite materials and hydrogels for tissue engineering, drug delivery, wound dressings, active packaging using various cross-linking techniques.

Keywords: collagen; gelatin; biopolymer; sources of gelatin; extraction; type A and B gelatin; amino acid composition; hydrogels; functional properties; mucoadhesion; tissue engineering; active packaging; wound dressings; drug delivery.



Желатин: источники, получение и применение в пищевой промышленности и биомедицине

Э.О. Шатабаева^{1*} , Г.А. Мун¹ , Е.М. Шайхутдинов^{1,2} , В.В. Хуторянский^{3,4} 

¹Казакский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Satbayev University, Алматы, Казахстан

³Школа фармации, Университет Рединга, Рединг, Великобритания

⁴Институт фармации, Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия

*E-mail: elvira.shatabayeva@gmail.com

1. Введение

Гидрогели, сшитые полимерные сети, способные абсорбировать большое количество воды [1-3], могут быть получены путем химического или физического сшивания природных и/или синтетических полимеров и широко используются в фармацевтической области благодаря их биосовместимости и биоразлагаемости [4]; например, синтетические гидрогели (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) были использованы в тканевой инженерии из-за доступности методов синтеза для воспроизводимого манипулирования молекулярными массами, блочных структур, разлагаемых связей и других параметров, которые определяют их механические и химические свойства [5]. Однако, природные полимеры, как правило, проявляют плохие механические свойства, но являются популярными для применения в биомедицине. Поскольку их, обычно, получают из живых организмов, они – нетоксичны, биосовместимы [6] и не вызывают воспалительной реакции организма [1]. Поэтому, современные исследования широко сосредоточены на природных полимерах. Особенно, желатин (то есть белок, полученный в результате гидролиза коллагена) является отличным кандидатом для получения гидрогелевых форм, используемых в биомедицинских целях [1-7].

2. Производство желатина

2.1 Источник желатина

Желатин представляет собой водорастворимое полипептидное вещество, полученное в результате

частичного гидролиза коллагена, распространенного в природе белкового вещества, образующего главную составную часть соединительной ткани позвоночных. Коллаген содержит все незаменимые аминокислоты, кроме триптофана [8-12]. Важной функцией коллагена является поддержание целостности соединительных тканей, таких как кости, хрящи, роговицы, сухожилия, связки, кровеносные сосуды и дентин. Наиболее распространенными коммерческими источниками желатина являются свиная кожа (46%), бычья шкура (29,4%), кости свиней и крупного рогатого скота (23,1%) и рыба (1,5%) [13,14].

2.1.1 Желатин млекопитающих

Желатин млекопитающих получают из коллагена, который является основным компонентом соединительной ткани и костей позвоночных животных. В результате исследования двух разных типов желатина млекопитающих, а именно свиного (тип А) и бычьего (тип Б), обнаружено, что оба источника содержали желатин с разной молекулярной массой в широком диапазоне от 10 до 400 кДа. Результаты также показали значительную корреляцию между средней молекулярной массой и прочностью геля желатина, имеющие высокие значения изоэлектрической точки и точки плавления [15].

2.1.2 Рыбий желатин

Рыбий желатин получают из кожи и костей рыб. Отходы от переработки рыбы после филетирования могут составлять до 75% от общего веса улова. Около 30% таких отходов состоит из кожи и костей с высоким содержанием коллагена, которые можно использовать для производства рыбьего желатина [16]. На выход и качество желатина

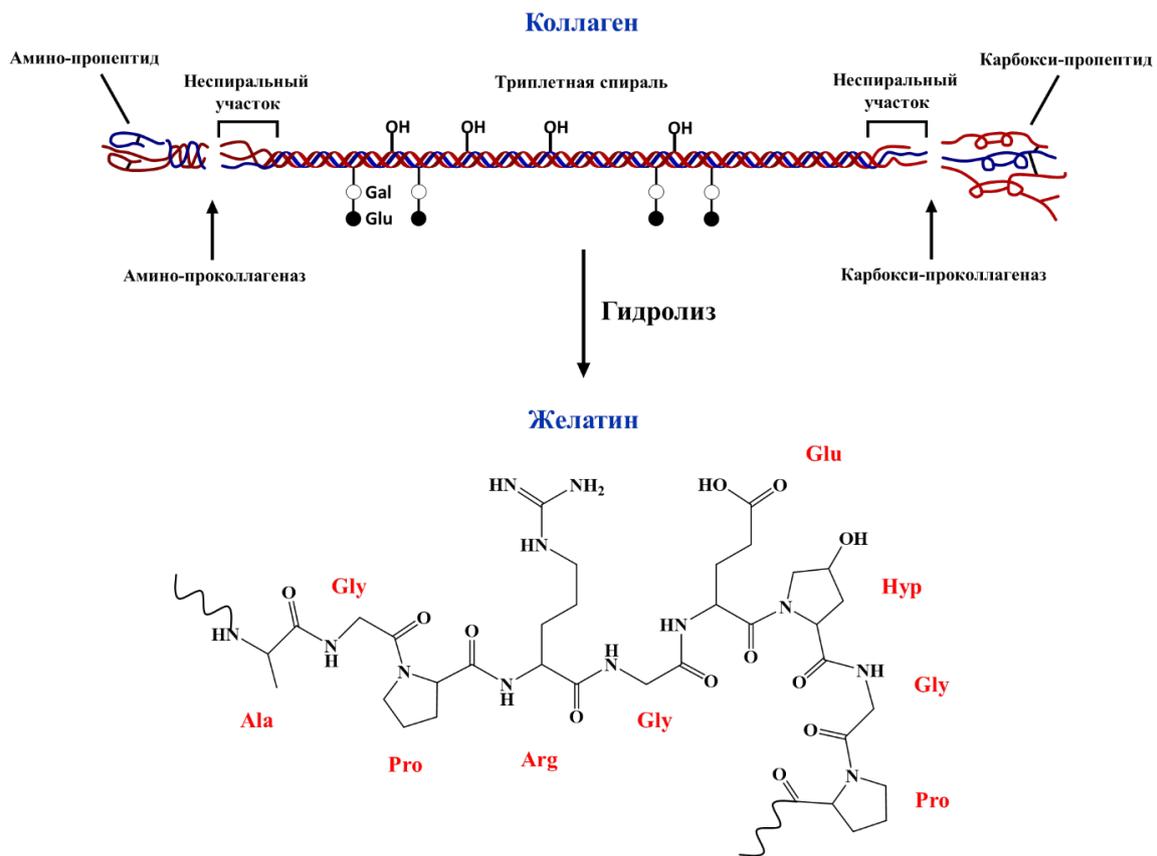


Рисунок 1 – Гидролиз коллагена в желатин

влияют не только виды или ткани, но и процесс экстракции, который может зависеть от pH, температуры и времени как при предварительной обработке, так и при экстракции [17].

2.2 Процессы получения желатина

Для выработки желатина применяют высококачественное костное и мягкое коллагеносодержащее сырье. Основой органической части кости является смесь белковых компонентов, в которой находится наибольшее количество коллагена (93% всех белков кости). Помимо основного белка-коллагена, в белковую часть кости входят эластин, ретикулин, альбумин, глобулин и мукополисахариды – муцины и мукоиды. Мягкое коллагеносодержащее сырье является наиболее ценным сырьем для производства желатина, так как содержит большое количество коллагена. Для производства высших сортов желатина наиболее ценным сырьем являются шкура и спилковая обрезь голяя крупного рогатого скота, а также шкуры свиней и спилковая обрезь голяя свиней. Мягкое сырье содержит значительное количество коллагена, который устойчив к воздействию различных веществ, не растворяется в холодной воде, растворах солей, слабых кислот и щелочей, в органических

растворителях, при нагревании с водой переходит в желатин [18].

Гидролитические процессы коллагена можно разделить на три группы: физические, химические и ферментативные, а весь процесс получения желатина из коллагена можно разделить на три этапа: предварительная обработка сырья, экстракция желатина и очистка и/или сушка продукта [19].

В зависимости от предварительной обработки коллагена, могут быть получены два основных типа желатина: тип А и тип Б. Желатин типа А с изоэлектрической точкой 9.0 получают из кислотного гидролиза коллагена, используя серную или соляную кислоту. Желатин типа Б с изоэлектрической точкой 5.0 получают щелочным гидролизом коллагена с применением щелочи (NaOH) [20-23]. В этих случаях амидные группы аспарагина и глутамин в молекулах коллагена гидролизуются в карбоксильные группы, что приводит к образованию остатков аспартата и глутамата в молекулах желатина [14]. Схематическая иллюстрация гидролиза коллагена в желатин показана на рисунке 1 [24].

Как правило, коллаген состоит из трех спиральных полипептидных цепей (двух α -цепей и β -цепи), длиной около 30 нм и диаметром 1,5 нм [25].

Процесс экстракции желатина проводят в варочных аппаратах фракционным методом. Для этого в варочные аппараты подают предварительно подготовленное сырье, которое заливают горячей фильтрованной водой температурой 55-60°C и проводят экстракцию. При этом в раствор переходит только часть коллагена. Поэтому частично экстрагированное сырье повторно экстрагируется, только при более высокой температуре. Процесс экстракции повторяется с постепенным повышением температуры от одной фракции к другой до тех пор, пока весь желатин не будет экстрагирован из исходного сырья. При фракционном методе представляется возможность получать различные марки желатина в одном варочном аппарате. Скорость процесса экстракции, его полнота, качество получаемого желатина зависят от многих факторов: природа исходного сырья, степень и тщательность подготовки его к экстракции желатина и, собственно, условия экстракции. Сам процесс экстрагирования, то есть превращение коллагенсодержащего сырья различных видов в растворимые желатины, находится в прямой зависимости от условий его проведения, а именно, продолжительности варки, температуры процесса, pH среды, жидкостного коэффициента. Коллаген разных тканей животных несколько различается химическим составом, строением и свойствами. Этим и объясняется неодинаковая скорость экстрагирования желатина из различных видов сырья. Из коллагена мягкого сырья, например, экстрагируется желатин медленнее, чем из коллагена кости. Значительная продолжительность варки отрицательно влияет на качество желатина, приводит к так называемому «закисанию». Такое положение возникает при экстракции недостаточно прозолённого сырья и ведения процесса при низких температурных режимах. Увеличение времени экстракции вызывается также увеличенным количеством воды по отношению к сырью, т.е. несоблюдением жидкостного коэффициента, что в дальнейшем повлияет на степень вязкости и крепость студня. Оптимальными для варки сырья являются значения pH=5,8-6,8, при которых обеспечивается получение желатина с наилучшими показателями качества. При высокой кислотности или щелочности ускоряется гидролитический распад желатина до пептидов. Желатин, полученный в результате экстракции, подвергается очистке от посторонних примесей и жира сначала на сепараторах, а затем фильтруют на фильтр-прессах [18].

Во время гидролитических процессов типичная структура коллагена с тройной спиралью частично разбивается на одноцепочечные полимерные молекулы (одиночные цепи). Средняя молекулярная масса желатина составляет от 15 до 400 кДа [20]. Теоретически, все виды желатина, независимо от источника, состоят из повторений триплетов глицин-X-Y пептида, где X и Y могут быть любой аминокислотой, но пролин для X- и гидроксипролин для Y-положений являются наиболее распространенными

составами. Аминокислотный состав и последовательность в отдельных цепях могут варьироваться в значительной степени в зависимости от происхождения желатина, что, в свою очередь, влияет на его конечные свойства [21-23,26].

Таким образом, желатин представляет собой смесь полипептидов, в которой около 20 аминокислот связаны пептидными связями. Выход, средняя длина и молекулярная масса полипептидных макромолекул желатина зависят от нескольких факторов, таких как источник сырья, методы предварительной обработки и параметры гидролитической обработки (например, pH, температура и время) [20-23].

Главным недостатком получения желатина является долгий трудоёмкий технологический процесс, связанный с выбором, подготовкой сырья (сортировка, удаление посторонних примесей, и т.д.) и производством самого желатинового продукта. Стандартная технология выделения желатина млекопитающих не подходит для обработки кожи и костей обитателей морей из-за того, что аминокислотный состав коллагена рыб и млекопитающих различаются. Кроме того, аналогичные расхождения характерны и для коллагена морской фауны из разных климатических поясов, что нужно тоже учитывать при производстве желатина. При этом, все сырье должно сопровождаться свидетельством ветеринарно-санитарного надзора [14,27].

3. Функциональные и физические свойства желатина

Желатин представляет собой гидролизированный и денатурированный коллаген. Он обладает большой желирующей способностью и высокой вязкостью. В холодной воде желатин не растворяется, но набухает, поглощая большое количество (10-12 объемов) влаги с образованием прочного, упругого студня, при нагревании переходящего в раствор. Водные растворы желатина при охлаждении до 10-15°C образуют плотный студень. Студень 10%-ной концентрации выдерживает нагрузки до 2 кг. Растворы высших сортов желатина уже при 4-5%-ной концентрации образуют плотный студень, выдерживающий до 500 г/см². Температура плавления студня 10%-ной концентрации 23-34°C (в зависимости от сорта). Желатин имеет малую клеящую способность, хотя его частицы обладают высокой способностью склеивания друг с другом. Это объясняется тем, что раствор желатина застудневает раньше, чем его крупные малоподвижные частицы успеют проникнуть в склеиваемый материал на достаточную глубину и прочно связаться (склеиться) с ним [18].

Функциональные свойства желатина связаны с их химическими характеристиками. Прочность геля, вязкость и температура плавления желатина зависят от его молекулярно-массового распределения и аминокислотного состава. Аминокислоты пролин и гидроксипролин играют важную роль в ренатурации желатиновых субъединиц во время гелеобразования. В результате желатин с высоким

содержанием аминокислот имеет более высокую прочность геля и температуру плавления [28]. В таблице 1 представлен сравнительный анализ аминокислотного состава желатина различного происхождения.

Вязкость и прочность геля являются основными физическими свойствами, используемыми для классификации любого желатина в стандартизованных условиях. Вязкость определяют при 60°C при концентрации 6,67% желатина, высушенного на воздухе [32].

Таблица 1 – Аминокислотный состав желатина различного происхождения (количество остатка/1000 общих аминокислотных остатков)

Аминокислоты	Кожа окуня больше- глазого [29]	Кожа свиньи [30]	Бычья шкура [31]
Asx (остатки аспарагина и аспарагиновой кислоты)	61*	46*	44*
Треонин (Thr) **	32	18	17
Серин (Ser)	38	36	29
Glx (остатки глутамина и глутаминовой кислоты)	103*	83*	74*
Глицин (Gly)	193	355	341
Аланин (Ala)	103	116	115
Валин (Val) **	21	24	21
Метионин (Met) **	17	5	5
Изолейцин (Ile) **	10	12	11
Лейцин (Leu) **	27	25	25
Тирозин (Tyr)	6	3	1
Фенилаланин (Phe) **	21	14	12
Гистидин (His) ***	12	5	5
Лизин (Lys) **	38	29	26
Аргинин (Arg) ***	92	53	48
Пролин (Pro)	134	90	123
Гидроксизин (Hyl)	0	-	7
Гидроксипролин (Hyp)	91	86	96
Всего	1000	1000	1000

* Соответствует содержанию аспарагина или глутамина

** Незаменимые аминокислоты

*** Незаменимые аминокислоты для детей

3.1 Механизм гелеобразования

Желатиновые гидрогели могут быть получены путем физического и химического сшивания. Физически сшитые гидрогели получают при определенных условиях, например при концентрации около 2% мас./об. и температуре ниже 30-35°C. Во время процесса гелеобразования, макромолекулы желатина агрегируют и подвергаются конформационным изменениям из статистического клубка в тройную спираль, а

межмолекулярные водородные связи являются предпочтительными между крупными фракциями желатиновых цепей [33]. Однако, эти ассоциации легко разрушаются при температурах выше 30-35°C, то есть разрушается физическая полимерная сетка. Физически сшитые желатиновые гидрогели имеют низкую стабильность, слабую механическую прочность и низкую эластичность, что значительно ограничивает их применение в биомедицине при физиологических температурах (37°C) [33]. Для улучшения стабильности и механических свойств гидрогели желатина могут быть ковалентно сшиты с помощью сшивающих агентов, таких как карбодимиды и глутаральдегид, которые связывают карбоксильные группы с аминогруппами, образуя стабильные амидные связи [34].

3.2 Растворимость

Желатин набухает при контакте с холодной водой, образуя крупные видимые набухшие частицы, при нагревании выше температуры плавления гидратированный желатин будет разрушаться и переходить в раствор, а при охлаждении образовывать гель. Желатин практически нерастворим в спирте и глицерине [35].

3.3 Прочность геля/число Блюма

Наиболее важным свойством желатина является прочность геля или число Блюма (в честь Оскара Блюма, предложившего эту характеристику), которое является функцией молекулярного веса желатина. Прочность геля связаны с компонентами α - и β -цепей в желатине. Число Блюма является важной физической характеристикой желатина, особенно для применения в пищевой промышленности. Прочность геля/число Блюма определяется как вес, необходимый для погружения цилиндра диаметром 13 мм внутрь предварительно приготовленного геля (выдержанного в течение 16-17 ч при 10°C) с концентрацией 6,67% мас./мас. на глубину 4 мм [28]. Прочность геля обычно колеблется в пределах 50-300. Разные числа Блюма используются для различных применений, например, желатин типа Б с числом Блюма 125-250 широко используется в производстве кондитерских изделий, а желатин типа А с низкой прочностью (70-90 Блюм) можно использовать для осветления напитков [28].

3.4 Вязкость

Вязкость раствора желатина является одним из его наиболее важных функциональных свойств. Как правило вязкость измеряется временем истечения раствора желатина через капиллярную трубку вискозиметра и рассчитывается из кинетической вязкости (η) по следующему уравнению в миллипуазах:

$$V = \eta / 10 \times \rho$$

где, ρ имеет значение 1,00 и является плотностью 6,67% раствора желатина [25].

3.5 Точка плавления

Точка плавления – это температура, при которой желатиновый гель достаточно размягчается и позволяет каплям четыреххлористого углерода проходить через него. Такие факторы, как температура выдержки и концентрация желатинового геля, как правило, влияют на его температуру плавления [16]. Температура плавления 10% желатинового геля может варьироваться от 27 до 32°C в зависимости, главным образом, от числа Блума желатина и типа предварительной обработки сырья [36].

3.6 Точка застывания

Точка застывания раствора желатина зависит от его термических и механических свойств. Более высокие температуры застывания возникают при медленном охлаждении раствора по сравнению с быстрым охлаждением [32]. Температура застывания 10% желатинового геля может варьироваться от 24 до 29°C в зависимости, от числа Блума желатина и типа предварительной обработки сырья [36].

4. Применение желатина

Желатин является важным гидроколлоидом и используется в качестве стабилизатора, загустителя, эмульгатора, пенообразующего и смачивающего агента для пищевого, фармацевтического, медицинского и технического применения из-за его поверхностно-активных свойств, а также для инкапсулирования пищевых добавок и активных веществ [37,38].

4.1 Применение в пищевой промышленности

Гидроколлоидная природа желатина, высокое содержание белка и аминокислот позволяет широко

использовать его в качестве добавки в пищевой индустрии. Их можно разделить на четыре основные группы: кондитерские изделия (в основном для обеспечения жевательности, консистенции и стабилизации пены) и желейные десерты (для обеспечения кремообразности, обезжиривания), молочные продукты (для обеспечения стабилизации и текстурирования), мясные продукты (для обеспечения связывания воды) и применение гидролизованного желатина [14,25]. Пищевой желатин получают из кожи животных и костей с помощью таких методов обработки, как обезжиривание, измельчение, замораживание и сушка [39].

В целом желатин используется в пищевых продуктах в качестве осветлителя напитков и соков и загустителя йогурта [40]. Разнообразные примеры применения желатина в пищевой индустрии приведены в таблице 2 [14, 25,40].

Желатин в водных пищевых системах легко образует водородные связи из-за многих доступных полярных групп. Когда желатин связывается с водой, он набухает и абсорбирует воду. Затем его можно диспергировать в горячей воде и смешивать с другими ингредиентами. По мере увеличения концентрации желатина скорость гелеобразования также увеличивается, тем самым повышая прочность геля [41].

4.2 Применение желатина для получения активных упаковочных материалов

В настоящее время применение возобновляемых и разлагаемых биополимеров в качестве покрытия и упаковочных материалов является актуальной, в связи с проблемами сокращения запасов природных ресурсов и загрязнения окружающей среды [42-45]. Активная упаковка – это интеллектуальная технология упаковки, которая

Таблица 2 – Функции желатина в пищевых продуктах

Функция	Пищевые продукты
Гельобразователь	желеобразные десерты, мясные закуски, кондитерские изделия, паштет, консоме
Взбивающий агент	зефир, нуга, муссы, суфле, взбитые сливки
Защитный коллоид	кондитерские изделия, глазури, мороженое, замороженные десерты
Связующий агент	мясные рулеты, мясные консервы, кондитерские изделия, сыры, молочные продукт
Осветляющий агент	пиво, вино, фруктовые соки, уксус
Пленкообразователь	покрытие для фруктов, мяса, гастрономических продуктов
Загуститель	сухие смеси для приготовления напитков, бульоны, подливы, соусы, супы, пудинги, желе, сиропы, молочные продукты
Вспомогательный агент	микрокапсулирование красителей, ароматизаторов, масел, витаминов
Эмульгатор	кремовые супы, соусы, приправы, мясные паштеты, взбитые сливки, кондитерские изделия, молочные продукты
Стабилизатор	сливочный сыр, шоколадное молоко, йогурт, глазурь, кремовые начинки, замороженные десерты
Адгезивный агент	нонпарели, кокосовые орехи и другие предметы к кондитерским изделиям, слоистые кондитерские изделия, глазурь с выпечкой, приправы с мясными продуктами

включает антимикробные агенты, антиоксиданты и питательные вещества, чтобы не только продлить срок хранения продуктов питания, но и улучшить их безопасность и сенсорные характеристики [46,47]. Антимикробная активность является одним из важнейших свойств активных упаковочных материалов, для уничтожения пищевых патогенных микроорганизмов и снижения риска различных заболеваний и пищевых отравлений [48,49]. Возобновляемый биополимер желатин актуален в современных исследованиях и разработке активной упаковки из-за низкой стоимости, биоразлагаемости и замечательных пленкообразующих свойств [50].

Kuang и другие [51] разработали прочные, гидрофобные и антибактериальные нанокомпозиты на основе желатина путем построения синергетических множественных координационных связей между наночастицами целлюлозы с привитым дофамином (DCNF) и монтмориллонитом (MMT). Наночастицы серебра (AgNP) ввели к желатиновым цепям и наногибридам MMT-DCNF с помощью *in situ* восстановления и образованных сильных катехол-металлических взаимодействий поли(дофамина). В результате растягивающее напряжение и ударная вязкость гибридных пленок были одновременно улучшены на 401% и 992%, соответственно. Гибридные пленки проявляли сильную антибактериальную активность против патогенных бактерий *Staphylococcus aureus* (грамположительных) и *Escherichia coli* (грамотрицательных) из-за введения AgNP в желатиновую матрицу. По сравнению с традиционной активной упаковкой полученная нанокомпозитная пленка на основе желатина является возобновляемой и биоразлагаемой, обладает превосходными механическими свойствами, защитой от УФ-излучения, водостойкостью, термостабильностью и антибактериальной активностью, которые являются важными характеристиками для коммерческого применения.

Sajed Amjadi и соавторами [52] был получен нанокомпозит на основе желатина, содержащий нановолокно хитозана (CHNF) и наночастицы ZnO (ZnONP) и охарактеризован современными методами анализа (ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и дифференциальная-сканирующая калориметрия (ДСК)). Результаты показали соответствующие взаимодействия между желатиновой матрицей, CHNF и ZnONP благодаря их хорошей совместимости. Кроме того, нанокомпозит обладал высокими механическими и водонепроницаемыми свойствами благодаря своей высокой плотности и менее проницаемой структуре. Включение CHNF компенсировало отрицательное влияние наночастиц ZnONP на цветовые свойства желатиновой пленки. Кроме того, синергетический эффект между CHNF и ZnONP улучшал антибактериальную активность нанокомпозита. В заключение, полученный бионанокомпозит может применяться для упаковки пищевых продуктов для улучшения качества и срока годности.

4.3 Применение в фармацевтической промышленности

Желатин широко используется благодаря его биосовместимости, биоразлагаемости, неиммуногенности, клеточной интерактивности и коммерческой доступности в биомедицине [33,53-55]. Желатин может поглощать в 5-10 раз больше своей массы воды [24] и является основным ингредиентом твердых и мягких капсул в фармацевтической промышленности, поскольку желатин плавится при температуре выше 30°C и легко выделяет биологически активные соединения, питательные вещества и лекарственные средства в пищеварительном тракте человека [13]. Кроме того, желатин содержит аргинин-глицин-аспарагин RGD-последовательности в полимерной структуре и может способствовать различным функциям, включая антиоксидантную, антигипертензивную, антимикробную, регенерацию тканей, заживлению ран, усилению формирования костей и противораковой терапии [56].

Наибольшая доля желатина, используемая в фармацевтической промышленности, главным образом, применяется для изготовления твердых и мягких желатиновых капсул, а также для таблетирования, покрытия таблеток, грануляции, капсулирования, микроинкапсулирования и предотвращения окисления [57].

Желатиновые капсулы получили широкое распространение в середине 19-го столетия, когда был выдан патент на первую мягкую желатиновую капсулу. Очень скоро желатиновые капсулы завоевали популярность, поскольку представляли собой альтернативу традиционным таблеткам и оральным суспензиям [58].

Существуют две стандартные разновидности желатиновых капсул, отличающихся текстурой. Внешняя оболочка капсулы может быть мягкой или твердой. Мягкие желатиновые капсулы более гибкие и толстые, нежели твердые капсулы. Все капсулы такого рода делают из воды, желатина, пластификаторов (смягчителей), красителей и замутнителей (при необходимости), благодаря которым капсула сохраняет форму и текстуру. Обычно мягкие желатиновые капсулы представляют собой один цельный кусок, тогда как твердые желатиновые капсулы состоят из двух частей. Мягкие желатиновые капсулы содержат жидкие или масляные лекарства (лекарства, смешанные с маслами или растворенные в них). Твердые желатиновые капсулы содержат сухие или измельченные субстанции. Кроме того, субстанция, заключенная внутри мягкой желатиновой капсулы, может представлять собой суспензию больших частиц, плавающих в масле и не смешивающихся с ним, или раствор, в котором ингредиенты полностью смешаны [59,60].

Желатины с числом Блума ~150 г применяются для изготовления мягких капсул (обычно для микроинкапсулирования витаминов А, D и Е), а для твердых капсул используют желатины с числом Блума 200-260 г [60].

Капсулы предназначены для орального, реже для

ректального, вагинального и других способов введения. В зависимости от локализации оральные капсулы подразделяются на: сублингвальные, желудочно-растворимые и кишечнорастворимые. Отдельную группу составляют капсулы с регулируемой скоростью и полнотой (продолжительностью) высвобождения лекарственных веществ. Капсулы с модифицированным высвобождением имеют в составе содержимого или оболочки (или и в том и другом одновременно) специальные вспомогательные вещества, предназначенные для изменения скорости или места высвобождения действующих веществ. Кишечно-растворимые капсулы также относят к средствам с модифицированным высвобождением, которые должны быть устойчивыми в желудочном соке и высвобождать действующие вещества в кишечнике. Они могут быть изготовлены покрытием твердых или мягких капсул кислотоустойчивой оболочкой или методом наполнения капсул гранулами или частицами, покрытыми кислотоустойчивыми оболочками. Также имеются мягкие эластичные капсулы для жевания [58-61].

К достоинствам желатиновых капсул можно отнести высокую биодоступность лекарств вводимых с их помощью и целый ряд преимуществ: эстетичный внешний вид, легкость проглатывания, проницаемость для пищеварительных соков; растворение капсулы и высвобождение содержимого происходит через 5-10 мин после перорального введения; оболочка из желатина непроницаема для летучих жидкостей, газов, кислорода воздуха (что очень важно для сохранности легкоокисляющихся средств); заключение в оболочку удобно для отпуска веществ, имеющих красящий эффект или неприятный вкус и запах, поскольку разрушение ее и высвобождение действующих веществ происходит в определенном отделе желудочно-кишечной системы. Желатиновые капсулы особенно эффективны при приеме жидких лекарств. Жидкие лекарства в некапсулированной форме, например, в бутылках, могут испортиться прежде, чем потребитель их использует. Герметичное уплотнение, создаваемое при производстве желатиновых капсул, не позволяет проникнуть в лекарство потенциально опасным микроорганизмам. Каждая капсула содержит одну дозу лекарства, срок годности которого превосходит срок годности бутилированных аналогов [58-61].

Желатиновые капсулы защищают активные вещества от влаги, повышенной температуры или других экстремальных условий, тем самым усиливая их стабильность [62]. Желатин также используется в качестве вспомогательных веществ в лекарственных формах, включая вакцины [63].

Гидрогели на основе желатина находят применение в доставке лекарственных веществ, тканевой инженерии и изготовлении контактных линз, так как способны стимулировать клеточную адгезию и рост. Желатин также неиммуногенен [64] и проявляет амфотерные свойства [1].

Кроме того, эти гидрогели можно использовать в качестве перевязочных материалов для лечения ран благодаря их способности к поглощению жидкости.

Crescenzi и соавторы [65] разработали новые гидрогели на основе желатина с высоким числом Блюма без/с гиалуронатом путем использования шивки, катализируемой транслугтаминазой, для формирования более плотно связанных сетей, которые поддерживают регенерацию клеток [66]. Этот тип гелеобразующей системы может стать многообещающей альтернативой для замены пульпозного ядра, которое является одним из доступных способов восстановления функции межпозвоночных дисков [65].

4.3.1 Применение гидрогелей на основе желатина для доставки лекарственных веществ

Einerson и соавторы [67] изучали влияние модификаций желатина на высвобождение лекарства *in vitro*. Результаты показали, что модификация боковых групп желатина с помощью полиэтиленгликольдиальдегида и/или этилендиаминтетрауксусного диангидрида уменьшает максимальное массовое соотношение высвобождения лекарственного средства и времени достижения максимального массового соотношения высвобождения лекарственного средства.

Li и соавторы [68] получили гидрогели на основе желатина с модифицированным β -циклодекстрином (β -ЦД) в качестве сшивающего агента для улучшения способности носителя лекарственного средства и пролонгированного высвобождения противоракового лекарственного средства метотрексата (МТК). Композиция β -ЦД-гель-3 с содержанием β -ЦД в гидрогеле 15,2% по массе показала наивысшую степень загрузки МТК (16,4 мг МТК на грамм гидрогеля). Степени загрузки МТК гидрогелей, содержащих 11,1% или 13,5% по массе β -ЦД, составляла 12,2 мг и 14,9 мг МТК на грамм гидрогеля, соответственно. Контрольный гидрогель на основе сшитого декстраном желатина содержал 7,8 мг МТК на грамм. Сшивающий агент β -ЦД играет важную роль в комплексообразовании МТК. Образование комплекса повышает растворимость МТК в гидрогелях и вызывает диффузию молекул МТК (рисунок 2).

Более того, исследование высвобождения МТК показало, что увеличение содержания β -ЦД замедляет элюирование лекарственного средства. β -ЦД-гель-3 высвобождает загруженный МТК гораздо медленнее, чем три других объекта исследования (то есть декстрин-гель, β -ЦД-гель-1 и β -ЦД-гель-2). Декстрин-гель был самым быстрым, затем следовали β -ЦД-гель-1, β -ЦД-гель-2. Комплексообразование МТК с β -ЦД замедляло диффузию МТК и, следовательно, увеличивало продолжительность высвобождения лекарственного средства из гидрогелей.

Vuhus и соавторы [1] получили гидрогели на основе карбоксиметилцеллюлозы и желатина, сшитые эпихлоргидрином в качестве лекарственной системы с

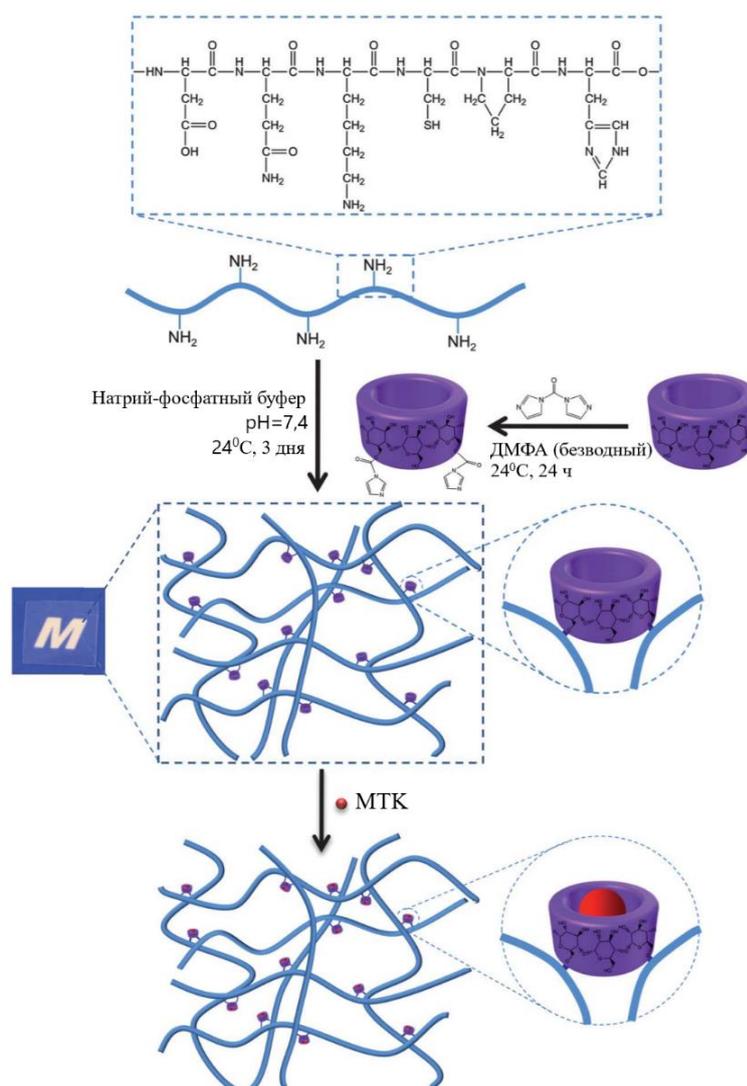


Рисунок 2 – Схематическое изображение синтеза (β-ЦД)-шитого гидрогеля на основе желатина для загрузки противоракового лекарственного средства метотрексата (МТК). Источник [68], перепечатано с разрешения The Royal Society of Chemistry

контролируемым высвобождением. Гидрогели на основе карбоксиметилцеллюлозы и желатина с самой высокой степенью набухания могут содержать большое количество растворимых в воде лекарственных средств, таких как хлорамфеникол (ХФ); на грамм гидрогеля загружалось до 198,7 мг ХФ. Постоянное, предсказуемое вымывание лекарственного средства с течением времени позволило получить кинетику высвобождения нулевого порядка в этой системе. Эта гидрогелевая система показала антимикробную активность против золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus*.

Rocha-García и соавторы [69] разработали новые биоразлагаемые и биосовместимые гидрогелевые композиты на основе желатина (тип А, полученный из

свиной кожи,) и микрочастиц диоксида кремния (PSip) со средним размером 3 мкм и средним размером пор 50 нм. Термически окисленный или функционализированный глутаральдегидом PSip смешивали с желатином для получения физически или химически сшитых гидрогелевых композитов. Полученные гидрогелевые сетки обладали улучшенными механическими свойствами, более высокой гидролитической стабильностью и способностью к набуханию, что объясняется способностью PSip образовывать несколько связей в сети гидрогеля. Желатиновые композиты были изучены *in vitro* как системы доставки лекарственного средства трамадола (ТР). Исследования кинетики показали высвобождение ТР до 20 ч для физически сшитого композита и до 30 ч для

химически сшитого по сравнению с контрольным гидрогелем (5 ч). Исследования цитотоксичности окисленного и функционализированного PSip продемонстрировали жизнеспособность клеток выше 85%, что подтверждает использование композитов PSip на основе желатина для высвобождения лекарств при наружном и пероральном применении.

Kanth и другие [70] получили гидрогелевые микросферы на основе смеси желатина и хитозана методом водно-масляной эмульсии с использованием глутаральдегида в качестве сшивающего агента. 5-Фторурацил инкапсулировали и изучали кинетику высвобождения при двух различных значениях pH (pH 1,2 и pH 7,4). Микросферы желатин/хитозан показали более высокую эффективность инкапсуляции (76%) и более низкую степень набухания (328%), чем микросферы хитозана (48% и 426%, соответственно). Кроме того, глутаральдегид оказывал значительное влияние на эффективность инкапсуляции микросфер, образуя жесткую полимерную сетку и уменьшая высвобождение 5-фторурацила из полимерной сетки.

Siobanu и другие [71] получили гидрогели на основе хитозана и желатина путем двойного сшивания с глутаральдегидом и сульфатом натрия/триполифосфатом натрия. Кальцеин (флуоресцентный гидрофильный модельный препарат) был инкапсулирован и изучен профиль его высвобождения. В течение 3-4 ч анализа наблюдалось интенсивное высвобождение, достигающее до 30% от общего количества кальцеина, содержащегося в гидрогеле. Позднее профиль высвобождения показал увеличение концентрации кальцеина до 50-80% в зависимости от состава и используемых сшивающих агентов.

Yang и соавторами [72] были получены нановолокна из желатина и поливинилового спирта (ПВС) методом электроспиннинга и изучено контролируемое высвобождение ароматического соединения из красной малины (кетона малины или (4-(4-гидроксифенил)-бутан-2-он)). Диаметр волокон, предел прочности и удлинение увеличивались с увеличением концентрации ПВС. Этот кетон показал быстрое высвобождение, достигая плато через два часа при разных значениях pH. В буферном растворе при pH 1,0 скорость высвобождения и процент конечного высвобождения кетона малины были соответственно быстрее и выше, чем в буферном растворе при pH 4,8 и pH 7,0.

Laffleur и Strasdat [73] разработали новые биоадгезивные гидрогелевые лекарственные формы на основе желатина в качестве основной матрицы и других полимерных наполнителей, таких как метилцеллюлоза (МЦ), карбоксиметилцеллюлоза, геллан и пластификаторы (глицерин и пропиленгликоль) методом выпаривания растворителя. Были изучены физико-химические и адгезивные свойства, цитотоксичность, профиль раздражения полученных пленок. Кроме того, в состав

полученных пленок был введен поливинилпирролидон-йод (ПВП-йод) в качестве модельного активного вещества, который обладает антибактериальным действием. Была исследована однородность концентрации активного вещества, антибактериальная активность и высвобождение лекарства. Обнаружено, что полученные пленки не обладали раздражающим действием и показали более 85% жизнеспособности клеток через 24 ч. Результаты показали, что ПВП-йодсодержащие пленки могут применяться для лечения ран, ожогов и предотвращения образования рубцов.

Wang и соавторы [74] синтезировали положительно заряженный аминированный желатин для усиления абсорбции инсулина и флуоресцеин изотиоцианат-декстрана (FD-4) использованных в качестве модельных препаратов в слизистой оболочке носа. Аминированный желатин значительно улучшает всасывание в нос как инсулина, так и FD-4, вызывая относительно небольшое вымывание лактатдегидрогеназы (ЛДГ) из слизистой оболочки носа после интраназального введения у крыс. Высокая плотность положительного заряда, высокая молекулярная масса и другие физико-химические свойства аминированного желатина могут способствовать этим эффектам. Результаты показывают, что положительно заряженный аминированный желатин может быть перспективным материалом для усиления абсорбции для назальной доставки пептидных лекарств.

Abruzzo и соавторами [75] разработаны мукоадгезивная лекарственная форма на основе микрочастиц хитозана и желатина для трансбуккальной доставки гидрохлорида пропранолола. Высушенные распылением микрочастицы были спрессованы с лекарственным препаратом для получения загруженных буккальных таблеток. Были проведены *in vitro* тесты по поглощению воды, мукоадгезии, высвобождению и проницаемости для исследования способности таблеток гидратироваться, прилипать к слизистой оболочке и доставлять лекарственное средство через слизистую оболочку щеки. Таблетки с большим содержанием хитозана показали лучшие мукоадгезивные свойства и позволили улучшить биодоступность лекарственного вещества.

4.3.2 Применение гидрогелей на основе желатина в качестве перевязочных материалов для лечения ран

Перевязочные материалы для ран должны обеспечивать теплую и влажную среду для быстрого процесса заживления, кроме того они должны предотвращать размножение бактерий вокруг области раны [76,77]. Следовательно, гидрогели для перевязки ран с биоразлагаемой способностью, хорошей абсорбцией жидкости, прозрачностью и оптимальной проницаемостью для водяного пара являются предпочтительными по сравнению с предварительно отформованными перевязочными материалами (например, коммерческими перевязочными материалами в виде мембран и листов) для процесса заживления ран [78].

Balakrishnan и соавторы [79] исследовали гидрогели на основе окисленного альгината и желатина в качестве ранозаживляющих перевязочных материалов с помощью исследования *in vivo* на крысах. Гидрогелевые повязки показали перспективные результаты с относительно низкой скоростью пропускания водяного пара по сравнению с коммерчески доступными перевязочными материалами для ран и хорошей водопоглощающей способностью. Также было показано, что гидрогель на основе альгината и желатина усиливает клеточную миграцию и реэпителизацию. Через 15 дней раневые дефекты в модели крысы заполнились до 95,3%.

Yang и другие [80] разработали гидрогели на основе хитозана и желатина с различными соотношениями полимеров путем радиационной сшивки γ -излучением и изучили набухание, механические свойства и пористость. Гидрогели имели открытую и взаимосвязанную структуру пор, где степень набухания увеличивалась с увеличением концентрации хитозана при низкой дозе поглощения, что привело к увеличению диаметра пор и уменьшению толщины стенки. Кроме того, напряжение и модуль сжатия гидрогелей на основе хитозана и желатина снизились с 198 кПа (гидрогель желатина) до 12 кПа (гидрогель хитозана) с увеличением концентрации хитозана. Эксперименты на клеточных культурах показали, что гидрогели на основе хитозана и желатина при различном соотношении полимеров были нетоксичными, способствовали агрегации клеток и быстрому росту фибробластов на материале. В работе [81] представлены доклинические исследования гидрогелей на основе хитозана и желатина с использованием модели имплантации и модели кожных ран. Результаты показали, что гидрогели обладали хорошей биосовместимостью с колонизацией клеток-хозяев, имели слабую воспалительную реакцию, ускоряли заживление ран и вызывали более раннюю реэпителизацию.

Zhang и другие [82] продемонстрировали, что желатин, выделенный из кожи кета семейства лососёвых, может усиливать процесс заживления ран у крыс, страдающих диабетом, через пероральное введение. Пациенты с диабетом часто страдают от медленно заживающих ран из-за сниженной васкуляризации и синтеза коллагена, в то время как диабетические раны по-прежнему остаются серьезной клинической проблемой, поскольку число больных диабетом за последние десятилетия значительно увеличилось. У крыс, получавших желатин пероральным путем, наблюдалось увеличение скорости заживления раны, плотности микрососудов и уровня фактора роста эндотелия сосудов (VEGF), а также снижение воспалительной реакции. Эти изменения объясняются тем, что желатин вызывает увеличение пролиферации фибробластов и стимулирует синтез оксида азота (II), который способствует ангиогенезу за счет увеличения экспрессии VEGF и ускорения фаз заживления ран, что в свою очередь уменьшает воспалительную реакцию.

Kenawy и соавторы [83] разработали новые биоразлагаемые сшитые глутаральдегидом биополимерные мембраны на основе желатина/хитозана/циннамальдегида для антибактериальной обработки ран. Разработанные биополимерные мембраны проявили исключительную антибактериальную активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. Результаты показали значительное увеличение процента ингибирования с увеличением содержания циннамальдегида в мембранной матрице. Кроме того, были проведены исследования гемосовместимости, биоразлагаемости и цитотоксичности, которые показали, что мембраны на основе желатина/хитозана/циннамальдегида могут быть потенциально использованы в качестве антибактериальных повязок для улучшения заживления ран.

4.3.3 Применение гидрогелей на основе желатина в тканевой инженерии

Матрицы для тканевой инженерии должны механически поддерживать и имитировать естественные клеточные компоненты, такие как внеклеточный матрикс [84]. Гидрогели на основе желатина способны обеспечить сайты для клеточной адгезии и пролиферации [85]. Благодаря этим характеристикам, Gelform[®], коммерчески доступный биоматериал на основе желатина, одобренный Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA), успешно применяется для лечения ран [84] и в тканевой инженерии [85-87]. Наряду с биологическими преимуществами, способность настраивать жесткость материала для тканевой инженерии важна для воссоздания ниши стволовых клеток.

Marrella и другие [88] получили гидрогели на основе желатина и ПВС с использованием альгината в качестве порообразователя в процессе замораживания-оттаивания. Гидрогели имели связанные между собой высокопористую структуру с пористостью 74,5% и средним диаметром пор 104,5 мкм. Гидрогели обладали равновесным набуханием, причем степень набухания приблизительно в десять раз превышает их собственный вес через 24 ч в натрий-фосфатном буфере (НФБ). Благодаря белковому компоненту желатина, необходимому в процессе адгезии клеток гидрогели на основе желатина и ПВС показали большее количество клеток, прилипших к трехмерным пористым поверхностям гидрогеля, чем гидрогели на основе ПВС.

Lin и Lee [89] изготовили нановолокно на основе ПВС и желатина методом электроспиннинга с использованием метанола в качестве стабилизатора. Полученные плотные волокна имели механическую прочность, достаточную для поддержания пролиферации и минерализации клеток остеобластов (модуль упругости при растяжении и деформации растяжения 4,2 МПа и 31% соответственно). Нановолокна не были токсичны для клеток MG-63.

Merkle и другие [90] получили нановолокно на основе желатина и ПВС, сшитое с помощью глутаральдегида/паров

этанола. Результаты показали, что механическая жесткость, биохимические сигналы и шероховатость поверхности влияют на отложение тромбоцитов и активацию волокон. Волокна желатин/ПВС показали минимальное отложение и активацию тромбоцитов, что указывает на высокую гемосовместимость для использования в сосудистых применениях.

Поскольку желатин широко используется в разных областях промышленности, не менее важной современной задачей является нахождение путей усиления ряда функций желатина, что может быть достигнуто путем химической модификации желатина. Так модифицирование желатина является эффективным способом регулирования его физико-химических свойств. Путем ковалентного присоединения алкильных групп к функциональным группам боковых аминокислотных остатков полипептидных цепей желатины можно ощутимо изменить ее поверхностную активность, что важно для оптимизации использования желатины на практике. Химически модифицированный желатин может проявлять перестраиваемые механические свойства.

Например, Vulcke и соавторы [85] изучили реологические свойства гидрогелей на основе желатина, модифицированных метакриламидом, и обнаружили, что их можно регулировать по степени модификации, концентрации полимера и фотоинициатора, а также времени воздействия ультрафиолета (УФ). Гидрогели на основе желатина с более высокой степенью модификации могут образовывать больше ковалентных сшивок, генерировать более плотные сети и демонстрировать более высокие значения модуля упругости. Фотоиницированное химическое сшивание модифицированного метакриламидом желатина создает контролируемую химическую сеть, в которой прочность гидрогелей может быть предсказуемо модулирована.

Овсяников и другие [84] получили 3D CAD матрицы для тканевой инженерии из модифицированного метакриламидом желатина с использованием 2-х фотонной полимеризации (2-ФП). Биосовместимый фотоинициатор Irgacure 2959 был использован для сшивания матриц. Фотополимеризованный модифицированный метакриламидом желатин сохраняет свою способность к ферментативному разложению. Кроме того, полученные матрицы поддерживают адгезию и пролиферацию мезенхимальных стволовых клеток свиней. Также на данных матрицах наблюдалось отложение кальция, что демонстрирует их пригодность для инженерии костной ткани. Модифицированный метакриламидом желатин обладает свойствами как природного, так и синтетического

желатина и имеет способность для адгезии клеток и настраиваемые механические свойства [85,91,92].

4.4 Проблемы применения желатина

Бычий и свиной желатин широко используются во всем мире благодаря их относительно низкой цене и существенной доступности и составляют основу в производстве мягких и твердых капсул. Однако, такие заболевания как губчатая энцефалопатия крупного рогатого скота и свиной грипп стали проблемами общественного здравоохранения и ограничивают их применение из-за религиозных соображений среди представителей иудейской и исламской конфессий. Извлечение желатина из рыбьей кожи и костей является надежной альтернативой и дает возможность получения материала с некоторыми уникальными функциональными свойствами и расширяет его применения [93-95].

5. Заключение

Желатин является природным возобновляемым биополимером, который содержит большое количество аминокислот (включая все незаменимые, кроме триптофана) и широко используется благодаря его биосовместимости, биоразлагаемости, неиммуногенности, уникальным физико-химическим свойствам коммерческой доступности в биомедицине и изготовлении упаковочных материалов для пищевых продуктов. Гидрогели на основе желатина также находят применение в доставке лекарственных веществ, тканевой инженерии и изготовлении контактных линз, так как способны стимулировать клеточную адгезию, пролиферацию и проявляет амфотерные свойства, а также используются в качестве перевязочных материалов для лечения ран. Кроме того, желатин является основным ингредиентом твердых и мягких капсул в фармацевтической промышленности. Функциональные свойства желатина связаны с их химическими характеристиками и зависят от их молекулярно-массового распределения и аминокислотного состава. По мнению авторов, перспективным направлением развития исследований в этой области является получение химически-модифицированных производных желатина, что расширяет области его применения.

Благодарности

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки РК (программа целевого финансирования: BR05236446).

Литература

- 1 Buhus G., Peptu C., Popa M., Desbrières J. Controlled release of water soluble antibiotics by carboxymethylcellulose- and gelatin-based hydrogels crosslinked with epichlorohydrin // Cellulose Chemistry and Technology. – 2009. – Vol.43, Is.4-6. – P.141-151.

- 2 Hennink W.E., van Nostrum C.F. Novel crosslinking methods to design hydrogels // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2002. – Vol.54, Is.1. – P.13-36.
- 3 Williams S.J., Wang Q., MacGregor R.R., Siahaan T.J., Stehno-Bittel L., Berkland C. Adhesion of pancreatic beta cells to biopolymer films // *Biopolymers*. – 2009. – Vol.91, Is.8. – P.676-685.
- 4 Tabata Y., Ikada Y. Vascularization effect of basic fibroblast growth factor released from gelatin hydrogels with different biodegradabilities // *Biomaterials*. – 1999. – Vol.20, Is.22. – P.2169-2175.
- 5 Drury J.L., Mooney D.J. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications // *Biomaterials*. – 2003. – Vol.24, Is.24. – P.4337-4351.
- 6 Coviello T., Matricardi P., Marianecchi C., Alhaique F. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations // *Journal of Controlled Release*. – 2007. – Vol.119, Is.1. – P.5-24.
- 7 Bigi A., Cojazzi G., Panzavolta S., Roveri N., Rubini K. Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin // *Biomaterials*. – 2002. – Vol.23, Is.24. – P.4827-4832.
- 8 Kasankala L.M., Xue Y., Weilong Y., Hong S.D., He Q. Optimization of gelatine extraction from grass carp (*Catenopharyngodon idella*) fish skin by response surface methodology // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol.98, Is.17. – P.3338-3343.
- 9 Morrison N.A., Sworn G., Clark R.C., Chen Y.L., Talashek T. Gelatin alternatives for the food industry // *Progress in Colloid and Polymer Science*. – 1999. – Vol.114. – P.127-131.
- 10 Fernández-Díaz M.D., Montero P., Gómez-Guillén M.C. Gel properties of collagens from skins of cod (*Gadus morhua*) and hake (*Merluccius merluccius*) and their modification by the coenhancers magnesium sulphate, glycerol and transglutaminase // *Food Chemistry*. – 2001. – Vol.74, Is.2. – P.161-167.
- 11 Bailey A.J., Paul R.G. Collagen: A not so simple protein // *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. – 1998. – Vol.82, Is.3. – P.104-110.
- 12 Hulmes D.J.S. Building Collagen Molecules, Fibrils, and Suprafibrillar Structures // *Journal of Structural Biology*. – 2002. – Vol.137, Is.1. – P.2-10.
- 13 Duconseille A., Astruc T., Quintana N., Meersman F., Sante-Lhoutellier V. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review // *Food Hydrocolloids*. – 2015. – Vol.43. – P.360-376.
- 14 Karim A.A., Bhat R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins // *Food Hydrocolloids*. – 2009. – Vol.23, Is.3. – P.563-576.
- 15 Lim Y.P., Mohammad A.W. Physicochemical Properties of Mammalian Gelatin in Relation to Membrane Process Requirement // *Food and Bioprocess Technology*. – 2011. – Vol.4, Is.2. – P.304-311.
- 16 Gómez-Guillén M.C., Turnay J., Fernández-Díaz M.D., Ulmo N., Lizarbe M.A., Montero P. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study // *Food Hydrocolloids*. – 2002. – Vol.16, Is.1. – P.25-34.
- 17 Montero P., Gómez-Guillén M.C. Extracting conditions for Megrim (*Lepidorhombus boschii*) skin collagen affect functional properties of the resulting gelatin // *Journal of Food Science*. – 2000. – Vol.65, Is.3. – P.434-438.
- 18 Джафаров А.Ф. Производство желатина. – Москва: Агропромиздат, 1990. – 287 с.
- 19 de Wolf F.A. Chapter V Collagen and gelatin in Industrial Proteins in Perspective / ed. Aalbersberg W.Y. et al. Elsevier Science B.V. – 2003. – Vol.23. – P.133-218.
- 20 Foox M., Zilberman M. Drug delivery from gelatin-based systems // *Expert Opinion on Drug Delivery*. – 2015. – Vol.12, Is.9. – P.1547-1563.
- 21 Alshafiee M., Aljammal M.K., Markl D., Ward A., Walton K., Blunt L., Korde S., Pagire S.K., Kelly A.L., Paradkar A., Conway B.R., Asare-Addo K. Hot-melt extrusion process impact on polymer choice of glyburide solid dispersions: The effect of wettability and dissolution // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2019. – Vol.559. – P.245-254.
- 22 Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Y.A., Kolotova D.S., Gordeeva A.M., Faizullin D.A., Gusev Y.A., Zuev Y.F., Makshakova O.N. Molecular structure and properties of κ-carrageenan-gelatin gels // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol.197. – P.66-74.
- 23 Kołodziejka I., Kaczorowski K., Piotrowska B., Sadowska M. Modification of the properties of gelatin from skins of Baltic cod (*Gadus morhua*) with transglutaminase // *Food Chemistry*. – 2004. – Vol.86, Is.2. – P.203-209.
- 24 Wang X., Ao Q., Tian X., Fan J., Tong H., Hou W., Bai S. Gelatin-based hydrogels for organ 3D bioprinting // *Polymers*. – 2017. – Vol.9, Is.9. – P.401.
- 25 Nishimoto M., Sakamoto R., Mizuta S., Yoshinaka R. Identification and characterization of molecular species of collagen in ordinary muscle and skin of the Japanese flounder *Paralichthys olivaceus* // *Food Chemistry*. – 2005. – Vol.90, Is.1. – P.151-156.
- 26 Gómez-Estaca J., Montero P., Fernández-Martín F., Gómez-Guillén M.C. Physico-chemical and film-forming properties of bovine-hide and tuna-skin gelatin: A comparative study // *Journal of Food Engineering*. – 2009. – Vol.90, Is.4. – P.480-486.
- 27 The safety of gelatine - European Commission [Electronic resource] // Scientific report and opinion on the safety of gelatine. – 2007. URL: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/sci-com_ssc_out34_en.pdf.
- 28 Johnston-Banks F.A. Gelatine // *Food Gels*. Elsevier Applied Food Science Series. Springer, Dordrecht. – 1990. – P.233-289.
- 29 Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W., Tanaka M. Skin gelatin from bigeye snapper and brownstripe red snapper:

- Chemical compositions and effect of microbial transglutaminase on gel properties // *Food Hydrocolloids*. – 2006. – Vol.20, Is.8. – P.1216-1222.
- 30 Zhang F., Xu S., Wang Z. Pre-treatment optimization and properties of gelatin from freshwater fish scales // *Food and Bioproducts Processing*. – 2011. – Vol.89, Is.3. – P.185-193.
- 31 Haddar A., Sellimi S., Ghannouchi R., Alvarez O.M., Nasri M., Bougatef A. Functional, antioxidant and film-forming properties of tuna-skin gelatin with a brown algae extract // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2012. – Vol.51, Is.4. – P.477-483.
- 32 Simon A., Grohens Y., Vandanjon L., Bourseau P., Balnois E., Levesque G. A comparative study of the rheological and structural properties of gelatin gels of mammalian and fish origins // *Macromolecular Symposia*. – 2003. – Vol.203, Is.1. – P.331-338.
- 33 Xing Q., Yates K., Vogt C., Qian Z., Frost M.C., Zhao F. Increasing mechanical strength of gelatin hydrogels by divalent metal ion removal // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol.4. – ID.4706.
- 34 Jaipan P., Nguyen A., Narayan R.J. Gelatin-based hydrogels for biomedical applications // *MRS Communications*. – 2017. – Vol.7, Is.3. – P.416-426.
- 35 Jamilah B., Harvinder K.G. Properties of gelatins from skins of fish - Black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and red tilapia (*Oreochromis nilotica*) // *Food Chemistry*. – 2002. – Vol.77, Is.1. – P.81-84.
- 36 Imeson A. *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. – Blackwell Publishing Ltd, 2009. – P.116-144.
- 37 Lobo L. Coalescence during Emulsification: 3. Effect of Gelatin on Rupture and Coalescence // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol.254, Is.1. – P.165-174.
- 38 Nualkaekul S., Cook M.T., Khutoryanskiy V. V., Charalampopoulos D. Influence of encapsulation and coating materials on the survival of *Lactobacillus plantarum* and *Bifidobacterium longum* in fruit juices // *Food Research International*. – 2013. – Vol.53, Is.1. – P.304-311.
- 39 Fu J., Shen W., Bao J., Chen Q. The decontamination effects of gamma irradiation on the edible gelatin // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2000. – Vol.57, Is.3. – P.345-348.
- 40 Karim A.A., Bhat R. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects // *Trends in Food Science & Technology*. – 2008. – Vol.19, Is.12. – P.644-656.
- 41 McWilliams M. *Foods: Experimental Perspectives*. – Pearson Prentice Hall, 2012. – 552 pp.
- 42 Hofman E., Robinson R.J., Li Z.-J., Dzikovski B., Zheng W. Controlled dopant migration in CdS/ZnS core/shell quantum dots // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol.139, Is.26. – P.8878-8885.
- 43 Wu Y., Xia C., Cai L., Garcia A.C., Shi S.Q. Development of natural fiber-reinforced composite with comparable mechanical properties and reduced energy consumption and environmental impacts for replacing automotive glass-fiber sheet molding compound // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol.184. – P.92-100.
- 44 Ghahri S., Pizzi A. Improving soy-based adhesives for wood particleboard by tannins addition // *Wood Science and Technology*. – 2018. – Vol.52, Is.1. – P.261-279.
- 45 Safri S.N.A., Sultan M.T.H., Jawaid M., Jayakrishna K. Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – Vol.133. – P.112-121.
- 46 Liu T., Guo X., Liu W., Hao C., Wang L., Hiscox W.C., Liu C., Jin C., Xin J., Zhang J. Selective cleavage of ester linkages of anhydride-cured epoxy using a benign method and reuse of the decomposed polymer in new epoxy preparation // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol.19, Is.18. – P.4364-4372.
- 47 Li Z.-J., Hofman E., Li J., Davis A.H., Tung C.-H., Wu L.-Z., Zheng W. Photoelectrochemically active and environmentally stable CsPbBr₃/TiO₂ core/shell nanocrystals // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol.28, Is.1. – ID.1704288.
- 48 Mohajer S., Rezaei M., Hosseini S.F. Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin/agar bio-based blend films // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol.157. – P.784-793.
- 49 Sahraee S., Milani J.M., Ghanbarzadeh B., Hamishehkar H. Effect of corn oil on physical, thermal, and antifungal properties of gelatin-based nanocomposite films containing nano chitin // *LWT - Food Science and Technology*. – 2017. – Vol.76. – P.33-39.
- 50 Wang W., Xiao J., Chen X., Luo M., Liu H., Shao P. Fabrication and characterization of multilayered kafirin/gelatin film with one-way water barrier property // *Food Hydrocolloids*. – 2018. – Vol.81. – P.159-168.
- 51 Li K., Jin S., Chen H., Li J. Bioinspired interface engineering of gelatin/cellulose nanofibrils nanocomposites with high mechanical performance and antibacterial properties for active packaging // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol.171. – P.222-234.
- 52 Amjadi S., Emaminia S., Heyat Davudian S., Pourmohammad S., Hamishehkar H., Roufegarinejad L. Preparation and characterization of gelatin-based nanocomposite containing chitosan nanofiber and ZnO nanoparticles // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol.216. – P.376-384.
- 53 Massoumi H., Nourmohammadi J., Marvi M.S., Moztaezadeh F. Comparative study of the properties of sericin-gelatin nanofibrous wound dressing containing halloysite nanotubes loaded with zinc and copper ions // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2019. – Vol.68, Is.18. – P.1142-1153.
- 54 Rose J.B., Pacelli S., Haj A.J. El, Dua H.S., Hopkinson A., White L.J., Rose F.R.A.J. Gelatin-based materials in ocular tissue engineering // *Materials*. – 2014. – Vol.7, Is.4. – P.3106-3135.

- 55 Dias J.R., Baptista-Silva S., Oliveira C.M.T. de, Sousa A., Oliveira A.L., Bártolo P.J., Granja P.L. In situ crosslinked electrospun gelatin nanofibers for skin regeneration // *European Polymer Journal*. – 2017. – Vol.95. – P.161-173.
- 56 Aleman A., Martinez-Alvarez O. Marine collagen as a source of bioactive molecules: A review // *The Natural Products Journal*. – 2013. – Vol.3, Is.2. – P.105-114.
- 57 Morimura S., Nagata H., Uemura Y., Fahmi A., Shigematsu T., Kida K. Development of an effective process for utilization of collagen from livestock and fish waste // *Process Biochemistry*. – 2002. – Vol.37, Is.12. – P.1403-1412.
- 58 Jennings S., Berry Ottaway P. 2 - Forms of food supplements // *Food Fortification and Supplementation Technological, Safety and Regulatory Aspects* / ed. Berry Ottaway P. Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd. – 2008. – P.13-26.
- 59 Aulton M.E., Taylor K. *Aulton's Pharmaceutics: The Design and Manufacture of Medicines*. – Elsevier Health Sciences, 2013. – 894 pp.
- 60 Podczeczek F., Jones B.E. *Pharmaceutical Capsules*. – Pharmaceutical Press, 2004. – 272 pp.
- 61 Gullapalli R.P. Soft Gelatin Capsules (Softgels) // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2010. – Vol.99, Is.10. – P.4107-4148.
- 62 Gibbs B.F., Kermasha S., Alli I., Mulligan C.N. Encapsulation in the food industry: a review // *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. – 1999. – Vol.50, is.3. – P.213-224.
- 63 Sam T. Regulatory implications of excipient changes in medicinal products // *Drug Information Journal*. – 2000. – Vol.34, Is.3. – P. 875–894.
- 64 Pierce B.F., Pittermann E., Ma N., Gebauer T., Neffe A.T., Hölscher M., Jung F., Lendlein A. Viability of human mesenchymal stem cells seeded on crosslinked entropy-elastic gelatin-based hydrogels // *Macromolecular Bioscience*. – 2012. – Vol.12, Is.3. – P.312-321.
- 65 Crescenzi V., Francescangeli A., Taglienti A. New gelatin-based hydrogels via enzymatic networking // *Biomacromolecules*. – 2002. – Vol.3, Is.6. – P.1384-1391.
- 66 Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H. Hydrogels in pharmaceutical formulations // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2000. – Vol.50, Is.1. – P.27-46.
- 67 Einerson N.J., Stevens K.R., Kao W.J. Synthesis and physicochemical analysis of gelatin-based hydrogels for drug carrier matrices // *Biomaterials*. – 2003. – Vol.24, Is.3. – P.509-523.
- 68 Liu C., Zhang Z., Liu X., Ni X., Li J. Gelatin-based hydrogels with β -cyclodextrin as a dual functional component for enhanced drug loading and controlled release // *RSC Advances*. – 2013. – Vol.3, Is.47. – P.25041-25049.
- 69 Rocha-García D., Betancourt-Mendiola M. de L., Wong-Arce A., Rosales-Mendoza S., Reyes-Hernández J., González-Ortega O., Palestino G. Gelatin-based porous silicon hydrogel composites for the controlled release of tramadol // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol.108. – P.485-497.
- 70 Kanth V., Kajjari P., Madalageri P., Ravindra S., Manjeshwar L., Aminabhavi T. Blend hydrogel microspheres of carboxymethyl chitosan and gelatin for the controlled release of 5-Fluorouracil // *Pharmaceutics*. – 2017. – Vol.9, Is.4. – P.13.
- 71 Ciobanu B.C., Cadinoiu A.N., Popa M., Desbrières J., Peptu C.A. Modulated release from liposomes entrapped in chitosan/gelatin hydrogels // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – Vol.43. – P.383-391.
- 72 Yang D., Li Y., Nie J. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs // *Carbohydrate Polymers*. – 2007. – Vol.69, Is.3. – P.538-543.
- 73 Laffleur F., Strasdat B. Gelatin-based formulations for dermal application // *European Polymer Journal*. – 2019. – Vol.118. – P.542-550.
- 74 Wang J., Sakai S., Deguchi Y., Bi D., Tabata Y., Morimoto K. Aminated gelatin as a nasal absorption enhancer for peptide drugs: evaluation of absorption enhancing effect and nasal mucosa perturbation in rats // *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. – 2002. – Vol.54, Is.2. – P.181-188.
- 75 Abruzzo A., Cerchiara T., Bigucci F., Gallucci M.C., Luppi B. Mucoadhesive buccal tablets based on chitosan/gelatin microparticles for delivery of propranolol hydrochloride // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2015. – Vol.104, Is.12. – P.4365-4372.
- 76 Quinn K.J., Courtney J.M., Evans J.H., Gaylor J.D.S., Reid W.H. Principles of burn dressings // *Biomaterials*. – 1985. – Vol.6, Is.6. – P.369-377.
- 77 Choi Y.S., Hong S.R., Lee Y.M., Song K.W., Park M.H., Nam Y.S. Studies on gelatin-containing artificial skin: II. Preparation and characterization of cross-linked gelatin-hyaluronate sponge // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1999. – Vol.48, Is.5. – P.631-639.
- 78 Caló E., Khutoryanskiy V. V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol.65. – P.252-267.
- 79 Balakrishnan B., Mohanty M., Umashankar P.R., Jayakrishnan A. Evaluation of an in situ forming hydrogel wound dressing based on oxidized alginate and gelatin // *Biomaterials*. – 2005. – Vol.26, Is.32. – P.6335-6342.
- 80 Yang C., Xu L., Zhou Y., Zhang X., Huang X., Wang M., Han Y., Zhai M., Wei S., Li J. A green fabrication approach of gelatin/CM-chitosan hybrid hydrogel for wound healing // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol.82, Is.4. – P.1297-1305.
- 81 Huang X., Zhang Y., Zhang X., Xu L., Chen X., Wei S. Influence of radiation crosslinked carboxymethyl-chitosan/gelatin hydrogel on cutaneous wound healing // *Materials Science and Engineering: C*. – 2013. – Vol.33, Is.8. – P.4816-4824.

- 82 Zhang Z., Zhao M., Wang J., Ding Y., Dai X., Li Y. Oral administration of skin gelatin isolated from chum salmon (*Oncorhynchus keta*) enhances wound healing in diabetic rats // *Marine Drugs*. – 2011. – Vol.9, Is.5. – P.696-711.
- 83 Kenawy E., Omer A.M., Tamer T.M., Elmeligy M.A., Eldin M.S.M. Fabrication of biodegradable gelatin/chitosan/cinnamaldehyde crosslinked membranes for antibacterial wound dressing applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol.139. – P.440-448.
- 84 Ovsianikov A., Deiwick A., Van Vlierberghe S., Dubruel P., Möller L., Dräger G., Chichkov B. Laser fabrication of three-dimensional CAD scaffolds from photosensitive gelatin for applications in tissue engineering // *Biomacromolecules*. – 2011. – Vol.12, Is.4. – P.851-858.
- 85 Van Den Bulcke A.I., Bogdanov B., De Rooze N., Schacht E.H., Cornelissen M., Berghmans H. Structural and rheological properties of methacrylamide modified gelatin hydrogels // *Biomacromolecules*. – 2000. – Vol.1, Is.1. – P.31-38.
- 86 Liu X., Ma P.X. Phase separation, pore structure, and properties of nanofibrous gelatin scaffolds // *Biomaterials*. – 2009. – Vol.30, Is.25. – P.4094-4103.
- 87 Rohanizadeh R., Swain M. V., Mason R.S. Gelatin sponges (Gelfoam®) as a scaffold for osteoblasts // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2008. – Vol.19, Is.3. – P.1173-1182.
- 88 Marrella A., Lagazzo A., Dellacasa E., Pasquini C., Finocchio E., Barberis F., Pastorino L., Giannoni P., Scaglione S. 3D porous gelatin/PVA hydrogel as meniscus substitute using alginate micro-particles as porogens // *Polymers*. – 2018. – Vol.10, Is.4. – ID.380.
- 89 Linh N.T.B., Lee B.T. Electrospinning of polyvinyl alcohol/gelatin nanofiber composites and cross-linking for bone tissue engineering application // *Journal of Biomaterials Applications*. – 2011. – Vol.27, Is.3. – P.255-266.
- 90 Merkle V.M., Martin D., Hutchinson M., Tran P.L., Behrens A., Hossainy S., Sheriff J., Bluestein D., Wu X., Slepian M.J. Hemocompatibility of poly(vinyl alcohol)-gelatin core-shell electrospun nanofibers: A scaffold for modulating platelet deposition and activation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol.7, Is.15. – P.8302-8312.
- 91 Van Vlierberghe S., Cnudde V., Dubruel P., Masschaele B., Cosijns A., De Paepe I., Jacobs P.J.S., Van Hoorebeke L., Remon J.P., Schacht E. Porous gelatin hydrogels: 1. Cryogenic formation and structure analysis // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol.8, Is.2. – P.331-337.
- 92 Van Vlierberghe S., Dubruel P., Lippens E., Cornelissen M., Schacht E. Correlation between cryogenic parameters and physico-chemical properties of porous gelatin cryogels // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2009. – Vol.20, Is.10. – P.417-438.
- 93 Bonne K., Verbeke W. Muslim consumer trust in halal meat status and control in Belgium // *Meat Science*. – 2008. – Vol. 79, Is.1. – P.113-123.
- 94 Gullapalli R.P., Mazzitelli C.L. Gelatin and non-gelatin capsule dosage forms // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2017. – Vol.106, Is.6. – P.1453-1465.
- 95 Lv L.-C., Huang Q.-Y., Ding W., Xiao X.-H., Zhang H.-Y., Xiong L.-X. Fish gelatin: The novel potential applications // *Journal of Functional Foods*. – 2019. – Vol.63. – ID.103581.

References

- 1 Buhus G, Peptu C, Popa M, Desbrières J (2009) *Cellul Chem Technol* 43:141-151.
- 2 Hennink WE, van Nostrum CF (2002) *Adv Drug Deliv Rev* 54:13-36. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00240-X)
- 3 Williams SJ, Wang Q, MacGregor RR, Siahaan TJ, Stehno-Bittel L, Berkland C (2009) *Biopolymers* 91:676–685. <https://doi.org/10.1002/bip.21196>
- 4 Tabata Y, Ikada Y (1999) *Biomaterials* 20:2169-2175. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00121-0)
- 5 Drury JL, Mooney DJ (2003) *Biomaterials* 24:4337-4351. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00340-5)
- 6 Coviello T, Matricardi P, Marianecchi C, Alhaique F (2007) *J Control Release* 119:5-24. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2007.01.004>
- 7 Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta S, Roveri N, Rubini K (2002) *Biomaterials* 23:4827-4832. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00235-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00235-1)
- 8 Kasankala LM, Xue Y, Weilong Y, Hong SD, He Q (2007) *Bioresour Technol* 98:3338-3343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.03.019>
- 9 Morrison NA, Sworn G, Clark RC, Chen YL, Talashek T (1999) *Prog Colloid Polym Sci* 114:127-131. https://doi.org/10.1007/3-540-48349-7_19
- 10 Fernández-Díaz MD, Montero P, Gómez-Guillén MC (2001) *Food Chem* 74:161-167. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00110-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00110-8)
- 11 Bailey AJ, Paul RG (1998) *J Soc Leather Technol Chem* 82:104-110.
- 12 Hulmes DJS (2002) *J Struct Biol* 137:2-10. <https://doi.org/10.1006/jsbi.2002.4450>
- 13 Duconseille A, Astruc T, Quintana N, Meersman F, Sante-Lhoutellier V (2015) *Food Hydrocoll* 43:360-376. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.06.006>
- 14 Karim AA, Bhat R (2009) *Food Hydrocoll* 563–576. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.07.002>

- 15 Lim YP, Mohammad AW (2011) Food Bioprocess Technol 4:304–311. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0285-9>
- 16 Gómez-Guillén MC, Turnay J, Fernández-Díaz MD, Ulmo N, Lizarbe MA, Montero P (2002) Food Hydrocoll 16:25–34. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00035-2)
- 17 Montero P, Gómez-Guillén MC (2000) J Food Sci 65:434–438. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16022.x>
- 18 Dzhafarov AF (1990) Gelatin production [Proizvodstvo zhelatina]. Agropromizdat, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-10-001486-5
- 19 de Wolf FA (2003) Chapter V Collagen and gelatin in Industrial Proteins in Perspective, ed. by Aalbersberg WY, Hamer RJ, Jasperse P, de Jongh HHJ, de Kruif CG, Walstra P, de Wolf FA. Elsevier Science B.V., P.133-218. [https://doi.org/10.1016/S0921-0423\(03\)80005-9](https://doi.org/10.1016/S0921-0423(03)80005-9)
- 20 Foox M, Zilberman M (2015) Expert Opin Drug Deliv 12:1547-1563. <https://doi.org/10.1517/17425247.2015.1037272>
- 21 Alshafiee M, Aljammal MK, Markl D, Ward A, Walton K, Blunt L, Korde S, Pagire SK, Kelly AL, Paradkar A, Conway BR, Asare-Addo K (2019) Int J Pharm 559:245-254. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.01.038>
- 22 Derkach SR, Voron'ko NG, Kuchina YA, Kolotova DS, Gordeeva AM, Faizullin DA, Gusev YA, Zuev YF, Makshakova ON (2018) Carbohydr Polym 197:66-74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.063>
- 23 Kołodziejka I, Kaczorowski K, Piotrowska B, Sadowska M (2004) Food Chem 86:203–209. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.08.036>
- 24 Wang X, Ao Q, Tian X, Fan J, Tong H, Hou W, Bai S (2017) Polymers (Basel) 9:140. <https://doi.org/10.3390/polym9090401>
- 25 Nishimoto M, Sakamoto R, Mizuta S, Yoshinaka R (2005) Food Chem 90:151–156. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.034>
- 26 Gómez-Estaca J, Montero P, Fernández-Martín F, Gómez-Guillén MC (2009) J Food Eng 90:480–486. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.022>
- 27 (2007) Scientific report and opinion on the safety of gelatine. URL: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/sci-com_ssc_out34_en.pdf
- 28 Johnston-Banks FA (1990) Gelatine, Food Gels. Elsevier Applied Food Science Series. Springer, Dordrecht, P. 233-289. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0755-3_7
- 29 Jongjareonrak A, Benjakul S, Visessanguan W, Tanaka M (2006) Food Hydrocoll 20:1216-1222. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.01.006>
- 30 Zhang F, Xu S, Wang Z (2011) Food Bioprod Process 89:185-193. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.05.003>
- 31 Haddar A, Sellimi S, Ghannouchi R, Alvarez OM, Nasri M, Bougateg A (2012) Int J Biol Macromol 51:477-483. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.06.016>
- 32 Simon A, Grohens Y, Vandanjon L, Bourseau P, Balnois E, Levesque G (2003) Macromol Symp 203:331-338. <https://doi.org/10.1002/masy.200351337>
- 33 Xing Q, Yates K, Vogt C, Qian Z, Frost MC, Zhao F (2014) Sci Rep 4:4706. <https://doi.org/10.1038/srep04706>
- 34 Jaipan P, Nguyen A, Narayan RJ (2017) MRS Commun 7:416-426. <https://doi.org/10.1557/mrc.2017.92>
- 35 Jamilah B, Harvinder KG (2002) Food Chem 77:81-84. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00328-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00328-4)
- 36 Imeson A (2009) Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents. Blackwell Publishing Ltd. ISBN 9781405132671
- 37 Lobo L (2002) J Colloid Interface Sci 254:165-174. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8561>
- 38 Nualkaekul S, Cook MT, Khutoryanskiy V V, Charalampopoulos D (2013) Food Res Int 53:304-311. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.04.019>
- 39 Fu J, Shen W, Bao J, Chen Q (2000) Radiat Phys Chem 57:34-348. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00402-8](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00402-8)
- 40 Karim AA, Bhat R (2008) Trends Food Sci Technol 19:644-656. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.08.001>
- 41 McWilliams M (2012) Foods: Experimental Perspectives. Pearson Prentice Hall. ISBN 9780137079292
- 42 Hofman E, Robinson RJ, Li Z-J, Dzikovski B, Zheng W (2017) J Am Chem Soc 139:8878-8885. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02320>
- 43 Wu Y, Xia C, Cai L, Garcia AC, Shi SQ (2018) J Clean Prod 184:92-100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.257>
- 44 Ghahri S, Pizzi A (2018) Wood Sci Technol 52:26-279. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0957-y>
- 45 Safri SNA, Sultan MTH, Jawaid M, Jayakrishna K (2018) Compos Part B Eng 133:112-121. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.008>
- 46 Liu T, Guo X, Liu W, Hao C, Wang L, Hiscox WC, Liu C, Jin C, Xin J, Zhang J (2017) Green Chem 19:4364-4372. <https://doi.org/10.1039/C7GC01737E>
- 47 Li Z-J, Hofman E, Li J, Davis AH, Tung C-H, Wu L-Z, Zheng W (2018) Adv Funct Mater 28:1704288. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704288>
- 48 Mohajer S, Rezaei M, Hosseini SF (2017) Carbohydr Polym 157:784-793. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.061>
- 49 Sahraee S, Milani JM, Ghanbarzadeh B, Hamishehkar H (2017) LWT - Food Sci Technol 76:33-39. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.10.028>
- 50 Wang W, Xiao J, Chen X, Luo M, Liu H, Shao P (2018) Food Hydrocoll 81:159-168. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.044>
- 51 Li K, Jin S, Chen H, Li J (2019) Compos Part B Eng 171:222-234. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.043>

- 52 Amjadi S, Emaminia S, Heyat Davudian S, Pourmohammad S, Hamishehkar H, Roufegarinejad L (2019) *Carbohydr Polym* 216:376-384. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.062>
- 53 Massoumi H, Nourmohammadi J, Marvi MS, Moztarzadeh F (2019) *Int J Polym Mater Polym Biomater* 68:1142-1153. <https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1534115>
- 54 Rose JB, Pacelli S, Haj AJ El, Dua HS, Hopkinson A, White LJ, Rose FRAJ (2014) *Materials (Basel)* 7:3106-3135. <https://doi.org/10.3390/ma7043106>
- 55 Dias JR, Baptista-Silva S, Oliveira CMT de, Sousa A, Oliveira AL, Bártoło PJ, Granja PL (2017) *Eur Polym J* 95:161-173. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.015>
- 56 Aleman A, Martinez-Alvarez O (2013) *Nat Prod J* 3:105-114. <http://doi.org/10.2174/2210315511303020005>
- 57 Morimura S, Nagata H, Uemura Y, Fahmi A, Shigematsu T, Kida K (2002) *Process Biochem* 37:1403-1412. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00024-9)
- 58 Jennings S, Berry Ottaway P (2008)B: Berry Ottaway P (ed.) 2 - Forms of food supplements, Food Fortification and Supplementation Technological, Safety and Regulatory Aspects. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, P.13-26. ISBN 978-1-84569-144-8
- 59 Aulton ME, Taylor K (2013) *Aulton's Pharmaceutics: The Design and Manufacture of Medicines*. Elsevier Health Sciences. ISBN 9780702042904
- 60 Podczeck F, Jones BE (2004) *Pharmaceutical Capsules*. Pharmaceutical Press. ISBN 9780853695684
- 61 Gullapalli RP (2010) *J Pharm Sci* 99:4107-4148. <https://doi.org/10.1002/jps.22151>
- 62 Gibbs BF, Kermasha S, Alli I, Mulligan CN (1999) *Int J Food Sci Nutr* 50:213-224. <https://doi.org/10.1080/096374899101256>
- 63 Sam T (2000) *Drug Inf J* 34:875-894. <https://doi.org/10.1177/009286150003400324>
- 64 Pierce BF, Pittermann E, Ma N, Gebauer T, Neffe AT, Hölscher M, Jung F, Lendlein A (2012) *Macromol Biosci* 12:312-321. <https://doi.org/10.1002/mabi.201100237>
- 65 Crescenzi V, Francescangeli A, Taglienti A (2002) *Biomacromolecules* 3:1384-1391. <https://doi.org/10.1021/bm025657m>
- 66 Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H (2000) *Eur J Pharm Biopharm* 50:27-46. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4)
- 67 Einerson NJ, Stevens KR, Kao WJ (2003) *Biomaterials* 24:509-523. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00369-1)
- 68 Liu C, Zhang Z, Liu X, Ni X, Li J (2013) *RSC Adv* 3:25041-25049. <https://doi.org/10.1039/C3RA42532K>
- 69 Rocha-García D, Betancourt-Mendiola M de L, Wong-Arce A, Rosales-Mendoza S, Reyes-Hernández J, González-Ortega O, Palestino G (2018) *Eur Polym J* 108:485-497. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.033>
- 70 Kanth V, Kajjari P, Madalageri P, Ravindra S, Manjeshwar L, Aminabhavi T (2017) *Pharmaceutics* 9:13. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics9020013>
- 71 Ciobanu BC, Cadinoiu AN, Popa M, Desbrières J, Peptu CA (2014) *Mater Sci Eng C* 43:383-391. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.036>
- 72 Yang D, Li Y, Nie J (2007) *Carbohydr Polym* 69:538-543. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.008>
- 73 Laffleur F, Strasdat B (2019) *Eur Polym J* 118:54-550. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.013>
- 74 Wang J, Sakai S, Deguchi Y, Bi D, Tabata Y, Morimoto K (2002) *J Pharm Pharmacol* 54:181-188. <https://doi.org/10.1211/0022357021778367>
- 75 Abruzzo A, Cerchiara T, Bigucci F, Gallucci MC, Luppi B (2015) *J Pharm Sci* 104:4365-4372. <https://doi.org/10.1002/jps.24688>
- 76 Quinn KJ, Courtney JM, Evans JH, Gaylor JDS, Reid WH (1985) *Biomaterials* 6:369-377. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(85\)90095-X](https://doi.org/10.1016/0142-9612(85)90095-X)
- 77 Choi YS, Hong SR, Lee YM, Song KW, Park MH, Nam YS (1999) *J Biomed Mater Res* 48:631-639. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(1999\)48:5<631::AID-JBM6>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:5<631::AID-JBM6>3.0.CO;2-Y)
- 78 Caló E, Khutoryanskiy V V. (2015) *Eur Polym J* 65:252-267. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.024>
- 79 Balakrishnan B, Mohanty M, Umashankar PR, Jayakrishnan A (2005) *Biomaterials* 26:6335-6342. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.012>
- 80 Yang C, Xu L, Zhou Y, Zhang X, Huang X, Wang M, Han Y, Zhai M, Wei S, Li J (2010) *Carbohydr Polym* 82:1297-1305. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.013>
- 81 Huang X, Zhang Y, Zhang X, Xu L, Chen X, Wei S (2013) *Mater Sci Eng C* 33:4816-4824. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.044>
- 82 Zhang Z, Zhao M, Wang J, Ding Y, Dai X, Li Y (2011) *Mar Drugs* 9:696-711. <https://doi.org/10.3390/md9050696>
- 83 Kenawy E, Omer AM, Tamer TM, Elmeligy MA, Eldin MSM (2019) *Int J Biol Macromol* 139:440-448. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.191>
- 84 Ovsianikov A, Deiwick A, Van Vlierberghe S, Dubruel P, Möller L, Dräger G, Chichkov B (2011) *Biomacromolecules* 12:851-858. <https://doi.org/10.1021/bm1015305>
- 85 Van Den Bulcke AI, Bogdanov B, De Rooze N, Schacht EH, Cornelissen M, Berghmans H (2000) *Biomacromolecules* 1:31-38. <https://doi.org/10.1021/bm990017d>

- 86 Liu X, Ma PX (2009) *Biomaterials* 30:4094-4103. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.04.024>
- 87 Rohanizadeh R, Swain M V., Mason RS (2008) *J Mater Sci Mater Med* 19:1173-1182. <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3154-y>
- 88 Marrella A, Lagazzo A, Dellacasa E, Pasquini C, Finocchio E, Barberis F, Pastorino L, Giannoni P, Scaglione S (2018) *Polymers (Basel)* 10:380. <https://doi.org/10.3390/polym10040380>
- 89 Linh NTB, Lee BT (2011) *J Biomater Appl* 27:255-266. <https://doi.org/10.1177/0885328211401932>
- 90 Merkle VM, Martin D, Hutchinson M, Tran PL, Behrens A, Hossainy S, Sheriff J, Bluestein D, Wu X, Slepian MJ (2015) *ACS Appl Mater Interfaces* 7:8302-8312. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01671>
- 91 Van Vlierberghe S, Cnudde V, Dubruel P, Masschaele B, Cosijns A, De Paepe I, Jacobs PJS, Van Hoorebeke L, Remon JP, Schacht E (2007) *Biomacromolecules* 8:331-337. <https://doi.org/10.1021/bm060684o>
- 92 Van Vlierberghe S, Dubruel P, Lippens E, Cornelissen M, Schacht E (2009) *J Biomater Sci Polym Ed* 20:1417-1438. <https://doi.org/10.1163/092050609X12457418905508>
- 93 Bonne K, Verbeke W (2008) *Meat Sci* 79:113-123. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.08.007>
- 94 Gullapalli RP, Mazzitelli CL (2017) *J Pharm Sci* 106:1453-1465. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.02.006>
- 95 Lv L-C, Huang Q-Y, Ding W, Xiao X-H, Zhang H-Y, Xiong L-X (2019) *J Funct Foods* 63:103581. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103581>

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>А.М. Бахадур, Н.Л. Алукер, Г.Т. Бексеитов, Е.Б. Оспанов, Б.М. Уралбеков</i> Термолюминесцентный и рентгенофазовый методы в датировании керамики из археологических раскопок памятника Орикти (Алматинская область)	4-10
<i>Г. Құрманғажы, С.М. Тәжібаева, Қ.Б. Мұсабеков, С.А. Сыдықбаева, Б.Е. Жақыпбаев</i> Полиакрил қышқылымен тұрақтандырылған магнетит-опока композиті	12-17
<i>А.Ф. Қожантаева, С.Б. Рахмадиева</i> <i>Circaea lutetiana l.</i> өсімдігінің полифенолды қосылыстарының зерттелуі	18-27
<i>Э.О. Шатабаева, Г.А. Мун, Е.М. Шайхутдинов, В.В. Хуторянский</i> Желатин: источники, получение и применение в пищевой промышленности и биомедицине	28-46

CONTENTS

<i>A.M. Bakhadur, N.L. Aluker, G.T. Bekseitov, Y.B. Ospanov, B.M. Uralbekov</i> Thermoluminescent and X-ray diffraction methods in dating of ceramics from archaeological excavations of the Orikti monument (Almaty region).....	4-10
<i>G. Kurmangazhy, S.M. Tazhibayeva, K.B. Musabekov, S.A. Sydykbayeva, B.E. Zhakipbaev</i> Magnetite-gaize composite stabilized with polyacrylic acid	12-17
<i>A.G. Kozhantayeva, S.B. Rakhmadiyeva</i> Research of polyphenolic compounds of <i>Circaea lutetiana</i> l.	18-27
<i>E.O. Shatabayeva, G.A. Mun, Y.M. Shaikhutdinov, V.V. Khutoryanskiy</i> Gelatin: sources, preparation and application in food and biomedicine.....	28-46