

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ, ІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА БІОТЕХНОЛОГІЇ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ М.М. Барановський

“ _____ ” _____ 2021 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА

(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»
СПЕЦІАЛЬНІСТЬ 162 «БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ»
ОСВІТНЬО-ПРОФЕСІЙНА ПРОГРАМА «ФАРМАЦЕВТИЧНА БІОТЕХНОЛОГІЯ»

**Тема: «Вдосконалення технології одержання біологічно-активних сполук
кремнію з фітосировини»**

Виконавець: студент групи ФЕБІТ-402

Фурсович С.В.

Керівник: ст.викладач

Бабій В.О.

Нормоконтролер:

Дражнікова А.В.

КИЇВ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра біотехнології

Напрямок (спеціальність): 162 «Біотехнології та біоінженерія»

ОПП: «Фармацевтична біотехнологія та біоінженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ М.М. Барановський

“ ___ ” _____ 2021 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Фурсовича Станіслава Віталійовича

1. Тема роботи: «Вдосконалення технології одержання біологічно-активних сполук кремнію з фітосировини» затвердженого наказом ректора від «11» травня 2021 р. № 715/ст.
2. Термін виконання роботи: з 10 травня по 15 червня 2021 р.
3. Вихідні дані до роботи: біологічно-активні сполуки кремнію, рослинна сировина, відходи фітосировини.
4. Зміст пояснювальної записки: ВСТУП. РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА. РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. ВИСНОВКИ. СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.
5. Перелік обов'язкового ілюстративного матеріалу: 6 таблиць, 10 рисунків.

6. Календарний план-графік

№ п/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1	Узгодження змісту дипломної роботи з керівником	10.05.2021	
2	Літературний огляд та збір інформації за темою дипломної роботи	11.05 - 16.05.2021	
3	Написання першого розділу	17.05- 21.05.2021	
4	Написання другого розділу – технологічної частини	21.05 - 24.05.2021	
5	Аналіз отриманого матеріалу та написання третього розділу дипломної роботи	25.05- 30.05.2021	
6	Формулювання висновків та рекомендацій	31.05 -01.06.2021	
7	Оформлення дипломної роботи	03.06 - 05.06.2021	
8	Перевірка дипломної роботи керівником	06.06 – 07.06.2021	
9	Попередній захист дипломної роботи	01.06.2021	
10	Захист дипломної роботи	16.06.2021	

7. Дата видачі завдання « 10 » травня 2021 р.

Керівник дипломної роботи:

_____ (підпис керівника)

Бабій В.О.

(П.І.Б.)

Завдання прийняв до виконання:

_____ (підпис випускника)

Фурсович С.В.

(П.І.Б.)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Вдосконалення технології одержання біологічно-активних сполук кремнію з фітосировини»: 48 сторінок, 10 рисунків, 6 таблиць, 37 використаних літературних джерел.

Об'єкт дослідження – кремнійорганічні сполуки рослинного походження.

Предмет дослідження – технологія одержання біологічно активних кремнійорганічних сполук.

Мета дипломної роботи: вдосконалення технології одержання біологічно-активних сполук кремнію з фітосировини.

Методи дослідження – технологічні, аналітичні, хімічні, порівняльні.

Дипломна робота присвячена дослідженню та вдосконаленню технології одержання біологічно-активних сполук кремнію з рослинної сировини за допомогою трьох методів – екстракції, твердофазних методів та біосиліфікації.

Технологія одержання біокремнію полягає, в першу чергу, у виборі рослинної сировини, в даному випадку хвоща польового, далі рослинна сировина підлягає підготовці до одержання з неї кремнійорганічних сполук, а саме фітосировина просушується у спеціалізованих сушилках. Для отримання біокремнію використовується екстракційний метод. Висушену сировину подрібнюють, додають до неї екстрагент і дають відстоятись протягом декількох годин. Коли рідина над осадом стає прозорою її зливають і заливають знову екстрагент. Це виконується доти, доки не буде виділений біокремній.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: БІОЛОГІЧНО-АКТИВНІ СПОЛУКИ КРЕМНІЮ, ФІТОСИРОВИНА, ЕКСТРАКЦІЯ, БІОФОРМИ КРЕМНІЮ, ХВОЩ ПОЛЬОВИЙ, РИС, ВІДХОДИ ФІТОСИРОВИНИ, БІОКРЕМНІЙ

ЗМІСТ

стор.

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. Загальні відомості про кремнійорганічні сполуки та їх біологічна роль.....	8
1.2. Розповсюдження кремнію в живій природі.....	12
1.3. Кремнієвмісні рослини.....	15
1.4. Висновки до розділу.....	19
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА.....	20
2.1. Методи одержання біологічно-активних сполук кремнію з Рослинної сировини.....	20
2.1.1. Екстраційні методи отримання біокремнію.....	23
2.1.2. Твердофазні методи одержання біокремнію.....	25
2.1.3. Біосиліфікація	27
2.2. Методи визначення біокремнію у фітосировині.....	29
2.3. Вибір та підготовка фітосировини	32
2.4. Висновки до розділу.....	34
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	35
3.1. Вміст біологічно-активних сполук кремнію у рослинах різних видів.....	35
3.2. Технологія одержання біокремнію з рослин.....	40
3.3. Порівняльна характеристика методів одержання біокремнію з фітосировини.....	41
3.4. Висновки до розділу.....	42
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	45

ВСТУП

У даній роботі розглянуті різні кремнійорганічні сполуки, що представляють собою біологічно активні сполуки, охарактеризовані види їх біологічної активності.

Актуальність. Кремній (Si) є елементом четвертої групи, третього періоду періодичної системи хімічних елементів з атомним номером 14. Є широко розповсюдженим елементом в природі, поступається місцем лише оксигену. Вміст кремнію у земній корі приблизно 27,6%, тобто кожен четвертий атом на Землі – атом кремнію. Земна кора більш ніж наполовину складається з діоксиду кремнію (кремнезему), силікатних та алюмосилікатних порід. Природні сполуки кремнію відомі вже досить давно, але тільки у 1823 році Берцеліус отримав кремній в чистому вигляді.

Кремній відноситься до біологічно важливих елементів, є необхідним як для рослин, так і для всіх живих організмів. В рослинах цей хімічний елемент виявлений у всіх органах, але у дуже великих кількостях він накопичується саме у клітинних стінках стебел, листя та кореня, тим самим забезпечуючи їхню механічну стійкість та захист від різних хімічних, фізичних та біотичних факторів. Вміст кремнію в живій біомасі рослин в середньому дорівнює 0,02- 0,15%.

Раніше вчені вважали, що кремній поглинається рослинами у формі монокремнієвої кислоти, а вже потім відкладається у вигляді безлічі різних фотолітів або нагромаджується в епідермальних клітинах. Причому коріння рослин здатне концентрувати кремній з розбавлених розчинів. Раціоналізація кремнієвого живлення рослин призводить до збільшення ваги коренів на 20-50% від їх обсягу загальної і робочої адсорбуючої поверхні. Також оптимізація кремнієвого живлення рослин покращує кореневе дихання. Чим вище концентрація кремнію в рослині, тим більше сухої речовини утворюється на одиницю використаної води.

Кремній є не тільки основним елементом в тканинах живих організмів, він також одночасно контролює багато біологічних та хімічних процесів.

Для одержання біологічно-активних сполук кремнію з фітосировини використовуються такі методи, як екстракційні, твердофазні методи та біосиліфікація. Виділений кремній застосовується у різних галузях, зокрема для виробництва фітопрепаратів з кремнієм, кремнієвмісних добрив і т.д.

Тому актуальним є удосконалення існуючої технології отримання біологічно-активних сполук кремнію з рослинної сировини з метою підвищення обсягів його виробництва та покращення якості виділених сполук.

Мета дипломної роботи: дослідження технології одержання біологічно-активних сполук кремнію з фітосировини різними методами.

Об'єкт дослідження – кремнійорганічні сполуки рослинного походження.

Предмет дослідження – технологія одержання біологічно активних кремнійорганічних сполук.

Методи дослідження –аналітичні, порівняльні, хімічні.

Завдання роботи:

1. Виявити значення кремнію і кремнійорганічних сполук для живих організмів.
2. Визначити основні області застосування біологічно активних кремнійорганічних сполук.
3. Описати основні способи виділення біокремнію з рослинної фітосировини.
4. Порівняння методів одержання біокремнію та надання результатів дослідження.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальні відомості про кремнійорганічні сполуки та їх біологічна роль

Сполуки кремнію були відомі людині ще з незапам'ятних часів. Перша органічна сполука, яка містила кремній, була отримана ще в 1845 році з допомогою реакції етилового спирту з чотирьоххлористим кремнієм: $\text{SiCl}_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{HCl}$. Проте відомо, що це був не перший синтез кремнійорганічної сполуки. Кремнійорганічними зараз визнають лише ті сполуки, які містять безпосередній зв'язок вуглець - кремній або через атоми інших елементів (O, N, S і ін.) [1].

Перша кремнійорганічна сполука – тетраетил-силіцій $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ - була отримана ще в 1863 році при дії диетилцинку на SiCl_4 . Si, як і вуглець, знаходиться в IV групі періодичної системи і за типом найпростіших сполук є аналогом останнього. Науковців давно приваблювала перспектива отримання полімерних сполук, які вміщують в собі такі властивості як теплостійкість, крихкого кварцу і пластичність нестійких до нагрівання поліакрилатів чи полістиролів. Кремнійорганічні матеріали характеризуються високою зносостійкістю і широко використовуювані на практиці в якості силіконових масел, клеїв, канчуків та лаків [1].

Сполуки кремнію набули великого значення в зв'язку з розробкою методів синтезу високомолекулярних кремнійорганічних сполук, які знайшли широке застосування в різних областях техніки. До прикладу, кремнійорганічні полімери (силікони), синтетичні полімери, в молекулах яких містяться атоми кремнію і вуглецю. Найбільше значення в промисловості мають поліорганосилоксани (полісилоксани), основний молекулярний ланцюг яких побудований з атомів

кремнію і кисню, які чергуються між собою, а атоми вуглецю входять до складу бічних груп і є пов'язаними з атомами кремнію.

Зв'язок -Si-O- характеризується високою міцністю, яка робить її стійкою до впливу тепла і окислювачів. Велика різниця в електронегативності між кремнієм і вуглецем надає рухливість органічним радикалам і визначає підвищену гнучкість полісилоксанових ланцюгів. Внаслідок цього полісилоксанові ланцюги мають спіральну будову, при якій компенсується полярність зв'язку -Si-O-, а самі ланцюги виявляються оточеними нейтральними вуглеводневими радикалами.

Кремнійорганічні полімери широко застосовуються для гідрофобізації різних матеріалів, тканин, паперу, скла, кераміки, будівельних матеріалів і т.д. [2].

Змінюючи будову кремнійорганічних полімерів і варіюючи в них співвідношення кремнію, кисню та вуглецю, вченим вдалося отримати продукти з різноманітними властивостями. За будовою полімерних ланцюгів розрізняють кілька типів кремнійорганічних полімерів. Найбільше практичне застосування отримали силоксанові високомолекулярні сполуки. Крім будови полімерного ланцюга, кремнійорганічні полімери відрізняються залишками, пов'язаними з атомами кремнію, що утворюють полімерний ланцюг. Зазвичай це алкільні (арильні) радикали, рідше алкоксильні.

Залежно від молекулярної маси кремнійорганічні полімери є в'язкими, безбарвними рідинами (кремнійорганічні рідини), твердими еластичними речовинами (кремнійорганічні каучуки) або тендітними продуктами (кремнійорганічні пластики) [3].

Біологічна роль кремнію. Кремній має важливе значення у життєдіяльності рослин. Своєрідними представниками кремнієвого життя називають діатомові водорості, які містять приблизно 3% SiO₂ в перерахунку на живу масу. Відзначається, що кремній не тільки бере участь в побудові скелета діатомових водоростей, але і в процесах їх обміну речовин [4].

В рослинних та тваринних тканинах кремній виявлено під виглядом водорозчинних сполук кремнієвої кислоти, етерів ортокремнієвої кислоти, і також у

формі нерозчинних мінеральних високомолекулярних сполук(полікремнієві кислоти та аморфний кремнезем) та твердих кристалічних [4 - 6]. У складі органічних сполук рослин кремній утворює ортокремнієві естери амінокислот, оксикарбонових кислот, поліфенолів, вуглеводів, стеринів, а також утворює багато похідних із зв'язком Si-N амінокислот, пептидів, аміноспиртів тощо. В організмі тварин та людини кремній присутній майже у всіх тканинах та органах [6].

Кремній є необхідним елементом і для квіткових рослин. Особливо велике значення він має для так званих кремній концентраційних рослин, до яких належать і найважливіші сільськогосподарські культури - зернові. Дослідження показали, що повна відсутність кремнію негативно впливає на розвиток рослин рису. У рослин, які були вирощені в таких умовах, сповільнюється зростання, затримується колосіння, знижується урожай зерна та спостерігається некроз листя. Тому на ґрунтах з низьким вмістом кремнезему спостерігаються низькі урожаї рису. Додавання в ґрунт або водну культуру кремнієвої кислоти стимулює фотосинтетичну активність рослин, їх ріст, колосіння, дозрівання насіння. При цьому збільшується висота рослин, кількість стебел і листя, ширина і довжина листя, кількість волоті, величина і вихід зерна і сухої маси. Кремнеземи і силікати стимулюють зростання і дозрівання жита, пшениці, ячменю, вівса, кукурудзи, проса, сорти, бобових, картоплі, моркви, огірків, томатів, соняшнику, цукрового очерету, буряка, тютюну, хвоців, трав, бавовнику.

Участь кремнезему в харчуванні рослин усуває токсичну дію фенолу і фтороводневої кислоти. Використання силікатів пригнічує поглинання таких токсичних металів як алюміній, кадмій, мідь, стронцій, усуває шкідливий вплив засоленості. Кремнезем впливає на переміщення вуглеводів і протеїнів в рослинах рису, сприяє їх накопиченню в колосках. Такі ферменти як деякі фосфатази, глюкозидаза, інвертаза інгібуються кремнеземом. Встановлено, що кремній відіграє велику роль в процесах захисту рослин від грибкових захворювань і шкідників. Наприклад, опірність рослин залежить від наявності кремнію в листі і може бути підвищена додаванням кремнезему в середовище для вирощування. Опірність

рослин до ураження різними шкідниками збільшується зі збільшенням вмісту в них кремнію. Захисні властивості кремнію в рослинах, як відзначають дослідники, ймовірно, пояснюються тим, що кремній сприяє зміцненню стінок епідермальних клітин. Такі крем'яні вічка на поверхні деяких рослин, як спікули та волоски є їх захистом від тварин [5].

Вважається, що природні сполуки кремнію зіграли важливу роль в процесі утворення життя на Землі. Для створення складних органічних молекул у водному розчині необхідна певна концентрація речовин, яка була дуже низькою в морській воді. Однією з версій створення необхідної концентрації є процес адсорбції на поверхні силікату і кремнезему органічних речовин. Не виключено, що зазначені адсорбенти одночасно і каталізували процеси подальших перетворень органічних сполук. До того ж на глині, яка дуже поширена в природі, могли відбуватися мимовільні процеси хроматографічного розділення речовин, з яких формувалося життя [6].

Є дані, що силікагель, який утворений в присутності органічної речовини, володіє «пам'яттю». Пам'ять полягає в тому, що після видалення органічної речовини силікагель зберігає підвищену вибіркочу здатність по відношенню до віддаленої речовини.

Дуже цікавими є властивості силікагелю, сформованого в присутності мікроорганізмів і ферментів. Так, якщо формування силікагелю відбувалося в присутності *Bacillus mycoides*, то він прискорює ріст цих мікроорганізмів, як і лівий кварц. Якщо ж силікагель утворений в присутності ферментів, то він проявляє властивості біокаталізатора [10].

До теперішнього часу біологічна роль кремнію до кінця не вивчена, однак наявні з даного питання літературні дані вказують на те, що кремній пов'язаний з мінералізацією кісток і остеопороз, синтезом колагену і старінням шкіри, станом волосся і нігтів, а також атеросклерозом.

Кремній є обов'язковим компонентом рослинних та тваринних організмів, тому він наявний у всьому живому [4]. Організм людини має засвоювати приблизно

20 г кремнію на добу. Зниження цього показника призводить до атеросклерозу, захворювань серцево-судинної системи тощо. Оксид кремнію у вигляді кремнезему використовується для відновлення зовнішнього обміну кремнію та функцій сполучних тканин.

1.2. Розповсюдження кремнію в живій природі

Історія поглядів на роль Si в живій природі починає свій відлік з XIX століття, коли було встановлено його наявність в тканинах рослин і можливість підвищувати врожайність сільськогосподарських культур за допомогою внесення силікатів, а також було висловлено припущення про його захисні властивості від несприятливих природних біотичних і абіотичних факторів, підтверджене наступними численними дослідженнями.

Раніше поставлений факт, що вищі рослини здатні успішно закінчувати свій цикл розвитку в позбавлених кремнію штучно створених середовищах, спочатку привів до формування хибної думки про відсутність його потреби для рослин. У реальній польовій місцевості, де можуть проявлятися різноманітні стресові ситуації біотичного (хвороби, шкідники та ін.) і абіотичного характеру (низькі або високі температури, надлишок солей і важких металів в ґрунті, посуха та ін.) кремній виконує особливу захисну функцію. Позбавлені Si рослини більш схильні до порушень росту, розвитку і розмноження. Це єдиний живильний елемент, що не порушує стан рослин при його надлишку. Відомо, що кремній - один з основних елементів і в тваринному організмі. Його нестача згубно позначається на стані кісткової тканини, волосся, шкіри, нігтів, імунної системи [9].

Кремній надходить у рослини з ґрунту, де за поширеністю він займає 2-е (після кисню) місце і присутній у складі мінералів. Валовий зміст його залежить від гранулометричного складу і генезису ґрунтів. У глинистих ґрунтах міститься 20-35% кремнію, в піщаних ґрунтах - 45-49%, в верховому торфі - 1%. Розчинність цих

форм Si низька, і вони біогеохімічних немобільні. Розчинними є полікремнієві і монокремнієві кислоти.

Дослідження пулу ґрунтового кремнію показало, що рухливий і адсорбований Si становить найменшу частку, найбільше присутній аморфний Si, проміжне положення займає оклюдований оксидами / гідроксидами і органічний кремній. Тому, незважаючи на високий вміст загального кремнію в ґрунті, рослини можуть відчувати його недолік. Вміст рухомого кремнію становить всього 1-3% від загального і не перевищує 150-200 мг / кг ґрунту. На прикладі рису показано, що рослини поглинають Si рухомого, оклюдованого і адсорбованого пулів [9].

В організмі рослини відбувається трансформація поглиненого кремнію в аморфний кремнезем, який при відмирання рослин акумулюється у верхньому шарі ґрунту [4]. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається в ґрунтах лугових і трав'янистих фітоценозів (чорноземах, каштанових, сірих лісових ґрунтах).

Баланс і структура валового кремнію в ґрунті визначається ґрунтоутворювальним процесом і типом рослинності. З верхніх горизонтів підзолистих ґрунтів бореального кліматичного поясу, ґрунтів гумідних регіонів тропіків і екваторіальних зон з ферралітних процесом ґрунтоутворення йде активний винесення доступного рослинам кремнію в нижні горизонти. Тому кислі, сильно вилужені ґрунти бідні його активними формами і характеризуються низьким рівнем родючості. Міграція Si відбувається в формі розчинної кремнекислоти. Концентрація її в ґрунтовому розчині знаходиться в діапазоні 0.1-0.6 мМ, що можна порівняти з вмістом фосфору, калію, кальцію, сульфатів. Фульвокислоти підсилюють руйнування і винесення з елювіальний горизонту вторинних мінералів. Щорічний винос кремнезему в світовий океан досягає 300 тис. тонн [9].

Викопні рештки свідчать про те, що в минулому силікофлагелляти і кремнієві губки були поширеніші, ніж зараз, і теж грали важливу роль в океанізації циклі кремнезему. Отже, розчинений кремнезем пожирають найпростіші організми, по-цьому його вміст у водоймах зменшується (рис. 1.1). Як найпростіші «переводять» неорганічні сполуки кремнію в органічні, точно невідомо, є лише здогадки.

Можливо, в цьому беруть участь спеціальні ферменти, і ланцюжок реакцій передбачає обертання кремнієвих ефірів, які утворюються при взаємодії орто кремнієвої кислоти з гідроксильними групами вуглеводів [10].

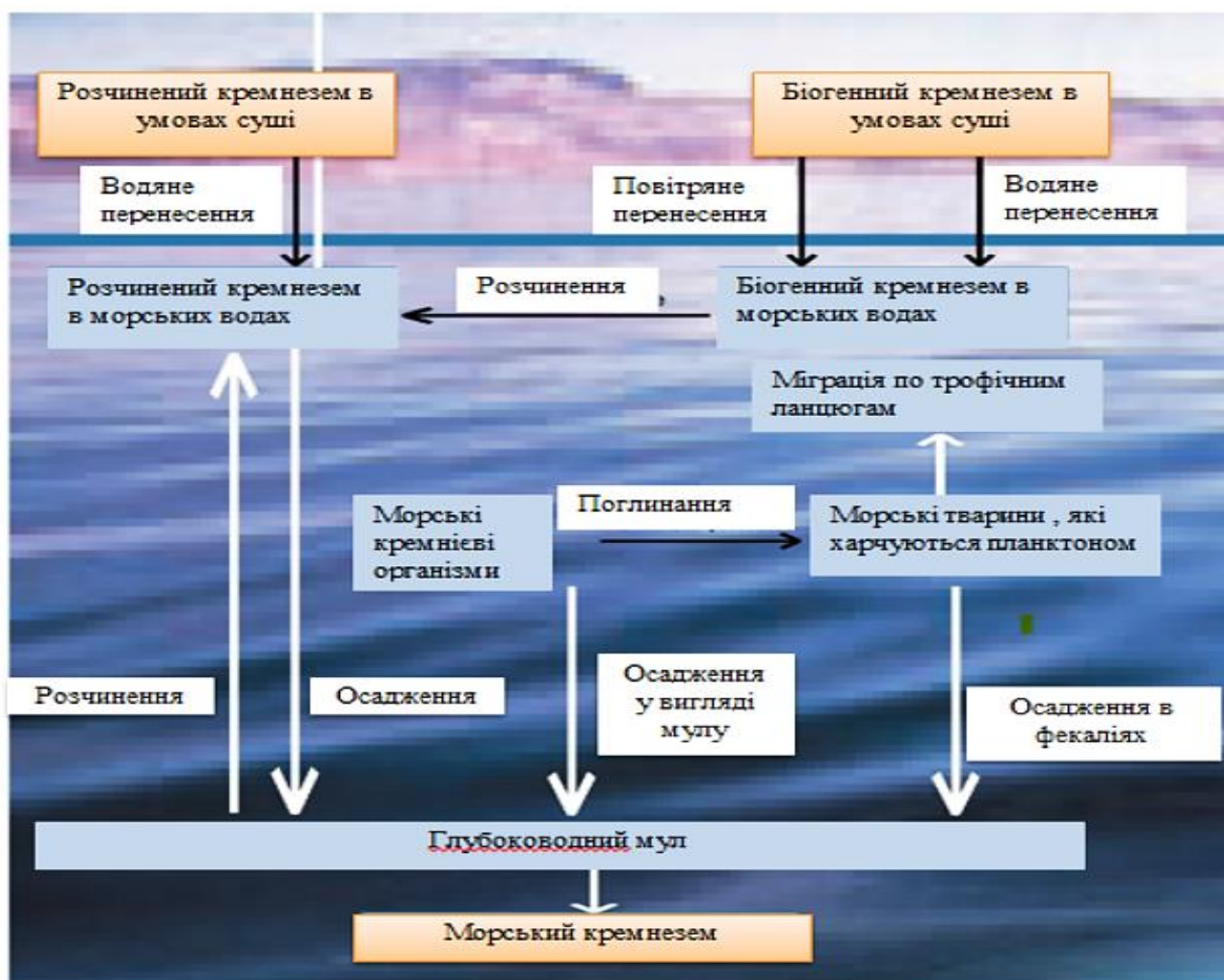


Рис.1.1. Кругообіг кремнію в біосфері

Ці одноклітинні будують собі зовнішній і внутішній скелет, клітинну стінку, луски, спікули, голки і фітоліти з аморфного кремнезему, переводячи його в добре розчинні кремнійорганічні з'єднання, які після загибелі господаря скелета переходять в морський осад. Встановлено, що кристали в таких структурах мають розміри не більше 1 нм - ось чому так добре розчиняється біогенний кремнезем. Коли пожирачі кремнію гинуть, вони разом зі своєрідними кремнієвими скелетами опускаються на дно, де поступово розщеплюється і розчиняється їх структурний

матеріал. Розчинення скелета поєднується з іншими хімічними реакціями, в яких беруть участь вуглецева кислота і органічні кислоти.

Єдине, що вдалося установити точно: поглинання кремнію і побудова спеціалізованих органел на його основі контролюється генетично. Крім того, у діатомових водоростей без кремнію не йде синтез ДНК значить, кремній регулює клітинний цикл на рівні реплікації ДНК [10].

Проаналізувавши отримані дані, можемо навести схему розповсюдження кремнію в природі (рис.1.2):

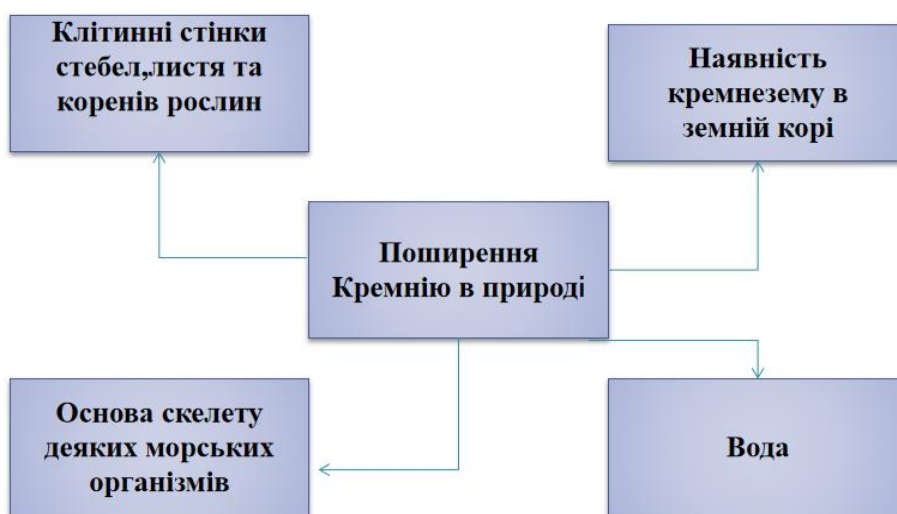


Рис.1.2. Розповсюдження кремнію в природі

1.3. Кремнієвімісні рослини

Розгляд елементного складу рослин, що стоять на різній ступені еволюційного розвитку, показує, що за змістом в найбільш древніх одноклітинних водоростях кремній серед інших елементів займає третє місце, в папороті - сьоме, а в покритонасінних, еволюція яких досягла найбільшого прогресу, - чотирнадцяте.

В деревах і травах (ялина, модрина, пальма, бамбук, осока) також порівняно багато кремнію-1,5- 4% від ваги сухої рослини. Понад 50 видів тропічних дерев містять 0,5% кремнію. Найбільше накопичення кремнію в тканинах таких рослин (до 40%) відбувається восени, тоді як навесні його зміст не перевищує 1-2%.

Рослини, які інтенсивно нагромаджують силіцій з ґрунту, отримали назву "кремнієвих" "кремній-концентраційних"; або "кремнієфіли". До них відносяться багато культурних рослин, особливо злаки (пшениця, овес, ячмінь, просо, рис, цукровий буряк і ін.). В цілому однодольні рослини містять порівняно багато кремнію і є кремнієфілами, на відміну від дводольних, в яких кількість цього елемента є незначна. Серед однодольних рослин багато водних і вологолюбних. Ці рослини ростуть в середовищі, добре засвоєним кремнієм, і тому легко концентрують його в своїх тканинах [11].

Рекордсменами по вмісту кремнію серед наземних рослин є найдавніші з них - спорові: хвощі, мохи та папороті (рис.1.3):



Рис.1.3. Рослини-рекордсмени за вмістом кремнію:

1 – Хвощ польовий; 2 - Папороть звичайна; 3 – Мох Зозулин льон звичайний

Ретельно поставлені вченими експерименти показали, що відсутність кремнію негативно позначається на розвитку рослин рису: сповільнюється його зростання, затримується колосіння, знижується урожай, з'являється некроз листя і т. д. Навпаки, додавання в ґрунт або до водної культури кремнекислоти стимулює активність рисової рослини, його зростання, колосіння і дозрівання. Зерна рису з лущинням, що містить багато кремнію, погано проростають в культурному розчині, що не містить кремнію. Якщо ж до живильного розчину додати

кремнекислоту або рисове лушпиння, зростання насіння відбувається нормально. Таким чином, рисове лушпиння є джерелом харчування для молодих рослин.

Кремнезем і силікати стимулюють зростання і дозрівання зернових (жито, пшениця, ячмінь, овес, кукурудза, просо, сорго), картоплі, моркви, огірків, томатів, соняшнику, цукрової тростини, буряка, тютюну, трав, тополі та інших рослин [12].

Кремній є важливим елементом добрив для злаків. Урожай вівса, проса, ячменю і рису значно підвищується при введенні в добрива силікатів. Кремнієва підгодівля рису, що підвищує вміст кремнезему в його соломі до 14%, збільшує озерненність волоті, масу зерен, стійкість рослин до вилягання.

При підгодівлі ячменю водним розчином силікату натрію рослина швидше набирає силу. Особливо збільшується вага коренів (на 54%) і листя (на 23%). Ще в стародавньому Єгипті в якості добрива використовували нільський мул, який по нинішнім аналізам містить 58-60% двоокису кремнію. Добрими силікатними добривами є і бруду, що містять 80% кремнезему. На ґрунтах, позбавлених кремнезему, слабо розвивається просо. Причому зерна другого покоління дуже погано дають паростки і легко уражаються цвіллю [12].

Стимулювання кремнеземом зростання зернових культур порівняно з дією інших добрив - сульфатів, сполук азоту та фосфору. Підживлення рослин кремнеземом найбільш ефективно впливає на їх ріст і урожай при нестачі фосфору. Введення в ґрунт SiO_2 забезпечує здатність рослин поглинати фосфор із зазвичай важко засвоюваних ними фосфатів. Найімовірніше, що воно обумовлено діяльністю силікатних бактерій.

Під впливом двоокису кремнію зростає також асиміляція рослинами калію, магнію, а іноді і кальцію (зазвичай поглинання останнього при надлишку засвоюваності кремнію в живильному середовищі сповільнюється). Участь кремнезему в харчуванні рослин усуває токсичну дію заліза, марганцю, міді, миш'яку, алюмінію, магнію, стронцію і фенолів. При нестачі кремнію різко збільшується накопичення в рослинах заліза і марганцю. На особливу увагу заслуговує антагонізм кремнію і алюмінію в кислих ґрунтах, в яких останній

знаходиться в токсичних концентраціях. Тому підгодівля силікатами значно підвищує стійкість пшениці, ячменю та інших культур до алюмінію [12].

Підживлення сполуками кремнію прискорює ріст і обмінні процеси багатьох рослин, збільшує вагу їх коренів і листя, підтримує останні в вертикальному положенні, підвищує врожайність і життєздатність, зокрема стійкість до вилягання, посухи, морозів, радіації, дії токсичних речовин, грибкових захворювань, пошкодження комахами; сприяє асиміляції з ґрунту фосфору та інших поживних елементів, підвищує окиснювальну здатність коренів.

Навіть такі "кальцієві" рослини, як томати, при повній відсутності кремнію в живильному середовищі хоча і можуть цвісти, але часто втрачають здатність до запилення. Плоди їх або більш дрібні, або взагалі не утворюються. При виключенні кремнію з харчування рослин блокується синтез білка, хлорофілу і ліпідів [11].

Рослинами кремній поглинається у вигляді ортокремнієвої кислоти (H_4SiO_4) і силікат-іона. Цукрова тростина може виносити 300-700 кг Si / га, рис - 150-300, пшениця - 50-150 кг Si / га [13]. Ці дані свідчать про обсяги його відчуження з ґрунту. З польових культур більше всього кремнію виносять злакові – типові кремнієфіли, при цьому рис - значно більше, ніж кукурудза, пшениця, жито, ячмінь або сорго [13].

Надходження кремнію в кореневу систему відбувається пасивним і активним шляхом. Пасивне поглинання повністю врегульовується транспіраційним потоком води через ксилему, а активний транспорт проходить за допомогою білків-переносників, розташованими в клітинних мембранах кореня [14]. Різні види рослин мають різну здатність до активного і пасивного поглинання кремнію [14]. Вважається, що високий вміст його в рисі пов'язаний не з дифузією, а з активним транспортом через клітинну мембрану. Після поглинання корінням кремнію з ґрунту, більша його частина переноситься в надземну частину рослини за допомогою спеціального транспортера і осаджується у вигляді діоксиду кремнію.

Транспортною формою кремнію в рослинах від кореня в надземну частину є ортокремнієва кислота (H_4SiO_4). При підвищенні її конценції в тканинах вона

спочатку переходить в колоїдну форму, а потім осідає у вигляді твердої аморфної гідратованої речовини ($\text{SiO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$) - фітоліти, яка здатна до реутилізації [14].

Найбільша кількість кремнію міститься в рослинах (і кормах з них), які ростуть в степових, напівпустельних, пустельних і гірських регіонах, тобто в найменш сприятливих умовах існування. Незважаючи на те що зміст його в ґрунтових водах досить невелика (20-50 мг / л), він вбирається рослинами в значних кількостях. Так, за рік з 1 га зернові витягують 105-120 кг двоокису кремнію, бук - 63 кг, ялина - 54, конюшина - 20, овочі - 10, картопля - 8 кг. Двоокис кремнію становить більше половини мінеральних речовин, які зернові засвоюють з ґрунту. Вченими встановлено, що кремній міститься у всіх рослинах, і його вміст в їх живій масі в середньому становить 0,02-0,15%, а в сіні 0,1-3%. Він міститься також в рослинних продуктах, багатих целюлозою, висівках, вівсяних пластівцях і хлібі з муки грубого помелу [12].

1.4. Висновки до розділу

Отже, кремній є другим за поширеністю елементом в земній корі після кисню, має велике значення у рості та розвитку рослин, тварин, людей. Кремнійорганічними сполуками є такі з'єднання, які містять безпосередній зв'язок вуглець – кремній. Рослини поглинають кремній з ґрунту, далі відбувається трансформація поглиненого кремнію в аморфний кремнезем, який при відмиранні рослин акумулюється у верхньому шарі ґрунту. Сполуки кремнію широко розповсюджені в природі: кремнійорганічні сполуки є основою скелету деяких морських організмів, органічний кремній також міститься в клітинних стінках, листі та коренях рослин, в земній корі та воді. Рослини, які інтенсивно асимілюють Si з ґрунту, отримали назву кремнієві або кремнієвмісні рослини. Рекордсменами по вмісту кремнію серед наземних рослин є найдавніші з них - спорові: хвощі, мохи та папороті.

РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

2.1. Методи одержання біологічно-активних сполук кремнію з рослинної сировини

В житті людини рослини мають велике значення. Повітря, яким ми дихаємо, їжа, яку ми вживаємо, вода – все це нерозривно пов'язано з рослинами. Саме рослини виділяють такий життєво необхідний кисень для того щоб все живе могло дихати, також рослини є їжею для тварин, птахів, риб.

Однією з найважливіших функцій зелених рослин є фотосинтез. Цей процес вкрай важливий для існування всього живого на цій планеті. Завдяки фотосинтезу рослини мають здатність створювати з вуглекислого газу і води органічні речовини, які є необхідними для рослинних продуктів харчування - овочів, фруктів, зернових, бобових і т. д. Рослини також використовують як сировину для промисловості, будівництва, медицини.

Відкриття біологічної активності сполук кремнію створює широкі можливості їх використання в сільському господарстві. Легкозасвоювані рослинами неорганічні сполуки кремнію порівняно давно почали використовуватися в рослинництві. Кремнієві добрива широко застосовуються в Японії і інших країнах для підвищення врожайності культури рису. Кремнезем і силікати стимулюють зростання і дозрівання зернових (рис, пшениця, ячмінь, овес, кукурудза, просо і сорго), бобових, картоплі, моркви, огірків, соняшнику, цукрового очерету, динного дерева, бавовнику, тютюну, тополі, трав і хвощів [4].

В якості добрива найчастіше застосовуються кремнієвмісні шлаки та інші матеріали. Використовується також багата кремнеземом вода, відходи переробки кремнійконцентраційних рослин (рис, бамбук і ін.). У нашій країні в якості кремнієвого добрива застосовуються силікатні бактерії, що переводять в засвоювану рослинами форму ґрунтового кремнезем і синдикати [4].

Біологічно активними речовинами називають хімічні речовини, які необхідні для підтримки життєдіяльності живих організмів, що володіють високою фізіологічною активністю при невеликих концентраціях по відношенню до певних груп живих організмів або їх клітинам, зляжисних пухлин, вибірково затримуючи (або прискорюючи) їх зростання або повністю пригнічуючи їх розвиток.

Біологічно-активні сполуки кремнію входять до складу лікарських засобів на основі сполук кремнію, косметичних засобів та кремнієвих добрив. Найбільш дослідженою прямою дією кремнієвих добрив на сільськогосподарські рослини є підвищення стійкості рослин до біотичних і абіотичних чинників. Серед усіх видів кремнієвмісної рослинної сировини найбільш привабливим є лушпиння рису, яке утворюється у вигляді відходів у великій кількості на підприємствах з виробництва рисової крупи. Зміст золи в ній становить від 13 до 29% залежно від сорту, клімату і місця зростання.

Зола рисового лушпиння складається переважно з аморфного діоксиду кремнію (кремнезему) з невеликою кількістю з'єднань лужних металів та інших елементів, які можуть бути легко видалені промиванням кислотою. Вміст основної речовини може досягати в залежності від умов переробки 99% і більше. Крім рису, до кремнієфільних рослин належать також деякі злаки, хвощі та хвойні [15].

У рослинних тканинах кремній входить до складу поліуронідів (пектинової та альгінової кислот). Також виявлено кремній в мукопротеїдах та мукополісахаридах, які входять до складу сполучної тканини. Припускають, що кремній виступає в ролі зшиваючого агенту між клітинами [4, 6, 16].

З рослинної сировини кремній виділяється зазвичай у вигляді діоксиду. Для того щоб відновити діоксид до елементарного кремнію, можуть бути використані різні методики. Кремній з чистотою близько 98% в основному отримують карботермічним відновленням кварцу в електродугових печах при температурі близько 1900° С. Також його можна отримати металотермічним відновленням з використанням в якості відновлюючого агента таких металів, як магній, кальцій, барій і алюміній. Методика магнійтермічного відновлення перспективна для

отримання кремнію високої чистоти, так як вона включає в себе досить прості стадії очищення і має відносно низьку вартість [18].

Ймовірні форми сполук кремнію з органічними сполуками тканин рослин приведені на таблиці 2.1:

Таблиця 2.1

Форми зв'язування кремнію із органічними речовинами

Формула	Форма зв'язування кремнію з органічними речовинами
$ \begin{array}{c} \text{—Ser—Ser—Gly—Thr—Ser—} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{—O—Si—O—Si—O—} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	Зв'язок Si із оксигрупами амінокислот
$ \begin{array}{c} \text{HOOC—CH}_2\text{—NH—Si—OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Зв'язок Si із молекулами азоту аміногрупи амінокислот
$ \begin{array}{c} \text{O—глюкоза} \\ \\ \text{HO—Si—O—глюкоза} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Зв'язок Si із киснем та вуглецем гідроксильних груп залишків цукрів
SiO_2	Аморфний

Методи одержання біологічно-активних сполук кремнію з рослинної сировини показані на рисунку (рис.2.1) :

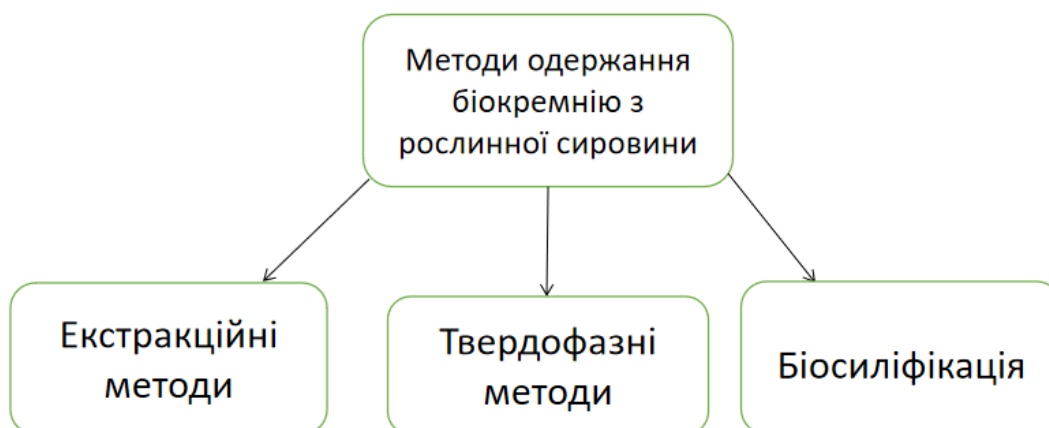


Рис.2.1. Методи одержання біологічно-активних сполук кремнію з рослинної сировини

1.1.1. Екстраційні методи отримання біокремнію

Досить поширеним методом для виділення біокремнію є екстракція. Екстракцією (лат. *extragere* – «виділяю») називають процес, який ґрунтується на виділенні певного компонента чи компонентів, в даному випадку біокремнію, з розчинів або твердих металів вибраними розчинниками, які мають назву екстрагенти [19].

Найпростішим методом екстрагування кремнію є екстракція водою. Вода є полярним екстрагентом. Вона має здатність розчиняти солі алкалоїдів, серцеві глікозиди, антраглікозиди, сапоніни, фурукумарини, вітаміни С, К, Р, РР, органічні кислоти, солі, цукру, слизу і ін. Цими властивостями наділені і водно-спиртові розчини.

Вода - дуже поширений розчинник і екстрагент. Споживання її на хіміко-фармацевтичних підприємствах значне, і якість води для фармацевтичних цілей на даний момент регламентується фармакопейними статтями. Очищена вода застосовується для виробництва галенових препаратів, медичних спиртів, емульсій, мазей та ін. Вода, яка використовується для приготування ліків, не повинна містити органічних домішок, мікроорганізмів і мінеральних солей, тобто вона повинна бути знесоленою. Існує кілька способів знесолення: термічний, іонний, електрохімічний, ультрафільтрація, екстракційний.

Порядок дій при методі екстрагуванні водою наступний:

- Тверду речовину, яка піддається екстрагуванню, попередньо потрібно добре подрібнити;
- Подрібнену масу заливають холодною або гарячою водою, в залежності від властивостей розчиненої речовини;
- Масу, залиту водою, потрібно ретельно перемішати скляною паличкою і дати відстоятися протягом деякого часу, для того щоб осів осад;
- Коли рідина над осадом стане прозорою, її обережно зливають за допомогою скляної палички або сифону, а масу, яка залишилась на дні, знову заливають водою,

перемішують, дають відстоятися і зливають рідину. Це повторюють до тих пір, поки не буде закінчено виділення потрібної речовини, тобто біологічно-активних сполук кремнію, що можна дізнатися по зникненню забарвлення водної витяжки, якщо виділена речовина забарвлена, або перевіривши пробу останньої витяжки будь-якою характерною реакцією [19].

Загальна схема процесу екстракції зображена на малюнку (рис.2.2):



Рис. 2.2. Загальна схема екстракції

Екстракція біокремнію з водного розчину проходить за допомогою ділильної воронки (рис.2.3).

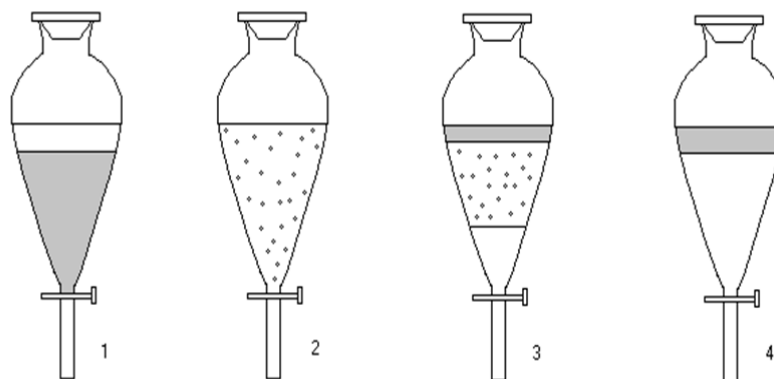


Рис. 2.3. Екстракція біокремнію з водного розчину:

1 – Початок екстракції: шар екстрагенту зверху, вода – внизу; 2 – Розчин після збовтування; 3 – Початок розділення шарів: зверху екстрагент, внизу вода, між ними – суміш, яка ще не розділилась; 4 – Кінцевий етап екстракції: в верхньому шарі – екстрагент з виділеним біокремнієм

Ділильні воронки призначені для поділу двох незмішуваних рідин, наприклад, води та вуглеводнів. При цьому нижній шар рідини обережно зливають через краник, а верхній шар залишається у воронці. Такі лійки зручні для рідинної екстракції.

Ділильна лійка являє собою спеціальну скляну посудину конічної (грушовидної) або циліндричної форми, компонент лабораторного посуду, вживаної в переважній більшості приладів для розділення органічної і неорганічної фаз незмішуваних рідин, як, наприклад, для проведення органічного синтезу, забезпечується пробками з пластику або скла і не має нижнього керна; простий пристрій для рідинної екстракції. Ділильні воронки можуть бути оснащені скляними або тефлоновими кранами з прозорими оплавленими шліфами для наливання рідини з воронки в реакційну посудину в нижній частині відвідної трубки [18].

2.1.2. Твердофазні методи одержання біокремнію

Механокомпозитами називають препарати, котрі одержують з рослинної сировини шляхом механохімічної обробки в спеціалізованих млинах-активаторах.

Такі препарати будуть мати підвищену розчинність, зберігають натуральний склад і, тому, найбільш ефективно засвоюються рослинами.

Для досліду використовують механокомпозит, отриманий з відходів зеленого чаю - джерело флавоноїдів і лушпиння рису - джерело біогенного діоксиду кремнію [21]. Механокомпозит в основному використовується в тваринництві як харчова добавка.

Досліджено можливість комплексної переробки кремнійвмісної рослинної біомаси. Метод включає механохімічну обробку біомаси в розчині гідроксиду натрію в роторно-пульсаційному апараті за температури саморозігріву не нижче 80°C.

Отриману суспензію розділяють на твердий залишок та екстракт. Твердий залишок промивають і сушать з отриманням порошкової целюлози.

Основною ідеєю механохімічних технологій є проведення реакцій у твердій фазі (рис.2.4) , що вкорочує технологічний ланцюжок [20].



Рис.2.4. Твердофазна технологія отримання біологічно активних продуктів, що містять кремній і флавоноїди [21]

З екстракту після відділення твердого залишку виділяють кремнійвмісний продукт з вмістом SiO_2 від 49,4 до 62,6 %. Шляхом озолення кремнійвмісного продукту при температурі 600°C отримують аморфний кремнезем. Вміст SiO_2 (як цільового компонента) в золі становить 85.5-92.0%. Дифрактограма SiO_2 характеризується наявністю дифузного гало з максимумом при $2\theta=22,75^\circ$ і відсутністю дифракційних піків. Попереднє кислотне вилуговування дозволяє підвищити ступінь чистоти одержуваного кремнезему до 99 %.

Вивчено вплив концентрації екстрагенту на вихід лугорозчинних речовин і ступеня вилуговування кремнію. Показано, що вже при 1% концентрації екстрагенту (NaOH) відбувається практично повне вилуговування кремнію з рослинної матриці. Залежно від підвищення концентрації NaOH ступінь делігнифікації біомаси підвищується до 13-18-22%, відповідно, при підвищенні концентрації NaOH 1-5-10%. Отримано порошкова целюлоза з вмістом (%): кремнію~1.12, лігніну - 34.8, альфа-целюлози - 86.0, з виходом 33.0% і розподілом часток 80-300 мкм. Кількість втрат біомаси складає 17.6 мас.% [21].

2.1.3 Біосиліфікація

Процес біосиліфікації, або біологічного формування аморфного кремнезему, досить широко поширений в природі. Цей процес потрібно розглядати як в еволюційному так і в порівняльному аспектах. Біосиліфікацією називають «рух ортокремнієвої кислоти з навколишнього середовища, в якій її концентрація не перевищує порогу розчинності до внутрішньоклітинного або організменного простору, в якому вона нагромаджується з наступним осадженням у вигляді аморфного гідрату двоокису кремнію [22,23] Простими словами можна сказати, що біосиліфікація це процес, за допомогою якого неорганічний кремній вбудовується в живі організми у вигляді кремнезему.

На практиці процес біосиліфікації передбачає конденсацію ортосилікату $\text{Si}(\text{OH})_4$ у довгі полімери з виведенням води (Рис.2.5) [24].

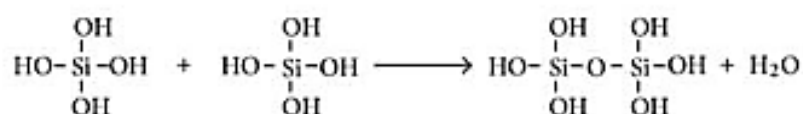


Рис.2.5. Конденсація двох ортосилікатних молекул з виведенням води

Засвоювати неорганічний кремнезем з навколишнього середовища здатні деякі найпростіші, діатомові водорості, губки, молюски та вищі рослини. Схема полімеризації кремнію в вищих рослинах представлена на рисунку 2.6 (рис.2.6) [23].

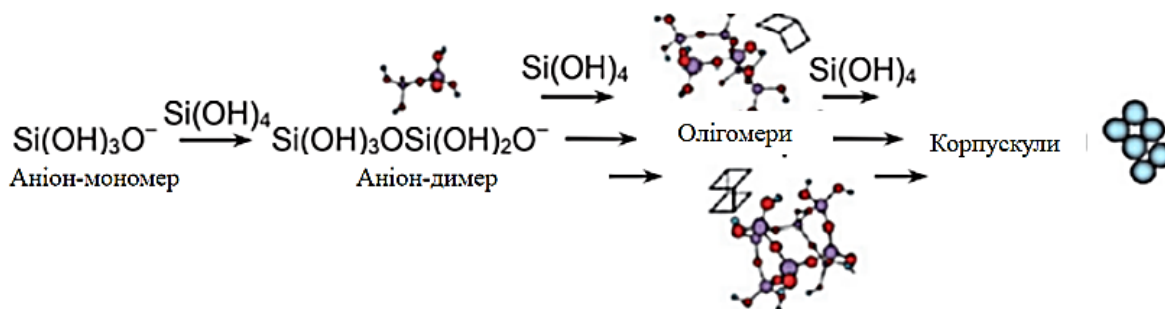


Рис.2.6. Полімеризація мономерів кремнієвої кислоти в більші корпускули кремнезему шляхом проміжних реакцій конденсації димарів, олігомерів і агрегатів

Для гідробіогеохімічного циклу властиво виключно біогенне осадження кремнезему в формі скелетів діатомових, в меншій мірі - радіолярій і спікул губок.

Гідробіогеохімічна гілка кругообігу кремнезему характерна для вод Світового океану. Вона здійснюється в основному життєдіяльністю діатомових водоростей, активних концентраторів кремнезему. Континентальна гілка кругообігу кремнезему складна і багата на різноманітні перетвореннями кремнійвмісних з'єднань в природних ландшафтах, ґрунтах, рослинності, ґрунтових водах. Біогенне осадження діатомових водоростей відбувається в озерах і річках. Потужним механізмом кругообігу кремнезему є рослинний покрив суші [23].

Осадження кремнію і його агломератів - це важливий геохімічний процес, що протікає в океані і гарячих джерелах, і розуміння процесів осадження кремнію може бути одним з ключових моментів в описі ранніх процесів формування земної кори.

Виділяють кілька шляхів біосиліфікації. Один з них, характерний для діатомових водоростей, полягає в відкладення сполук кремнію всередині клітин, інший, описаний для фірмікутних бактерій, полягає в осадженні кремнієвих з'єднань на поверхні клітинної стінки.

Процес проходить при таких умовах:

- температура 0-37°C;
- нейтральний тиск;
- нейтральний рН [24].

Діатомові водорості - найбільша група одноклітинних водоростей, які присутні практично в кожній водному середовищі. Це домінуюча група фітопланктону океанів. В основі клітинної стінки діатомових знаходяться частинки діоксиду кремнію (SiO_2 , кремнезем) від 10 до 100 нм в діаметрі. Матеріалом для формування кремнезему служить $\text{Si}(\text{OH})_4$, яка зазвичай присутня в навколишньому середовищі в концентраціях від десятків до сотень ммоль на літр і надходить в клітину за допомогою білків транспортерів кремнію. У діатомових водоростей є білки-транспортери кремнію, здатні «закачати» в клітину кремнію до концентрацій, в 250 разів перевищуючи його концентрацію в навколишньому середовищі [23].

2.2. Методи визначення біокремнію у фітосировині

Методи визначення біокремнію у фітосировині дозволяють визначити відсотковий вміст сполук кремнію у рослинах. Сучасні методи визначення Si в рослинних тканинах засновані на переведення всіх форм цього елемента в мономерний форму ортокремнієвої кислоти (H_4SiO_4) озоленням матеріалу, сплавом золи з содою і вилуговуванням сплаву. Найпоширеніші способи визначення біокремнію зазначені у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Найпоширеніші методи визначення біокремнію у рослинній сировині

Назва методу	Суть методу
Гравіметричний	Метод заснований на виділенні кремнію у вигляді кремнієвої кислоти, прожаренні осаду до двоокису кремнію і наступному видаленні кремнію у вигляді тетрафториду.
Фотометричний	Метод заснований на утворенні кремнієм жовтої молібдокремнієвої кислоти і вимірі оптичної щільності пофарбованого розчину.
Екстракційно-фотометричний	Метод заснований на утворенні кремніємолібденової кислоти, екстракції її бутиловим спиртом, відновленні її в екстракті до кремніємолібденової сині і вимірі інтенсивності забарвлення, яке утворилося.

Запропоновано також полярографічний метод визначення КМК (кремніймолібденової кислоти) . Фотометричному визначенню Si заважають іони фосфору (V), миш'яку (V) і германію, які теж утворюють жовті гетерополікислоти з молибдатом. Для поділу Si і фосфору вдаються до осадження останнього хлоридом заліза і ацетатом натрію в присутності NaOH . Застосовується також виборча екстракція фосфомолібденової кислоти (ФМК) з кислого розчину етилацетату і ізоамілацетату. В цьому випадку, варіюючи нормальність сірчаної кислоти, можна досягти таких умов, при яких ФМК руйнується, а КМК зберігається. Використовують також різну швидкість утворення КМС і фосфомолібденової сині (ФМС), що дозволяє визначати фосфор і кремній в їх суміші [25, 26].

Від фосфору (V), миш'яку (V), заліза (III) і алюмінію Si відокремлюють шляхом осадження його з ніобієм як носій. На колонках з аніонітами можна ізолювати Si від фосфатів і арсенатів. Здатність Si утворювати леткі галогеніди (наприклад, SiF_4) дозволяє відокремити його, а також миш'як і германій, від фосфору методом відгону. З морської води розчинний Si витягають за допомогою іонообмінної хроматографії з наступним визначенням його маспектрометричним методом .

Разом з тим, рослинний матеріал часто буває забруднений домішками мінерального Si, в ньому містяться і інші форми кремнію, що не входить до складу органічної речовини. Кремній, хімічно пов'язаний з органічною речовиною рослинної тканини також називають органогенним.

Методи екстракції і визначення органогенного Si в даний час відсутні, і при оцінці його змісту користуються стандартними методами аналізу загального кремнію. Однак даний метод дозволяє оцінити лише загальний вміст Si - суму розчинної, органогенного і полімерного. При сухому озоленні весь органогенний Si потрапляє до складу золи у вигляді SiO_2 .

Розроблено метод виборчої екстракції органогенного кремнію, що забезпечує роздільне визначення мінеральних і органогенних форм цього елемента, не вдаючись до озоленні рослинного матеріалу. Для цього були підібрані такі умови

обробки рослинного матеріалу, при яких звільняється тільки Si, пов'язаний з органічною речовиною, тоді як аморфний кремнезем і полікремнієві кислоти залишаються в нерозчинному стані і не заважають аналізу.

Кремній в препаратах з рослинної тканини - в ліпідах, фосфоліпідах і фракціях пектину - визначається спеціально розробленим мікрометодом (екстракція 2M трифтороцтовою кислотою, 10-20 хв. При 120° С в закритих тефлоновим пробірках).

За даними К.Шварца [18] лужний гідроліз (0,1 н. NaOH, 2 години при 100 ° С) витягує майже весь пов'язаний Si з препаратів гіалуронової кислоти, в той же час з пектину цитрусових при такій обробці відщеплюється лише 29% кремнію; і тільки 1 н. NaOH (2 ч при 100 ° С) витягує 77% пов'язаного кремнію. 0,2 н. HCl (рН 1,2) за 18 годин при 24° С витягує 58% пов'язаного Si з гіалуронової кислоти, а з пектину при тих же умовах звільняється лише 9% цього елемента.

Ензиматичний гідроліз пектинів і гіалуронової кислоти не звільняє пов'язаний Si, а призводить лише до утворення низькомолекулярних продуктів, що містять цей елемент в ковалентно зв'язаному стані.

За цими даними лужний гідроліз (навіть в тому варіанті, коли він повністю витягує Si з пектинів та інших полісахаридів) виявляється непридатним для аналізу рослинних тканин в цілому, так як пов'язаний Si екстрагується з них лише частково. Тому, необхідно використовувати гідролітичні розщеплення рослинних тканин за допомогою кислот [27].

Було випробувано кілька варіантів кислотного гідролізу, однак, оптимальною виявилася 10 хв. обробка конц. HNO₃ при 110°С. В цьому випадку з рослинних тканин звільнялося максимальну кількість Si і в той же час практично не розчинився мінеральний кремній з кремнезему.

У запропонованому варіанті методу повне спалювання матеріалу не потрібно, а спосіб отримання органогенного Si є початковою стадією «мокрого озолення», де в результаті окисної деструкції тканин спостерігається гідролітичне відщеплення пов'язаного з органічною речовиною Si [27].

2.3. Вибір та підготовка фітосировини

Способи та умови сушіння різних рослин різні й залежать від виду сировини, вмісту в ньому діючих речовин, кількості вологи і т.д.

Сировина, яка містить ефірні масла (чебрець, чебрець, материнка і ін.), сушать повільно при температурі не вище 35 ° С, так як при більш високій масла випаровуються [28]. Навпаки, сировину, що містить глікозиди (конвалія, горицвіт), необхідно сушити швидко, при температурі 50-60 ° С, коли активність ферментів, які розчиняють глікозиди, швидко припиняється.

Деякі рослини сушать при ще більш високій температурі - 80-90 ° С (плоди шипшини, листя первоцвіт) для захисту міститься в сировині аскорбінової кислоти (вітамін С) від окислення.

Зібрану сировину сушать з впровадженням природного або штучного тепла. У гарну погоду - на відкритому повітрі на сонці або в тіні під навісами, в добре провітрюваних приміщеннях, в погану погоду - в сушарках, печах, духовках. Ефективна сушка на горищах, під залізним дахом. Більшість лікарських рослин має сушитися в тіні, оскільки під дією прямих сонячних променів вони втрачають свою природну забарвлення, а що містяться в них діючі речовини руйнуються.

Не можна сушити на сонці ефірномасляні рослини (материнка, чебрець та ін.), глікозидвмісну сировину (горицвіт, конвалія, жовтушник) [28].

Таким чином типи сушки підрозділяються:

- без штучного нагріву - природна;
- з штучним нагріванням - теплова.

Повітряно-тіньова сушка (без доступу прямих сонячних променів) використовується для всіх видів сировини, крім сировини, що містить серцеві глікозиди, аскорбінову кислоту, вітаміни, а також деяких рослин (наприклад, сировину елеутерококу).

Сонячна сушка використовується в тому випадку, якщо ультрафіолетові промені не руйнують біологічно активні речовини. Вона особливо показана для

сировини, що містить дубильні речовини. Але треба пам'ятати про те, що зміст деяких алкалоїдів при сушінні на сонці знижується. Сонячну сушку можна використовувати для підземних органів, плодів, насіння, кори, але не можна - для трави, квіток, листя внаслідок шкідливої дії сонячних променів на пігменти. До переваг сонячного методу сушки відноситься більш швидке зневоднення, ніж при повітряно-тіньової сушінні [29].

Сировину розкладають на сонці або в тіні на бетонованих майданчиках, брезенті тонким шаром і періодично перевертають (квітки перевертати не рекомендується). На ніч сировину прибирають або вкривають.

Для тіньового сушіння можна використовувати також горища, сараї, навіси (вентиляція). Переважно здійснювати сушку в спеціально обладнаних повітряних сушарках або на горищах.

Повітряні сушарки оснащують стелажми з рамами, на які натягнута рідкісне полотно або металева сітка. Сушка в повітряних сушарках, сушильних сараях і горищних приміщеннях протікає повільніше, ніж на відкритому повітрі під навісами, але сировина виходить кращої якості [29].

В конвективних сушках з штучним нагрівом теплоносієм служить нагріте повітря. Видалення вологи відбувається за рахунок різниці парціальних тисків над сировиною і навколишнім середовищем [30]. Така сушка здійснюється в сушарках, які можуть бути періодичної і безперервної дії.

У сушарках періодичної дії сировину залишається до повного висихання. Численні конструкції таких сушарок можна розділити на два типи - стаціонарні і переносні.

Стаціонарні камерні сушарки зазвичай встановлюються в господарствах, де вирощуються лікарські рослини, або на великих заготівельних пунктах. Вони складаються з сушильної камери, оснащеної стелажми з рамами, на яких натягнута тканина або металева сітка, і ізольованою від сушильної камери котельні установки. Сушарки обігріваються водою, парою або топковим газами. Є припливна вентиляція [30].

2.4. Висновки до розділу

У другому розділі дипломної роботи було розглянуто методи одержання біокремнію, а саме розглянуті такі методи як екстракція водним розчином та спиртом, твердофазний метод, який ґрунтується на отриманні механокомпозитів та метод біосиліфікації. Також було описано методи визначення біологічно-активних сполук в ролинній сировині, і визначили, що існує 3 методи: гравіметричний, фотометричний та екстракційно-фотометричний. Перед отриманням біокремнію вибрана рослинна сировина проходить декілька етапів підготовки, в основному підготовка заключається у висушуванні рослин за допомогою природних або штучних сушінь.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Вміст біологічно-активних сполук кремнію у рослинах різних видів

Як уже було сказано раніше, біологічно-активні сполуки кремнію є поживними речовинами зольного типу для рослин і будь-яких інших живих організмів. Джерелами кремнію для рослин слугує в першу чергу ґрунт, бо як відомо, Si за поширеністю займає друге місце після кисню [31] і міститься в складі деяких ґрунтових мінералів – кварці, аморфному діоксиді кремнію, польвогму шпаті, вермикуліті, смектиті, каоліні, ортоклазі та інших з'єднаннях. Валовий вміст кремнію залежить від гранулометричних показників ґрунтів та їхнього генезису. В пісчаних ґрунтах вміст кремнію дорівнює 45-49%, глинистих – 20-35%, а у верхньому торфі вміст кремнію становить лише 1% від всіх біологічно-активних сполук [32]. Розчинність цих форм Si низька, і вони біогеохімічно немобільні, розчинними є лише полікремнієві і монокремнієві кислоти.

Акумуляція кремнію відбувається в тканинах з максимальною транспірацією - епідерми листя поблизу замикаючих клітин усть, трихоми і шипів [33]. Таким чином, транспірація води і полімеризація Si являються двома основними факторами високої концентрації кремнієвої кислоти в надземних органах рослин.

У рослинах Si знаходиться в формі ортокремнієвих ефірів оксиамінокислот, оксикарбонових кислот, поліфенолів, вуглеводів, стеринів, Si-N-похідних амінокислот, аміносахаридів і пептидів, а також у вигляді мінеральних сполук [33]. У злакових рослинах до 60% кремнію пов'язані з білками, прилизно 11% - з ліпідами, понад 9% - з клітковиною, 5% - з пектином, та трохи менше 3% - з лігніном. На частку органічного Si приходить більша частка загального кремнію - від 47-53 (бамбук, пальма) до 80-89% (хвощ, пирій, полин), частка розчинного кремнію становить 3-10%.

Si концентрується в надземній частині рослини, причому для нього характерний базіпетальний градієнт розподілу. Це значить, що кремнію більше в листі і стеблах, ніж у коренях, а в листі верхнього ярусу - більше, ніж в середніх і нижніх (табл.3.1) [34]. Від верхівки до основи листа вміст Si зменшується.

Таблиця 3.1

Вміст кремнію в різних частинах рослин на прикладі вівса та ячменю

Частини рослин	Кремній,%	Частини рослин	Кремній,%
<i>Овес</i>		<i>Ячмінь</i>	
Зерно	0,99	Зерно	0,42
Корінь	2,43-3,74	Устя	4,7
Листя	2,05	Листя	2,99
Солома	5,96	Солома	1,54

Для лікарських рослин характерно накопичення кремнію в листі, а у злаків цей елемент в основному концентрується в стеблі, причому органічного Si в листі лікарських рослин міститься більше 50% від загальної кількості (52,2-77,9%), а в стеблах його вміст становить менше 50% (45,7-48,4%). Частка розчинної Si в листі становить 3,1-6,4% від загального Si, а в стеблі вона в 2 рази більше: 6,5-11,2%. Частка полімерного Si в листі коливається в межах 15,7-44,7% від загального вмісту елемента, а в стеблі вона становить 42,7-45,2% [17].

Різні органи за змістом кремнію можуть сильно відрізнятися: в полірованому зерні рису - 0,5, в рисових висівках - 50, соломі - 130, лушпинні - 230, в вузлах соломи - 350 г / кг [33]. У сухій речовині міститься 0,1-10% Si [10], що еквівалентно або навіть більше, ніж азоту (0,5-6%), фосфору (0,15-0,5), калію (0,8-8%) або сірки (0,2-0,4%). Найбільше Si накопичують однодольні рослини, такі як бамбук (*Bambuseae*), ячмінь (*Hordeum vulgare*), рис (*Oryza sativa*), сорго (*Sorghum біколор*), цукрова тростина (*Saccharum officinarum*), пшениця (*Triticum aestivum*) (рис.3.1).

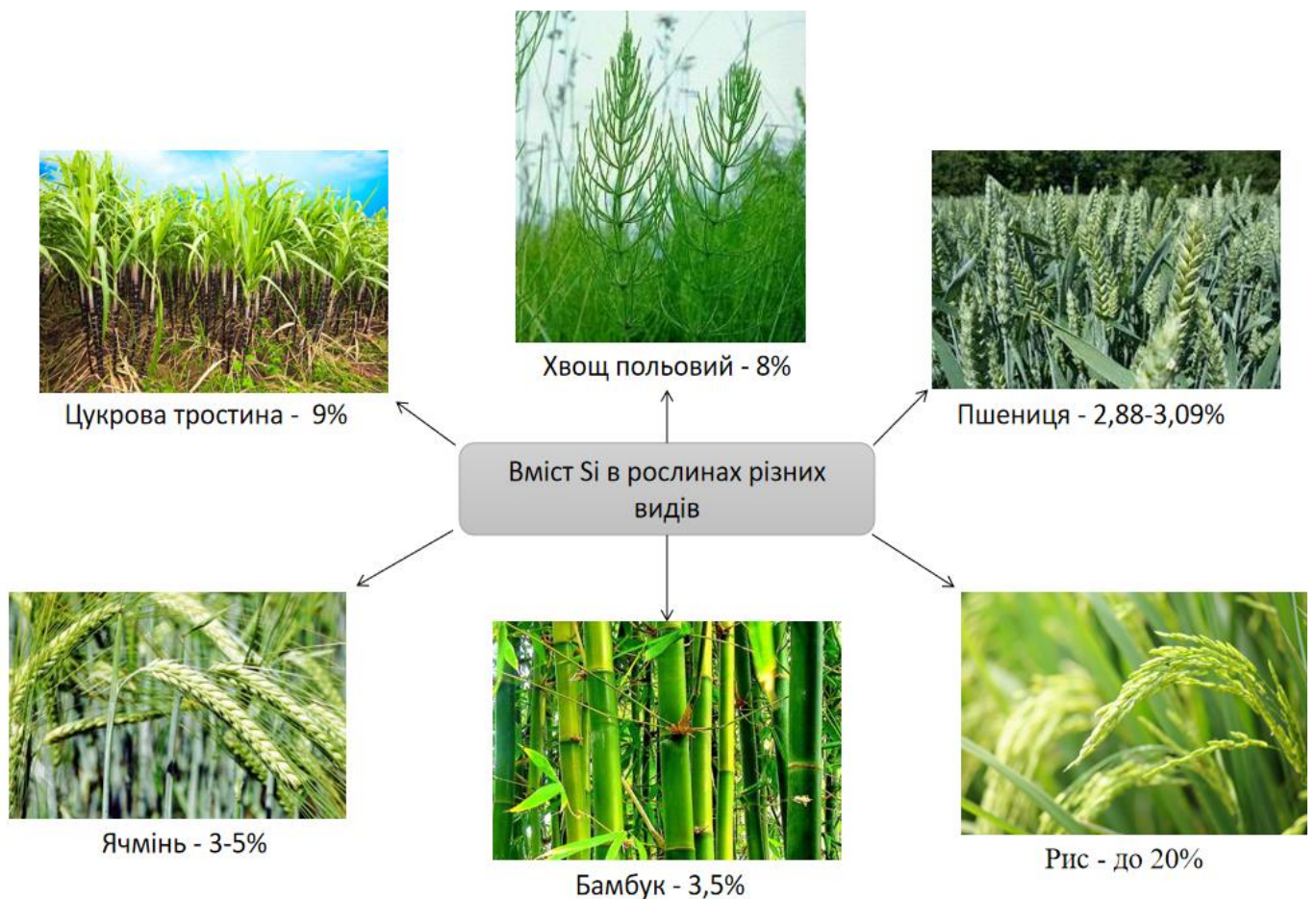


Рис.3.1. Відсоток кремнію у рослинах деяких видів

Також одним із найбільш кремнієвмісних рослин є хвощі. У сухій речовині хвоща польового міститься 9% кремнезему, а в золі - до 96%. Багато його входить і до складу культурних рослин. Зола хвої може містити до 84% кремнезему, лущиння рису - 93%. До речі, рис, який є основним продуктом харчування багатьох народів Азії, становить особливий інтерес як кремнієфільна рослина. У його життєдіяльності кремній відіграє дуже важливу роль. У тканинах рису (в сухій речовині) може накопичуватися до 20% кремнезему. Ця рослина має специфічний метаболізм кремнію, що залежить від енергії дихання, мінерального живлення, водного режиму, рН середовища і дії фітогормонів. При асиміляції рисом кремнію з ґрунту велике значення мають мітохондрії коренів [11].

Багато кремнію міститься в полині білому і ковилі Шовіцина (відповідно 5,1 і 3% в сухій речовині). Кремній є і у всіх інших рослинах, але в значно менших кількостях, наприклад в сухій речовині покритонасінних його міститься лише

0,02%. Навіть в бавовні, який прийнято вважати найчистішою формою целюлози, знайдено 0,012% кремнію. Кремній присутній у всіх харчових продуктах рослинного походження, в тому числі в борошні, виноградному соку, вині та пиві. Особливо багато його в лушпинні зерен таких злаків, як овес, просо і рис. В цьому відношенні зерна пшениці набагато бідніші кремнієм. Відсоток його в рослинних вітчизняних кормах коливається в наступних межах (табл.3.2):

Таблиця 3.2

Відсотковий вміст кремнію в рослинних вітчизняних кормах

Кремнієвмісні рослини	Вміст кремнію, %
Трави пасовищ і лугов	0,04 - 2,7
Сіно	0,1 – 2,8
Посівні культури	0,005 - 1,2
Солома злакових	0,6 - 2,6
Бобові культури	0,001 - 0,1
Зерно злакових	0,01 - 0,5
Коренеплоди	0,01 - 0,16

Незважаючи на те, що вміст кремнію в ґрунтових водах досить невелика (20-50 мг / л), він вбирається рослинами в значних кількостях. Так, за рік з 1 га зерна витягає 105-120 кг двоокису кремнію, бук - 63 кг, ялина - 54, конюшина - 20, овочі - 10, картопля - 8 кг.

Найбільша кількість кремнію міститься в рослинах (і кормах з них), які ростуть в степових, напівпустельних, пустельних і гірських регіонах, тобто в найменш сприятливих умовах існування [11].

Деякі вчені вважають, що кремній відіграє велику роль в утворенні зерна, яка навіть може бути аналогічна ролі фосфору. Відкладення кремнію виявлені в зовнішніх волосках, вівса, рису і пшениці. Кількість кремнію в різних харчових продуктах рослинного походження наводиться в таблиці (табл.3.3).

Вміст кремнію в овочах, плодах та злаках

Найменування	Кількість SiO ₂ , %	
	В сухому вигляді	В золі
Земляна груша	8,1	-
Редис	6,5	-
Зерно вівса	2,6	1,0
Кульбаба	2,4	-
Зерно ячменю	2,1	0,4
Кольорова капуста	1,5	-
Ріпка	1,3	-
Салат	-	1,3
Зерно проса	-	0,7
Зерно жита	-	0,4
Зерно пшениці	-	0,2
Олива	5,7	-

Двоокис кремнію становить більше половини мінеральних речовин, які зернові засвоюють з ґрунту. Тропічні рослини - кремній концентратори (в тому числі цукрова тростина і рослинність джунглів) поглинають за рік з 1 га ґрунту близько тонни кремнезему [11].

В даний час переконливо показано, що кремній є складовою частиною всіх рослин і його зміст в їх живій масі в середньому становить 0,02-0,15%.

Біофільний кремній - це та частина рослинного кремнію, яка хімічно пов'язана з білком, фосфоліпідами і пектинами, тобто з тими компонентами рослинної тканини, які в першу чергу засвоюються організмом [35].

3.2. Технологія одержання біокремнію з рослин

Технологією одержання біокремнію з рослин є процес його добування певними методами з фітосировини.

Спочатку проходить вибір та підготовка рослинної сировини. Сировину підбирають з достатнім для роботи вмістом біокремнію, в даному випадку це хвощ польовий. Отримання біологічно-активних сполук кремнію буде проходити за допомогою методу екстракції, але спочатку фітосировину необхідно як слід підготувати.

Підготовка заключається у промиванні рослинної сировини водою, аби позбавити від бруду та ґрунту.

Далі слідує етап висушування. Рослину висушують за температури 50-60°C та ретельно подрібнюють і заливають екстрагентом [19]. Як екстрагент використовується в даному випадку знесолена вода. Заливши подрібнену фітосировину водою її ретельно перемішують скляною паличкою та залишають на декілька годин відстоятись. Це робиться для того, щоб осад відділився від екстрагенту.

Коли рідина над осадом стане прозорою, її обережно треба злити за допомогою скляної палички або сифону, а масу, яка залишилась на дні, знову заливають водою, перемішують скляною паличкою та дають відстоятись і знову через деякий час зливають рідину.

Цю процедуру повторюють до тих пір, поки не буде закінчено виділення потрібної речовини, тобто біологічно-активних сполук кремнію, що можна дізнатися по зникненню забарвлення водної витяжки, якщо виділена речовина забарвлена, або перевіривши пробу останньої витяжки будь-якою характерною реакцією [19].

Після закінчення виділення біологічно-активні сполуки можна використовувати у різних галузях, зокрема для виробництва фітопрепаратів з кремнієм, кремнієвмісних добрив і т.д.

3.3. Порівняльна характеристика методів одержання біокремнію з фітосировини

У технологічній частині було розглянуто три методи одержання біокремнію з фітосировини:

1. Екстракція водним та спиртовим розчинами;
2. Твердофазні методи отримання біологічно-активних сполук кремнію;
3. Біосиліфікація.

Методи є кардинально різними, потребують різного обладнання, умов, але мета проведення цих методів та результат завжди один, і він ґрунтується на виділенні біокремнію з рослинної сировини.

Процес екстракції ґрунтується на додаванні до вихідної сировини (фітосировини) спеціального екстрагенту та його відстоюванні. В основі методу лежить виділення певного компоненту чи компонентів, в даному випадку біокремнію, з розчинів або твердих металів вибраними розчинниками, які мають назву екстрагенти. На екстракцію впливають різні фактори: природа екстрагуючої речовини, природа екстрагента, температура, рН середовища, присутність електролітів у водних розчинах та швидкість збовтування [36,37].

Сутність твердофазного методу виділення біологічно-активних сполук кремнію полягає у одержанні препаратів з рослинної сировини шляхом механохімічної обробки у спеціалізованих млинах-активаторах. Основною ідеєю таких механохімічних реакцій є проведення реакцій саме у твердій фазі. Такі препарати мають максимально зберегти натуральний склад та розчинність і через те дуже добре засвоюються рослинами [21].

Останнім розглянутим методом є біосиліфікація. Біосиліфікацією називають рух ортокремнієвої кислоти з навколишнього середовища, в якій її концентрація не перевищує порогу розчинності до внутрішньоклітинного або організового простору, в якому вона акумулюється з наступним осадженням у вигляді аморфного гідрату двоокису кремнію. Простими словами можна сказати, що біосиліфікація це

процес, за допомогою якого неорганічний кремній вбудовується в живі організми у вигляді кремнезему [24]. Засвоювати неорганічний кремнезем з навколишнього середовища здатні деякі найпростіші, діатомові водорості, губки, моллюски та вищі рослини.

Кожен із трьох названих методів має свої переваги і недоліки, які наведені у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Порівняння методів отримання біокремнію з фітосировини

Методи виділення біокремнію з фітосировини	Переваги	Недоліки
Екстракція	Низька робоча температура, зазвичай кімнатна	Часто процес є довготривалим
Твердофазні методи	Препарати мають підвищену розчинність, зберігають натуральний склад	Для проходження процесу необхідні спеціальні млини-активатори
Біосиліфікація	Здійснюється кругообіг кремнезему	Необхідні специфічні білки-транспортери і різні ферменти, без них проходження процесу неможливе

3.4. Висновки до розділу

Отже, опрацювавши достатню кількість літературних джерел можна зробити висновок, що найперспективнішим способом одержання біокремнію з фітосировини є біосиліфікація, так як під час цього процесу неорганічний кремній вбудовується в рослинний організм, при цьому утворюючи кремнезем і здійснюючи його кругообіг в природі. Серед рослин з найбільшим вмістом кремнію виділяють хвощі, діатомові водорості, папороті, а серед культурних рослин – зернові культури.

ВИСНОВКИ

1. Було визначено, що на теперішній час кремнійорганічними визнають лише ті сполуки, які містять безпосередній зв'язок вуглець - кремній або через атоми інших елементів. Кремній та кремнійорганічні сполуки є дуже важливими для живих організмів, особливо для рослин так як вони надають міцності стеблам, листям при різних несприятливих абіотичних факторах, також Si стимулює ріст рослин, а відсутність кремнію негативно позначається на розвитку рослин: сповільнюється їх зростання, затримується колосіння, знижується урожай, з'являється некроз листя або в деяких випадках рослини й взагалі здатні загинути. Кремній є не тільки основним елементом в тканинах живих організмів, він також одночасно контролює багато біологічних та хімічних процесів. В рослинних та тваринних тканинах кремній виявлено у вигляді водорозчинних сполук кремнієвої кислоти, етерів ортокремнієвої кислоти, а також у формі нерозчинних мінеральних високомолекулярних сполук.

2. Під час літературного огляду було досліджено, що природні сполуки кремнію зіграли важливу роль в процесі зародження життя на Землі. Біологічно-активні сполуки кремнію входять до складу лікарських засобів на основі Si, косметичних засобів та кремнієвих добрив. Найбільш дослідженою прямою дією кремнієвих добрив на сільськогосподарські рослини є підвищення стійкості рослин до біотичних і абіотичних чинників

3. Було описано основні способи одержання біокремнію з рослинної фітосировини – екстракція, твердофазні методи та біосиліфікація. Процес екстракції ґрунтується на додаванні до фітосировини спеціального екстрагенту та його відстоюванні. В основі методу лежить виділення біокремнію з розчинів або твердих металів. Сутність твердофазного методу полягає у одержанні препаратів з рослинної сировини шляхом механохімічної обробки у спеціалізованих млинах-активаторах. Основною ідеєю таких механохімічних реакцій є проведення реакцій саме у

твердій фазі. Такі препарати мають максимально зберегти натуральний склад та розчинність і через те дуже добре засвоюються рослинами. Препарати мають назву механокомпозити. Основою останнього, третього методу біосиліфікації є рух ортокремнієвої кислоти з навколишнього середовища, в якій її концентрація не перевищує порогу розчинності до внутрішньоклітинного або організмового простору, в якому вона акумулюється з наступним осадженням у вигляді аморфного гідрату двоокису кремнію. Цей процес проводять діатомові водорості, губки та деякі вищі рослини.

4. Порівнявши три методи одержання біокремнію з рослинної сировини, було визначено, що найвигіднішим методом є біосиліфікація так як під час цього процесу неорганічний кремній вбудовується в рослинний організм, при цьому утворюючи кремнезем і здійснюючи його кругообіг в природі. Екстракційний метод має переваги перед іншими методами через те, що не потребує особливих умов, а здатен проходити і за кімнатної температури, проте є і недоліки в цього методу – дуже часто це займає багато часу. Перевагами твердофазного методу є те, що механокомпозити мають підвищену розчинність, зберігають натуральний склад, а недоліком такого методу є неможливість проходження процесу за відсутності млинів-активаторів.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов: веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.chipmaker.ru/files/file/11757/> (дата звернення: 5.04.2021 р.)
2. Моцарев Г.В. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксан / Г.В. Моцарев, М.В. Соболевский, В.Р. Розенберг. – Москва: Химия, 1990. – 133 с.
3. Андрианов. К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / К.А. Андрианов, Л.М. Хананашвили. – Москва: Химия, 1973. – 400 с.
4. Воронков М.Г. Кремний в живой природе / М.Г. Воронков, И.Г. Кузнецов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 157 с.
5. Бобров А.А. Аккумуляция биогенного кремнезема в разновозрастных почвах южной тайги / А.А. Бобров, И.З. Хилимонюк, Е.К. Чемеровская // Почвоведение. – 1991. – № 8. – С. 137-141.
6. Кремний и жизнь: веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=ru&blang=ru&page=Book&id=111418> (дата звернення: 11.04.2021 р.)
7. Ступень Н.С. Кремний и его соединения / Н.С. Ступень, В.В. Коваленко.– Брест: БрГУ, 2010. – 43 с.
8. Вапиров В.В. К вопросу о поведении кремния в природе и его биологической роли / В.В. Вапиров, В.М. Феоктисов, А.В. Венкович, Н.В. Вапирова // Ученые записки петрозаводского государственного университета. – 2017. – №2. – С. 95–102.
9. Самсонова Н. Е. Кремний в растительных и животных организмах / Н. Е. Самсонова // Агрохимия. – 2019. – №1. – С. 86.
10. Офицеров Е.Н. Кремний в биосфере / Е.Н .Офицеров // Ульяновский государственный университет. – 2017. – №5. – С. 33.

11. Кремний в зеленом царстве: веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://chemlib.ru/books/item/f00/s00/z0000048/st007.shtml> (дата звернения: 18.04.2021 г.)
12. Кремний в народной и научной медицине: веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.floraprice.ru/articles/apteka/kak-podderzhat-zdorove-rasteniyami-i-kremniem-chast-1.html> (дата звернения: 18.04.2021 г.)
13. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants: веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20870416/> (дата звернения: 22.04.2021 г.)
14. Silicon in Agriculture: веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.elsevier.com/books/silicon-in-agriculture/datnoff/978-0-444-50262-9> (дата звернения: 22.04.2021 г.)
15. Свойства Кремния полученного из растительного сырья: веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://naukarus.com/svoystva-kremniya-poluchennogo-iz-rastitelnogo-syrnya> (дата звернения: 23.04.2021 г.)
16. Воронков М. Г. Удивительный элемент жизни / М. Г. Воронков, И. Г. Кузнецов. – Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1983. – 107 с.
17. Колесников М. П. Формы Кремния в растениях / М. П. Колесников // Успехи биологической химии. – 2001. – №. 41. – С. 301-332.
18. Воскресенский П.И. Начала техники лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – Москва: Госхимиздат, 1963 г. – 534 с.
19. Леонова М.В. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья / М.В. Леонова, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун. – 2012. – 111 с.
20. Амброс Е.В. «Зеленая химия» для повышения устойчивости растений / Е.В. Амброс // Лаборатории биотехнологии ЦСБС СО РАН. – 2016. – №1. – С. 5.
21. Щербакова Т.П. Механохимический способ переработки кремнийсодержащей растительной массы / Т.П. Щербакова // Химия растительного сырья. – 2020. – № 3. – С. 255-261.

22. Currie H.A. Silica in Plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies / H.A. Currie, C.C. Perry // *AnnBot.* – 2007. – №7. – P. 1383– 1389.
23. Гордова В.С. Основы биосилификации / В.С. Гордова // *Вестник Чувашского университета.* – 2013. – № 3. – С. 156 – 161.
24. Otzen D. The Role of Proteins in Biosilification / D. Otzen // *Scientifica.* – 2012. – vol. 2012. – P. 22.
25. Мышляева Л. В. Аналитическая химия кремния / Л. В. Мышляева, В. В. Краснощеков; за ред. А. И. Бусев. – Москва: Наука, 1972. – 207 с.
26. Федоров А.А. Аналитическая химия фосфора / А.А. Федоров // *Журн. Аналит. Химии.* – 1999. – № 3. – С. 241-244.
27. ГОСТ 23859.279–1981. Бронзы жаропрочные .Методы определения кремния. – Введ. 1981–01–01. – Москва: Изд.-во стандартов СССР, 1981. – 24 с. : ил.
28. Правила збирання, сушіння та зберігання лікарської рослинної сировини: веб-сайт [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://gornostai77.wixsite.com/fitoterapia/about> (дата звернення: 25.04.2021 р.)
29. Сушка лекарственного растительного сырья: веб-сайт [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://studopedia.ru/10_247345_nedrevesnaya-produktsiya-lesa.html (дата звернення: 25.04.2021 р.)
30. Сушка лекарственного растительного сырья: веб-сайт [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://lektsia.com/2x2f27.html> (дата звернення: 26.04.2021 р.)
31. Можейко О. Влияние кремниевых соединений на свойства почвы и растений / О.Можейко // *Главагроном.* – 2021. – вип. 20.04.2021 – С. 10-11.
32. Водяницкий Ю.Н. Дефицит кремния в некоторых почвах и пути его устранения (обзор) / Ю.Н. Водяницкий // *Агрохимия.* – 1984. – №8. – С. 127-131.
33. Недуха О. М. Участь кремнію в адаптації рослин до несприятливих чинників / О.М. Недуха // *Вісник Харківського національного аграрного університету.* – 2019. – №2. – С. 23-38.

34. Витавская А.В. Пути повышения кремния в продуктах питания нового поколения / А.В. Витавская // Алматинский технологический университет. – 2016. – № 3. – С. 50.
35. Методика анализа органической и минеральных (растворимой и полимерной) форм кремния в овощных культурах / М.С. Гинс [и др.]. – Москва: РУДН, 2012. – 304 с.
36. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия / В.Ф. Крамаренко – Москва: Книга по Требованию, 2013. – 445 с
37. Экстрагирование (система твердое тело–жидкость): веб-сайт [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.studmed.ru/akselrud-valysyanskiy-vm-ekstragirovanie-sistema-tverdoe-telo-zhidkost_400628b3aef.html (дата звернения : 26.04.2021 г.)