



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ХИМИЧНИ НАУКИ
КАТЕДРА „ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ”**

Денка Валериева Костова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

КОМПЛЕКСИ НА МАНГАН(VII) С АЗОБАГРИЛА И ВЪЗМОЖНОСТТА ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕТО МУ В РАСТИТЕЛЕН МАТЕРИАЛ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност „Неорганична химия”

Научен консултант: ст.н.с.І ст. дхн Димитър Механджиев

Научно жури:

1. акад. проф. дхн Панайот Бончев
2. ст.н.с.І ст. дхн Димитър Механджиев
3. проф. дтн инж. Иван Грънчаров
4. проф. дбн Бистра Атанасова
5. доц. д-р инж. Митко Георгиев

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 148 страници и съдържа 50 фигури и 29 таблици. Цитирани са 213 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Обща и неорганична химия” при ХТМУ - София, състояло се на 02.06.2010 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 07.09.2011 от 14 часа в зала 431, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

БЛАГОДАРНОСТ

**ИЗКАЗВАМ НАЙ-СЪРДЕЧНА БЛАГОДАРНОСТ НА
НАУЧНИЯ СИ РЪКОВОДИТЕЛ ст.н.с. I ст. дхн Д.
МЕХАНДЖИЕВ ЗА ВСЕОТДАЙНАТА ПОМОЩ, СЪВЕТИ
И ПОДКРЕПА В СЪВМЕСТНАТА НИ РАБОТА.**

1. ВЪВЕДЕНИЕ, ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

В условията на интензивно земеделие интересът към микроелементите бързо нараства, като вниманието е насочено към настъпващите изменения в съдържанието на микроелементите в системата почва-растения. За оценяване плодородието на почвите и правилното използване на микроторове, голямо значение има определянето на усвоимите форми на микроелементите.

Манганът се отнася към групата на функционалните елементи, необходим главно за поддържане на оптимално физично състояние на колоидите в клетъчната плазма и клетъчните мембрани и за нормално функциониране на отделните ензими. Манганът е елемент, който се отличава с висока и разностранна биологична активност. Това се дължи на факта, че манганът катализира редица биологични реакции, участва в регулирането на окислително-редукционни процеси, оказва влияние върху фотосинтезата, дишането, биосинтезата на въглехидрати, белтъчини, пигменти, витамини. Недостигът на манган причинява намаляване на добива и влошаване на неговото качество. Трябва да отбележим, че при манганов недостиг се наблюдава значително обогатяване с нитрати и заедно с това нарушаване на белтъчния синтез в растенията. С недостиг, излишък или с диспропорция на този микроелемент в почвата и растенията са свързани редица заболявания.

Преценка за степента на осигуреност на отделните култури от манган може да се направи чрез методите на почвения и растителния анализ. При почвеният анализ се игнорират физиологичните процеси на поглъщането на хранителните вещества от растенията. Поради тези причини през последните години все по-голямо внимание се отделя на растителния анализ като метод за контрол на минералното хранене и в частност на храненето на растенията с манган. Научната предпоставка за неговото използване като диагностичен метод е във връзката между концентрацията на хранителните елементи във външната хранителна среда и концентрацията им в растенията. Той позволява да се открие нарушението в храненето преди появата на външни морфологични признаци, когато е трудно да се направи съответната корекция.

Наред с контролиране и изясняване влиянието на мангана върху храненето на растенията, актуален въпрос са и възможностите за замърсяване на почвата и селскостопанската продукция с него. В условията на интензификация на зеленчукопроизводството нараства рискът от

замърсяване на продукцията с тежки метали и влошаване на хранителната ѝ стойност.

Това налага да се контролира съдържанието на манган в почви и растения. За контролирането е необходим бърз, точен, достъпен и лесно изпълним за всяка химична лаборатория метод (на място).

Атомно-абсорбционните и атомно емисионни методи получили широко приложение последните години са недостъпни за всяка химична лаборатория поради използването на скъпа апаратура и консумативи, а така също и високо квалифицирани кадри.

Предимството на спектрофотометричните методи е достъпната за всяка химична лаборатория апаратура, която не изисква високо квалифицирани кадри, а така също и тяхната простота и бързина при изпълнение на операциите.

За създаването на такъв метод от съществено значение е избирането на подходящ комплексобразовател. Търсенето на органични реактиви за избирателно и чувствително спектрофотометрично определяне на манган се явява актуална задача на химичния анализ.

Известно е, че перманганатният йон образува комплекси, които могат да се използват за тази цел. Перманганатният йон асоциира с органични катиони в резултат, на което се получават йонно-асоциирани комплекси.

Ето защо цел на дисертацията е да се изучи формирането на комплекси на MnO_4^- с органични багрила, процесите на екстракция и възможността за анализ на манган в конкретни обекти като почви, растения и плодове. Като обект на изследване бяха избрани домати (стъбло, листа, плод) и репички. Доматите са един от най-популярните зеленчуци, саят се почти във всички селскостопански дворове и естествено е важно да се знае как протича процеса на поглъщане и натрупване на манган.

Предмет на настоящото изследване е да се създадат нови, достъпни за всяка лаборатория конкурентноспособни и алтернативни методи за определяне на следи от манган в растителни проби с азобагрила.

В тази връзка са формулирани и основните цели на дисертацията: **Изследване формирането на комплекси на манган (MnO_4^-) и на тяхна основа да се разработят методи за определяне на следови концентрации от манган (VII); да се анализира съдържанието на този метал в домати и репички и влияние на концентрацията му в почва и торове.**

Въз основа на поставените цели са формулирани и следните основни задачи на дисертацията:

1. Да се получат и изследват нови комплекси на манган (VII) с азобагрила и да се определят:

- ✓ **състава на комплексите**
- ✓ **основните параметри на екстракционния процес**
- ✓ **разтворимостта на комплексите**
- ✓ **аналитичните характеристики**
- ✓ **оптималните условия на екстракция в органични разтворители**

2. Разработване на нови, селективни, експресни, достъпни и чувствителни екстракционно-спектрофотометрични методи за определяне на следови концентрации от манган (VII) с азобагрила.

3. Приложение на новите аналитични методи към конкретни обекти:

3.1. Да се изследва влиянието на акумулирания в растенията манган върху съдържанието на витамин “С”, ликопин и β каротин в плодовете на домати.

3.2. Да се проследи влиянието на торенето върху хранителната стойност на продукцията – манган и антиоксиданти.

3.3. Да се проследи влиянието на листното торене върху съдържанието на манган в растителната маса (стъбла и листа).

3.4. Да се проследи влиянието на листното подхранване при растенията върху акумулирането на манган и антиоксиданти в плодовете на домати.

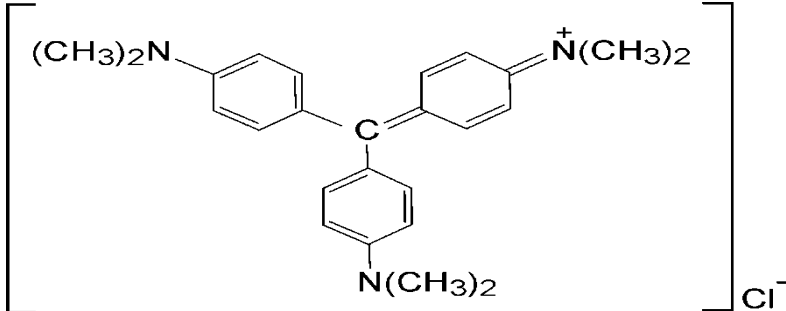
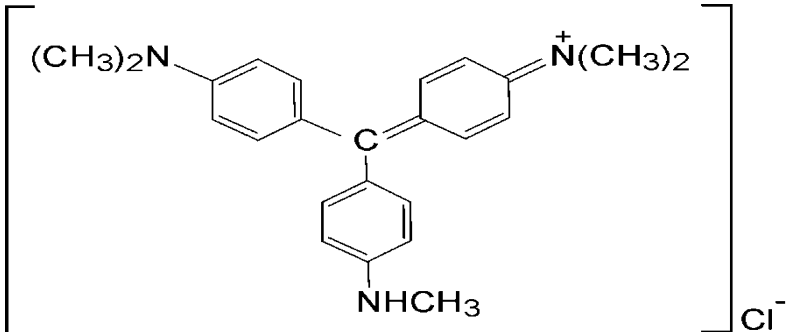
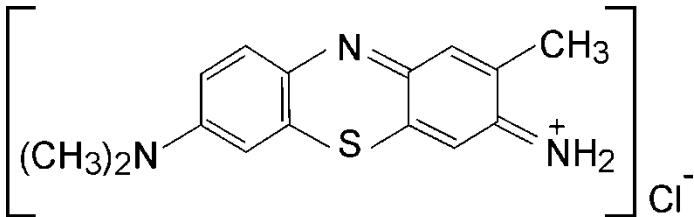
3.5. Да се проконтролира съдържанието на манган в растителната маса (стъбла и листа) при внасяне в почвата на различни минерални торове.

2. ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ ВЪРХУ ФОРМИРАНЕ НА ЙОННО-АСОЦИИРАНИ КОМПЛЕКСИ НА МАНГАН(VII) С КРИСТАЛ ВИОЛЕТ, МЕТИЛ ВИОЛЕТ И ТОЛУИДИНОВО СИНЬО

2.1. Структура на комплексите образувани от багрилата и Mn (VII)- йона

Представява интерес изясняване каква е структурата на комплексите образувани от багрилата (Таблица 1) метил виолет(MB) и кристал виолет(KB) с Mn (VII)- йона.

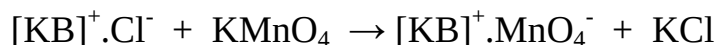
Таблица 1. Изследвани азобагрила

№	Формула и наименование
1	Кристал виолет (КВ) $C_{25}H_{30}N_3Cl$
	
2	Метил виолет (МВ) $C_{24}H_{28}N_3Cl$
	
3	Толуидиново синьо (ТС) $C_{15}H_{16}ClN_3S$
	

Образуването на оксо-комплексите с Mn(VII) протича по реакциите:

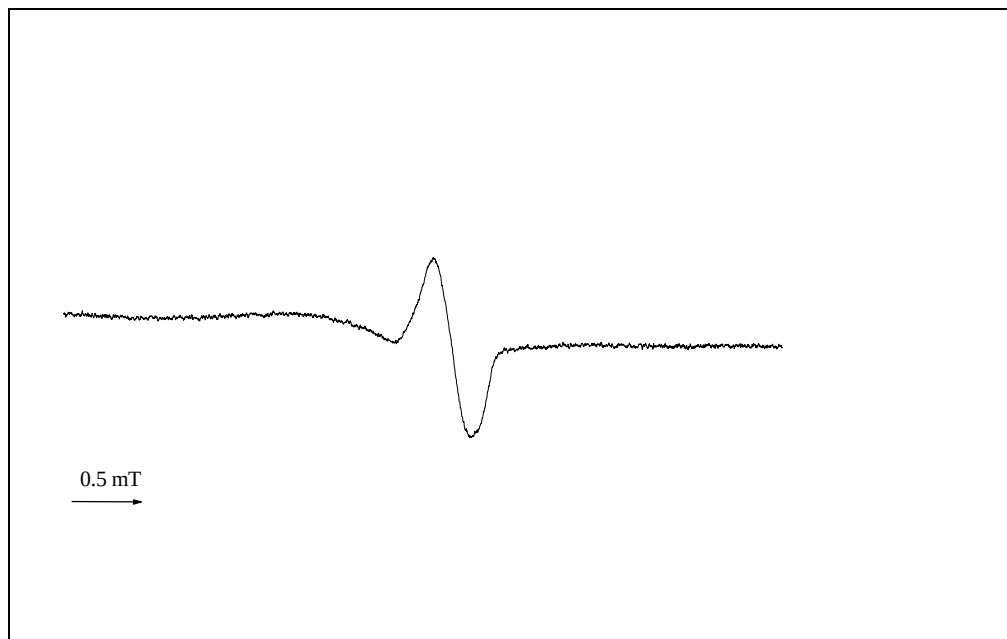
$$[MB]^+.Cl^- + KMnO_4 \rightarrow [MB]^+.MnO_4^- + KCl$$

(1)

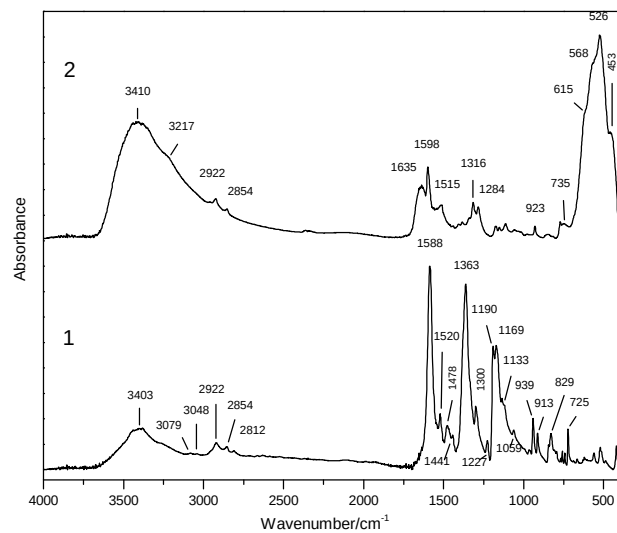


Основният въпрос е формират ли се тези оксо-комплекси с Mn(VII). Образуваните комплекси на багрилата с манган бяха изследвани чрез прилагане на различни методи. Първоначално бе използван методът на Гарвей & Менинг за определяне на молното съотношение, а така също и метода на моларните отношения. Изследванията показаха, че отношението MB^+/MnO_4^- е 1:1, а така също и KB^+/MnO_4^- е 1:1.

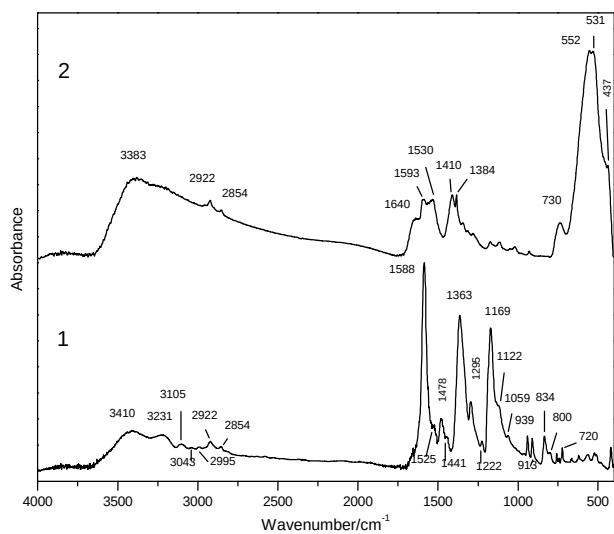
Друг важен въпрос е доколко при формирането на комплекса окислителното състояние на мангана е Mn(VII). Известно е, че в много случаи има вероятност манганът да премине в по-ниска степен на окисление като Mn(IV) или Mn(II). Тази хипотеза може да се провери чрез снемане на ЕПР спектрите. Известно е, че Mn^{2+} при ниски концентрации дава добре оформени 6 линии, а при високи широка линия. Както се вижда от фиг.1 такива линии не се наблюдават и трябва да се приеме, че манганът в оксо-комплекса е Mn(VII). Наблюдаваните линии се дължат на самото багрило.



Фиг. 1 ЕПР спектри на кристал виолет с манган



Фиг. 2 Инфрачервени спектри на: 1 – кристал виолет
2 – кристал виолет + Mn



Фиг. 3 Инфрачервени спектри на: 1 – метил виолет
2 – метил виолет + Mn

Все пак остава въпросът дали формата, която се образува, е оксо-комплекс т.е. така както е дадена схемата (1) или при запазване на съотношението 1:1 се образува друг тип комплекс. На фиг.2 и фиг. 3 са представени ИЧ спектрите на изследваните комплекси. На същата фигура за сравнение са дадени и ИЧ спектрите на багрилата. Както се вижда няма промяна на спектъра на комплекса и багрилото освен, че се появява допълнителна линия при манган съдържащите комплекси, която може да се припише на връзката $Mn-O$.

Всичко това дава основание да се заключи, че действително се формира оксо-комплекс при условията избрани в нашите разработки.

2.2. Подбор на екстрагент за фотометриране на йонно-асоциирани комплекси на манган(VII) с кристал виолет (КВ), метил виолет (МВ) и толуидиново синьо (ТС)

Йонно-асоциираните комплекси образувани между MnO_4^- от една страна и катиона на багрилото от друга са системи с електростатично взаимодействие между екстрахираното вещество и реактива.

Кристал виолет (КВ), метил виолет (МВ) и толуидиново синьо (ТС) лесно влизат в обменни реакции с комплексни йони, като образуват йонно-асоциирани комплекси. Хромофорът в молекулата на тези съединения е катионът на багрилото. Йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с КВ, МВ и ТС би трябвало да притежават абсорбционните ивици на съставлящите ги багрила.

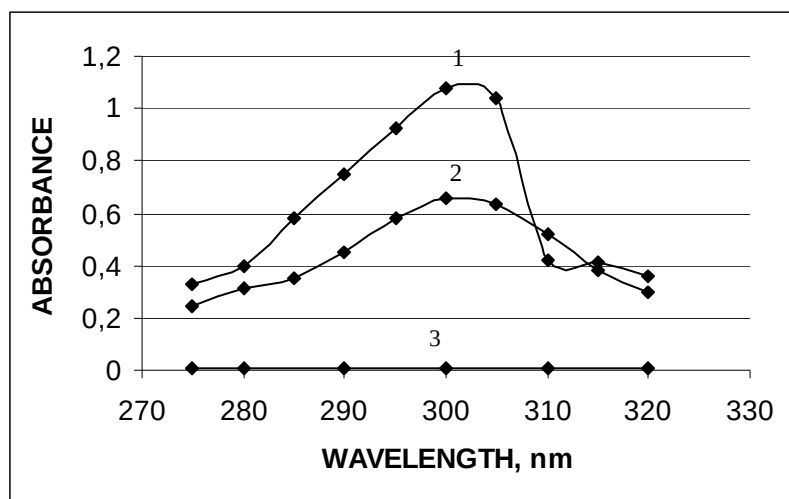
Свойствата на йонно-асоциираните оксо-комплекси на $Mn(VII)$ с багрилата позволяват да се съставят системи за течно-течна екстракция, в резултат на което да се извърши разделяне и количествено определяне на $Mn(VII)$.

Йонните асоциати, като правило, се разтварят много добре в органични разтворители. Бяха проведени изследвания за екстракция с различни органични разтворители. От изследваните разтворители се оказа, че тетрахлорометан, бензен, толуен не разтварят ЙАК на манган(VII) с кристал виолет (КВ), метил виолет (МВ) и толуидиново синьо (ТС). Установено бе, че 1,2-дихлороетан и хлороформ разтварят гореспоменатите ЙАК на манган(VII). Поради това изследванията продължиха върху тези два екстрагента.

За потвърждаване на гореспоменатото взаимодействие са снети електронните спектри на йонните асоциати на $Mn(VII)$ с кристал виолет (КВ), метил виолет (МВ) и толуидиново синьо (ТС) както и тези на съставлящите ги компоненти (фиг. 4, 5 и 6). Изследванията показаха, че няма отместване в

абсорбционните ивици на съединенията. Йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) и азобагрилата поглъщат при една и съща дължина на вълната. Това показва образуването на йонно-асоциирани комплекси.

Йонно-асоциираният комплекс на манган(VII) с метил виолет има по-добра разтворимост в хлороформ (фиг.4), докато йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с кристал виолет и толуидиново синьо имат по-добра разтворимост в 1,2-дихлороетан (фиг.5 и 6).

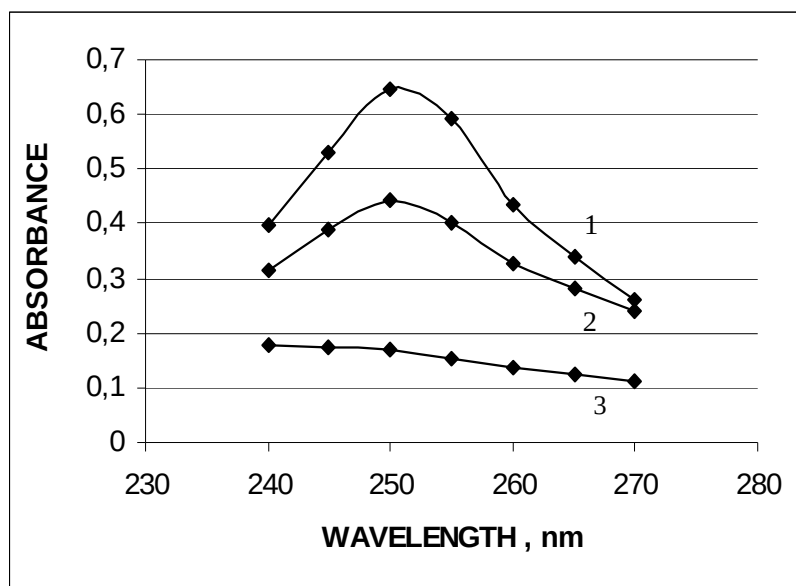


Фиг.4 Абсорбционни спектри в хлороформ на:
 1- MB; 2- ЙАК на $Mn(VII)$ с MB; 3- MnO_4^-
 Концентрации във водната фаза преди екстракция: $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,
 $C_{HCl} = 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{MB} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

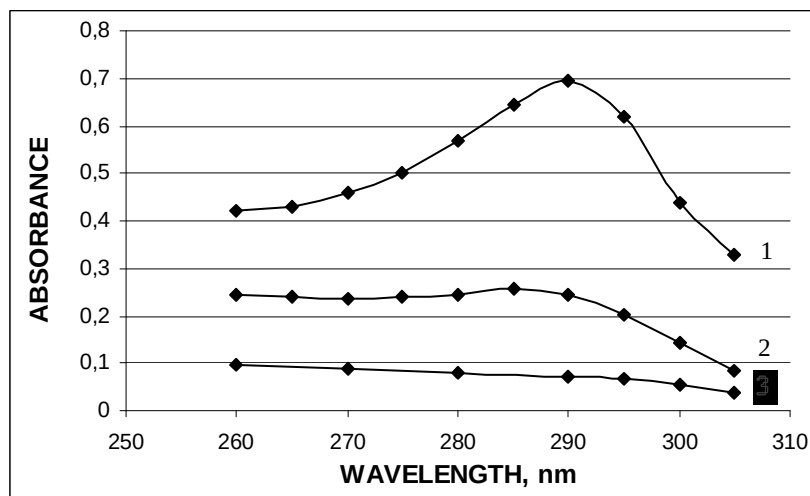
Различният строеж на багрилата определя не еднаквата разтворимост на йонно-асоциираните им комплекси с MnO_4^- в органични разтворители.

Кристал виолет и метил виолет се отнасят към групата на трифенилметановите багрила и имат еднакъв строеж, различавайки се само с един метилов радикал. Кристал виолетът съдържа три диметиламинни групи, докато в структурата на метил виолет броят на метиловите групи е с една по-малко.

Молекулата на толуидиновото синьо има строеж различен от този на кристал виолет и метил виолет различаващ се по брой бензенови ядра и метилови радикали. Това определя различията в свойствата на йонно-асоциираните комплекси на трите багрила с MnO_4^- .



Фиг.5 Абсорбционни спектри в дихлороетан на:
 1- KB; 2- ЙАК на $Mn(VII)$ с KB; 3- MnO_4^-
 Концентрации във водната фаза преди
 екстракция: $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,
 $C_{KB} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{HCl} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$



Фиг.6 Абсорбционни спектри в дихлороетан на:
 1- TC; 2- ЙАК на $Mn(VII)$ с TC; 3- MnO_4^-
 Концентрации във водната фаза преди
 екстракция: $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,
 $C_{HClO_4} = 9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{TC} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

2.3. Изследване на екстракционното равновесие и съставът на йонно-асоциираните оксо-комплекси на манган(VII) с кристал виолет (KB), метил виолет (MB) и толуидиново синьо (ТС)

С цел да бъдат използвани багрилата като реактиви за получаване на йонно-асоциирани оксо-комплекси на манган(VII) се наложи по-подробно да се изследват екстракционните равновесия на тези комплекси. Тези изследвания са извършени чрез прилагане на химичен модел със спектрофотометрични методи в системата вода – 1,2 дихлороетан за кристал виолет и толуидиново синьо и съответно системата вода – хлороформ за метил виолет.

Стойностите на величините характеризиращи екстракционното равновесие във водна и органична фаза са представени в Таблица 2. От тази таблица се вижда, че най-добре се извлича манган(VII) с кристал виолет и толуидиново синьо, което се потвърждава от високите стойности на K_D и фактора на извличане R . Константата на разпределение оказва влияние върху фактора на извличане.

Асоциационните константи β на йонните асоциати образувани между манган(VII) и азобагрилата кристал виолет, метил виолет, толуидиново синьо, нараства в реда ТС – KB – MB.

Стабилността на йонният асоциат с метил виолет е около 4 пъти по-голяма от тази с кристал виолет и толуидиново синьо. Това се потвърждава от високата стойност на асоциационната константа на комплекса на манган(VII) с метил виолет.

Константата на екстракция на йонно-асоциирания комплекс на манган(VII) с метил виолет надвишава почти 2 пъти стойностите на екстракционните константи получени за толуидиново синьо и кристал виолет.

Като се вземе под внимание, че анионният комплекс е един и същ във всички йонно-асоциирани комплекси на мангана, вероятно различните стойности на величините характеризиращи екстракционното равновесие във водна и органична фаза се дължат на азобагрилата, които имат различен състав и структура.

Както се вижда от получените резултати MnO_4^- образува с едновалентни органични катиони йонно-асоциирани комплекси със състав $R^+ MnO_4^-$. За да се провери допълнително този резултат, съставът на йонно-асоциирания комплекс на манган(VII) с кристал виолет бе доказан и по

метода на моларните отношения (фиг. 7). Експерименталните данни показват, че отношението $\text{KB}^+ / \text{MnO}_4^-$ е 1:1.

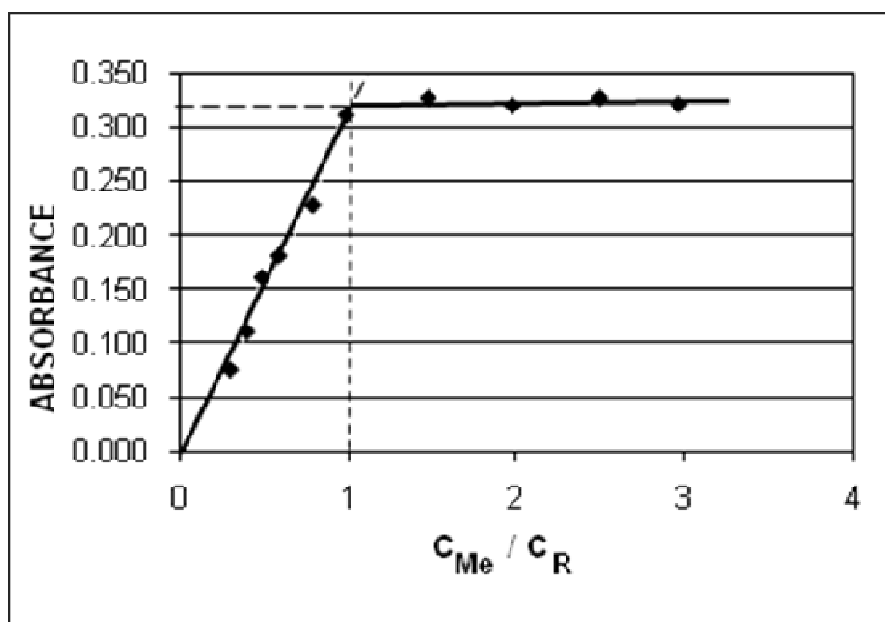
Таблица 2. Резултати от екстракционните изследвания на системите $\text{Mn(VII)} - \text{R} - \text{разтворител}$, $P = 95\%$

ЙАК	K_{ex}	K_D	$\text{tg}\alpha$
$\text{KB}[\text{MnO}_4]$	$(1.00 \pm 0.1) \times 10^4$	22.04 ± 0.13	1
$\text{MB}[\text{MnO}_4]$	$(1.78 \pm 0.05) \times 10^4$	10.28 ± 0.16	1
$\text{TC}[\text{MnO}_4]$	$(1.00 \pm 0.1) \times 10^4$	26.08 ± 0.14	1

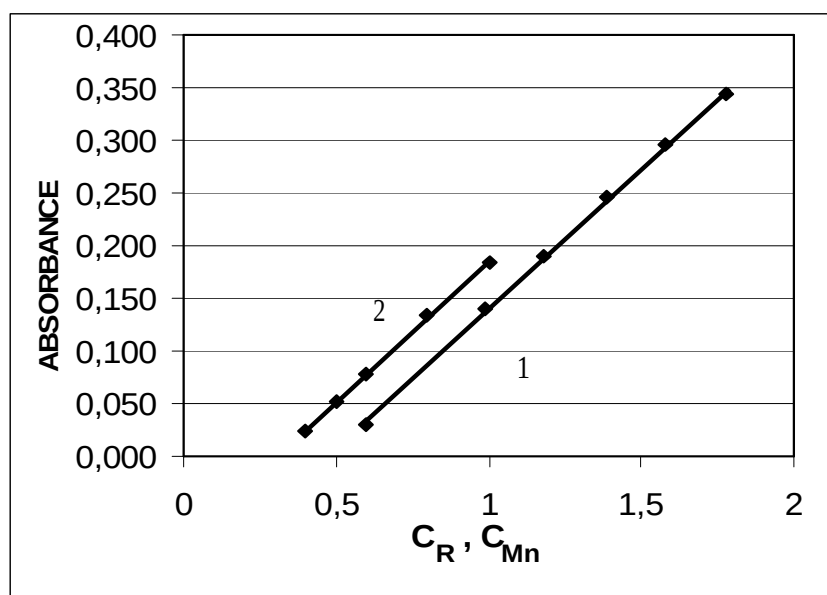
ЙАК	β	R, %
$\text{KB}[\text{MnO}_4]$	$(4.54 \pm 0.05) \times 10^2$	95.66
$\text{MB}[\text{MnO}_4]$	$(1.73 \pm 0.08) \times 10^3$	91.13
$\text{TC}[\text{MnO}_4]$	$(3.83 \pm 0.09) \times 10^2$	96.31

Съставът на йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с метил виолет и толуидиново синьо бе доказан по метода на Гарвей & Менинг. Извършени бяха две серии от анализи. В първата серия концентрацията на багрилото C_R се поддържа постоянна и значително по-висока от тази на мангана. Построява се графична зависимост между измерената светлинна абсорбция и изследвани концентрации C_{Mn} . При втората серия опити, постоянна се поддържа концентрацията на C_{Mn} , а концентрацията на C_R се мени, при аналогични условия. Отношението на ъгловите коефициенти на получените прави от двете серии анализи, е равно на отношението на стехиометричните коефициенти на реагиращите компоненти: $\text{tg } \alpha_1 / \text{tg } \alpha_2 = n / m$.

Резултатите от графичното определяне на отношението на стехиометричните коефициенти $n / m = 0.2671 / 0.2509$ за ЙАК на TC са



Фиг.7 Определяне на моларните отношения на взаимодействие по метода на моларните отношения между KB^+ и MnO_4^- ;
 $C_{KB} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{HCl} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$



Фиг. 8 Определяне на моларните отношения на взаимодействие по метода на Гарвей & Менинг между TC^+ и MnO_4^- ;
 1- $C_R = \text{const}$; $C_{HClO_4} = 0.45 \text{ mol L}^{-1}$, $C_{TC} = 9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
 2- $C_{Mn} = \text{const}$; $C_{HClO_4} = 0.45 \text{ mol L}^{-1}$, $C_{Mn} = 2.97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
 Корелационен коефициент: $r_1 = 0.9996$ и $r_2 = 0.9991$

представени на Фиг. 8. Изследванията показаха, че отношението багрило / MnO_4^- е 1:1.

Моларните отношения на взаимодействие на изследваните йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с кристал виолет, метил виолет и толуидиново синьо бяха потвърдени и от химичен модел.

2.4. Оптимални условия за екстракция на йонно-асоциирани оксо-комплекси на манган(VII) с кристал виолет (KB), метил виолет (MB) и толуидиново синьо (ТС)

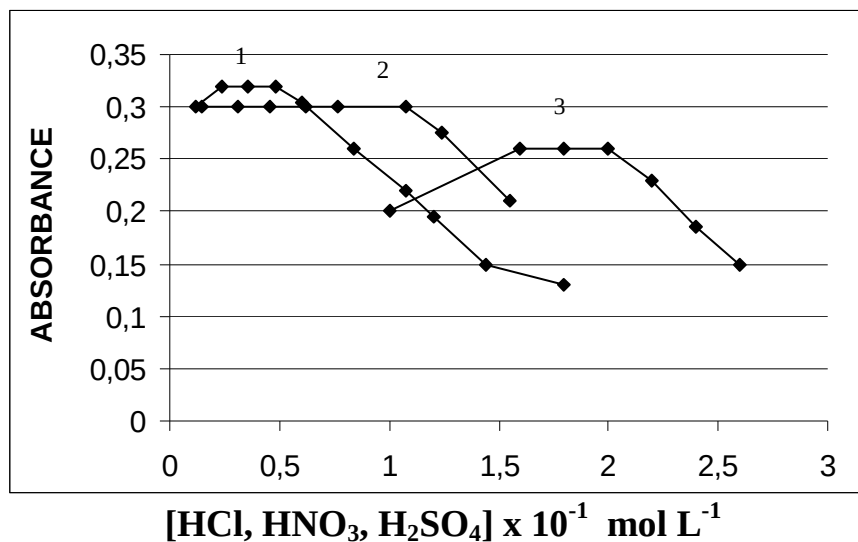
На основата на получените резултати може да се направи заключението:

Органичните багрила кристал виолет (KB), метил виолет (MB) и толуидиново синьо (ТС) могат да бъдат използвани като органични реактиви за количествена екстракция на манган(VII). Установено е, че те са в състояние да образуват йонно-асоциирани комплекси с отрицателни комплексни йони, какъвто е перманганатният йон. Тези комплекси са удобни за изследване, тъй като перманганатният йон проявява голяма склонност към образуване на йонно-асоциирани комплекси. За получаване на по-пълна информация върху образуването на тези комплекси бе необходимо да се изследва влиянието на киселинността, концентрацията на багрилото, времето на екстракция, влиянието на странични йони.

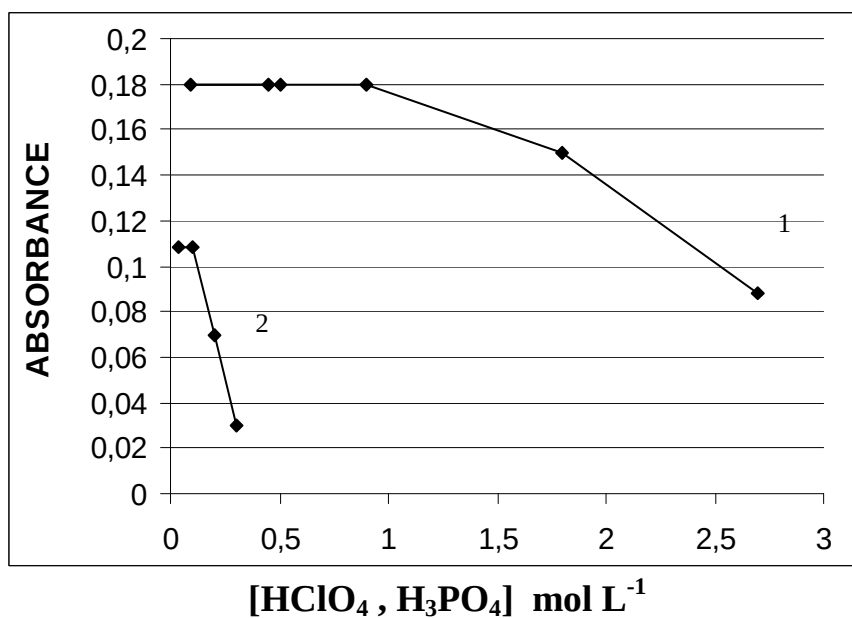
2.4.1. Влияние на киселинността

Киселинността на водната фаза е важно условие за екстракцията на йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с багрилата. Тя оказва съществено влияние върху екстракционното равновесие. По тази причина бе изследвано влиянието на H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 киселини върху екстракционния процес, а така също и влиянието на pH и състава на буфера върху екстракцията на Mn(VII) .

За създаване на оптимални условия при екстракция на манган(VII) с кристал виолет (KB) бе изследвано влиянието на киселинността на средата. Експерименталните данни (фиг. 9 и 10) показват, че не само концентрацията, но и природата на киселината (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) влияе на екстракционното равновесие. Максимална абсорбция за йонно-асоциирания комплекс $\text{KB}^+\text{MnO}_4^-$ се наблюдава в солнокисела среда $0.24 \times 10^{-1} - 0.48 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Фиг.9).

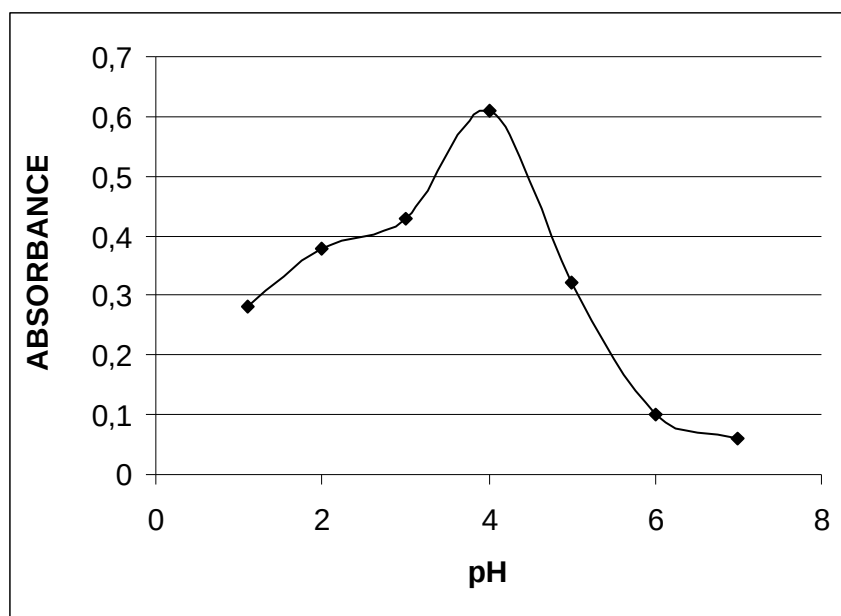


Фиг. 9 Влияние на киселинността (1- HCl , 2- HNO_3 , 3- H_2SO_4) върху екстракция на Mn(VII) с KB ;
 $C_{\text{Mn(VII)}} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{KB}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



Фиг.10 Влияние на киселинността (1- HClO_4 , 2- H_3PO_4) върху екстракция на Mn(VII) с KB ;
 $C_{\text{Mn(VII)}} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{KB}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

При екстракция на Mn(VII) с метил виолет бе изследвана промяната на абсорбцията на ЙАК в рН интервала 1-7 с буферни разтвори (Фиг.11). Количествено образуване на асоциата $MB^+MnO_4^-$ в разтвора се постига при БФ-рН-4. Светлинната абсорбция е около 3.5 пъти по-висока в сравнение с тази получена при същото рН, но при кристал виолет.

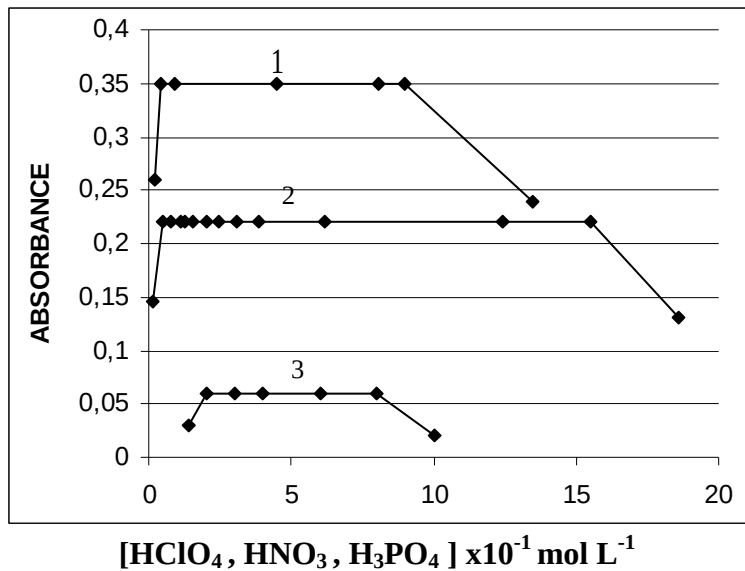


Фиг. 11 Влияние на рН и състава на буфера върху екстракция на Mn(VII) с MB;
 $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{MB} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

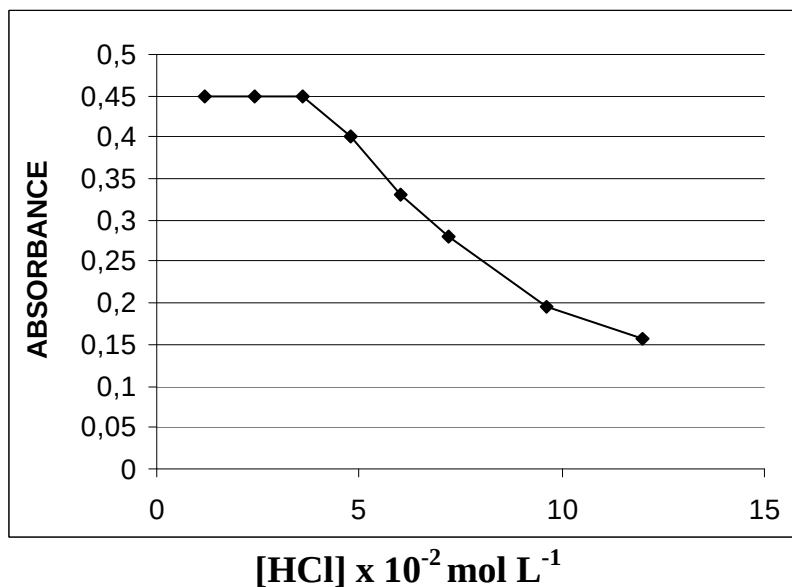
Изследвано бе влиянието на $HClO_4$, HNO_3 и H_3PO_4 киселини върху екстракционното равновесие на йонно-асоциирания комплекс $MB^+MnO_4^-$ (Фиг.12). От фигурата се вижда, че екстракцията на Mn(VII) от водната фаза е по-голяма в присъствие на $HClO_4$.

Експерименталните данни (Фиг.13) показаха, че абсорбцията на йонно-асоциирания комплекс $MB^+MnO_4^-$ е още по-голяма ако се работи в солнокисела среда в интервала $1.2 \times 10^{-2} - 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} HCl$.

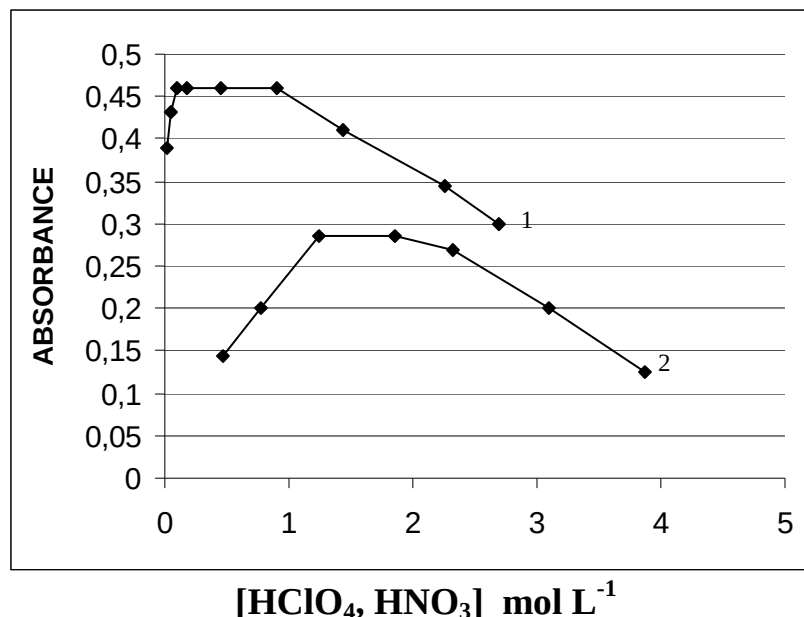
По отношение осигуряване на необходимата киселинност на водния слой, от който се извършва екстракцията на манган(VII) с толуидиново синьо (ТС), е необходимо да се работи с $HClO_4$ в интервала $0.09 - 0.9 \text{ mol L}^{-1}$ (Фиг.14).



Фиг. 12 Влияние на киселинността (1- HClO_4 , 2- HNO_3 , 3- H_3PO_4) върху екстракция на Mn(VII) с MB ; $C_{\text{Mn(VII)}} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{MB}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



Фиг. 13 Влияние на киселинността върху екстракция на Mn(VII) с MB ; $C_{\text{Mn(VII)}} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{MB}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



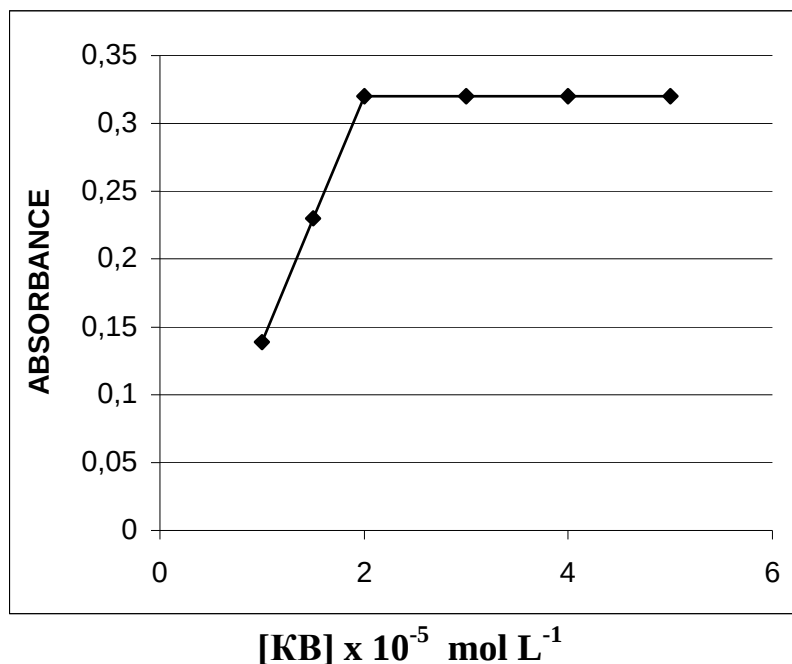
Фиг. 14 Влияние на киселинността (1- HClO₄, 2- HNO₃)
върху екстракция на Mn(VII) с TC;
 $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{TC} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

По отношение на осигуряване на необходимата киселинност на водния слой, от който се извършва екстракцията на манган(VII), е необходимо да се работи в солнокисела среда $0.24 \times 10^{-1} - 0.48 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ HCl при кристал виолет; БФ-рН-4 при метил виолет; HClO₄ $0.09 - 0.9 \text{ mol L}^{-1}$ при толуидиново синьо.

2.4.2. Влияние на концентрацията на багрилата кристал виолет (КВ), метил виолет (МВ) и толуидиново синьо (ТС)

Особено важно за екстракцията е оптимизиране на концентрациите на багрилото и Mn(VII) във водната фаза. Концентрацията на тези две вещества не може да има произволни стойности, тъй като намалението на абсорбцията на багрилото е пропорционално на концентрацията на манган(VII) в изследваната проба.

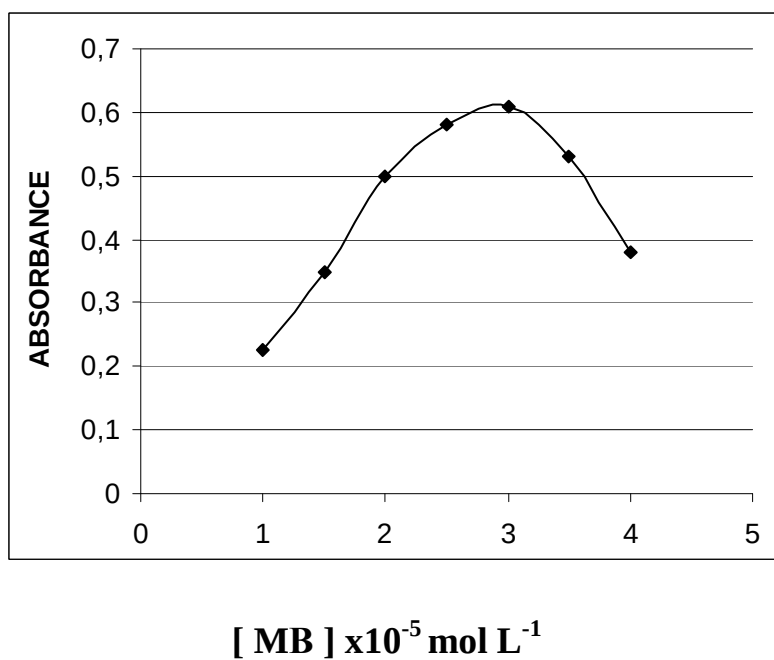
Експерименталните данни (фиг.15–17) показват, че различните багрила се отнасят нееднакво към перманганатния йон, а от там и предположението за нееднаква стабилност на йонните асоциати.



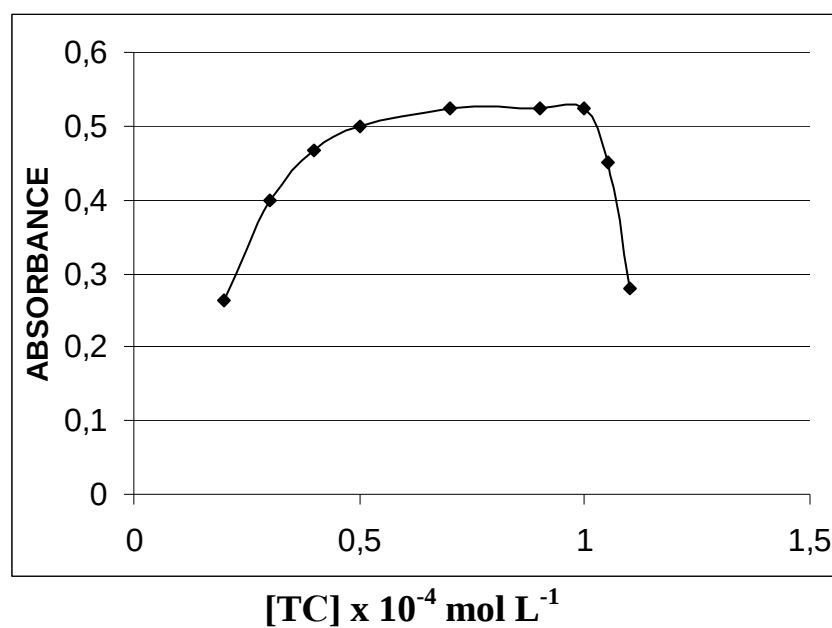
Фиг. 15 Влияние на концентрацията на KB при екстракция на Mn(VII); $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{HCl} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Изследваните багрила кристал виолет (KB), метил виолет (MB) и толуидиново синьо (ТС) влияят по различен начин върху екстракцията на мангана. От фигурите е видно, че необходимият излишък от багрилото, гарантиращ пълно екстрахиране на Mn(VII) варира в широки граници $10^{-5} \text{ mol L}^{-1} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Двете багрила кристал виолет и метил виолет, които имат еднакъв строеж, различавайки се само с един метилов радикал, гарантират пълно екстрахиране на мангана в тесни граници $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ за KB и $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ за MB (фиг. 15, 16).

Молекулата на толуидиновото синьо има строеж различен от този на кристал виолет и метил виолет различаващ се по брой бензенови ядра и метилови радикали. Това определя и големите различия в свойствата на йонно-асоциираните комплекси на толуидиновото синьо с Mn(VII) в сравнение с другите две багрила кристал виолет и метил виолет. За пълно екстрахиране на мангана от водната фаза, концентрацията на толуидиновото синьо е 10 пъти по-голяма от тази на кристал виолет и метил виолет. Това налага да се работи в интервала $0.7 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ толуидиново синьо (фиг. 17), което осигурява пълна екстракция на мангана от водната фаза.



Фиг. 16 Влияние на концентрацията на MB при екстракция на Mn(VII); $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, буфер pH 4



Фиг. 17 Влияние на концентрацията на TC при екстракция на Mn(VII); $C_{Mn(VII)} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{HClO_4} = 0.45 \text{ mol L}^{-1}$

2.4.3. Време на екстракция и фотометрични характеристики на йонно-асоциираните оксо-комплекси на манган(VII) с кристал виолет (KB), метил виолет (MB) и толуидиново синьо (ТС)

Екстракционното равновесие при йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с азобагрилата се влияе от скоростта на образуването им във водната фаза и от техния преход в органичната фаза. Йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с багрилата се извличат в органичната фаза за секунди (Таблица 3). Времето за достигане на екстракционното равновесие за различните екстракционни системи, контролирано чрез концентрацията на йонно-асоциирания комплекс е не по малко от 30 s – 1 min за различните комплекси. Йонно-асоциираните комплекси на мангана с кристал виолет и метил виолет се екстрахират за 30 s, а този с толуидиново синьо за 1 min.

За различните багрила изследваната зависимост A/C_{Mn} е линейна в различен концентрационен интервал. Данните са обработени математически чрез регресионен анализ. Регресионната зависимост между концентрацията на мангана и светлинната абсорбция е дадена в Таблица 3. В тази таблица са отразени и стойностите на моларната абсорбируемост ϵ (определена за $KB[MnO_4]$ – метод на Комар-Толмачов; за $MB[MnO_4]$ и $ТС[MnO_4]$ – от закона на Беер), чувствителността W_s (по Сендел), минималното време за екстракция на йонно-асоциираните комплекси и дължината на вълната λ . Определени са откриваемият минимум(DL) и границата на определяне(LOQ) за йонно-асоциираните комплекси на манган(VII) с KB, MB и ТС. Най-благоприятни спектрални характеристики има йонно-асоциираният комплекс на манган(VII) с метил виолет.

Изследванията показаха, че азобагрилата влияят по различен начин върху разпределението на мангана между двете фази (водна и органична), а така също и върху стабилността на йонно-асоциираните комплекси.

За да получим една по-пълна представа за екстракцията на $Mn(VII)$ и да охарактеризираме селективността на екстракцията, изследвахме влиянието на различни метали и комплексни йони, които биха се съдържали в изследваните растителни проби. Изследвано е влиянието и на онези йони, които не само съпътстват екстрахируемия компонент в различни обекти, но са в състояние да реагират с кристал виолет, метил виолет и толуидиново синьо. Различни соли и метални йони бяха прибавяни индивидуално към разтвора съдържащ $1.1 \mu g mL^{-1}$ манган(VII).

Таблица 3. Спектрални характеристики на ЙАК на манган (VII) с КВ, МВ, ТС. Продължителност на екстракцията.

Параметър	КВ[MnO ₄]	МВ[MnO ₄]	ТС[MnO ₄]
Линеен интервал [μg mL ⁻¹]	0.2 – 2.2	0.22 – 1.6	0.1 – 2.9
Моларна абсорби- руемост, ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	1.54 x 10 ⁴	2.67 x 10 ⁴	2.46 x 10 ⁴
Чувствителност по Сендел, W _s [μg cm ⁻²]	3.57 x 10 ⁻³	2.06 x 10 ⁻³	2.23 x 10 ⁻³
Дължина на вълната, λ[nm]	250	300	290
Минимално време на екстракция [s]	30	30	60
Откриваем минимум (DL) [μg mL ⁻¹]	0.032	0.027	0.054
Граница на определяне (LOQ) [μg mL ⁻¹]	0.107	0.091	0.182
Регресионно урав- нение (Y)*	0.2249x + 0.0012 (КВ) 0.5081x – 0.0443 (МВ) 0.4479x – 0.0083 (ТС)		
Корелационен коэффициент (r)	0.998	0.999	0.999

- Y = a + bx, където X е концентрацията μg mL⁻¹ и Y абсорбцията

Експерименталните данни показват, че повечето катиони и аниони в голям излишък не пречат при определяне на манган(VII). Манганът се екстрахира и отделя в присъствие на различни йони. При оптимални условия за екстракция са установени пределните отношения на страничните йони, при които те не влияят на екстракцията на йонно-асоциираните комплекси на манган(VII).

По отношение на Cr(VI) и Ca(II) двете багрила метил виолет и толуидиново синьо не са селективни, докато кристал виолетът се оказва по-селективен реактив от метил виолет и толуидиново синьо по отношение на Ca(II) . Това прави кристал виолета предпочитан реактив за определяне на манган в растителен материал, като се вземе под внимание фактът, че калцият е елемент участващ в изграждането на растителните тъкани. Получените резултати показват възможност за екстракционно-спектрофотометрично определяне на манган (VII) в присъствие на различни йони без отделяне на мангана от придружаващите го йони.

Въз основа на получените резултати от изследванията върху възможността да се определя манган в различни обекти, чрез използване на комплексообразуването на MnO_4^- с азобагрила и формиране на ЙАК могат да се оформят три методики за определяне на манган. Разликите в тези методики се основават на различия при екстрагентите 1,2-дихлороетан и хлороформ по отношение на оптималните условия на екстракция на използваните багрила.

В таблици 4 - 6 са представени основните параметри на тези методики за определяне на манган в растителни обекти.

Експерименталните данни показват, че методът с метил виолет превъзхожда другите два метода с кристал виолет и толуидиново синьо по чувствителност, откриваем минимум, граница на определяне.

Статистическите характеристики на разработените методи с кристал виолет, метил виолет и толуидиново синьо са представени на таблици 7-9.

Таблица 4. Оптимални условия за определяне на манган(VII) с кристал виолет

Метод	Екстракционно-спектрофото- метричен
Органичен реактив	Кристал виолет
Анионен комплекс	MnO_4^-
Киселинност	$0.24 \times 10^{-1} - 0.48 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$
C_{KB} (водна фаза)	$2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Обем на водната фаза	10 mL
Обем на органичната фаза	3 mL
Разтворител	1,2-дихлороетан
Екстракционно време	30 s
λ_{max}	250 nm
Линеен интервал	$0.2 - 2.2 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$
Корелационен коефициент	+0.998
ϵ_{max}	$(1.54 \pm 0.08) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Чувствителност по Сендел	$3.57 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$
Откриваем минимум (DL)	$0.032 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$
Граница на определяне(LOQ)	$0.107 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$
Пречещи йони	Cr(VI)
Маскиране	калиево натриев тартарат
Аналитичен обект	растителен материал

Таблица 5. Оптимални условия за определяне на манган(VII) с толуидиново синьо

Метод	Екстракционно-спектрофото- метричен
Органичен реактив	Толуидиново синьо
Анионен комплекс	MnO_4^-
Киселинност	$0.9 \times 10^{-1} - 9 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$
C_{TC} (водна фаза)	$0.7 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Обем на водната фаза	10 mL
Обем на органичната фаза	3 mL
Разтворител	1,2-дихлороетан
Екстракционно време	1 min
λ_{max}	290 nm
Линеен интервал	$0.1 - 2.9 \mu\text{g mL}^{-1}$
Корелационен коефициент	+0.999
ϵ_{max}	$(2.46 \pm 0.05) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Чувствителност по Сендел	$2.23 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$
Откриваем минимум (DL)	$0.054 \mu\text{g mL}^{-1}$
Граница на определяне(LOQ)	$0.182 \mu\text{g mL}^{-1}$
Пречещи йони	Cr(VI), Ca(II)
Маскиране	EDTA
Аналитичен обект	растителен материал

Таблица 6. Оптимални условия за определяне на манган(VII) с метил виолет

Метод	Екстракционно-спектрофото- метричен
Органичен реактив	Метил виолет
Анионен комплекс	MnO_4^-
Киселинност	pH 4 (ацетатен буфер)
$C_{\text{МВ}}$ (водна фаза)	$3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Обем на водната фаза	10 mL
Обем на органичната фаза	3 mL
Разтворител	Хлороформ
Екстракционно време	30 s
λ_{max}	300 nm
Линеен интервал	$0.22 - 1.6 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$
Корелационен коефициент	+0.999
ϵ_{max}	$(2.67 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Чувствителност по Сендел	$2.06 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$
Откриваем минимум (DL)	$0.027 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$
Граница на определяне(LOQ)	$0.091 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$
Пречещи йони	Cr(VI), Ca(II)
Маскиране	калиево натриев тартарат
Аналитичен обект	растителен материал

Таблица 7 Статистически характеристики на метода с метил виолет

Стандартно отклонение на отделния резултат (SD)	SD = 0.011
Стандартно отклонение на средния резултат (SD _x)	SD _x = 0.005
Относително стандартно отклонение (RSD)	RSD = ± 3.6 %
Вариационен коефициент (W)	W = 3.1 %
Доверителен интервал (μ)	μ = x ± 0.006
T – критерий (T _n)	T ₅ = 1.49

Таблица 8 Статистически характеристики на метода с кристал виолет

Стандартно отклонение на отделния резултат (SD)	SD = 0.007
Стандартно отклонение на средния резултат (SD _x)	SD _x = 0.003
Относително стандартно отклонение (RSD)	RSD = ± 3.1 %
Вариационен коефициент (W)	W = 2.7 %
Доверителен интервал (μ)	μ = x ± 0.003
T – критерий (T _n)	T ₅ = 1.17

Таблица 9 Статистически характеристики на метода с толуидиново синьо

Стандартно отклонение на отделния резултат (SD)	SD = 0.010
Стандартно отклонение на средния резултат (SD _x)	SD _x = 0.004
Относително стандартно отклонение (RSD)	RSD = ± 2.5 %
Вариационен коефициент (W)	W = 2.2 %
Доверителен интервал (μ)	μ = x ± 0.005
T – критерий (T _n)	T ₅ = 1.22

3. ИЗСЛЕДВАНЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА МАНГАН В РАСТИТЕЛНИ МАТЕРИАЛИ

Пръв обръща внимание на физиологичното значение на мангана френският биохимик Габриел Бертран. Той разкрива едни от важните функции на мангана- участието му в окислително-редукционните процеси и влиянието му върху растителните оксидази.

По-късно се разкрива, че положителното действие на мангана върху биологичните прояви на растенията се дължи на участието му в редица важни физиологични и биологични процеси – азотния обмен, фотосинтезата, дишането и поддържането на необходимите окислително-редукционни условия в клетката. Образуването на растителната маса зависи от съдържанието на този микроелемент. Манганът е важен за синтеза на органични вещества в растенията, а също така и при метаболизма на хранителни елементи в растителния организъм. Под влияние на мангана се увеличава количеството на захарите и хлорофила в растенията. Освен това влияе положително върху образуването на аскорбинова киселина и други витамини, спомага за увеличаване съдържанието на белтъци.

Манганът регулира отношението $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$. При недостиг на манган в тъканите на растението се увеличава Fe^{2+} . Растението показва специфични белези на заболяване – добива кафяв и жълт оттенък, по листата се развива хлороза и мъртви участъци. Отрицателно влияние върху растението оказва и излишъкът на манган. Тогава растежът е забавен, появява се хлороза по младите листа, добивът намалява, а при по-висока степен на токсичност растението загива. При излишък на манган в тъканите на растението се увеличава Fe^{3+} , тъй като манганът окислява желязото.

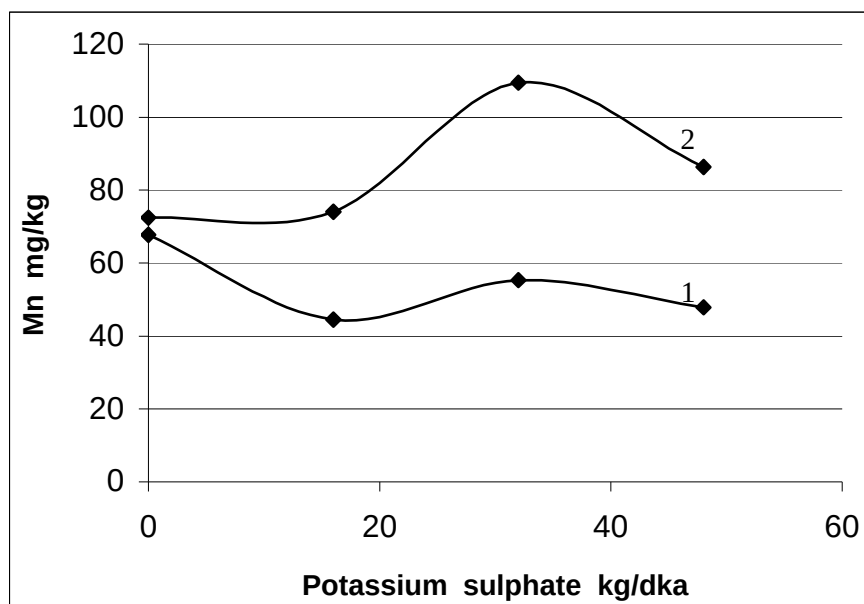
Всичко това ни даде основание, на основата на разработените методики за анализ на манган в растителен материал, да си поставим следните задачи за изследване, които според нас, имат значение за селскостопанската практика.

1. Влияние на количеството на тора и начинът на торене върху съдържанието на манган в листата, стъблата и плода при доматиите.
2. Съществува ли зависимост между съдържанието на манган и антиоксиданти като ликопин, β каротин и витамин "С" в плода при доматиите.
3. Как влияе торенето върху съдържанието на манган в репички.

4. Какво е взаимното влияние на всички тези фактори като количеството на торене, начинът на торене и съдържанието на манган върху добива при домати.

3.1. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МАНГАН В РАСТИТЕЛЕН МАТЕРИАЛ (СТЪБЛА И ЛИСТА НА ДОМАТИ) ПРИ РАЗЛИЧНО ТОРЕНЕ

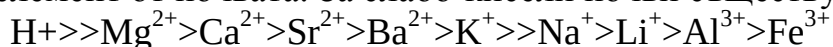
При този род изследване съдържанието на мангана е определено с разработения в настоящата дисертация метод с кристал виолет. Получени са резултати за съдържание на манган в стъбла и листа на домати при различни нива на калиево торене. За да може да се направи съпоставка за натрупването на този важен микроелемент в отделните части на растенията, на Фиг.18 е представена зависимостта между съдържанието на манган в стъблата на домати и количеството на калиевия тор внесен в почвата. С повишаване на торовата норма на калия в почвата от 16 kg dka^{-1} до $32 \text{ kg dka}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ се повишава и количеството на натрупания в стъблата на растенията манган от 44.5 mg kg^{-1} до 55.3 mg kg^{-1} . С увеличаване торовата норма на калия в почвата на $48 \text{ kg dka}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$, съдържанието на манган в стъблата на растенията намалява на 47.9 mg kg^{-1} .



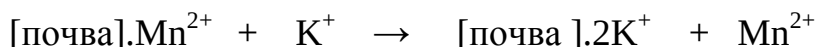
Фиг 18. Съдържание на Mn в стъбла(1) и листа(2) на домати при торене с K_2SO_4

Същата зависимост се наблюдава между акумулирания в листата манган и торовата норма на калия в почвата. Прави впечатление, че съдържанието на манган в листата е 2 пъти по-високо от това в стъблатата на домати.

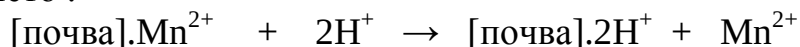
Този характер на изменение съдържанието на манган в плода на домати, стъблото и листата може да се обясни с механизма на извличане на този елемент от почвата. За слабо-кисели почви съществува следният ред:



Манганът не е включен в този ред, тъй като има значително по-слаба йонообменна активност. Следователно при торенето калият, от тора, влиза в йонообменна реакция с мангана от почвата:



Отделеният манган се извлича от корените и попада в растението. Дори и без да се тори манганът може да се извлича по реакцията и да попада в растението:



Водородните йони, също имат по-висок йонообменен потенциал.

Този механизъм обяснява защо при торенето съдържанието на манган в домати (плод) нараства. При наличие на манган в тора той попада директно в растението и поради тази причина съдържанието му в домати нараства около 4 пъти (фиг.19).

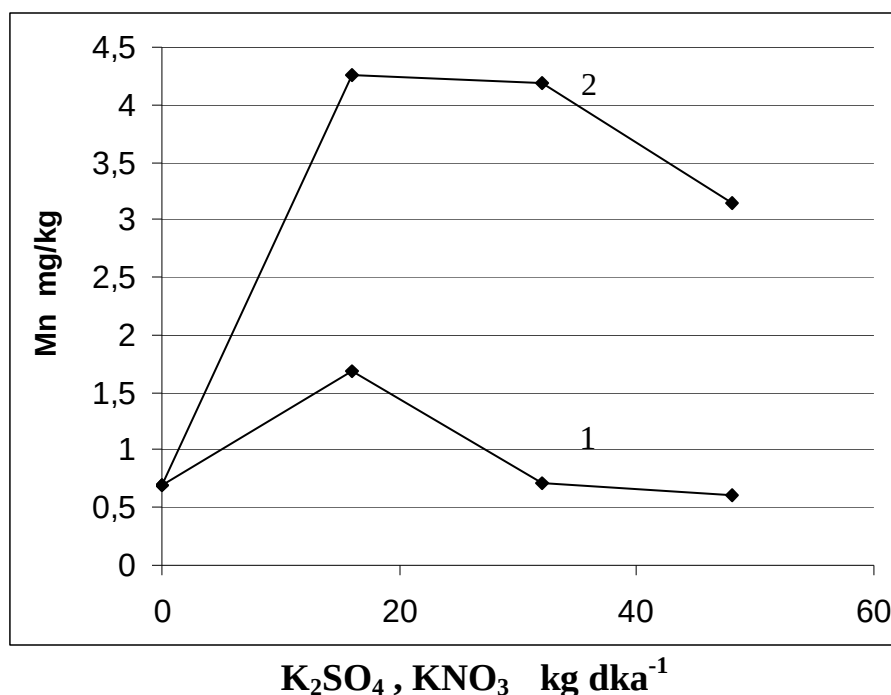
3.2. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МАНГАН И АНТИОКСИДАНТИ В ПЛОДОВЕТЕ НА ДОМАТИ ПРИ РАЗЛИЧНО ТОРЕНЕ

Изследвахме зависимостта между акумулирания в плодовете на домати манган и количеството на антиоксидантите: витамин "С", ликопин и β каротин. Липсват данни за подобно комплексно сравнително изследване за влиянието на мангана и торенето върху съдържанието на антиоксидантите витамин "С", ликопин и β каротин в плодовете на домати. Съдържанието на мангана е определено с разработения в настоящата дисертация метод с метил виолет.

Опитните данни Фиг. 19 показват, че с увеличаване количеството на калия от 16 kg dka^{-1} до 48 kg dka^{-1} като K_2SO_4 , съдържанието на манган в плодовете на домати намалява от 1.69 mg kg^{-1} до 0.60 mg kg^{-1} Мп суха маса. Същата зависимост се наблюдава и при торене с KNO_3 . Съдържанието на манган намалява от 4.3 mg kg^{-1} до 3.1 mg kg^{-1} Мп суха маса.

Наблюдаваните максимуми при двата тора вероятно се дължат на конкуренцията на калий и манган. Калият от тора влиза в йонообменна реакция с мангана от почвата. Отделеният манган се извлича от растенията. При вариантите на торене с KNO_3 съдържанието на манган в плодовете на домати е няколко пъти по-високо в сравнение с това получено при торене с K_2SO_4 . Това показва, че торенето с KNO_3 спомага за по-пълното извличане на манган в плодовете на домати.

Изследването беше проведено с калиеви торове, тъй като калият има определяща роля за производството на продукция с високо качество. Калият влияе върху образуването на кухини в плодовете, равномерното им оцветяване, а така също и върху съдържанието на ликопин.



Фиг 19. Зависимост между съдържанието на Mn в плодовете на домати и калиевия тор: 1- K_2SO_4 ; 2- KNO_3

Проследено е влиянието на акумулирания в растенията манган (Таблица 10) и хранителната стойност на домати – витамин "С", β каротин и ликопин. Последният е с висок антиоксидантен потенциал.

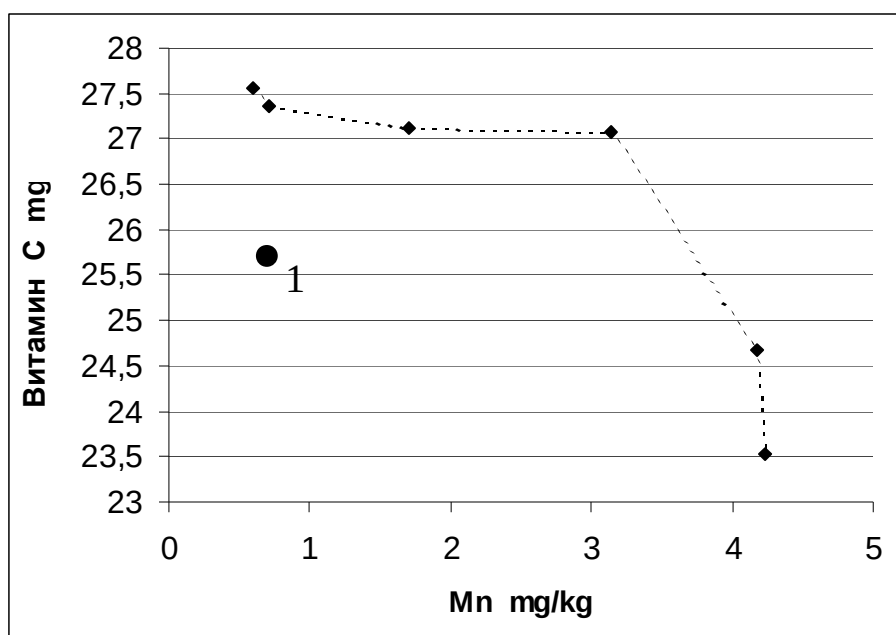
Проведените изследвания показват, че с повишаване концентрацията на манган в плодовете на домати, съдържанието на витамин "С" се понижава при по-високите концентрации на мангана (Фиг. 20). При една и съща

концентрация на манган в плодовете, съдържанието на витамин “С” в контролата (не торено) е по-малко.

Таблица 10 Съдържание на манган (mg kg^{-1} суха маса) по метода с МВ и витамин “С”, ликопин, β каротин в плодовете на домати при различно торене

№	Варианти	Mn mg kg^{-1}	Витамин “С” mg	Ликопин mg	β каротин mg	Калиев тор kg dka^{-1}
1	контрола	0.7	25.7	7.23	1.56	
2	$K_8 (K_2SO_4)$	1.7	27.1	8.42	1.29	16
3	$K_{16} (K_2SO_4)$	0.7	27.4	8.08	1.41	32
4	$K_{24} (K_2SO_4)$	0.6	27.6	8.33	1.33	48
5	$K_8 (KNO_3)$	4.3	23.5	7.96	1.30	16
6	$K_{16} (KNO_3)$	4.2	24.7	8.12	1.28	32
7	$K_{24} (KNO_3)$	3.1	27.1	9.38	1.39	48

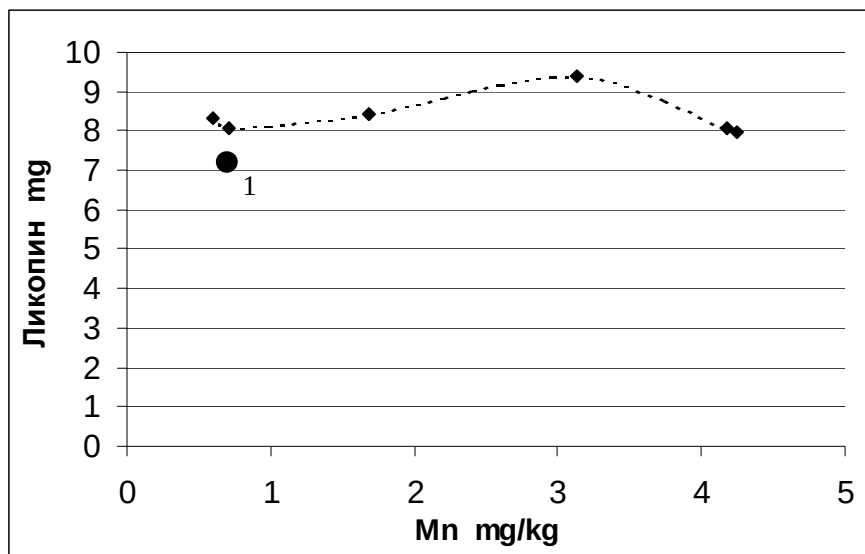
*RSD 1.4 % за МВ метод ($n = 6$)



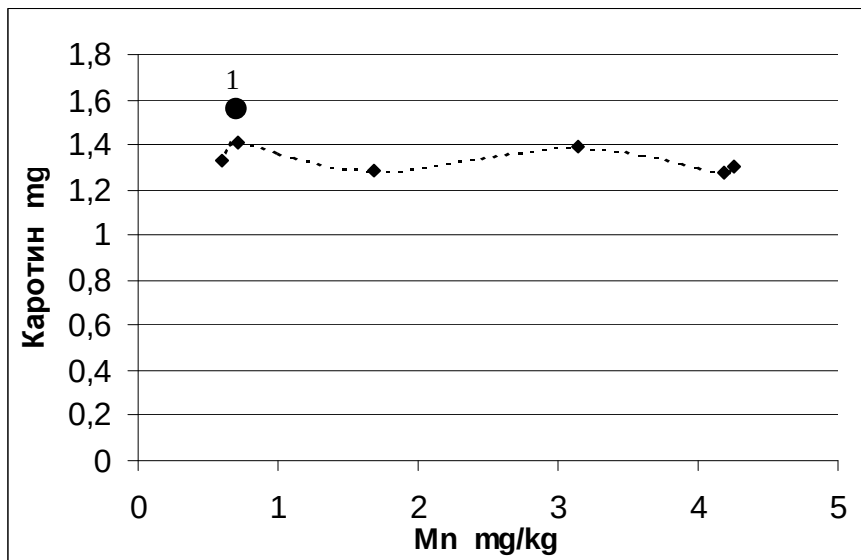
Фиг. 20 Зависимост между съдържанието на Мп и витамин “С” в плодовете на домати:

1• – контрола (неторено)

Влиянието на мангана върху съдържанието на ликопин и β каротин в плодовете на домати е представено на фиг.21 и 22.Експерименталните данни показват, че с увеличаване концентрацията на манган в плодовете на домати, съдържанието на ликопин и β каротин се изменя незначително.



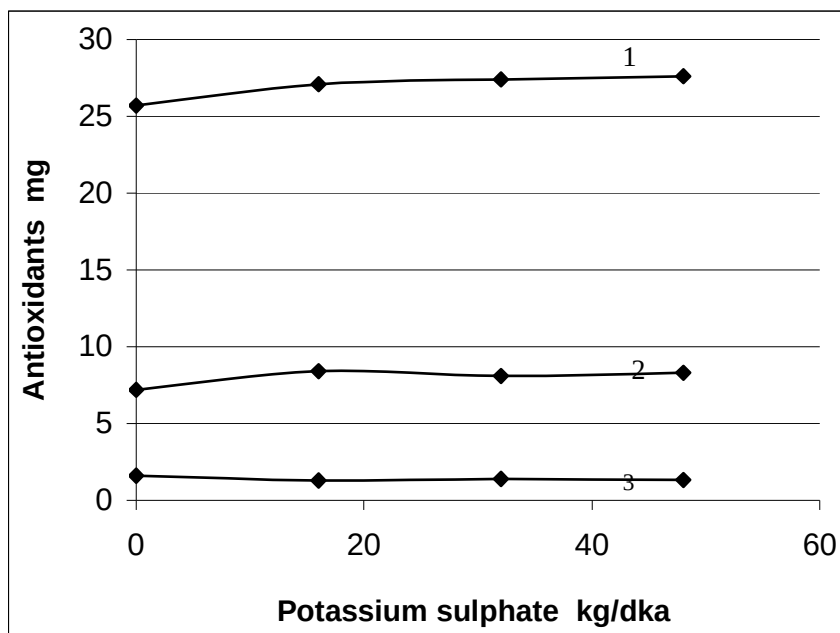
Фиг. 21 Зависимост между съдържанието на Mn и ликопин в плодовете на домати: 1• – контрола (неторено)



Фиг. 22 Зависимост между съдържанието на Mn и β каротин в плодовете на домати: 1• – контрола (неторено)

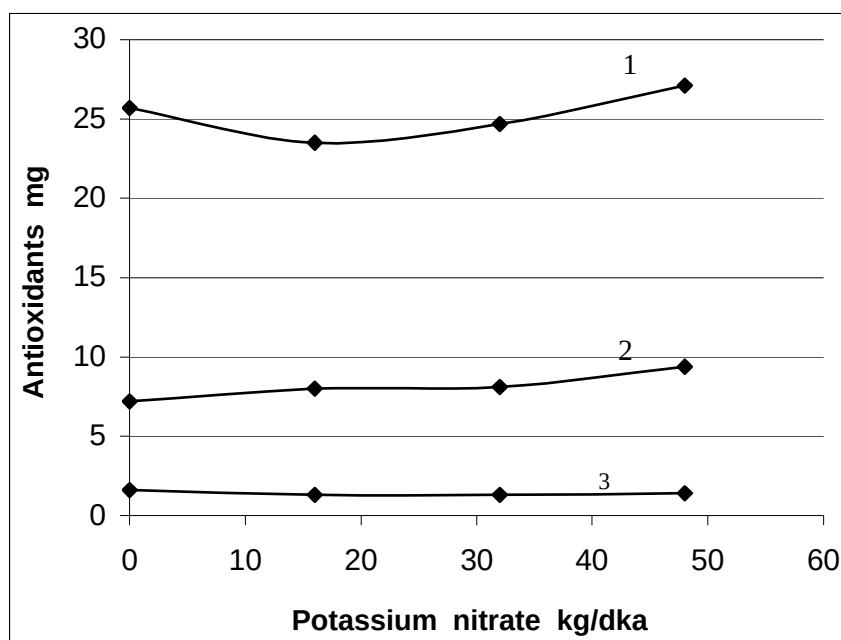
На фиг.23 и фиг. 24 е представено съдържанието на витамин “С”, ликопин и β каротин в зависимост от торенето, за да се установи съществува ли корелация между тях. Известно е, че ликопинът е пигмент много чувствителен на калиев дефицит. От фигурите се вижда , че както съдържанието на витамин “С” така и това на ликопин и β каротин зависи от количеството тор внесено в почвата.

Няма корелация между съдържанието на манган и това на витамин “С”, ликопин и β каротин. Явно съдържанието на тези съставки в плода е ограничено до определена степен. Специално съдържанието на витамин “С” в домати е по-ниско отколкото в голяма част от плодовете, които се използват за храна.



Фиг. 23 Съдържание на антиоксиданти витамин “С” (1) , ликопин (2) , β каротин (3) в плодовете на домати при торене с K_2SO_4

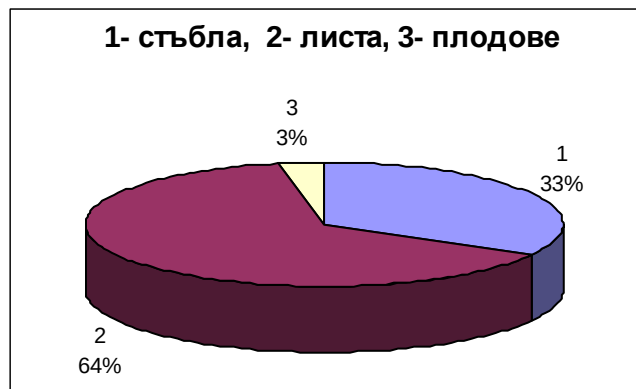
Получените експериментални данни от проведеното комплексно изследване показват, че с увеличаване съдържанието на манган в плодовете на домати, се забелязва тенденция на понижаване съдържанието на витамин “С”. При ликопин и β каротин не се наблюдават изменения в зависимост от съдържанието на манган в плода домати.



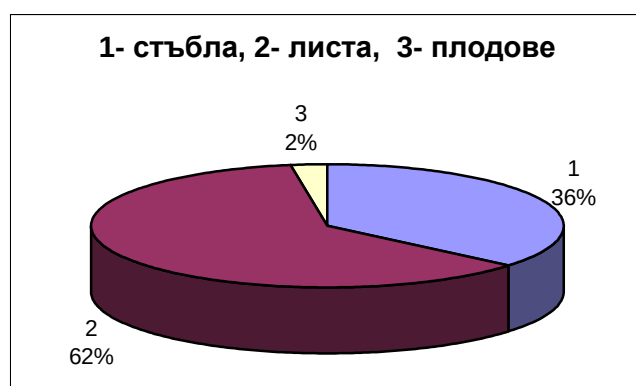
Фиг. 24 Съдържание на антиоксиданти витамин “С” (1), ликопин (2), β каротин (3) в плодовете на домати при торене с KNO_3

Експерименталните данни (Фиг. 25) показват, че съдържанието на манган в плодовете на домати е по-високо ако растенията се торят с по-малка доза от съответния калиев тор. Получените данни за усвоения манган могат да послужат като база за разработване и приложение на технологични прийоми, които да мобилизират мангана в почвата без допълнително внасяне на торове. Това ще допринесе за намаляване на риска от замърсяване на почвата с манган и ще се гарантира получаването на зеленчукова продукция с висока хранителна стойност.

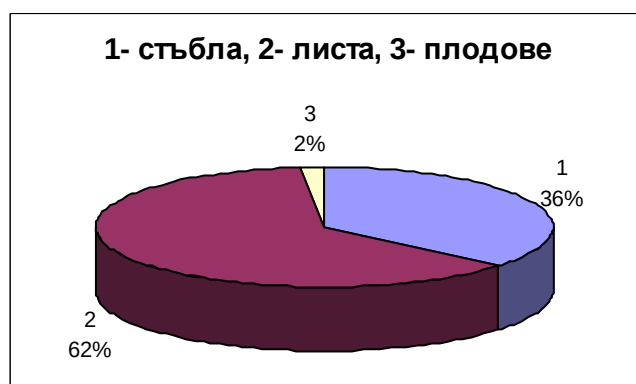
Манганът е един от основните хранителни елементи за зеленчуковите култури. По тази причина манганът е фактор влияещ на добива и неговото качество. Във връзка с това е проследена зависимостта между съдържанието на манган в плодовете на домати и отчетения добив. Експерименталните данни показват, че с повишаване съдържанието на манган в плодовете на домати, общият добив намалява. Това намаление е с около 1000 kg dka^{-1} при торене с K_2SO_4 и с 600 kg dka^{-1} при торене с KNO_3 .



16 kg dka⁻¹ KNO₃



32 kg dka⁻¹ KNO₃



48 kg dka⁻¹ KNO₃

Фиг. 25 Съдържание на Mn в стъбла, листа и плодове на домати при различни нива на торене с KNO₃

При контролите (неторено) отчетеният добив е по-нисък, което показва положителния ефект от почвеното торене с K_2SO_4 и по-специално с KNO_3 , където общият добив е по-висок. Проведеното изследване показва, че калиевият нитрат влияе по-съществено върху продуктивността на домати и съдържанието на манган в плодовете им.

Проведените изследвания могат да се обобщат по следния начин:

- * Изследвано е влиянието на микроелемента манган върху съдържанието на антиоксиданти в плодовете на домати под влияние на различното торене на растенията. Проследено е влиянието на акумулирания в растенията манган и хранителната стойност на домати – витамин "С", β каротин и ликопин.

- * Проучена е връзката между хранителния режим в почвата и натрупването на манган и антиоксиданти в плодове на домати.

- * Проучено е влиянието на нивото на калия, формата на калиевия тор, съотношението на азот : калий в почвата върху акумулирането на манган в плодовете на домати.

- * Изследвано е влиянието на листното подхранване на растенията върху акумулирането на манган в плодовете на домати.

3.3. ОПРЕДЕЛЯНЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА МАНГАН В КОРЕНОПЛОДИТЕ НА РЕПИЧКИ

Представляваше интерес изследването да се разшири и върху кореноплодни зеленчуци каквито са репичките. Последните се отличават с бърз темп на растеж и слабо развита коренова система. Проучено бе влиянието на минералното и органоминерално торене върху съдържанието на Мп в кореноплодите на репички. Съдържанието на мангана е определено с разработения в настоящата дисертация метод с кристал виолет.

Получените резултати за съдържание на манган в кореноплодите на репички под влияние на минералното торене са представени на Таблица 11. Експериментът показва, че при трите нива на азотно торене, най-високо съдържание 95.3 mg kg^{-1} Мп се натрупва в кореноплодите на репичките при съотношение $N:P:K = 2:3:1$. Прави впечатление, че съдържанието на Мп в кореноплодите на репичките нараства с увеличаване на торовата норма на N, P и K внесени в почвата. При торене с $N_{120}P_{120}K_{120}$ съдържанието на Мп в кореноплодите е 15 mg kg^{-1} ; при торене с $N_{240}P_{240}K_{240}$ - 30.3 mg kg^{-1} Мп; при торене с $N_{360}P_{360}K_{360}$ - 66.3 mg kg^{-1} Мп.

В опита минерално и органоминерално торене (Таблица 11), съдържанието на манган в кореноплодите, при някои от вариантите на торене, е по-високо от това при минералното торене. Вероятно това се дължи на влиянието на колоидните фракции в оборския тор върху минералното хранене при растенията.

Таблица 11. Съдържание на Мп (mg kg^{-1} суха маса) по метода с КВ в кореноплоди на репички

N	Варианти	NPK**		NPK** + 40 t ha ⁻¹ оборски тор	
		Мп mg kg^{-1}	Добив kg ha^{-1}	Мп mg kg^{-1}	Добив kg ha^{-1}
1	N ₀ P ₀ K ₀	20.0	6325	17.5	6189
2	N ₁₂₀ P ₁₂₀ K ₀	52.3	7480	50.5	3580
3	N ₁₂₀ P ₀ K ₁₂₀	56.0	6325	61.5	1844
4	N ₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	10.0	7095	16.0	4319
5	N ₁₂₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	15.0	10314	39.5	3329
6	N ₁₂₀ P ₂₄₀ K ₁₂₀	21.8	10149	43.5	8389
7	N ₁₂₀ P ₃₆₀ K ₁₂₀	48.5	12404	28.3	7869
8	N ₂₄₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	59.6	10039	44.5	10118
9	N ₂₄₀ P ₂₄₀ K ₁₂₀	63.3	8279	44.8	2332
10	N ₂₄₀ P ₃₆₀ K ₁₂₀	95.3	6875	38.5	2407
11	N ₃₆₀ P ₁₂₀ K ₁₂₀	20.3	11964	32.8	2190
12	N ₃₆₀ P ₂₄₀ K ₁₂₀	26.0	9790	116.3	1540
13	N ₃₆₀ P ₃₆₀ K ₁₂₀	32.3	9295	56.3	2064
14	N ₂₄₀ P ₂₄₀ K ₂₄₀	30.3	15261	17.5	3835
15	N ₃₆₀ P ₃₆₀ K ₃₆₀	66.3	11935	57.0	2585
16	N ₄₈₀ P ₄₈₀ K ₃₆₀	71.8	1359	57.0	2009

* RSD 1.8 % за КВ метод (n = 6)

** NPK – азот, фосфор, калий

Индекси

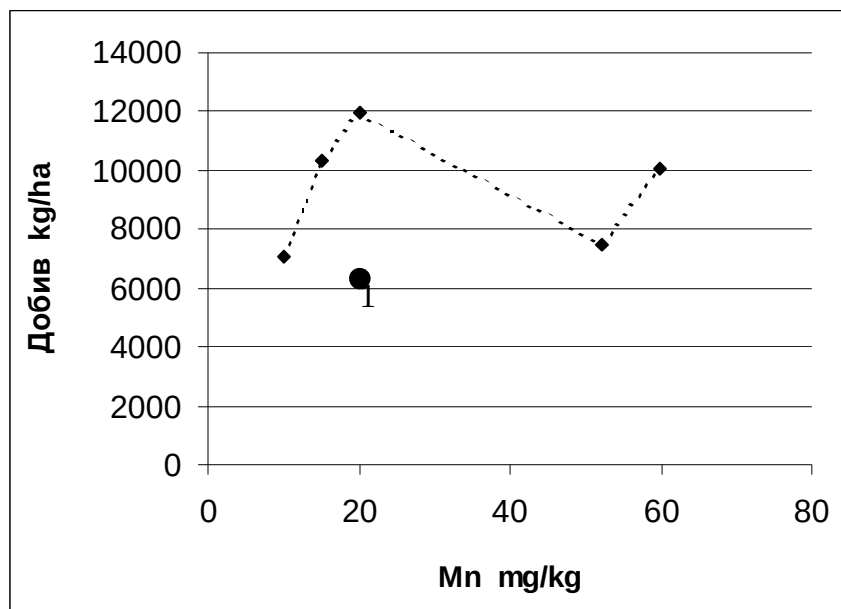
N₁₂₀ - азот 120 mg kg^{-1} почва

P₂₄₀ - P₂O₅ 240 mg kg^{-1} почва

K₁₂₀ - K₂O 120 mg kg^{-1} почва

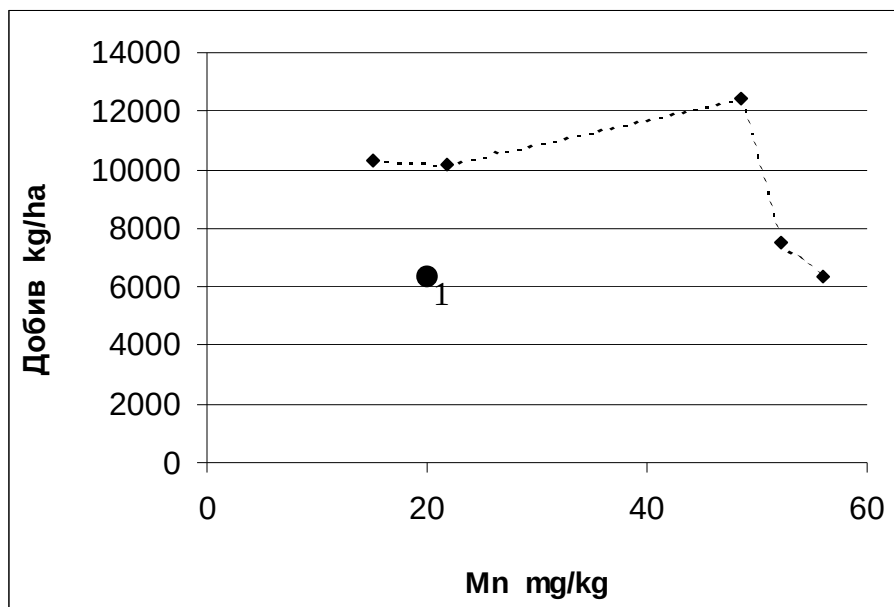
През последните години селскостопанската наука разглежда микро и макроелементите като средство за увеличаване на добивите и получаване на селскостопанска продукция с висока хранителна стойност. От значение е не само въздействието на микроелементите върху хранителната стойност на продукцията, която се категоризира като много важна, влияеща върху здравето на човека, но и получаването на високи добиви. Микроелементите внасяни в почвата като торове също влияят върху добива на растителната продукция. Манганът, който се отнася към важните за растенията хранителни елементи, влияе върху качеството и добива на продукцията.

Във връзка с това беше проследено влиянието на мангана върху добива на растителната продукция от репички. Зависимост между добива kg ha^{-1} и съдържанието на манган при торене с P_{120} и K_{120} при различни нива N е представено на фиг. 26. От фигурата се вижда, че при контролата (неторено) $N_0P_0K_0$, добивът е с 5640 kg ha^{-1} по-малък от максималния добив 11964 kg ha^{-1} получен при торенето с $N_{360}P_{120}K_{120}$ (Таблица 11). Това показва положителния ефект от минералното торене върху добива на продукцията от репички.



Фиг. 26 Зависимост между съдържанието на Mn и добива kg ha^{-1} – торено с P_{120} и K_{120} при различни нива N ;
1• – контрола (неторено)

При торене с N_{120} и K_{120} при различни нива P (фиг. 27) се вижда, че манганът има много слабо отрицателно влияние върху добива. С нарастване съдържанието на манган в кореноплодите на репичките добивът намалява. При контролата (неторено) $N_0P_0K_0$, добивът е с 6079 kg ha^{-1} по-малко от максималния добив 12404 kg ha^{-1} (Таблица 11). Положителният ефект от минералното торене върху добива на растителната продукция 12404 kg ha^{-1} е най-силно изразен ако торенето се извършва с $N_{120}P_{360}K_{120}$ (фиг. 27).



Фиг. 27 Зависимост между съдържанието на Mn и добива kg ha^{-1} – торено с N_{120} и K_{120} при различни нива P
 1● – контрола (неторено)

Освен влиянието на минералното торене върху добива, интерес представлява да се проследи и влиянието на органо-минерално торене (Таблица 11). При органо-минералното торене при всички варианти на торене, добивът е значително по-нисък от добива отчетен при минералното торене. Това вероятно се дължи на адсорбиращата способност на оборския тор при трансформирането и усвояването на някои елементи от растенията, а това влияе и на добива.

Получените резултати имат практическа насоченост. Могат да се използват, за да се препоръчат агротехнически мероприятия, които без внасяне на торове да увеличат подвижността на мангана в почвата и да се осигурят културите с необходимите количества.

ИЗВОДИ

1. На основата на проведеното изследване върху екстракцията и охарактеризирането на три нови йонно-асоциирани комплекси на манган (VII) и азобагрилата кристал виолет, метил виолет и толуидиново синьо е установено, че се касае за съединения с дефиниран състав между йона на елемента и багрилото.

2. Чрез различни методи като ИЧ-спектроскопия, ЕПР, метод на Гарвей & Менинг и метода на моларните отношения е доказано, че съставът на оксо-комплекса е $[\text{багрило}]^+\text{MnO}_4^-$ при съотношение 1:1.

3. Установено е, че изследваните багрила, свързвани под формата на йонно-асоциирани комплекси, са разтворими в органични разтворители, което дава възможност тези багрила да се използват като реактиви за определяне на микроколичества манган в растителни материали.

4. Доказано е, чрез изследване на екстракционните равновесия, че йонно-асоциираните комплекси са стабилни и имат високи стойности на екстракционните константи.

5. Установено е, че манганът се натрупва в трите части на растението плод (домат), стъбло и листа чрез прилагане на разработения метод, като основно се използва методът с багрило кристал виолет.

6. Доказано е, че съществува пряка зависимост между съдържанието на манган в домати или репички от съдържанието му в почвата или в използваните торове. Тор с високо съдържание на манган няколкократно (до 5 пъти) повишава неговото съдържание в плода.

7. Установено е, че няма корелация между съдържанието на манган в плода и добива.

8. Намерено е, че листното подхранване може да доведе до значително повишаване на съдържанието на манган в плода домати.

9. Установено е, че съдържанието на витамин „С“, липопин и β -каротин в плода домати не се влияе от количеството тор внесен в почвата, а така също и от съдържанието на манган (с изключение на витамин „С“, чието съдържание намалява с увеличаване на количеството манган в плода домати).

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Създадени са три нови аналитични методи за определяне на микроколичества манган в растителни материали отличаващи се с чувствителност, експресност и достъпност.

2. Чрез използване на два от създадените метода с кристал виолет и метил виолет са проведени изследвания в дисертационния труд върху съдържанието на манган в растителни материали – домати (плод, стъбла и листа) и репички, които дават възможност да се направят следните изводи за селскостопанската практика:

2.1. Установено е ,че при торене на зеленчукови култури с микроторове съдържащи манган трябва да се анализира съдържанието на манган в почвата и в торовете и да се подхожда диференцирано в зависимост от нуждите на отглежданата култура.

2.2. Получените данни за усвояния манган могат да послужат като база за разработване и приложение на технологични прийоми (корекция на рН, балансирано торене с NPK), които да мобилизират мангана в почвата без допълнително внасяне на микроторове. Това ще допринесе за намаляване на риска от замърсяване на почвата и подпочвените води с манган и ще се гарантира получаването на зеленчукова продукция с висока хранителна стойност.

2.3. Получените данни за усвояния манган могат да послужат като база за прилагане на балансирано торене с микроторове съдържащи манган с цел получаване на продукция с висока хранителна стойност богата на антиоксиданти - аскорбинова киселина, β -каротин, ликопин.

2.4. Считаме, че тези резултати могат да се имат предвид и при други видове почви, тъй като направените заключения са на основата на възможните йонообменни реакции и равновесия.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. **D.Kostova, M.Kamburova,**

Solvent extraction of manganese(VII) with a new analytical reagent,
Chemija, 19, N 3-4, 26-30 (2008).

2. **D.Kostova**

Determination of manganese by a new spectrophotometric method using Toluidine Blue, Journal of Analytical Chemistry, 65, N 2, 163-167 (2010).

3. **D.Kostova**

Extraction-spectrophotometric study of the system manganese(VII) – methyl violet – water – chloroform and its application, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 56, N 6, 972-978 (2011).

4. D.Kostova

Determination of manganese with crystal violet in plant samples, International scientific-practical conference “Climate, ecology and agriculture of Eurasia” , Irkutsk, Russia, 94-99 (2009).

5. D.Kostova, M.Kamburova

Determination of manganese with crystal violet in plant material in different fertilization, Agronomy Research, 7(2), 811-822 (2009).

6. D.Kostova, H.Boteva

An influence of the fertilization upon the content of manganese and antioxidants in the fruit of tomatoes, Acta Agr. Ovariensis, vol. 52, N 1, 35-46 (2010).

7. D.Kostova, D.Mehandjiev

An accumulation of manganese in tomatoes from soil and in fertilization, Jour. of Environ. Protec. (Дадена за печат).

8. D.Kostova, D.Mehandjiev

Oxy-complexes of manganese(VII) with methyl violet and crystal violet, C. R. L'Acad. Bulg. Sci., vol. 63, N 8, 1131-1136 (2010).

**Части от дисертацията са докладвани на
следните научни форуми**

1. M.Kamburova , D.Kostova

A comparative analysis for the content of manganese and molybdenum in vegetable crops, International Symposium “Agriculture and food safety within the context of European union directives”, Tekirdag, Turkey, July 14 – 17, 2005.

2. M.Kamburova, D.Kostova

A comparative analysis for manganese, chromium, cobalt and molybdenum of vegetable crops in different families, International Conference “Management and sustainable marine development” , Mamaia, Romania, 15-18 May, 2008.

3. D.Kostova

Determination of manganese with crystal violet in plant samples, International scientific-practical conference “Climate, ecology and agriculture of Eurasia”, Irkutsk, Russia, 25- 29 May, 2009.

4. D.Kostova

A comparative analysis for the content of manganese in different fertilization in plant material, Fourth International Conference on Water Observation and Information System for Decision Support, BALWOIS 2010, Ohrid, Republic of Macedonia, p. 1 - 5, 25-29 May, 2010.

5. D.Kostova, H.Boteva

An influence of the fertilization upon the content of manganese in the fruit of tomatoes, Third International Symposium “Ecological Approaches Towards the Production of Safety Food”, Plovdiv, 189-194 (2009).

6. D.Kostova

Determination of manganese in plant samples, Ninth Scientific Practical Conference “Ecology, Agriculture, Animal Husbandry”, Plovdiv, Scientific Works, vol. LIV, 125-128 (2009).

7. D.Kostova

Determination of manganese in plant production, A scientific conference with an international partnership “Food Science, Engineering and Technologies 2009”, Plovdiv, Scientific Works, Vol. LVI, Issue 1, 393 – 397 (2009).

8. D.Kostova

Determination of manganese by a new analytical reagent, International Science conference “Economics and Society development on the Base of Knowledge”, Natural & Mathematical science. vol. IV, p. 12 – 16, 4th - 5th June 2009, Stara Zagora, Bulgaria

9. D.Kostova

Determination of manganese by a new method using Toluidine Blue, Годишна университетска научна конференция с международно участие, Велико Търново, 19-20 ноември, 2009.

Забелязани цитати по публикация 1

1. **D. Kostova, M. Kamburova**, *Solvent extraction of manganese (VII) with a new analytical reagent*, Chemija, 19, N 3-4, 26-30 (2008).

Цитиран от:

1. Rehman SU, Akhtar G, Chaudry MA, et al., Mn(VII) ions transport by triethanolamine cyclohexanone based supported liquid membrane and recovery of Mn(II) ions from discharged zinc carbon dry battery cell, Journal of membrane science, Vol. 366, N 1-2, 125-131, Published: JAN 1 2011
2. Lekova V., Racheva P., Stojnova K., Dimitrov A., Gavazov K., Ternary complexes of niobium(V) with nitroderivatives of catechol and tetrazolium salts, Extraction-spectrophotometric investigations, Chemija, Vol. 21, N 2-4, 106-111 (2010).