
УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

№ 2

2016

ISSN 1681-7494

Импакт-фактор
(пятилетний)
РИНЦ – 1,358

Журнал основан в 2001 г.

Электронная версия размещается на сайте www.rae.ru

Учредитель – МОО «Академия
Естествознания»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

*Ледванов Михаил Юрьевич,
д.м.н., профессор*

Почтовый адрес –
105037, г. Москва, а/я 47,
АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ,
редакция журнала
«УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ»

ЗАМ. ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

*Курзанов Анатолий Николаевич,
д.м.н., профессор*

Издательство и редакция:
Издательский Дом
«Академия Естествознания»

Ответственный секретарь редакции

Бизенкова Мария Николаевна, к.м.н.

Ответственный секретарь редакции –
Бизенкова Мария Николаевна –
+7 (499) 705-72-30

E-mail: edu@rae.ru

Подписано в печать – 09.03.2016

Формат 60x90 1/8
Типография
ИД «Академия Естествознания»,
г. Саратов, ул. Мамонтовой, 5

Техническая редакция и верстка
Кулакова Г.А.
Корректор
Галенкина Е.С.

Способ печати – оперативный.
Усл.п.л. 24,63
Тираж – 1000 экз. Заказ. УСЕ/2-2016

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Химические науки

д.х.н., проф. Алоев Владимир Закиевич
д.х.н., проф. Великородов Анатолий Валериевич
д.х.н., проф. Дресвянников Александр Федорович
д.х.н., проф. Душкин Александр Валерьевич
д.х.н., проф. Ивашкевич Александр Николаевич
д.х.н., проф. Микитаев Абдулах Касбулатович
д.х.н., проф. Нилов Александр Петрович
д.х.н., проф. Танганов Борис Бадмаевич

Науки о Земле

д.г.-м.н., проф. Абилхасимов Хаирлы Бабашевич
д.г.-м.н., проф. Алексеев Сергей Владимирович
д.г.-м.н., проф. Бондарев Владимир Иванович
д.г.-м.н., проф. Гавришин Анатолий Иванович
д.т.н., проф. Ерофеев Владимир Иванович

д.г.-м.н., проф. Костицын Владимир Ильич
д.г.-м.н., проф. Лебедев Владимир Ильич
д.г.-м.н., проф. Мельников Александр Иванович

Сельскохозяйственные науки

д.с.-х.н., проф. Байрамбеков Шамиль Байрамбекович
д.с.-х.н., проф. Берсон Гарри Залманович
д.с.-х.н., проф. Зволинский Вячеслав Петрович
д.с.-х.н., проф. Коцарева Надежда Викторовна
д.с.-х.н., проф. Ланцева Надежда Николаевна
д.с.-х.н., проф. Морозова Нина Ивановна
д.с.-х.н., проф. Тихановский Анатолий Николаевич
д.с.-х.н., проф. Улимбашев Мурат Борисович
д.с.-х.н., проф. Ухтверов Андрей Михайлович
д.с.-х.н., проф. Хазиахметов Фаил Сабирянович
д.с.-х.н., проф. Шамшиев Бакытбек Нуркамбарович

Журнал «УСПЕХИ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство – ПИ № 77-11311.

Все публикации рецензируются. Доступ к журналу бесплатен.

Журнал включен в действующий Перечень рецензируемых научных изданий (ВАК РФ), в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Журнал представлен в Научной электронной библиотеке (НЭБ) – головном исполнителе проекта по созданию Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Импакт-фактор РИНЦ (пятилетний) = 1,109 (по данным на 18.02.2015).

Импакт-фактор РИНЦ 2014 (двухлетний) = 1,275 (по данным на 18.02.2015).

Импакт-фактор РИНЦ 2013 (двухлетний) = 1,598.

Индекс Хирша (десятилетний) = 20 (по данным РИНЦ на 24.02.2015)
(79 место из 7647 представленных в РИНЦ журналов).

Число цитирований журнала за год (по данным РИНЦ на 24.02.2015) = 1685
(85 место из 7647 представленных в РИНЦ журналов).

Журнал зарегистрирован в Centre International de l'ISSN. ISSN 1681-7494.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ.

СОДЕРЖАНИЕ

Химические науки (02.00.00)

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ И КАРБАЗОЛ-СЕРНЫЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДАХ <i>Гашевская А.С.</i>	9
СОХРАННОСТЬ И ПЕРЕХОД МЕЖДУ ФОРМАМИ АНТОЦИАНОВ В РАСТВОРАХ <i>Дейнека Л.А., Блинова И.П., Кульченко Я.И., Озер П.С., Саенко И.И., Дейнека В.И.</i>	16
СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ДИАДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ БИС-ТИОКАРБАМАТОВ <i>Иванкина О.М., Бутов Г.М., Бурмистров В.В., Крюкова Д.А., Питушкин Д.А., Первалова Е.А.</i>	21
ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ И МЕЛИОРАНТОВ ИЗ СТЕКЛОВИДНЫХ ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ <i>Караетян К.Г., Ковина Д.О.</i>	25
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА НА 1% РТ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ Eu_2O_3 И Sm_2O_3 <i>Курнина Г.М., Бутов Г.М., Безбабных М.В.</i>	28
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНО- И МАКРОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Магомедов Гас.М., Магомедов М.Р., Абакаров С.А., Магомедов Гус.М., Фаталиев М.Б.</i>	32
ЛИТИЙСЕЛЕКТИВНЫЕ ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОНОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА ПОЛИ(3-ОКТИЛТИОФЕНА) <i>Маркузина Н.Н.</i>	39
ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРОВИЗОРНЫХ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ <i>Матвеев С.В., Орехов С.Н.</i>	44
АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ <i>Минитаева А.М.</i>	48
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ [4-ОКСОХИНАЗОЛИН-3(4Н)-ИЛ]-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ГУАНИДИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ <i>Озеров А.А., Новиков М.С., Глухова Е.Г.</i>	53
ХЕМОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ <i>Первалова Е.А., Бутов Г.М., Иванкина О.М., Киба А.А.</i>	57
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОРФА ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Половецкая О.С., Бойкова О.И.</i>	61
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Сарымзакова Р.К., Джаманбаев Ж.А., Абдурашитова Ю.А., Сулейманова Ш.С., Сарымзакова Б.К.</i>	65
ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГОРЬКОЙ НАСТОЙКИ «ИЛИЙСКАЯ» ИЗ АМАРАНТА <i>Уажанова Р.У., Оспанов А., Казбекова А.</i>	70
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ДОКАЗАТЕЛЬСТВЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРВИЧНОЙ РЕАКЦИИ АМИНОИНДОЛОВ С В-КЕТОЭФИРАМИ <i>Ямашкин С.А., Степаненко И.С., Котькин А.И.</i>	76

Сельскохозяйственные науки (06.01.00, 06.03.00)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БЕНОМИЛА НА ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЕ <i>Власенко Н.Г., Теплякова О.И., Халиков М.С., Халиков С.С.</i>	80
ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКТОВ КАПУСТЫ БЕЛОКОЧАННОЙ (BRASSICA OLERACEA L.) НА ЛИНИЮ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК M HELA <i>Киракосян Р.Н., Балакина А.А., Калашиникова Е.А.</i>	85
ЗАВИСИМОСТЬ УРОЖАЙНОСТИ ЯЧМЕНЯ ОТ ГТК И УДОБРЕНИЙ <i>Мусаев Ф.А., Захарова О.А.</i>	89
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ <i>Подолец А.А., Марцев А.А.</i>	98
МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ АДАПТАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ВИДОВ В СВЯЗИ С ИХ ИНТРОДУКЦИЕЙ В ЗАСУШЛИВЫЕ РЕГИОНЫ <i>Сементютина А.В., Костюков С.М., Кащенко Е.В.</i>	103
ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЛАКФИОЛИ (SHEIRANTHUS SHEIRI L.) ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УДОБРЕНИЙ <i>Симонович Е.И., Гончарова Л.Ю., Жумбей А.И.</i>	110
ЗАКОНОМЕРНАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗЕЛЕННЫХ НАСАЖДЕНИЙ С РАСПРОСТРАНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ЛАНДШАФТОВ В САРАТОВЕ <i>Сокольская О.Б., Иванова И.Е.</i>	115
РОЛЬ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ПОВЫШЕНИИ НАКОПЛЕНИЯ БИОМАССЫ И УСТОЙЧИВОСТИ АРТИШОКА КОЛЮЧЕГО К КОРНЕВОЙ ГНИЛИ <i>Холмуродов Э.А., Абзалов А.А., Камбаров Ш.Г., Нуралиев Х.Х., Абзалова Н.А.</i>	120
О РЕЗУЛЬТАТАХ УСПЕШНОЙ ИНТРОДУКЦИИ И АККЛИМАТИЗАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД В ПОЯСЕ АРЧОВЫХ ЛЕСОВ КЫРГЫЗСТАНА <i>Шамишев Б.Н., Исмаилова Ж.А., Турдуев А.Э., Мурзакулов С.С.</i>	126

Науки о Земле (25.00.00)

РАЗВИТИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ОЦЕНКИ РИСКА ЧС В РЕЗЕРВУАРНЫХ ПАРКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА <i>Аксенов С.Г., Елизарьев А.Н., Манякова Г.М., Габдулхаков Р.Р., Кияшко Л.Ю., Акшенцев В.В.</i>	131
ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ГЛОБАЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ О ВЛАГОСОДЕРЖАНИИ АТМОСФЕРЫ <i>Аль-Тамими М.А., Чукин В.В.</i>	137
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ И ИХ ДЕГРАДАЦИЯ НА ТЕРРИТОРИИ БАССЕЙНА РЕКИ СЕЛЕНГИ <i>Белозерцева И.А., Екимовская О.А., Энхтайван Д.</i>	142
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РЕГИОНА СРЕДСТВАМИ ГИС (НА ПРИМЕРЕ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ) <i>Волкова Е.С., Мельник М.А.</i>	148
КОМПЛЕКС ДЛЯ ПРОВЕРКИ СКВАЖИННЫХ ИНКЛИНОМЕТРОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ GPS/ГЛОНАСС-ТЕХНОЛОГИЙ <i>Гормаков А.Н., Андронов А.А.</i>	154
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЧС, ВЫЗВАННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ <i>Кияшко И.Ю., Кияшко Л.Ю., Елизарьев А.Н., Манякова Г.М., Габдулхаков Р.Р., Мартынова О.Г.</i>	159

ВИРТУАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И МНОГОМЕРНЫЕ ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ <i>Косиков А.Г., Ушакова Л.А.</i>	164
СОТВОРЧЕСТВО ЧЕЛОВЕКА С ПРИРОДОЙ: ПРОБЛЕМЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОГРАФИИ XX–XXI ВЕКОВ <i>Напрасников А.Т., Дмитриева В.Т., Напрасникова Е.В.</i>	170
СОЗДАНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВЕРХНЕЮРСКИХ КОЛЛЕКТОРОВ В ПРЕДЕЛАХ НИЖНЕВАРТОВСКОГО СВОДА <i>Синцов И.А., Ковалев И.А., Евдокимова А.С., Фахртдинова Г.М.</i>	177
ОЦЕНКА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В РЕГИОНАХ РЕСУРСНОЙ ОРИЕНТАЦИИ <i>Степанько Н.Г., Степанько А.А.</i>	182
ОЦЕНКА ФИТОТОКСИЧНОСТИ И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВ ГОРОДСКИХ ЛАНДШАФТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ (НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА СУДОГДА) <i>Чеснокова С.М., Савельев О.В., Губская С.В.</i>	187
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ НА РАЗВИТИЕ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ РОГОЗА ШИРОКОЛИСТНОГО <i>Шулаев Н.С., Пряничникова В.В., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р.</i>	193

CONTENTS
Chemical sciences (02.00.00)

POTENTIOMETER, AND CARBAZOLE-SULFURIC METHODS FOR THE DETERMINATION OF GALACTURONIC ACID IN PLANT POLYSACCHARIDES <i>Gashevskaya A.S.</i>	9
STABILITY AND RATES OF INTERCONVERSION BETWEEN ANTHOCYANIN FORMS IN SOLUTION <i>Deyneka L.A., Blinova I.P., Kulchenko Y.I., Ozer P.S., Saenko I.I., Deyneka V.I.</i>	16
SYNTHESIS SYMMETRICAL ADAMANTYL-CONTAINING BIS-THIOCARBAMATES <i>Ivankina O.M., Butov G.M., Burmistrov V.V., Kryukova D.A., Pitushkin D.A., Perevalova E.A.</i>	21
INDUSTRIAL TECHNOLOGIES OF PRODUCING OIL SORBENT AND IMPROVER ON THE BASE PHOSPHATE VITREOUS FERTILIZER <i>Karapetyan K.G., Kovina D.O.</i>	25
STUDYING THE KINETICS OF HYDROGENATION NITROBENZENE IN 1% PT CATALYST CONTAINING Eu_2O_3 AND Sm_2O_3 <i>Kurunina G.M., Butov G.M., Bezbabnykh M.V.</i>	28
THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL AND RELAXATION PROPERTIES OF POLYMER NANO- AND MAKROKOMPOZITOV BASED ON CROSS-LINKED POLYMERS <i>Magomedov Gas.M., Magomedov M.R., Abakarov S.A., Magomedov Gus.M., Fataliev M.B.</i>	32
SOLID-CONTACT LITHIUM-SELECTIVE ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON CONDUCTING POLYMER POLY (3-OKTYLTHIOPHENE) <i>Markuzina N.N.</i>	39
CHEMICAL PROCESS CLEANING PROVISORY PROSTHESIS <i>Matveev S.V., Orekhov S.N.</i>	44
ANALYSIS MATHEMATICAL METHODS OF CONTROL INFLUENCE POLLUTING SUBSTANCES ON THE ENVIRONMENT <i>Minitaeva A.M.</i>	48
THE INTERACTION OF [4-OXOQUINAZOLIN-3(4H)-YL]ACETIC ACID ESTERS WITH GUANIDINE AND IT'S DERIVATIVES <i>Ozerov A.A., Novikov M.S., Glukhova E.G.</i>	53
HEMOSORBENTS ON THE BASIS OF POLIKAPROAMID: SYNTHESIS AND STUDYING <i>Perevalova E.A., Butov G.M., Ivankina O.M., Kiba A.A.</i>	57
THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE ORGANIC MASS OF PEAT IN THE YAROSLAVL REGION <i>Polovetskaya O.S., Boykova O.I.</i>	61
THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOHYDRATE BASED HETEROCYCLIC DERIVATIVES <i>Sarymzakova R.K., Dzhamanbaev Z.A., Abdourashitova Y.A., Suleymanova S.S., Sarymzakova B.K.</i>	65
LEARNING TECHNOLOGY BITTERS «ILI» FROM AMARANTH <i>Uzhanova R.U., Ospanov A., Kazbekova A.</i>	70
USING THE RESULTS OF MASS SPECTROMETRY IN THE PROOF OF STRUCTURE OF PRODUCTS OF THE PRIMARY REACTION OF AMINOINDOLES WITH B-KETOESTERS <i>Yamashkin S.A., Stepanenko I.S., Kotkin A.I.</i>	76

Agricultural sciences (06.01.00, 06.03.00)

EFFECTIVITY OF COMPOSITIONS BASED ON BENOMIL AT SPRING WHEAT <i>Vlasenko N.G., Teplyakova O.I., Khalikov M.S., Khalikov S.S.</i>	80
EFFECT OF EXTRACTS OF CABBAGE (BRASSICA OLERACEA L.) ON TUMOR CELL LINE M HELA <i>Kirakosyan R.N., Balakina A.A., Kalashnikova E.A.</i>	85
BARLEY YIELD DEPENDANCE ON HTC AND FERTILIZERS <i>Musaev F.A., Zakharova O.A.</i>	89
ASSESSMENT OF WASTE GALVANIC PRODUCTION OF PERFORMANCE-SOD-PODZOLIC SOILS <i>Podolets A.A., Martsev A.A.</i>	98
METHODS FOR IDENTIFYING MECHANISMS OF ADAPTATION OF TREE SPECIES <i>Semenyutina A.V., Kostyukov S.M., Kaschenko E.V.</i>	103
CHANGES IN SOME BIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ORDINARY CHERNOZEM AND MORPHOLOGICAL PARAMETERS OF CHEIRANTHUS CHEIRI L. AT THE USE OF FERTILIZERS <i>Simonovich E.I., Goncharova L.Y., Zhumbey A.I.</i>	110
NATURALLY THE RELATIONSHIP OF GREEN SPACE WITH THE DISTRIBUTION OF DIFFERENT LANDSCAPES IN SARATOV <i>Sokolskaya O.B., Ivanova I.E.</i>	115
ROLE OF MINERAL FERTILIZERS IN IMPROVING BIOMASS FCCUMULATION FND STABILITY OF CYNARA SCOLYMUS L. TO ROOT ROT <i>Kholmurodov E.A., Abzalov A.A., Kamilov S.G., Nuraliev K.K., Abzalova N.A.</i>	120
ABOUT THE RESULTS OF THE SUCCESSFUL INTRODUCTION AND ACCLIMATIZATION OF TREE SPECIES IN THE BELTS OF THE JUNIPER FORESTS IN KYRGYZSTAN <i>Shamshiev B.N., Ismailova Z.A., Turduev A.E., Murzakulov S.S.</i>	126

Earth sciences (25.00.00)

DEVELOPMENT OF METHODOICAL BASES OF THE EMERGENCY RISK ASSESSMENT IN RESERVOIR PARKS WITH USE OF THE ANALYSIS SYSTEM METHODS <i>Aksenov S.G., Elizarev A.N., Manyakova G.M., Gabdulkhakov R.R., Kiiashko L.Y., Akshentsev V.V.</i>	131
PARAMETERIZATION OF GLOBAL EVAPORATION RATE BASED ON SATELLITE DATA OF PRECIPITABLE WATER VAPOR <i>Al-Tameemi M.A., Chukin V.V.</i>	137
AGRICULTURAL LAND USE AND LAND DEGRADATION IN THE SELENGA RIVER BASIN <i>Belozertseva I.A., Ekimovskaya O.A., Enkhtayvan D.</i>	142
ENERGY CHARACTERISTIC OF RENEWABLE NATURAL RESOURCES OF THE REGION BY GIS (FOR EXAMPLE OF TOMSK OBLAST) <i>Volkova E.S., Melnik M.A.</i>	148
THE DOWNHOLL INCLINOMETERS CALIBRATION COMPLEX ON THE DEPOSIT WITH GPS/GLONASS-TECHNOLOGY APPLICATION <i>Gormakov A.N., Andronov A.A.</i>	154
MODELING OF THE ECOLOGICAL EMERGENCIES CAUSED BY POLLUTION OF WATER OBJECTS <i>Kiyashko I.Y., Kiyashko L.Y., Elizarev A.N., Manyakova G.M., Gabdulkhakov R.R., Martynova O.G.</i>	159

VIRTUAL MODELLING AND MULTIDIMENSIONAL GEOGRAPHICAL MODELS <i>Kosikov A.G., Ushakova L.A.</i>	164
MAN-NATURE CO-CREATIVE WORK: PROBLEM IN APPLIED GEOGRAPHY OF THE 20–21 ST CENTURIES <i>Naprasnikov A.T., Dmitrieva V.T., Naprasnikova E.V.</i>	170
CREATION OF UPPER JURASSIC UNIVERSAL HYDRODYNAMIC MODEL FOR NIZHNEVARTOVSK ARCH <i>Sintsov I.A., Kovalev I.A., Evdokimova A.S., Fakhrtdinova G.M.</i>	177
ESTIMATION OF ECOLOGICAL-ECONOMIC SITUATION IN THE REGIONS OF RESOURCE ORIENTATION <i>Stepanko N.G., Stepanko A.A.</i>	182
PHYTOTOXICITY ASSESSMENT AND ENZYMATIC ACTIVITY OF SOILS URBAN LANDSCAPE POLLUTED BY HEAVY METALS (ON THE EXAMPLE OF SUDOGDA) <i>Chesnokova S.M., Savelev O.V., Gubskaya S.V.</i>	187
THE RESEACH OF OIL CONTAMINATED SOIL EFFECT ON HIGHER PLANTS GERMINATION IN TERMS OF TYPHA LATIFOLIA <i>Shulaev N.S., Pryanichnikova V.V., Bykovskiy N.A., Kadyrov R.R.</i>	193

УДК 54.543.4

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ И КАРБАЗОЛ-СЕРНЫЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДАХ

Гашевская А.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, e-mail: asg30@tpu.ru*

В литературных источниках отмечено, что галактуроновая кислота является главным компонентом пектиновых веществ, которые обладают широким спектром фармакологических свойств, что делает их ценными и перспективными веществами для разработки лекарственных средств при лечении ряда заболеваний. В данной работе для сравнительного определения галактуроновой кислоты в растительных полисахаридах были использованы два метода: карбазол-серный метод и метод потенциометрического титрования. Результаты определения галактуроновой кислоты согласуются между собой. Однако результаты, полученные при использовании карбазол-серного метода, завышены, что связано с мешающим влиянием нейтральных сахаров на определение галактуроновой кислоты. Наиболее богатыми галактуроновой кислотой являются растительные полисахариды, выделенные из аира болотного и люцерны посевой. Содержание галактуроновой кислоты в них составляет $39,90 \pm 0,06$ и $24,10 \pm 0,06\%$ соответственно. В работе был предложен метод потенциометрического титрования для исследования конформационных свойств растительных полисахаридов. Было выявлено, что все растительные полисахариды обладают вторичной структурой в водном растворе, которая разрушается при введении солевых растворов NaCl разных концентраций 0,001; 0,025 и 0,05 М. Концентрация соли 0,05 М была достаточна для разрушения вторичной структуры растительных полисахаридов (клубок или спираль) в водном растворе, что отразилось в нормальном ходе кривой титрования слабым раствором КОН 0,01 н.

Ключевые слова: галактуроновая кислота, растительные полисахариды, карбазол-серный метод, потенциометрическое титрование

POTENTIOMETER, AND CARBAZOLE-SULFURIC METHODS FOR THE DETERMINATION OF GALACTURONIC ACID IN PLANT POLYSACCHARIDES

Gashevskaya A.S.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: asg30@tpu.ru

The literature has noted that galacturonic acid is the main component of pectin, which have a wide range of pharmacological properties, making them valuable and promising materials for the development of drugs for the treatment of diseases. In this paper, a comparative determination of galacturonic acid in plant polysaccharides have been used two methods: the carbazole-sulfuric method and potentiometric titration. The results of determination of galacturonic acid agreement. However, the results obtained by using the carbazole-sulfuric method overestimated, due to the interfering effect on the determination of neutral sugars galacturonic acid. The richest plant galacturonic acid is a polysaccharide extracted from Calamus and alfalfa. The content of the galacturonic acid which was $39,90 \pm 0,06$ and $24,10 \pm 0,06\%$, respectively. The paper proposed a method for the potentiometric titration study conformational properties of plant polysaccharides. It was found that all vegetable polysaccharides have secondary structure in aqueous solution, which is destroyed by the introduction of salt solutions of different concentrations of 0,001 m NaCl, 0,025 and 0,05 M. The salt concentration of 0,05 M was sufficient to disrupt the secondary structure of plant polysaccharides (coil or spiral) in an aqueous solution, which is reflected in the normal course of the titration curve of a weak solution of 0,01 N KOH.

Keywords: galacturonic acid, vegetable polysaccharides, carbazole-sulfuric method, potentiometric titration

Растительные полисахариды – важнейший класс природных соединений, находящихся практическое использование в различных областях науки и техники. Полисахариды в последние годы привлекают внимание исследователей в связи с тем, что являются веществами с широким спектром биологической активности [17].

Особое место среди растительных полисахаридов занимают пектиновые полисахариды. Они представляют собой уникальный комплекс биологически активных полисахаридов с детоксицирующими, радиопро-

текторными и другими лечебно-профилактическими свойствами [4].

Разнообразные по структуре и физико-химическим характеристикам растительные полисахариды обладают обширным набором фармакологических свойств. Они снижают такой важный фактор риска сердечно-сосудистых заболеваний, как уровень холестерина в сыворотке крови. Показано, что ряд производных биополимеров полисахаридного типа проявляют антикоагулянтную активность [4]. Кроме того, некоторые растительные полисахариды

можно рассматривать как пребиотики, т.е. пищевые ингредиенты, которые стимулируют рост полезной микрофлоры кишечника и ограничивают размножение патогенных бактерий [7].

Также растительные полисахариды являются перспективными веществами для получения новых соединений путем химической модификации, используемых в нефтедобыче, буровых работах, пищевой, и косметической промышленности [6].

Кислые полисахариды обладают широким спектром фармакологических свойств, что делает их ценными и перспективными веществами для разработки лекарственных средств при лечении ряда заболеваний.

Известно, что галактуроновая кислота (рис. 1) является главным компонентом пектиновых веществ [11]. Одним из основных этапов исследования структуры полисахаридов является процедура определения в них содержания галактуроносовой кислоты.

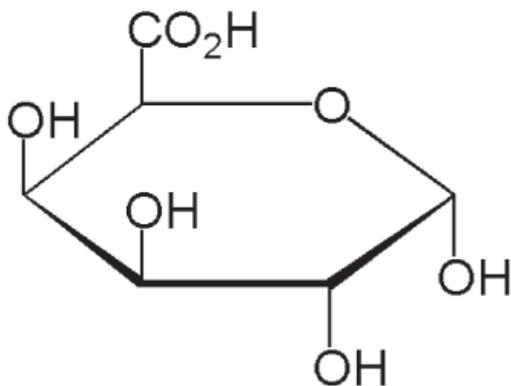


Рис. 1. Структурная формула галактуроносовой кислоты

Одним из самых распространенных методов определения галактуроносовой кислоты является карбазол-серный метод, основанный на цветной реакции карбазола с продуктами окисления моносахаров, образующихся после разрушения полимерных молекул полисахаридов концентрированной серной кислотой [10]. Преимуществом метода является возможность избирательного определения кислых и нейтральных сахаров. Эта особенность основана на различиях в УФ-спектрах продуктов деградации нейтральных сахаров и уоновых кислот [16]. Недостатками являются трудоемкость метода, длительность, метод требует использования вредных концентрированных кислот и щелочей, осуществляется в несколько этапов, один анализ занимает 6 часов [14].

Поэтому в данной работе в качестве альтернативы карбазол-серного метода для

сравнительного определения процентного содержания галактуроносовой кислоты в полисахаридах, выделенных из разного растительного сырья, предложен метод потенциометрического титрования, позволяющий оценить количество карбоксильных групп, величину рК полимера и степень ионизации α .

Преимущества данного метода заключаются в том, он более чувствителен; исключает субъективные ошибки, связанные с визуальным установлением конечной точки титрования; позволяет осуществлять титрование в мутных и окрашенных растворах; дает возможность при определенных условиях дифференцированно определять компоненты из одной пробы [9].

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили полисахариды, выделенные из растительного сырья: аира болотного, стеблей и листьев люцерны посевной, листьев липы, девясила, клевера лугового. Выделение полисахаридов проводили в Центре внедрения технологий СибГМУ.

Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Cary 60 (Agilent Technologies, Германия) в кварцевых кюветах 10 мм.

Потенциометрическое титрование проводили на УЛК-электрохимическом стенде (ООО Томьаналит, Томск).

Определение галактуроносовой кислоты карбазол-серным методом

Данный метод основан на цветной реакции карбазола с продуктами окисления моносахаров, образующихся после разрушения полимерных молекул полисахаридов концентрированной серной кислотой.

Для увеличения селективности определения галактуроносовой кислоты в растительных полисахаридах и уменьшения влияния нейтральных сахаров на результаты определения галактуроносовой кислоты карбазол-серным методом разрушение полимерной молекулы проводили серной кислотой в присутствии сульфаминовой кислоты, которая препятствует реакции карбазола с альдозами, образовавшимися при гидролизе растительных полисахаридов [2].

Методика заключалась в следующем: навеску 0,1000 г растительного полисахарида растворяли в 25 мл воды при интенсивном перемешивании до полного растворения (раствор А). В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду (раствор Б). В пробирку с раствором А и раствором Б объемом 250 мкл добавляли 0,01 мл раствора сульфаминовой кислоты и тщательно перемешивали. Затем пробирки помещали в емкость со льдом и осторожно, по каплям, по стенке пробирки приливали 1,5 мл раствора тетрабората натрия в серной кислоте, охлажденного до комнатной температуры, не допуская нагревания смеси. Далее пробирки нагревали на кипящей водяной бане в течение 6 минут, после чего вновь охлаждали в емкости со льдом. В пробирку добавляли 0,05 мл раствора карбазола и помещали в кипящую водяную баню на 10 минут, затем охлаждали до комнатной температуры и измеряли оптическую плотность относительно раствора сравнения 525 ± 2 нм [12].

Определение галактуроновой кислоты методом потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование растительных полисахаридов проводили в водных растворах, а также в растворах соли NaCl, разных концентраций: 0,001; 0,025; 0,05 М.

Методика заключалась в следующем: навеску полисахарида 0,0100 г растворяли в 10 мл воды в стакане для титрования емкостью 50 мл. Для непрерывного перемешивания использовали магнитную мешалку. Электрохимическая ячейка состояла из стеклянного и хлоридсеребряного электродов. В качестве титранта использовали 0,01 Н раствор щелочи КОН. Измерение pH производили через каждые 0,2 мл добавки титранта. Точку эквивалентности определяли по методу Грана [13].

Результаты исследования и их обсуждение

Для определения галактуроновой кислоты карбазол-серным методом измеряли оптическую плотность при длине волны 525 ± 2 нм. Градуировочная зависимость оптической плотности комплекса карбазола с кислыми сахарами от концентрации галактуроновой кислоты в модельных растворах представлена на рис. 2. Прямолинейная зависимость наблюдалась в области концентраций галактуроновой кислоты от 0,03 до 0,5 мг/мл.

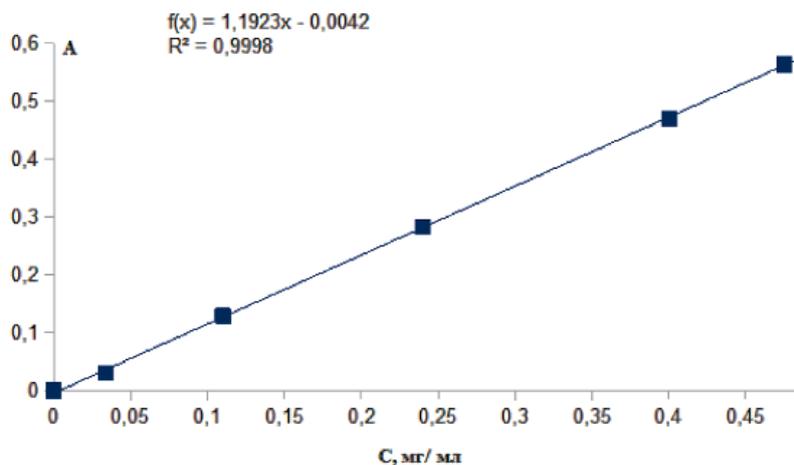


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса карбазола с кислыми сахарами от концентрации галактуроновой кислоты в модельных растворах

Общее содержание галактуроновой кислоты в исследуемых образцах полисахаридов проводили методом градуировочного графика с пересчетом результатов в процентах.

Общее содержание галактуроновой кислоты в исследуемых образцах полисахаридов, выраженное в процентах, представлено в табл. 1. Из полученных результатов видно, что наиболее богатыми галактуроновой кислотой являются растительные полисахариды аира болотного и люцерны посевной.

Таблица 1

Общее содержание галактуроновой кислоты в образцах полисахаридов

Растительное сырье	Содержание галактуроновой кислоты, %
Липа	$12,56 \pm 0,62$
Девясил	$15,55 \pm 0,78$
Аир болотный	$40,33 \pm 2,02$
Люцерна посевная	$24,31 \pm 1,22$

Несмотря на то, что карбазол-серный метод широко используется для количественного определения сахаров, он имеет ряд недостатков, таких как длительность подготовки эксперимента, использования вредных и концентрированных кислот и щелочей.

В связи с чем в качестве альтернативы в данной работе предложен метод потенциометрического титрования. На рис. 3 представлена кривая потенциометрического титрования растительных полисахаридов на примере аира болотного.

При использовании потенциометрической индикации конечной точки титрования возникают трудности, связанные с отсутствием четко выраженных перегибов на кривых титрования функциональных групп кислотного характера, что требует последующей математической обработки результатов, такой как построение кривых Грана [1]. Все кривые потенциометрического титрования растительных полисахаридов обработаны по методу Грана.

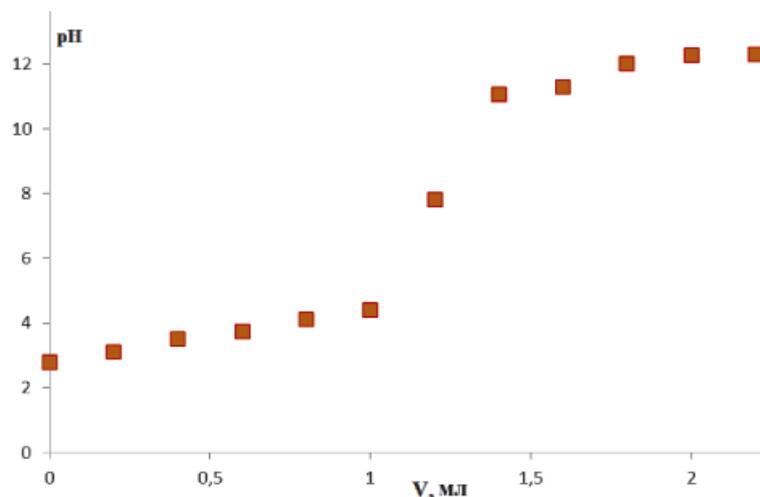


Рис. 3. Кривая потенциметрического титрования аира болотного

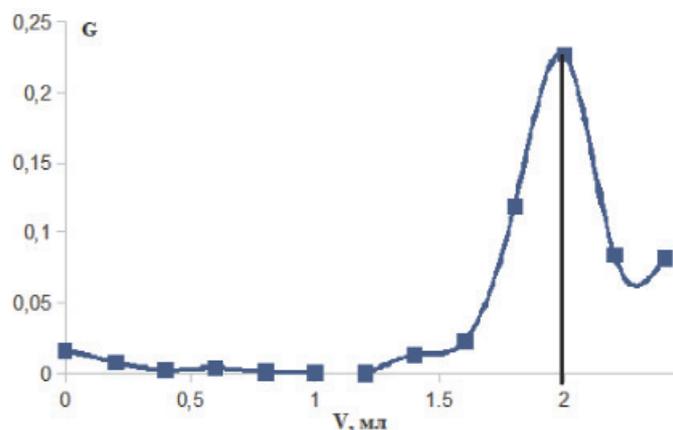


Рис. 4. Определение точки эквивалентности кривой потенциметрического титрования аира болотного методом Грана.

На рис. 4 представлен пример определения конечной точки титрования по методу Грана на примере аира болотного (зависимость величины G от объема титранта):

$$G = (W + V) \cdot 10^{-E} \text{ — для кислой среды;}$$

$$G = (W + V) \cdot 10^{(E-14)} \text{ — для щелочной среды,}$$

где V – объем титранта, мл; E – значения потенциала, B ; W – начальный объем пробы, мл.

На основании рис. 4 конечная точка титрования равна объему 2 мл, что соответствует количеству карбоксильных групп $39,90 \pm 0,06\%$. Результаты по определению галактуроновой кислоты методом потенциметрического титрования в образцах полисахаридов представлены в табл. 2.

Из полученных результатов видно, что наиболее богатые галактуроновой кислотой являются растительные полисахариды, выделенные из аира болотного и люцерны посевной, что согласуется с результатами, полученными карбазол-серным методом.

Таблица 2

Общее содержание галактуроновой кислоты в образцах полисахаридов

Растительное сырье	Содержание галактуроновой кислоты, %
Аир болотный	$39,90 \pm 0,06$
Девясил	$15,10 \pm 0,04$
Липа	$12,12 \pm 0,04$
Люцерна посевная	$24,10 \pm 0,06$

Однако результаты определения галактуроновой кислоты карбазол-серным методом завышены по сравнению с результатами метода потенциметрического титрования, что связано с мешающим влиянием нейтральных сахаров на определение кислых сахаров карбазол-серным методом.

Необходимо отметить преимущество метода потенциометрического титрования для определения количества свободных неэтерифицированных карбоксильных групп и возможностью использования для изучения конформационных свойств растительных полисахаридов.

Известно, что в водных растворах растительным полисахаридам свойственна высокая специфичность уровней структурной организации макромолекул, что оказывает влияние на определенные параметры, определяемые инструментальными методами анализа. Так, например, при подборе элюента для эксклюзионной хроматографии необходимо учитывать конформационные свойства растительных полисахаридов в водных и солевых растворах [8].

Полимеры являются сложными системами, которые имеют вторичную структуру в виде α -спирали и β -спирали за счет слабых электростатических сил притяжения. Данные свойства проявляются в аномальном ходе кривой титрования, по сравнению с веществами, не обладающими данными свойствами [3].

Исследование конформационных переходов растительных полисахаридов заключается в исследовании зависимости величины константы диссоциации (pK) от степени ионизации (α) [3, 8].

Величину pK определяют из данных потенциометрического титрования растительных полисахаридов и низкомолекулярного аналога (галактуроновой кислоты) по формуле

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Величина степени ионизации (α) может быть определена либо из справочных

данных, либо экспериментально из потенциометрического титрования растворов растительных полисахаридов стандартным раствором КОН. Для нахождения α принимают, что в отсутствие щелочи степень диссоциации = 0, а в точке нейтрализации = 1 и что между количеством добавленной КОН и α существует прямолинейная зависимость [5].

При титровании водных растворов растительных полисахаридов происходит разрушение вторичной структуры макромолекул вследствие взаимного отталкивания одноименных заряженных звеньев цепи. Кооперативный конформационный переход проявляется в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналогичными кривыми для полиэлектролитов, макромолекулы которых не обладают вторичной структурой в водном растворе [15].

На рис. 5 представлена зависимость константы диссоциации (pK) растительных полисахаридов от степени ионизации (α) в водных растворах на примере полисахаридовaira болотного.

На рисунке можно выделить 3 участка:

I – ионизация внешних карбоксильных групп в структурированной форме ($\alpha \sim 0-0,6$).

II – участок соответствует конформационному переходу, сопровождающемуся резким увеличением величины pK от α с небольшим пологим участком. На этом участке величина pK с ростом заряда на цепи не увеличивается в связи с компенсацией разворачивания цепи за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп и уменьшения линейной плотности заряда.

III – участок подъема кривой, который отвечает ионизации макромолекулы в неструктурированной форме.

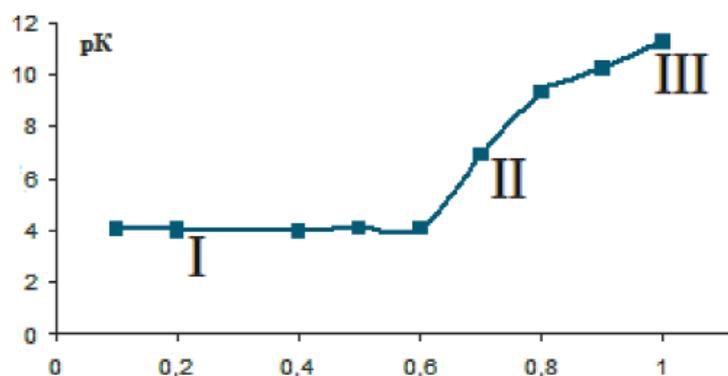


Рис. 5. Зависимость константы диссоциации от степени ионизации полисахаридовaira болотного

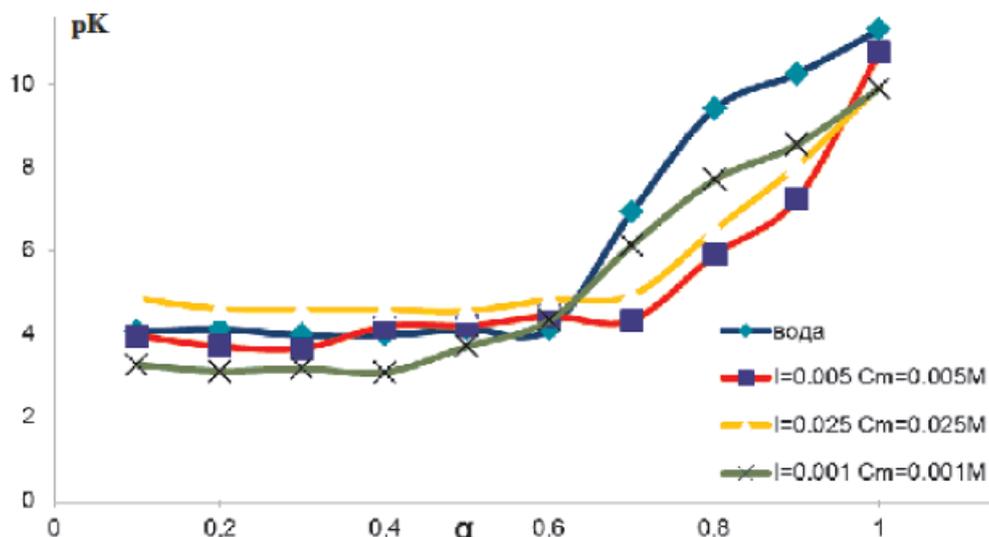


Рис. 6. Зависимости константы диссоциации от степени ионизации аира болотного, полученные при нейтрализации полимера в водном растворе NaCl разных концентраций

Согласно рис. 5 можно отметить, что кривая титрования имеет участок II, что указывает на наличие вторичной структуры (спираль или клубок) в водном растворе.

С введением в раствор растительных полисахаридов сильного электролита происходит ионизация полимера в неструктурированной форме и участок II исчезает.

На рис. 6 представлена кривая титрования зависимости величины pK от α растительных полисахаридов в водном растворе и в солевых растворах разной концентрации на примере аира болотного.

Очевидно, что в водном растворе NaCl при повышении его концентрации аномальный переход кривой титрования не наблюдается. В растворах солей для растительных полисахаридов свойственно разрушение вторичной структуры. В связи с этим в водном растворе NaCl (0,005 M) кривая титрования приобретает стандартный вид. Таким образом, методом потенциометрического титрования можно учесть результаты исследования конформационных свойств растительных полисахаридов при подборе подвижной фазы для определения молекулярной массы методом эксклюзионной хроматографии.

Выводы

Проведено сравнительное определение галактурановой кислоты в растительных полисахаридах карбазол-серным методом и методом потенциометрического титрования. Результаты определения галактурановой кислоты карбазол-серным методом завышены по сравнению с результатами метода потенциометрического титрования, что связано с мешающим влиянием нейтральных сахаров на определение кислых сахаров карбазол-серным методом. Наиболее богатыми галактурановой кислотой являются растительные полисахариды, выделенные из аира болотного. Отмечено, что метод потенциометрического титрования является достаточно простым в использовании, экспрессным и недорогим по сравнению с карбазол-серным методом.

Исследованы конформационные свойства растительных полисахаридов при анализе кривых титрования растворов полисахаридов (зависимость pK от α) без и с последующим добавлением растворов NaCl разных концентраций. Выявлено, что при концентрации NaCl 0,05 M аномальный ход кривой титрования не наблюдается, что связано с ионизацией

полимера из неструктурированной формы, вторичная структура полимера исчезает при введении сильного электролита в раствор полисахарида.

Список литературы

1. Георгиевский В.П. Биологически активные вещества лекарственных растений / Н.Ф. Комисаренко, С.Е. Дмитриук. – Новосибирск, – 2000.
2. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В.А. Кабанова // Химия. – М., 2005.
3. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. – М.: «Мир», 2000.
4. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорган. хим. – 1998. – Т. 24. – № 7. – С. 483–501.
5. Генфорд П.М. Физическая химия полимеров. – М.: «Химия», 2005.
6. Усов А.И., Выделение и исследование полисахаридов: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2002.
7. Хотимченко Ю.С., Ермак И.М., и соавт. Фармакология не крахмальных полисахаридов // Вестник ДВО РАН. – 2005. – № 1. – С. 234–237.
8. Цветков В.Н. Структура макромолекул в растворах / В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. – М.: «Наука», 2004.
9. Dubois M., Colorimetric method for determination of sugars and related substances / Gilles K.A., Hamilton J., Roberts P.A., Smith F. // *Analyt. Chem.* – 2006. – Vol. 28. – P. 350–35.
10. Galambos J.T. The reaction of carbazole with carbohydrates: I. Effect of borate and sulfamate on the carbazole color of sugars // *Anal. Biochem.* – 2001. – Vol. 19. – P. 119–132.
11. Kulicke W.M. Characterization of water-soluble polysaccharides of the molar mass and particle size as well as their distribution / C. Clasen, C. Lohman // *Macromol. Symp.* – 2005. – Vol. 223. – P. 151–174.
12. Taylor K.A. *Anal. Biochem* / Buchanan-Smith J.G. – 1998. – P. 190–201.
13. Teresa M., Laguna R., Medrano R., Polymer characterization by size-exclusion chromatography with multiple detection // *Journal of Chromatogr. A.* – 2001. – Vol. 919. – P. 13–19.
14. Tullia, M.C. Colometric method for determination of sugar // *Analytical chemistry.* – 1999. – Т. 56. – № 8. – P. 89–94.
15. Wang Guang-li, Wu Song-quan, Wu Qiao-feng. Separation, purification and identification of acidic polysaccharide fraction extracted from *Boletus edulis* and its influence on mouse lymphocyte proliferation in vitro // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.* – 2013. – № 12. – P. 431–437.
16. Whistler R.L., Smart C.L., *Polysaccharide Chemistry*, Academic Press Inc. – New York, N.Y., 1999. – P. 27.
17. Xubo Fang, Bo Jiang, and Xiaolan Wang. Purification and Partial Characterization of an Acidic Polysaccharide with Complement Fixing Ability from the Stems of *Avicennia Marina* // *Journal of Biochemistry and Molecular Biology.* – 2006. – Vol. 39, № 5, September. – P. 546–555.
18. Xubo Fang, Bo Jiang, and Xiaolan Wang. Purification and Partial Characterization of an Acidic Polysaccharide with Complement Fixing Ability from the Stems of *Avicennia Marina* // *Journal of Biochemistry and Molecular Biology.* – 2006. – Vol. 39, № 5, September. – P. 546–555.

УДК 543.421/424:543.64

СОХРАННОСТЬ И ПЕРЕХОД МЕЖДУ ФОРМАМИ АНТОЦИАНОВ В РАСТВОРАХ

Дейнека Л.А., Блинова И.П., Кульченко Я.И., Озер П.С., Саенко И.И., Дейнека В.И.
ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»,
Белгород, e-mail: deyneka@bsu.edu.ru

Проведен анализ требования выдержки растворов антоцианов при pH = 1 в течение 15 мин (и не более 1 ч) по используемой во всем мире методике и по ГОСТ, принятому в РФ. В исследовании использованы экстракты трех растительных источников – плодов черники и паслена черного, а также оберток пурпурной кукурузы. Из стартового экстракта были приготовлены три раствора с различными значениями pH. Перед спектрофотометрическим определением из каждого из них были приготовлены растворы с pH = 1, оптическую плотность которых контролировали в течение времени, превышающего нормативный 1 час. В итоге было показано, что в общем случае время, необходимое для установления равновесия после скачкообразного уменьшения кислотности от pH = 3 (имитация среды соков) и pH = 4,5 до pH = 1 может превышать сутки; но процесс более чем на 98% завершается при выдержке в течение 6 ч. По этой причине недоопределение антоцианов при выдержке раствора при pH = 1 менее 1 ч может достигать 8–9%. Кроме того, установлено, что выдержка экстрактов неацелированных антоцианов при pH = 3 или 4,5 может привести к безвозвратным потерям от 10 до 20% антоцианов исходного экстракта, увеличивающимся с ростом выдержки при этих pH; в случае ацелированных антоцианов потери значительно снижаются.

Ключевые слова: спектрофотометрия, антоцианы, соотношение форм, растворы, pH, стабильность, скорость

STABILITY AND RATES OF INTERCONVERSION BETWEEN ANTHOCYANIN FORMS IN SOLUTION

Deyneka L.A., Blinova I.P., Kulchenko Y.I., Ozer P.S., Saenko I.I., Deyneka V.I.
Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: deyneka@bsu.edu.ru

The analysis of requirements to measure the solution absorption at pH = 1 after 15 and no more than 1 h from the time of solution preparation according worldwide accepted method as well as to the State Standard, adopted in the Russian Federation has been done in the paper. The study used extracts from three plant sources – fruits of blueberries and black nightshade, as well as of purple corn husk. From the initial extracts three solutions with different pH values were prepared. Before spectrophotometric determination, for each of them the acidity was returned to pH = 1, and the optical density was monitored over time exceeding 1 hour. Finally it was shown that in general case the time required to establish equilibrium after an abrupt increase in acidity from pH = 3 (simulation of acidic fruit juices) and pH = 4,5 to pH = 1 can exceed the day; but the process is more than 98% is completed after 6 h. For this reason, underestimation of anthocyanin content in the extract solution can reach 8–9%. Furthermore it is established that exposure of non acylated anthocyanin extracts at pH 3 or 4,5 may result in irreversible loss of 10 to 20% of the source anthocyanins, increasing with the growth of exposure at this pH while in the case of acylated anthocyanins losses are significantly reduced.

Keywords: spectrophotometry, anthocyanins, the ratio of forms, solutions, pH, stability, rate

Антоцианы являются подклассом флавоноидов, их особенность – высокая растворимость в воде, существование в растворах нескольких pH-зависимых и независимых форм, некоторые из которых обладают окраской, а также высокая антиоксидантная активность и связанная с ней высокая биологическая активность [3]. В сфере интересов ученых антоцианы находятся с начала 20-го века, поэтому к настоящему времени накоплена обширная информация о свойствах этих соединений, которая, к сожалению, не всегда учитывается в современных работах. Так, например, при спектрофотометрическом определении антоцианов [1, 6] в пересчете на цианидин-3-глюкозид (или на мальвидин-3-глюкозид), выполняемом по принятой во всем мире методике, измеряют оптическую плотность растворов при двух pH для исключения из суммы полимерных антоцианов. При этом,

во-первых, не совсем понятно, зачем делают такое исключение, поскольку никто не анализировал влияние присутствия полимерных антоцианов ни на красящие свойства, ни на антиоксидантные свойства сложных смесей антоцианов. Но, во-вторых, наиболее любопытно требование выдержки раствора после понижения установления pH (1,0 или 4,5) 15 мин и не более 1 ч. По мнению авторов [6], при большей выдержке возможно получение завышенных показаний спектрофотометра (*All measurements should be made between 15 min and 1 hr after sample preparation, since longer standing times tend to increase observed readings*). Это довольно странно, поскольку дополнительный биосинтез антоцианов в экстрактах при pH = 1, представляется маловероятным. Настоящая работа посвящена экспериментальному анализу обоснованности данного требования.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований в настоящей работе были выбраны антоцианы экстрактов плодов паслена черного и черники, а также антоцианы экстракта обертки пурпурной кукурузы. Антоцианы первого источника представлены ацилированными гидроксикоричными кислотами 3,5-дигликозилированных производных антоцианидинов дельфинидинового ряда [2]; они были выбраны в качестве наиболее стабильных (по литературным данным) антоцианов [7]. Во втором случае в экстракте обнаруживают сложную смесь простых моногликозидов антоцианидинов дельфинидинового и цианидинового рядов [3], а в третьем случае в антоциановом комплексе превалируют производные только цианидина, большей частью ацилированные малоновой кислотой [4].

в красные тона – от оранжевого до синеватого оттенков ($\lambda_{\max} = 490\text{--}530\text{ нм}$), – в зависимости от строения. Считается, что при $\text{pH} = 1$ и ниже на ее долю в растворах приходится основная часть антоцианов. При повышении pH флавилиевая форма переходит в форму псевдооснования (полуацетальную), **II**. Эта форма не окрашена, – максимум абсорбции находится в коротковолновой области (около 270 нм). Полуацетали изомеризуются до цис- и транс-халконных форм (**III** и **IV**), которые должны иметь лишь немногим более длинноволновые максимумы абсорбции в УФ-диапазоне (330 и более нм) (рис. 1).

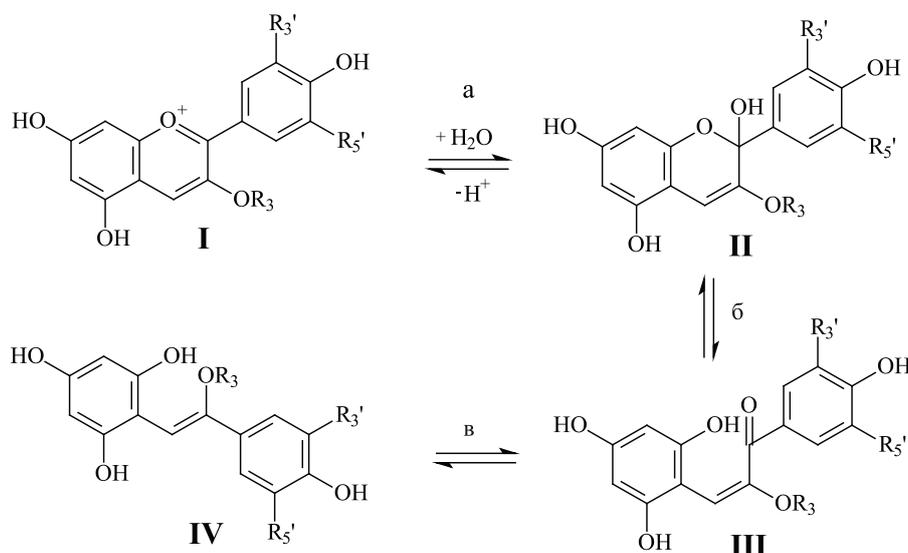


Рис. 1. Равновесия между четырьмя формами антоцианов

Экстракты получали настаиванием растительного материала в 0,1 М водном растворе HCl с последующим отделением экстракта от остатка фильтрованием через бумажный фильтр. Заданное значение pH (перед пробоподготовкой к спектрофотометрическому определению) устанавливали добавлением к аликвотной порции экстракта 1 М водных растворов HCl и NaOH с потенциометрическим контролем реакции среды (pH -метр Эксперт- pH , стеклянный комбинированный электрод ЭСК-1). Перед измерением оптической плотности растворов (спектрофотометр Shimadzu UV-2550, кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см) растворы готовили по методике [6].

Результаты исследования и их обсуждение

В средах от сильнокислых до слабокислых антоцианы могут существовать в виде четырех различных структур, между которыми устанавливается равновесие. Наиболее важна (как природный краситель) флавилиевая форма, **I**, в водных растворах окрашенная

Рассмотрим равновесие (а) между флавилиевой формой антоцианов (A^+ , **I**) и полуацетальной (B , **II**), которое можно представить уравнением



Такое равновесие описывается кажущейся константой равновесия (K):

$$K = \frac{[B] \cdot [H^+]}{[A^+] \cdot [H_2O]} \quad (2)$$

Если при одинаковой суммарной концентрации антоцианов изменять pH раствора, то характеристическая (для многих производных цианидина с максимумом абсорбции в районе 510–515 нм) окраска раствора будет ослабевать вследствие образования бесцветной полуацетальной формы B :

$$\frac{I_i}{I_0} = \frac{[A^+]}{[A^+] + [B]} = \frac{[A^+]}{[A^+] + [A^+] \cdot K \cdot [H_2O] / [H^+]} = \frac{[H^+]}{K^* + [H^+]} \quad (3)$$

Введенная константа K^* определяется как $K \cdot [H_2O]$. При этом результаты моделирования изменения окраски, представленные на рис. 2, показывают, что для значений констант на границах интервала (0,001; 0,003) следует ожидать недоопределения антоцианов из-за неполного превращения (на 1 и 3% соответственно) их во флавилиевую форму, а также из-за неполного обесцвечивания (на 3 и 1% соответственно) при переходе в форму полуацетала. При этом как рост, так и уменьшение константы приведет только к увеличению недоопределения антоцианов из-за крутых спуска и подъема кривых на рис. 2.

чем четырехкратного объем ацетатного буфера, без контроля pH полученного раствора, строго говоря, некорректно. Растительные экстракты также представляют собой буферные растворы, поэтому и буферной емкости добавки может не хватить для достижения $pH = 4,5$.

Из литературных данных известно, что равновесия (рис. 1, а и б) устанавливаются быстро, но равновесие (рис. 1, в) – очень медленно [8], хотя представить себе возврат менее напряженной структуры IV в стерически напряженную структуру III трудно. В другой работе [9] в качестве медленной стадии рассматривается

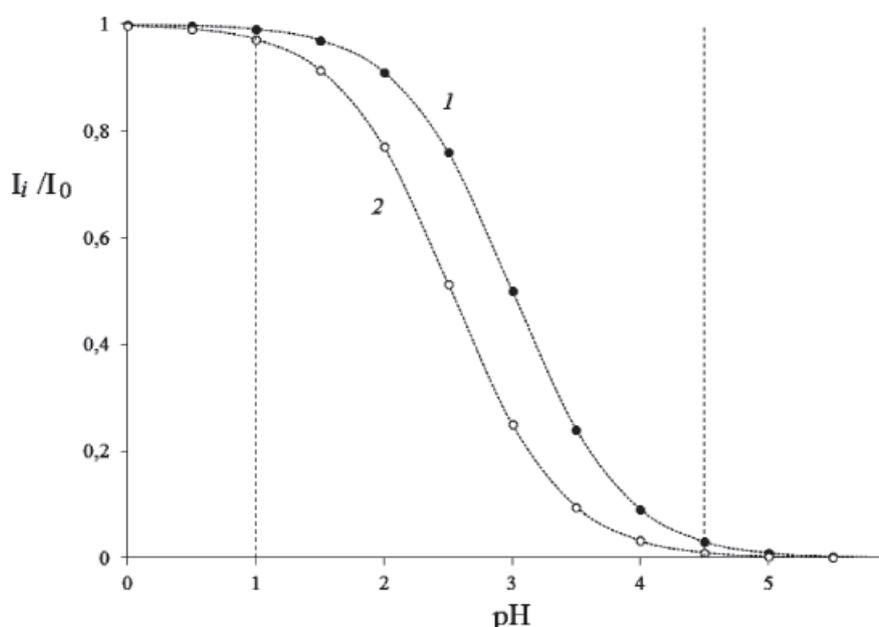


Рис. 2. Моделирование изменения интенсивности окраски раствора антоцианов в зависимости от pH и константы гидратации флавилиевого иона: $K^* = 0,001$ (1) и $0,003$ (2)

Вовлечение халконных форм (при установлении равновесия) ничего не меняет, поскольку равновесие между этими формами не зависит от pH. Таким образом, выбор pH трудно считать обоснованным. Действительно, тенденция к снижению оптической плотности при повышении pH ниже $pH = 4,5$ была установлена нами для ряда экстрактов. Впрочем, значительное повышение pH может привести к появлению окрашенных хиноидных структур, а неполнота определения антоцианов при использовании указанных pH может быть скорректирована изменением (уменьшением на 4%) коэффициента молярного погашения. Следует также учитывать, что предложение добавлять к экстракту более

переход II в III, а возврат трансхалконной формы IV в III и далее через II в I возможен при УФ-облучении или под действием кислотного катализа.

В настоящей работе мы исследовали поведение в растворах не индивидуальных соединений, а экстрактов, которые кроме антоцианов могут содержать сопутствующие экстрактивные вещества; именно этот случай имеет первостепенное значение для реального определения суммы антоцианов в исследуемых объектах. При этом эксперимент был проведен так, что каждый из исходных экстрактов делили на три равные части, создавая в одной из них $pH = 1$ (что требуется по методике [1]). В другой части pH повышали до ~ 3 (имитация соков или

иных прохладительных напитков, которые могут быть стартовым материалом), а в третьей – $\text{pH} \sim 4,5$ (для полного, по мнению составителей методик [1, 6], перехода антоцианов из I в II–IV. Затем после выдержки в течение примерно 1 ч получали по три раствора для каждого объекта с одинаковой суммарной концентрацией антоцианов, в которых pH был возвращен до $\text{pH} = 1$ – для определения антоцианов.

В результате выполненных исследований было установлено, что в случае экстракта плодов черники всех трех растворов (с $\text{pH} = 1; 3$ и $4,5$) после возврата к $\text{pH} = 1$

наблюдается далеко не мгновенное превращение всех форм в I (рис. 3). Выдержка раствора даже в течение 1 ч (не говоря уже о 15 мин) недостаточна для возврата к равновесной концентрации флавилиевой формы – недоопределение антоцианов по методикам, предложенным в [1, 6], находится на уровне 2,5–3,5 процентов и вырастает до 5–7% при выдержке в течение 15 мин. При этом увеличение выдержки до 1 суток (по нашим данным) приводит обычно к росту оптической плотности растворов еще на 1–2%, хотя иногда этот рост компенсируется разрушением антоцианов.

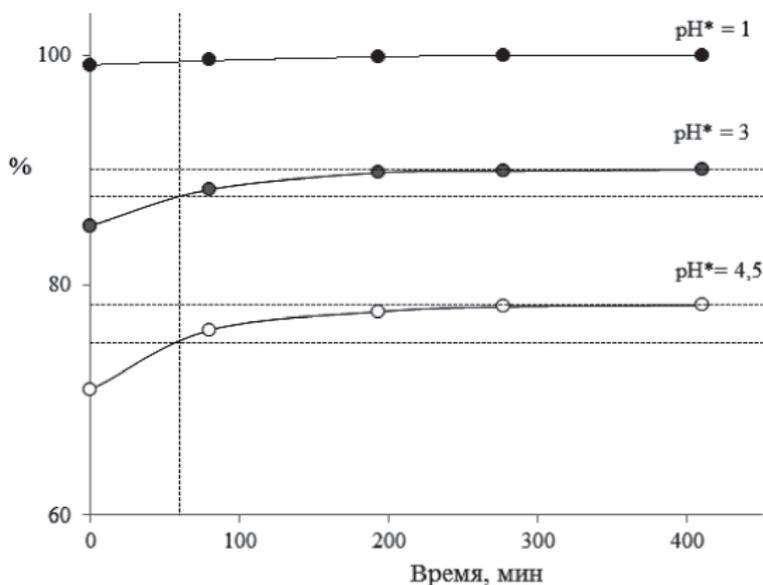


Рис. 3. Превращение во флавилиевую форму антоцианов плодов черники при возврате pH к 1 от трех различных стартовых pH^*

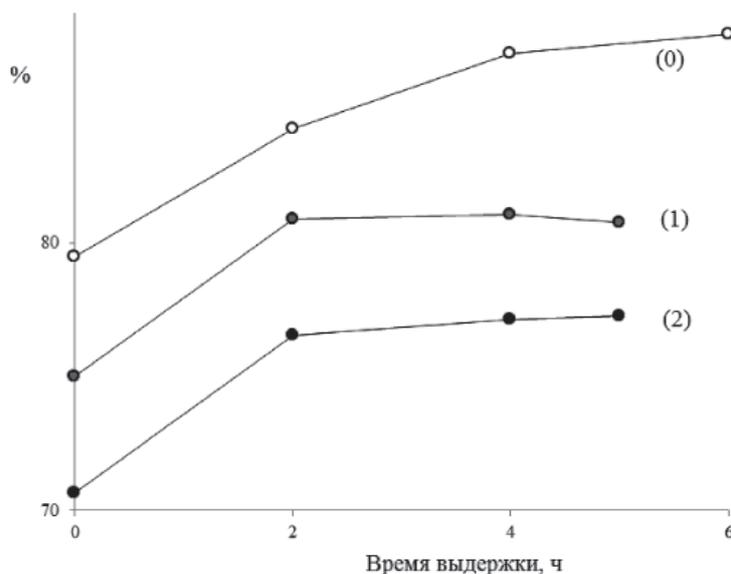


Рис. 4. Возврат к флавилиевой форме антоцианов плодов черники после хранения при $\text{pH} = 4,5$ в течение 0; 1 и 2 суток (числа в скобках) после возврата к $\text{pH} = 1$

При исследовании стабильности антоцианов растворы выдерживали при $pH = 3$ и при $pH = 4,5$ в течение 0, 1 и 2-х суток с последующим возвратом к $pH = 1$. В результате выполненной работы было установлено, что необратимые потери антоцианов даже при небольшой выдержке оказываются весьма значительными – от 10 до 21% при минимальной выдержке и с тенденцией к росту потерь с увеличением pH промежуточного раствора и времени выдержки такого раствора (рис. 4).

Причин таких потерь может быть несколько – от окисления менее устойчивых по отношению к внешним воздействиям форм II–IV до образования формы IV, не превращающейся обратно в III в условиях проведения эксперимента. Дифференциация и определение типа потерь можно выполнить, исследуя индивидуально выделенные антоцианы, но в данной работе мы основное внимание уделяем образцам, для контроля концентрации антоцианов в которых и разработана методика [5]. Но в целом полученные данные не противоречат идее о том, что равновесие (б) устанавливается не мгновенно, а равновесие (в) вообще трудно достичь, при быстрой скорости превращения цис-халконной формы в трансхалконную. Так при $pH = 3$ на долю флавилиевого иона может приходиться менее половины антоцианов (по графику на рис. 2), а при $pH = 4,5$ флавилиевая форма остается только в небольших количествах (до 5%). То есть доля, приходящаяся на полуацетальную форму, в первом случае изначально примерно вдвое меньше, чем во втором. Соответственно, в тех же соотношениях будут находиться цис-халконные формы, и тогда понятно, почему безвозвратных потерь (из-за перехода в транс-форму) во втором случае вдвое больше, чем в первом. В принципе, увеличение безвозвратных потерь с ростом времени выдержки раствора при «неблагоприятных» для флавилиевой формы pH , рис. 4, также укладывается в высказанную идею, хотя для строгих выводов следует провести работу по исключению возможности окисления продуктов кислородом воздуха.

Для аналогичного эксперимента с экстрактом плодов паслена черного безвозвратные потери антоцианов оказались существенно меньшими (около 5% при минимальной выдержке растворов), что подтверждает большую устойчивость антоцианов, ацилированных замещенными коричными кислотами, по сравнению с простыми гликозидами антоцианидинов [7]. Причиной такой устойчивости может быть

стабилизация форм I и II за счет внутримолекулярного стэкинга – упаковки кольца В флавилиевой основы и ароматического кольца радикала пара-кумаровой кислоты, ацилирующей рутинозидный фрагмент структуры. Такой стэкинг-эффект может обеспечить жесткость конструкции антоцианов и, как следствие, к большим энергетическим барьерам на пути превращения псевдооснования в халконные формы.

В случае антоцианов оберток початков кукурузы, особенность которых – ацилирование малоновой кислотой, невозвратные потери антоцианов также не превышали 5%, но наблюдался более медленный и длительный возврат к флавилиевой форме. Такое поведение не удивительно, поскольку повышение не удивительно, поскольку повышение стабильности (без указания причин этого повышения) для антоцианов, ацилированных алифатическими, особенно дикарбоновыми кислотами, известно [10]. Для этого объекта для завершения рассматриваемого процесса необходима выдержка раствора в течение суток и более, поэтому по [1, 6] недоопределение антоцианов превысит 6%.

Таким образом, при определении общего содержания антоцианов по методикам [1, 6] в общем случае требуется выдержка раствора с $pH = 1$ в течение не менее 6 ч. Но лучше рекомендовать выдержку в течение ночи, например, сопряженную с экстракцией антоцианов из растительного материала.

Список литературы

1. ГОСТ Р 53773-2010. Продукция соковая. Методы определения антоцианинов.
2. Дейнека В.И., Гостищев Д.А., Дейнека Л.А. Изучение состава и строения ацилированных антоцианов плодов *Solanum melongena*, *Capsicum annuum* и *Solanum nigrum* / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. 21–23 апреля 2009 г. Кн. 2. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – С. 245–247.
3. Дейнека В.И., Григорьев А.М., Дейнека Л.А. и др. // Зав. лаб. – 2006. – № 3. – С. 16–20.
4. Третьяков М.Ю., Хорошилов С.А., Сидоров А.Н., и др. // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – № 9. – С. 30–32.
5. Anthocyanins. Biosynthesis, Functions, and Applications / Ed. Kevin Gould, Kevin Davies, Chris Winefield. – Springer Science + Business Media, LLC. 2009. – 329 p.
6. Giusti M.M., Wrolstad R.E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy / In R.E. Wrolstad (Ed.), Handbook of analytical food chemistry. – New York: John Wiley & Sons, 2005. – Unit F1.2.
7. Bąkowska-Barczak A. Acylated anthocyanins as stable natural food colorants – a review // Pol. J. Food Nutr. Sci. – 2005. – Vol. 14/55, № 2. – P. 107–116.
8. Brouillard R., Lang J. The hemiacetal-*cis*-chalcone equilibrium of malvin, a natural anthocyanin // Can. J. Chem. – 1990. – Vol. 68. – P. 755–761.
9. Preston N.W., Timberlake C.F. Separation of anthocyanin chalcones by high-performance liquid chromatography // J. Chromat. – 1981. – Vol. 214. – P. 222–228.
10. Stinzling F.C., Stinzling A.S., Carle R. et al // J. Agric. Food Chem. – 2002. – Vol. 50. – P. 396–399.

УДК 547.518

**СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ
ДИАДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ БИС-ТИОКАРБАМАТОВ****Иванкина О.М., Бутов Г.М., Бурмистров В.В., Крюкова Д.А.,
Питушкин Д.А., Первалова Е.А.***Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный
технический университет», Волжский, e-mail: ivankin63@mail.ru*

В работе исследованы реакции 1-адамантилмеркаптана с некоторыми диизоцианатами. Показано, что данные реакции протекают с образованием симметричных (S, S')-диадамантилсодержащих бис-тиокарбаматов. Диадамантилсодержащие соединения общей формулы Ad-X-R-X-Ad, в которых адамантильные группы разделены спейсером, находят применение в качестве мономеров для создания супрамолекулярных полимерных циклодекстриновых комплексов включения типа «гость-хозяин». Кроме того, синтезированные вещества потенциально являются биологически активными соединениями в качестве ингибиторов растворимой эпоксигидролазы человека. В данной работе впервые в качестве группы X была использована тиокарбаматная группа. Взаимодействие 1-адамантилмеркаптана с гексаметилендиизоцианатом или 1,4-фенилендиизоцианатом протекает в мягких условиях и с высокой селективностью и выходом. Помимо диадамантилсодержащих бис-тиокарбаматов были синтезированы некоторые адамантилсодержащие дитиокарбаматы реакцией 1,3-дегидроадамантиана и некоторых тиурамдисульфидов. Для доказательства структуры полученных соединений использовали методы ЯМР ¹H-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Исследованы некоторые свойства синтезированных соединений.

Ключевые слова: тиокарбаматы, дитиокарбаматы, 1-адамантилмеркаптан, диизоцианаты, адамантан, 1,3-дегидроадамантиан

**SYNTHESIS SYMMETRICAL
ADAMANTYL-CONTAINING BIS-THIOCARBAMATES****Ivankina O.M., Butov G.M., Burmistrov V.V., Kryukova D.A.,
Pitushkin D.A., Perevalova E.A.***Volzhsky Polytechnical Institute (branch) of Volgograd State Technical University,
Volzhsky, e-mail: ivankin63@mail.ru*

We studied the reaction of 1-adamantanethiol some diisocyanates. It is shown that these reactions proceed to form a symmetrical adamantyl-containing bis-thiocarbamates. Derivative adamantane of general formula Ad-X-R-X-Ad, which adamantyl group compartmentalized spacer, are used as monomers for creating supramolecular polymeric inclusion complexes of the «host-guest». Synthesized substances are potentially biologically active compounds as soluble epoxide hydrolase inhibitors. In this work the first time as the group X was used thiocarbamate group. Interaction 1-adamantanethiol with hexamethylene diisocyanate or phenylene diisocyanate proceeds under mild conditions and with high selectivity and yield. Some dithiocarbamates was synthesized by reactions of 1,3-dehydroadamantane with some thiuram disulfides. ¹H NMR spectroscopy was used to prove the structure of obtained compounding. Some properties of the synthesized compounds were researched.

Keywords: thiocarbamates, dithiocarbamates, 1-adamantanethiol, diisocyanates, adamantane, 1,3-dehydroadamantane

В настоящее время ведутся активные исследования в области синтеза соединений, которые могут найти применение в качестве мономеров для супрамолекулярных циклодекстриновых структур. Важным фактором комплексообразования является соотношение размеров полости β-циклодекстрина и молекулы «гостя».

Адамантильная группа представляет собой сферическую группу с диаметром 7 Å, который идеально соответствует полости β-циклодекстрина. В этой связи диадамантилсодержащие соединения общей формулы: Ad-X-R-X-Ad, в которых адамантильные группы разделены спейсером, являются наилучшими мономерами для создания подобных супрамолекулярных

полимерных комплексов включения типа «гость – хозяин» [3, 5].

Ранее нами были получены симметричные диадамантилсодержащие мочевины [3, 5] и тиомочевины [2, 3, 6, 8], с адамантильным радикалом в узловом [3, 7], или мостиковом положении [3, 5] и спейсерами R различной природы: алкиленовыми, ариленовыми и др. Стоит отметить, что диадамантилсодержащие димочевины, имеющие в своём составе адамантильные фрагменты, являются биологически активными соединениями в качестве ингибиторов растворимой эпоксигидролазы человека [4, 9].

Природа группы X, связывающей адамантильную группу со спейсером, также во многом определяет прочность связывания

адамантильной группы в полости фермента. В данной работе впервые в качестве такой группы X была использована тиокарбаматная группа.

Помимо диадамантилсодержащих бис-тиокарбаматов нами были синтезированы некоторые адамантилсодержащие дитиокарбаматы, также представляющие значительный интерес в качестве биологически активных веществ с потенциальной противовирусной активностью. Ранее предлагаемые способы их получения основаны на реакциях гидрокси-, нитро-, нитроксид- и ацетоксипроизводных адамантиана в сильно кислой среде с N,N-алкилдитиокарбаматами щелочных металлов [8]. Использование в синтезе концентрированной серной кислоты можно отнести к недостаткам метода.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на ЯМР-спектрометре «BrukerDRX500» с рабочей частотой 500 МГц с использованием DMSO-d_6 в качестве растворителя. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H приведены в шкале δ относительно Me_4Si как внутреннего стандарта. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре «AgilentGC 5975/MSD 7820». Капиллярная кварцевая колонка HP-5MS длиной 30 м, газ-носитель – гелий.

Исходный 1-адамантилмеркаптан получали по методу [1]. Исходные 1,6-гексаметилендиизоцианат и 1,4-фенилендиизоцианат производства фирмы «Aldrich» использовали без очистки. Тетраметилтиурамдисульфид и тетраэтилтиурамдисульфид по методу [10]. Диэтиловый эфир и 1,4-диоксан обезвоживали общедоступными способами. Бензол, гексан и триэтиламин перегоняли.

S,S'-(адамантан-1-ил) гексан-1,4-диил-бис(тиокарбамат) (I)

К раствору 2,05 г (0,012 моль) 1-адамантилмеркаптана в 50 мл безводного диэтилового эфира добавляли 1,01 г (0,0059 моль) гексаметилендиизоцианата и 0,3 г (0,003 моль) триэтиламина. Реакционную массу нагревали в течение 3 часов при температуре кипения растворителя. Затем диэтиловый эфир практически полностью отгоняли, осадок перекристаллизовывали из бензола, затем сушили под вакуумом. Выход (I) 2,12 г, 70%. Твердое вещество белого цвета. $T_m = 180\text{--}181^\circ\text{C}$. Вычислено: $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, %: С 66,62; Н 8,79. Найдено, %: С 66,01; Н 8,39. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-D_6) δ , м.д.: 7,81 с (2H, 2NH); 2,97 д (4H, 2CH₂); 2,05 с, 1,65 с (12H_{Ad}, 6CH_{2Ad}); 1,97 с (6H, 6CH_{Ad}); 1,19 с, 1,35 с (8H, 4CH₂).

S,S'-(адамантан-1-ил) фенилен-1,4-диил-бис(тиокарбамат) (II)

К раствору 1,25 г (0,0074 моль) 1-адамантилмеркаптана в 50 мл безводного 1,4-диоксана добавляли 0,58 г (0,0036 моль) 1,4-фенилендиизоцианата и 0,145 г (0,0015 моль) триэтиламина. Реакционную массу нагревали в течение 3 часов при температуре кипения растворителя. После охлаждения реакционной массы образовавшийся осадок отфильтровали, промывали 20 мл гексана и сушили под вакуумом.

Выход (II) 1,62 г, 90%. Твердое вещество белого цвета, разлагается при температуре $> 295^\circ\text{C}$. Вычислено: $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, %: С 67,7; Н 7,3. Найдено, %: С 67,01; Н 7,29. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-D_6) δ , м.д.: 8,54 с (2H, 2NH); 7,36 с (4H, 4CH); 2,1 с, 1,65 с (12H_{Ad}, 6CH_{2Ad}); 2,00 с (6H, 6H_{Ad}).

Адамант-1-илдиметилдитиокарбамат (Va)

В раствор 3,1 г (0,013 моль) тетраметилтиурамдисульфида (IV a) в 70 мл бензола добавляли 0,1 г кристаллического гидроксида натрия. Затем в атмосфере сухого азота при комнатной температуре дозировали раствор 1,59 г (0,012 моль) свежезоженного ДГА (III) (соотношение тетраметилтиурамдисульфид: ДГА = 1,1:1) в 50 мл осушенного бензола. Реакционную смесь кипятили при 80°C в течение 1 часа, бензол удаляли перегонкой при пониженном давлении, остаток промывали водой и высушивали. Продукты реакции разделяли колоночной хроматографией. Выход (Va) 2,14 г (60%). Внешний вид белые кристаллы, температура плавления $89\text{--}90^\circ\text{C}$, растворимы в этиловом спирте, мало растворимы в бензоле, ДМСО нерастворим в воде, ТГФ. Вычислено: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NS}_2$, %: С 61,12; Н 8,29. Найдено, %: С 60,01; Н 8,27. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) m/z , (I, %): 255 (11%) $[\text{M}]^+$, 167 (1%) $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S})]^+$, 135 (100%) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 87 (26%) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S})]^+$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-D_6) δ , м.д.: 1,71 т (3CH_{2Ad}); 2,01 т (3H_{Ad}); 2,39 д (3CH_{2Ad}); 3,04 с (2 N-CH₃). Выход адамантил-1,3-диил-бис(диметилдитиокарбамата) (VIa) 0,28 г (8%). Внешний вид: белые кристаллы, температура плавления 260°C , ограниченно растворим в бензоле и ДМСО, нерастворим в ДЭЭ, воде, ТГФ. Вычислено: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4$, %: С 51,29; Н 6,99. Найдено, %: С 52,01; Н 7,02. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,14–2,4 (14H, 1,3-Ad); 3,1 (12H, CH₃). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) m/z , (I, %): 374 (0%) $[\text{M}]^+$, 289 (28%) $[\text{M} - \text{N}_2(\text{CH}_3)_4]^+$, 169 (100%) $[\text{M} - \text{SN}_2(\text{CH}_3)_4]^+$, 133 (64%) $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$, 88 (96%) $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S})]^+$.

Адамант-1-илдиэтилдитиокарбамат (Vb)

(Vb) получают аналогично (Va) из 3,5 г (0,012 моль) тетраэтилтиурамдисульфида (IV b) и 1,46 г (0,011 моль) свежезоженного ДГА. Выход (Vb) 2,43 г (78%). Внешний вид белые кристаллы, температура плавления $93\text{--}95^\circ\text{C}$, растворимы в этиловом спирте, мало растворимы в бензоле, ДМСО нерастворим в воде, ТГФ. Вычислено: $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NS}_2$, %: С 63,55; Н 8,89. Найдено, %: С 61,75; Н 8,19. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) m/z , (I, %): 283 (18%) $[\text{M}]^+$, 167 (1%) $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S})]^+$, 135 (100%) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 116 (10%) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S})]^+$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-D_6) δ , м.д.: 1,71 т (3CH_{2Ad}); 2,01 т (3H_{Ad}); 2,39 д (3CH_{2Ad}); 3,87 к (2N-CH₂), 1,15 т (2CH₃). Выход адамантил-1,3-диил-бис(диэтилдитиокарбамата) (VIb) 0,13 г (4%). Внешний вид белые кристаллы, температура плавления $89\text{--}90^\circ\text{C}$, растворимы в этиловом спирте, мало растворимы в бензоле, ДМСО нерастворим в воде, ТГФ. Вычислено: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_4$, %: С 55,77; Н 7,69. Найдено, %: С 56,01; Н 7,49. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) m/z , (I, %): 255 (11%) $[\text{M}]^+$, 167 (1%) $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S})]^+$, 135 (100%) $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 87 (26%) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S})]^+$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,14–2,4 (14H, 1,3-Ad); 3,87 к (8H, CH₂), 1,15 т (12H, CH₃).

Результаты исследования и их обсуждение

Образование (S, S')-диадамантиловых бис-тиокарбаматов основано на реакции

1-адамантилмеркаптана с диизоцианатами (гексаметилендиизоцианатом и 1,4-фенилендиизоцианатом) в присутствии триэтиламина при мольном соотношении 1-адамантилмеркаптан : диизоцианат : триэтиламин, равном 2:1:0,4 (рис. 1).

тектировались два пика, один из которых соответствовал исходному диизоцианату, а другой – 1-адамантилмеркаптану. Это, вероятно, связано с тем, что синтезированные *S,S'*-(адамантан-1-ил) *R*-1,4-диилбис(тиокарбаматы) разлагаются в испарителе

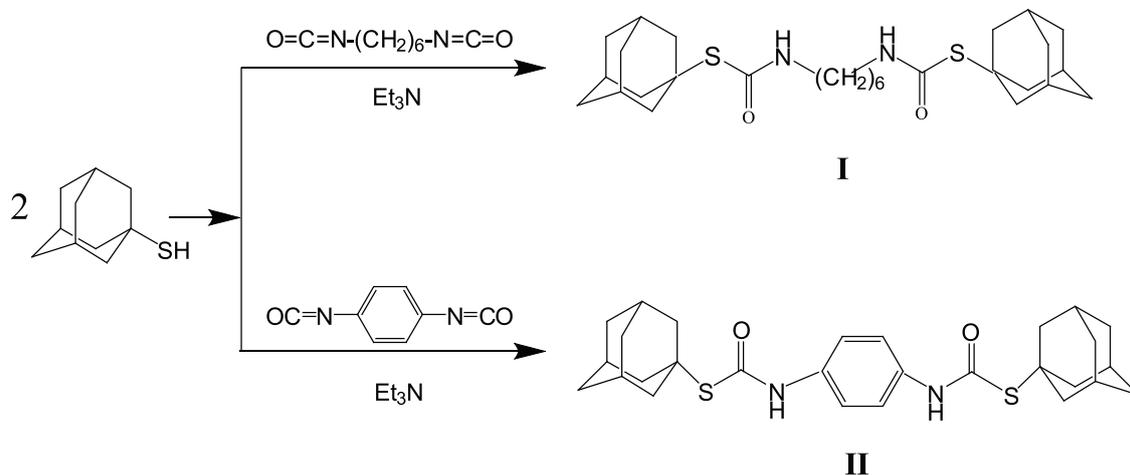


Рис. 1

Синтез симметричных диадамантилзамещённых бис-тиокарбаматов проводили в среде безводного растворителя (для **I**) диэтиловый эфир, для **II**) 1,4-диоксан) в течение 3 часов при температуре кипения растворителя. Выбор 1,4-диоксана для синтеза **II**) обусловлен лучшей растворимостью в нем исходного 1,4-фенилендиизоцианата.

Соединение **I**) выделяли отгонкой растворителя с последующей перекристаллизацией из бензола. Выход продукта составил 70%.

Соединение **II**) плохо растворимо в 1,4-диоксане и в ходе реакции выпадает в осадок, который после завершения синтеза отфильтровывали и промывали гексаном. Выход продукта составил 90%.

Следует отметить, что при анализе продуктов реакции методом хромато-масс-спектрометрии на выходе из колонки де-

хромато-масс-спектрометра. Отсутствие на хроматограмме пиков других соединений является подтверждением протекания реакции с практически 100%-ной селективностью.

Адамантилсодержащие дитиокарбаматы были синтезированы взаимодействием ДГА и соответствующих тетраалкилтиурамдисульфидов (тетраметилтиурамдисульфида и тетраэтилтиурамдисульфида) в присутствии кристаллического гидроксида натрия при соотношении тетраалкилтиурамдисульфид: ДГА = 1,1:1 (рис. 2).

Реакцию проводили в среде безводного бензола при температуре кипения растворителя в течение 1 часа. Анализ реакционной массы показал, что при взаимодействии ДГА **III**) и тетраалкилтиурамдисульфида в присутствии гидроксида натрия в основном образуется адамантил-1-илдиалкилдитиокарбамат и некоторое

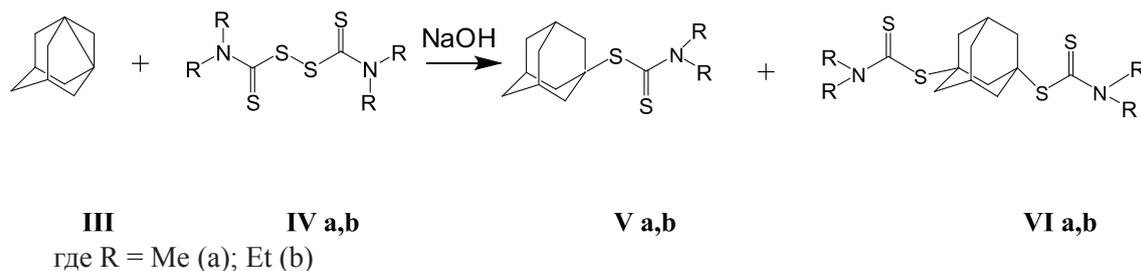


Рис. 2

количество адамант-1,3-диилбис(ди-*R*-дитиокарбамата), являющегося продуктом внедрения адамантильного радикала по дисульфидной связи. Свойство ДГА расщеплять различные дисульфиды по связи S-S с образованием продуктов 1,3-присоединения с практически 100%-ной селективностью было изучено нами ранее в работе [6]. Проведение реакции с тетраалкилтиурамдисульфидами в присутствии кристаллической щелочи преимущественно направляет процесс в сторону образования продукта моноприсоединения к адамантильному радикалу в узлом положении.

Было установлено, что соотношение продуктов реакции зависит от заместителя *R* в исходном тетраалкилтиурамдисульфиде. Так, при взаимодействии ДГА с (**IV a**) выход продуктов (**Va**) и (**VI a**) составляет 89 и 11% соответственно. В реакции ДГА с (**IV b**) соединения (**Vb**) и (**VI b**) образуются с выходом 93 и 7%.

Следует отметить, что описанный способ в сравнении с существующими позволяет получать адамант-1-илдиалкилдитиокарбаматы с высоким выходом в мягких условиях, не используя концентрированные кислоты.

Для подтверждения структуры полученных соединений использовали ЯМР¹H-спектроскопию, а также хромато-масс-спектрометрию.

Выводы

Синтезированы ранее неизвестные симметричные S,S'-диадамантилсодержащие бис-тиокарбаматы, которые могут быть использованы в качестве мономеров для ци-

клодекстриновых супрамолекулярных полимеров. Образование данных соединений протекает в мягких условиях с высокой селективностью.

Реакцией ДГА и тетраалкилтиурамдисульфидов в присутствии гидроксида натрия синтезированы адамант-1-илдиалкилдитиокарбаматы с высоким выходом в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 12-03-33044).

Список литературы

1. Беленький Л.И. Получение и свойства органических соединений серы / В.А. Альфонсов, Л.И. Беленький, Н.Н. Власова и др. – М.: Химия, 1998. – 560 с.
2. Бурмистров В.В., Бутов Г.М., Питушкин Д.А. // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 13: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – № 22 (149). – С. 42–45.
3. Бутов Г.М., Бурмистров В.В., Данилов Д.В., Зубович Е.А. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 36, № 6 – С. 54–58.
4. Бутов Г.М., Бурмистров В.В., Данилов Д.В., Питушкин Д.А., Мориссье К., Хэммок Б.Д. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 7. – С. 1569–1575.
5. Бутов Г.М., Бурмистров В.В., Попов О.А., Зубович Е.А. // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2015. – № 4 (159). – С. 14–18.
6. Бутов Г.М., Иванкина О.М., Иванов В.А., Мохов В.М., Зык Н.В. // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 1049–1050.
7. Бутов Г.М., Мохов В.М., Бурмистров В.В., Саад К.Р., Питушкин Д.А. // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, № 9. – С. 1293–1295.
8. Климочкин Ю.Н., Моисеев И.К. Способ получения адамантилзамещенных дитиокарбаматов // А.с. SU 1759837 (А 1). Бюл. 1992. № 33.
9. Morisseau C., Burmistrov V., Sing K.S.S., Shihadih D., Harris T., Butov G., Hammock B.D. // Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters. – 2014. – V. 24, № 9. – P. 2193–2197.
10. William Budd, Katt Ewald M. Process for preparing tetraalkyl thiuramdisulfides // Патент США № 3255250 (A). 1966.

УДК 542.06

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ И МЕЛИОРАНТОВ ИЗ СТЕКЛОВИДНЫХ ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ**Карапетян К.Г., Ковина Д.О.***Горный университет, Санкт-Петербург, e-mail: darya.kovina@mail.ru*

Загрязнения нефтью и нефтепродуктами наносят непоправимый вред окружающей природной среде. Основной целью работы является изучение возможности использования вспененного фосфатного стекловидного удобрения (ВФСУ) в качестве нефтесорбента. В качестве сорбционного материала взято (ВФСУ), полученное с помощью неорганического вспенивателя. Сорбционный материал является экологически безопасным, полностью усвояемым окружающей средой. Экспериментальная часть посвящена изучению нефтепоглощения образцов (ВФСУ) с целью сравнения их с кинетическими кривыми сорбции фосфатных нефтесорбентов, полученных с помощью специальных рецептур органических соединений. Уменьшение нефтепоглощения связано с невозможностью удаления поверхностной корки с (ВФСУ). Выполненный эксперимент, показавший низкое значение нефтепоглощения материала на основе (ВФСУ), не исключает целесообразность дальнейшего исследования и подбора модификаторов с целью создания нового класса промышленных нефтесорбентов.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, вспененное фосфатное пеностекло, сорбционная емкость, экологически безопасный сорбционный материал, фосфатное удобрение

INDUSTRIAL TECHNOLOGIES OF PRODUCING OIL SORBENT AND IMPROVER ON THE BASE PHOSPHATE VITREOUS FERTILIZER**Karapetyan K.G., Kovina D.O.***Mining University, Saint-Petersburg, e-mail: darya.kovina@mail.ru*

Oil spills impose serious damage to the environment. The purpose of this work is studying of feasibility of using foam phosphate vitreous inorganic fertilizer in the function of oil sorbent. Sorption material was created with the help of inorganic blowing agent. A sorption capacity of ecologically friendly oil sorbents was derived by test. A research was carried out to compare the results with formerly obtaining foam phosphate glass which was created with the help of specific composition of organic blowing agents. The experiments showed decrease of sorption capacity for new oil sorbent. It is connected with impossibility removal of crust surface. But it is not except viability of producing phosphate foam sorbent because the best advantages of this sorption material are regeneration, recycling and safe disposal.

Keywords: oil spill, foam phosphate glass, sorption capacity, ecologically friendly sorbents, phosphate fertilizer

Проблемы рационального природопользования и защиты окружающей среды являются важнейшими в решении экологических задач, стоящих перед человечеством в XXI веке. Загрязнение окружающей среды углеводородами на сегодняшний день является одной из важнейших проблем, в особенности это касается поверхностных и грунтовых вод. Большинство аварийных ситуаций происходит при транспортировке нефти и нефтепродуктов. Поэтому очевидно, что вопросы, связанные с сокращением загрязнений такого типа, должны решаться в первую очередь. Однако полностью исключить саму возможность нефтеразливов пока не представляется возможным, и риски в данной области будут присутствовать всегда. Поэтому вопрос, связанный с ликвидацией разлитой на поверхности воды нефти и нефтепродуктов, будет актуален столько времени, сколько мы будем добывать, перерабатывать и транспортировать углеводороды. Также особенно сложная ситуация складывается в водоохраных зонах

крупных рек, озер и морей из-за применения традиционных удобрений. Здесь происходит заражение прибрежной акватории фосфатами и нитратами, которые попадают в воду за счет смывания удобрений с полей во время дождей и паводков. Приведенные факторы негативного воздействия на окружающую природную среду, а в частности на гидросферу, привели к необходимости разработки новых материалов – удобрений пролонгированного действия, с высокой степенью усваивания, адаптированных к почвенно-климатическим условиям и характеру сельскохозяйственных культур, которые эффективно можно было бы использовать в качестве нефтесорбентов.

Цель исследования – изучение возможности использования вспененного фосфатного стекловидного удобрения в качестве нефтесорбента и сравнение результатов нефтепоглощения с кинетическими кривыми фосфатных нефтесорбентов, полученных с помощью специальных рецептур органических соединений.

Материалы и методы исследования

Как известно, наибольшее распространение среди методов ликвидации нефтяных загрязнений получили механические и физико-химические способы очистки. Главенствующее место внутри этой группы занимают сорбционные методы. Современные материалы, используемые для поглощения нефти и нефтепродуктов, должны обладать рядом свойств, таких как плавучесть, гидрофобность, олеофильность, при этом они должны быть дешевыми и безопасными для окружающей природной среды. Также нефтесорбент должен обладать высокой сорбционной емкостью по отношению к нефти и нефтепродуктам, быть регенерируемым и безопасным при утилизации. Идеальных и совершенных вещей в мире не так много, поэтому при выборе сорбционных материалов не просто найти такой, который отвечал бы всем перечисленным пунктам в полной мере.

В настоящее время важнейшим качеством сорбентов является их емкость по отношению к нефти. В мире производится или используется для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов около двух сотен различных сорбентов. Максимальной сорбционной емкостью из них обладают синтетические материалы (около 40 г/г). Но для таких материалов главным недостатком является отсутствие способов их безопасной утилизации [1]. Таким образом, вопрос ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов не является решенным, что можно связать с неиспользованием всего широкого ассортимента материалов.

В качестве примера ранее мало изученных сорбционных материалов стоит рассматривать пеностекла. Под руководством профессора В.Е. Кога на уже велась работа по изучению фосфатных пеностекол в качестве нефтесорбентов, которые были получены на базе стекловидного удобрения «AVA», удовлетворяющих требованиям высокой эффективности применения и экологичности использования. Основной компонент шихты – стекловидное удобрение пролонгированного действия «AVA» – был получен из сырьевых фосфатных материалов, апатитового концентрата, фосфоритной муки, магнетита, которые в результате высокотемпературных процессов переводятся в стеклообразное состояние. Стеклообразные фосфаты наряду с низкой химической устойчивостью характеризуются высокой биохимической активностью, что позволяет крайне эффективно их использовать в качестве удобрений. Вспенивание порошкообразного стекловидного удобрения типа AVA проводилось с помощью гидроортофосфата аммония и специальных рецептур органических соединений. Как было отмечено, именно при добавлении углеродсодержащих газообразователей были получены практически непотопляемые образцы [3].

Также в литературе представлены работы по созданию биосорбентов на основе вспененных фосфатных стекол. Данные материалы показали высокое нефтепоглощение за счет использования микроорганизмов – деструкторов нефти, иммобилизованных на поверхности пеностеклянных гранул [2, 4]. Эти образцы были получены с применением традиционных для пеностекла механизмов вспенивания, но обладали при этом низкой плавучестью.

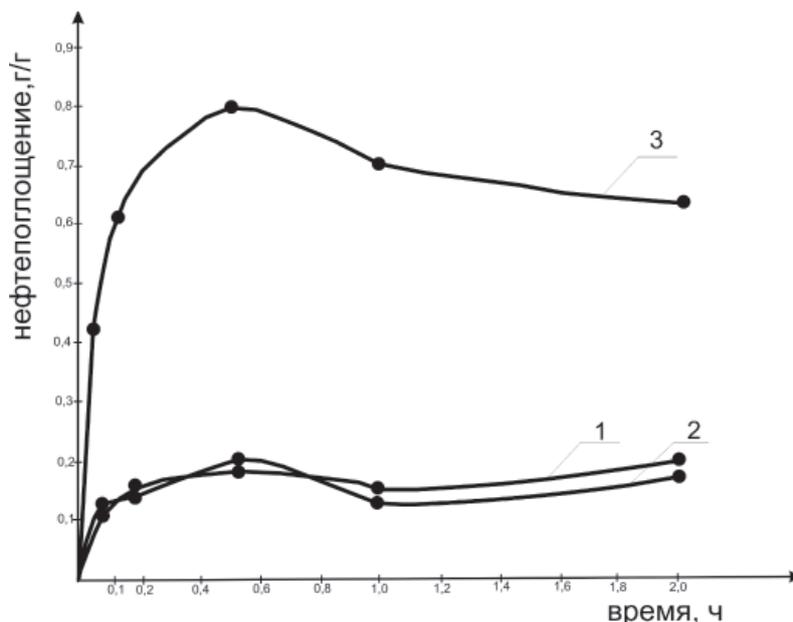
В представленной нами работе произведен подбор состава шихты и режима вспенивания для получения пористого фосфатного пеностеклянного материала при использовании минимального количества всевозможных добавок. Нами был изучен фосфатный сорбент, аналогичный ранее изученным в работах [1, 3], но вспененный только с помощью аммофоса по режиму, подобранному на ООО «Рыбинский завод строительных материалов» в городе Рыбинске. Применение простой методики вспенивания делает возможным получение такого нефтесорбента в промышленных масштабах, по традиционным технологиям, используемым при получении строительного пеностекла [5]. Сорбционный материал в процессе вспенивания гранулировался, высушивался и отжигался при T-600-650C, готовый сорбент имел форму шара диаметром 6 мм, или куба с линейными размерами 7×7 мм.

На основе ряда проведенных экспериментов по подбору температурных условий вспенивания удалось получить пеностеклянные гранулы, характеризующиеся малой плотностью и абсолютной непотопляемостью, что являлось несомненным плюсом для использования его в качестве нефтесорбента. Аналогично работе [3] проводился эксперимент с целью вычисления сорбционной емкости по отношению к нефти нового фосфатного пеностекла. Равные по массе навески вспененного фосфатного стекла пролонгированного действия «AVA» погружались на сетке в сосуд с нефтью, через определенные промежутки времени, в диапазоне от 5 до 120 минут, вынимались и взвешивались. Далее весовым методом определялась емкость сорбента по отношению к нефти, учитывая стекание нефти в течение начального периода времени при вынимании сорбента и массу поглощенной нефти сеткой. График сравнения зависимости нефтепоглощения от времени сорбции для обоих типов сорбентов представлен на рисунке.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование и анализ величины сорбционной емкости вспененных материалов проводились на двух типах образцов. Первый тип нефтесорбентов был получен с помощью специальных рецептур органических соединений, второй – только с помощью неорганического вспенивателя. Согласно графику на рисунке, существенное понижение нефтепоглощения характерно для промышленных образцов, грануляция которых проводилась в процессе вспенивания. Это связано с весьма сложным удалением поверхностной корки, понижающей активную площадь поглощения.

Полученные результаты также подтверждены в работе «Физико-химические аспекты получения нефтесорбентов из фосфатных пеностекол и кинетика нефтепоглощения» [3], где была показана необходимость удаления корки с пеностеклянных гранул для повышения их сорбционной активности.



Сравнение значений нефтепоглощения вспененных фосфатных сорбентов:
 1 – образец сферической формы, полученный с помощью неорганического вспенивателя;
 2 – образец кубической формы, полученный с помощью неорганического вспенивателя;
 3 – образец ФПС-1, полученный с помощью специальных рецептур органических соединений [3]

Таким образом, в ходе работы нами было показано, что возможно получить пеностеклянные гранулы с высокой плавучестью из фосфатного стекловидного удобрения типа «AVA» по методике вспенивания, используемой при технологии получения строительного силикатного пеностекла. Полученный же результат по невысокому нефтепоглощению таких пеностеклянных объектов показывает, что для эффективного использования данных материалов необходимо предусмотреть технологический этап по удалению застеклованной поверхности с гранул. Также существенно повышает показатели нефтеочистки иммобилизация на поверхность гранул-штаммов микроорганизмов, деструкторов нефтепродуктов.

Заключение

В целом выполненный эксперимент подтверждает целесообразность дальнейшего исследования и подбора модификаторов с целью создания уникального нефтяного сорбента, полученного на основе фосфатного стекловидного удобрения.

Следует отметить, что главное преимущество выбранного материала для получения нефтесорбентов – это его безопасная и даже полезная утилизация. Так как основой сорбента является вспененное удобрение, которое после регенерации может быть повторно использовано, а уже после выработки своего потенциала использоваться

в своем первоначальном значении – как удобрение. Стеклообразные фосфаты наряду с низкой химической устойчивостью характеризуются высокой биохимической активностью, что позволяет крайне эффективно их использовать в качестве удобрений.

Такой комплексный и системный подход к решению проблем рационального природопользования и охраны окружающей среды позволяет создать новую концепцию использования удобрений и мелиорантов в природоохраненных зонах и техногенно разрушенных территориях.

Список литературы

1. Карапетян Г.О., Карапетян К.Г., Коган В.Е. Экологически безопасное стеклообразное удобрение «Агровитаква-AVA», восстанавливающие природные ресурсы // Юбилейная научно-техническая конференция, посвященная 85-летию А.М. Прохорова и 10-летию образования АИИН РФ. Сб. тр. / под ред. В.В. Рыбина. – СПб.: СПбГТУ, 2001. – С. 56–60.
2. Карапетян К.Г. Новые технологии очистки объектов окружающей среды от нефтепродуктов // Прикладная физическая химия: тезисы докладов международной конференции. – Алушта, 2004 – С. 45–47.
3. Коган В.Е., Згонник П.В., Шахпаронова Т.С., Ковина Д.О. Физико-химические аспекты получения нефтесорбентов из фосфатных пеностекол и кинетика нефтепоглощения // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2014. – № 04 (63). – С. 33–36.
4. Патент № 2181701, 21.04.2002. Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян К.Г. Биопрепарат «Авалон» для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов. Способ его получения // Патент России № 2181701.
5. Россоманина А.С., Пузанов И.С., Кетов А.А. Химико-технологические основы производства пеностекла из стеклобоя. – М.: Спутник, 2003 – 321 с.

УДК 547.541.128

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА
НА 1 % РТ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ Eu_2O_3 И Sm_2O_3** **Курунина Г.М., Бутов Г.М., Безбабных М.В.***ГОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал), Волгоградский государственный
технический университет, Волжский, e-mail: galina1@mail.ru, butov@volpi.ru*

В работе исследовалась активность новых платиновых катализаторов, содержащих Eu_2O_3 и Sm_2O_3 , в реакции гидрирования нитробензола потенциометрическим методом. Реакция проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Анализ продуктов реакции гидрирования нитробензола на 1 % Pt катализаторах, содержащих оксиды Eu_2O_3 , Sm_2O_3 и Al_2O_3 в качестве носителей, методом газо-жидкостной хроматографии показал наличие только одного продукта – анилина, что свидетельствует о высокой селективности гидрирования. Приведены кинетические и потенциометрические кривые гидрирования нитробензола на 1 %Pt/ Eu_2O_3 , 1 %Pt/ Sm_2O_3 и 1 %Pt/ Al_2O_3 катализаторах. Найдено, что новые каталитические системы, содержащие платину и оксиды редкоземельных элементов, превышают активность катализатора сравнения 1 %Pt/ Al_2O_3 в 3,7–3,4 раза. Расчеты константы скорости реакции гидрирования нитробензола показали, что порядок реакции псевдопервый по нитробензолу.

Ключевые слова: нитробензол, катализатор, оксиды редкоземельных элементов, платиновые катализаторы**STUDYING THE KINETICS OF HYDROGENATION NITROBENZENE
IN 1 % PT CATALYST CONTAINING Eu_2O_3 AND Sm_2O_3** **Kurunina G.M., Butov G.M., Bezbabnykh M.V.***Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University,
Volzhsky, e-mail: galina1@mail.ru, butov@volpi.ru*

The aim of this work is to study the activity of platinum catalysts, containing Eu_2O_3 and Sm_2O_3 in the hydrogenation of nitrobenzene potentiometric method. The reaction is conducted at room temperature and atmospheric pressure of hydrogen. Analysis of the reaction products of the hydrogenation of nitrobenzene to 1 % Pt catalysts containing oxides Eu_2O_3 , Sm_2O_3 and Al_2O_3 as a carrier, by gas-liquid chromatography showed the presence of only one product – aniline, which indicates a high selectivity of the hydrogenation. The kinetic and potentiometric curves for the hydrogenation of nitrobenzene 1 %Pt/ Eu_2O_3 , 1 %Pt/ Sm_2O_3 and 1 %Pt/ Al_2O_3 catalysts. It was found that a new catalyst system comprising platinum and oxides of rare earth elements exceeds the activity of comparative catalyst 1 %Pt/ Al_2O_3 in 3,7–3,4 times. Calculations of the rate constant of hydrogenation of nitrobenzene showed that the order of the reaction of pseudo-nitrobenzene.

Keywords: nitrobenzene, the catalyst, rare earth oxides, the platinum catalysts

Жидкофазное гидрирование используется в промышленности для гидрирования целого ряда ароматических нитросоединений. В работе [10] рассмотрены современные тенденции развития методов конструирования катализаторов. Отмечено, что современный период характеризуется переходом от чисто гомогенных или гетерогенных каталитических контактов к использованию мультифазных гомогенных, гетерогенизированных гомогенных, гомогенизированных гетерогенных каталитических систем. Наиболее распространенным методом получения ароматических аминов является каталитическое гидрирование ароматических нитросоединений. Недостатком существующих процессов гидрирования являются высокие давления и температуры, невысокая селективность реакций. В этой связи в настоящее время активно ведутся исследования в области создания новых каталитических систем [11, 8]. Особую роль в этом играют катали-

заторы платиновой группы, нанесенные на различные носители [1].

На современном этапе развития промышленности возрастает значение редкоземельных элементов (РЗЭ). В химической промышленности РЗЭ применяют в производстве пигментов, лаков, красок; в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности – в качестве катализаторов. Катализаторная подотрасль потребляет около 25 % от всех получаемых РЗЭ [2]. При этом они входят в состав катализатора, как в качестве активной фазы, а также в виде носителей [14, 15].

Работа является продолжением проводимых на кафедре исследований активности катализаторов на основе платиноидов, содержащих оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) в реакции гидрирования ароматических нитросоединений: нитробензола [3,4], *o*-нитроанизола [5], бензальдегида [6], *n*-хлорнитробензола [13], *n*-нитрофенола [7, 12].

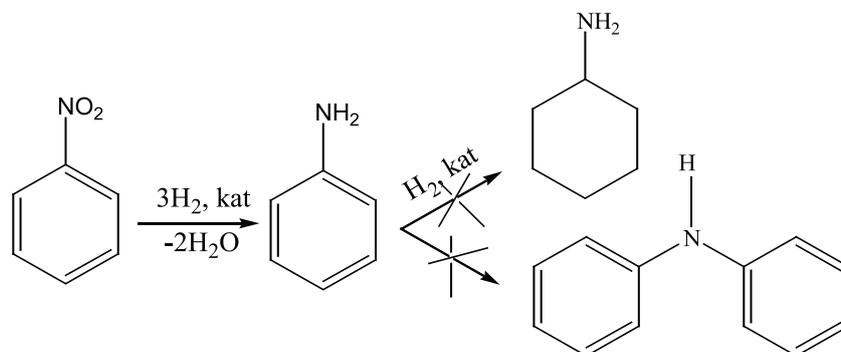
**Результаты исследования
и их обсуждение**

В работе исследовалась кинетика гидрирования нитробензола на платиновых катализаторах, содержащих оксиды РЗЭ (1%Pt/Eu₂O₃, 1%Pt/Sm₂O₃), расположенные практически в центре лантанидного ряда потенциометрическим методом. Методика приготовления катализаторов представлена в работе [9]. Условия гидрирования: температура 20 ± 5 °С, давление водорода 101325 Па, объем нитробензола 0,2 мл, навеска катализатора – 0,2 г, реакционная среда – вода. Схема установки представлена на рис. 1.

Водород из генератора водорода (1) через редуктор (2) и ряд очистительных склянок (3, 4, 5) подавался в газометр (6),

амплитуде колебания 8–10 см, что, по предварительным проведенным опытам, обеспечивает протекание реакции каталитического гидрирования ароматических нитросоединений в кинетической области, т.е. при отсутствии внешнедиффузионного торможения.

Известно, что гидрирование нитробензола может сопровождаться образованием промежуточных соединений, процессами конденсации, а также гидрированием ароматического кольца. Анализ продуктов реакции гидрирования нитробензола на 1% Pt катализаторах, содержащих оксиды Eu₂O₃, Sm₂O₃ и Al₂O₃ в качестве носителей, методом газо-жидкостной хроматографии показал наличие только одного продукта – анилина, что свидетельствует о высокой селективности гидрирования.



из которого через систему трехходовых кранов (7) водородом заполняли измерительные газовые бюретки (8), соединенные с сосудом (9) для того, чтобы измерение объема водорода производилось при атмосферном давлении.

Реакционным сосудом служила каталитическая «утка» (10), закрепленная на качалке (11), которая приводилась в действие электромотором (12). «Утка» снабжена устройством для ввода гидрируемого вещества, подвода и отвода водорода и термостатированной рубашкой, соединенной с термостатом (13). Рабочий объем «утки» составлял 180–200 мл. Во время опытов поддерживалась постоянная температура. «Утка» имеет систему электродов, позволяющих определять электродный потенциал системы «газ – гидрируемое вещество – катализатор». Электродом сравнения служит каломельный электрод, индикаторным – водородный. Потенциал системы измеряли с помощью потенциометра «рН – 340» (14).

Интенсивность перемешивания составляет 500–550 качаний в минуту при

На рис. 2 представлены типичные кривые гидрирования нитробензола на 1%Pt/Eu₂O₃, 1%Pt/Sm₂O₃ и 1%Pt/Al₂O₃ катализаторах. Вверх, по оси ординат, отложена скорость гидрирования нитробензола (W), выраженная в мл поглощенного водорода в минуту, а вниз, – потенциал (E), который говорит о насыщении катализатора водородом.

По оси абсцисс отложен объем (V) поглощенного в ходе реакции водорода. Поглощенный объем водорода (130 мл) соответствует теоретическому, т.е. можно сказать, что реакция гидрирования нитробензола протекает количественно. Прямолинейный участок на кривых 1,2,3 свидетельствует о постоянной скорости гидрирования до достижения ≈ 80% конверсии нитробензола. При этом скорость гидрирования нитробензола на катализаторах, содержащих в своем составе оксиды редкоземельных элементов, в 3,7–3,4 раза выше, чем на 1%Pt/Al₂O₃. После 80% конверсии нитробензола наблюдается замедление реакции вплоть до полного превращения нитробензола в анилин.

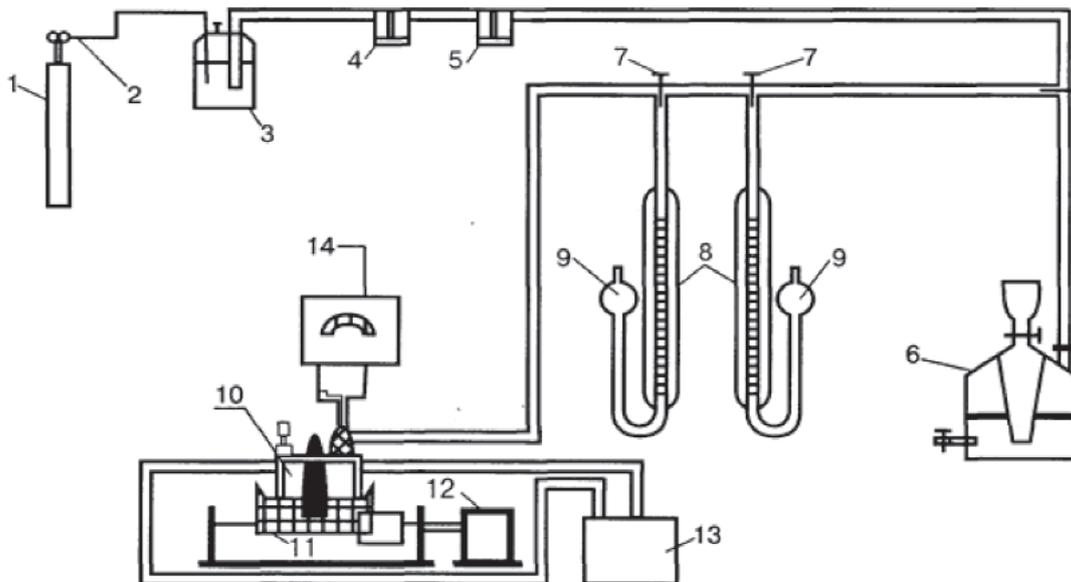


Рис. 1. Схема установки для каталитического гидрирования ароматических нитросоединений: 1 – генератор водорода; 2, 7 – кран; 3, 4, 5 – очистительные склянки; 6 – газометр; 8 – измерительные бюретки; 9 – груши; 10 – каталитическая «утка»; 11 – качалка; 12 – электромотор; 13 – термостат; 14 – потенциометр

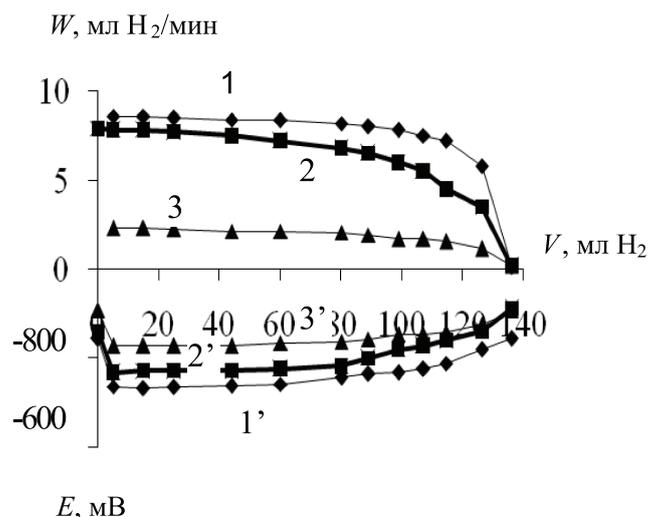


Рис. 2. Кинетические и потенциметрические кривые гидрирования нитробензола на 1%Pt/Eu₂O₃ (1), 1%Pt/Sm₂O₃ (2) и 1%Pt/Al₂O₃ (3) катализаторах

Полученные результаты скорости гидрирования нитробензола подтверждаются потенциалом насыщения катализатора водородом. Большое смещение потенциала в случае 1%Pt/Eu₂O₃ (кривая 1') и 1%Pt/Sm₂O₃ (кривая 2') показывает об их повышенную каталитическую активность по сравнению с 1%Pt/Al₂O₃ (кривая 3').

На рис. 3 представлена зависимость степени превращения от времени реакции гидрирования нитробензола $X = f(\tau)$. Из рисунка видно, что представленная зависимость носит прямолинейный характер до ~ 80% превращения. Время полного ги-

дрирования для представленных катализаторов различно. Так, на наиболее активном 1%Pt/Eu₂O₃ катализаторе реакция заканчивается за 30 минут, на 1%Pt/Sm₂O₃ – 35 минут, а на катализаторе, содержащем Al₂O₃, за 70 минут.

На основании полученных данных методом подстановки были рассчитаны константы скорости реакции по уравнениям нулевого, первого и второго порядка по нитробензолу и определен порядок реакции.

Расчеты показали, что порядок реакции псевдопервый по нитробензолу. Значения констант скоростей представлены в таблице.

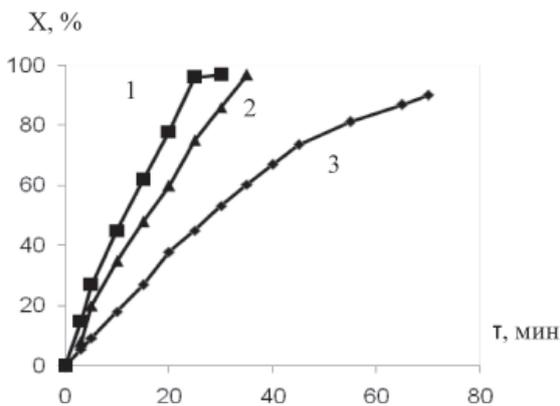


Рис. 3. Зависимость степени превращения нитробензола от времени на 1% платиновых катализаторах, содержащих: 1 – Eu_2O_3 ; 2 – Sm_2O_3 ; 3 – Al_2O_3

Расчетные значения константы скорости реакции гидрирования нитробензола

Катализаторы	1% $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3$	1% $\text{Pt}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
k , $(\text{мин} \cdot \text{г Кт})^{-1}$	0,3750	0,3450	0,1050

Полученные кинетические данные были обработаны методом наименьших квадратов. Величины единичных отклонений и выборочной дисперсии среднего результата не выходили за пределы ошибок.

Выводы

1. Платиновые катализаторы: 1%Pt/ Eu_2O_3 , 1%Pt/ Sm_2O_3 , содержащие в своем составе оксиды редкоземельных элементов, обладают повышенной в 3,7–3,4 раза активностью по сравнению с катализатором сравнения – 1%Pt/ Al_2O_3 .

2. Скорость реакции гидрирования имеет псевдопервый порядок по нитробензолу.

3. Гидрирование нитробензола происходит в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление) с временем полного гидрирования 30–35 мин.

Список литературы

1. Бельская О.Б., Роль гидролизированных форм предшественника в формировании адсорбционных и каталитических свойств нанесенной платины в катализаторах Pt/ Al_2O_3 / Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 9–20.

2. Брыкин, А.В. Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов / А.В. Брыкин, А.В. Артемов, К.А. Колегов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 4. – С. 1–5.

3. Бутов Г.М. Кинетика гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2007. – № 2. – С. 14–16.

4. Бутов Г.М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, В.Ф. Каблов, Н.И. Попов, Г.М. Курунина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 5. – С. 29–32.

5. Бутов Г.М. Гидрирование о-нитроанизола на однопроцентных палладиевых катализаторах, нанесенных на смешанные носители: оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Известия Волгоградского государственного технического университета (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов): Межвуз. сб. науч. ст./ ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – Вып. 2. – № 1 (10). – С. 25–27.

6. Бутов Г.М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Хим. пром. сегодня. – 2009. – № 2. – С. 3–6.

7. Калинова, К.А. Гидрирование п-нитрофенола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды Gd, Sm и Al. / К.А. Калинова, Е.С. Осипова, Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 79–80.

8. Козлов А.И., Збарский В.Л., Козлов И.А., Козлова В.В., Кузнецов Л.А., Пинчук Ю.А., Петрова М.А. Способ получения катализатора для жидкофазного восстановления органических веществ / Патент России № 2473386, Дата подачи заявки 27.12.2011, дата публикации 27.01.2013.

9. Курунина Г.М. Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений на каталитических системах, содержащих Pd (Pt) и оксиды редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук. – Волгоград, 2014. – С. 40.

10. Лисицын, А.С. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А.С. Лисицын, В.Н. Пармон, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов // Рос. хим. ж.. – 2006. – Т.Л, № 4. – С. 140–153.

11. Меркин, А.А. Особенности кинетики гидрогенизации нитро и нитрозогрупп замещенных бензолов на скелетном никеле в водных и водно-спиртовых средах / А.А. Меркин, А.А. Комаров, О.В. Лефедова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 1. – С. 3–19.

12. Осипова, Е.С. Гидрирование N-нитрофенола на Pt катализаторах, нанесенных на оксиды РЗЭ иттриевой группы / Е.С. Осипова, Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7–2. – С. 109.

13. Ушакова, А.Ю. Выбор оптимальных условий реакции гидрирования п-хлорнитробензола / А.Ю. Ушакова, К.А. Калинова, Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 1. – С. 185–186.

14. Бутов, Г.М. Hydrogenation of aromatic nitro compounds on the 1% Pt catalysts containing oxides of rare earth elements (REE) [Электронный ресурс] / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014 Prague. 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2014 (Prague, Czech Republic, 23–27 August 2014) / Czech Society of Chemical Engineering. – Prague, 2014. – CD-ROM. – P3.43 (Serial Number: 1218).

15. Solovev S.A., Kirienko P.I. Designing a structured catalyst for selective reduction of O2 by hydrogen in the presence of NO // Catalysis in Industry. – 2010. – Т. 2. – № 4. – С. 299–306.

УДК 541.64:542.952

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНО- И МАКРОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

¹Магомедов Гас.М., ²Магомедов М.Р., ¹Абакаров С.А., ¹Магомедов Гус.М., ²Фаталиев М.Б.

¹ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет»,

Махачкала, e-mail: gasan_mag@mail.ru;

²ГАОУ ВО «Дагестанский государственный университет народного хозяйства»,

Махачкала, e-mail: magomedzapir83@mail.ru

Исследовано влияние температуры и концентрации наночастиц SiO₂ и макроаполнителей в виде стекловолокон той же химической природы на электропроводность и релаксационные свойства композитов на основе сетчатых эпоксидиановых полимеров. Установлено существенное различие зависимости проводимости от температуры в прямом и обратном направлениях, обнаружены максимумы на зависимостях $\lg\sigma(10^3/T)$, обсуждены механизмы проводимости в различных физических состояниях, а также механизмы α_1 и α'_1 процессов релаксации. На основе исследований можно заключить, что с увеличением количества наполнителя SiO₂ возрастает температура стеклования, особенно для малых концентраций по сравнению с исходным полимером. Малые концентрации наночастиц SiO₂ в эпоксидном полимере могут выступить как дополнительные узлы химических связей и смешивающие α_1 и α'_1 процессы релаксации в область высоких температур. Нанонаполнитель SiO₂ даже при малых концентрациях (5 мас. %) существенно повышает электропроводность композита по сравнению с макроаполнителем-стекловолокном, содержание которого в пластике составляет 60–70 %.

Ключевые слова: нанокompозит, электропроводность, двуокись кремния, адсорбция, стекловолокна, процесс релаксации, межфазный слой

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL AND RELAXATION PROPERTIES OF POLYMER NANO- AND MAKROKOMPZITOV BASED ON CROSS-LINKED POLUMERS

¹Magomedov Gas.M., ²Magomedov M.R., ¹Abakarov S.A.,

¹Magomedov Gus.M., ²Fataliev M.B.

¹Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, e-mail: gasan_mag@mail.ru;

²Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, e-mail: magomedzapir83@mail.ru

The effect of temperature and concentration of nanoparticles and SiO₂ makronapolniteley a glass of the same chemical nature of the electrical conductivity and the relaxation properties of composites based epoksidianovyh reticulated polymers. The essential difference between the temperature dependence of the conductivity in the forward and reverse directions, detected peaks on the curves of $\lg\sigma(10^3/T)$, discussed the mechanisms of conductivity in different physical states, as well as mechanisms α_1 and α'_1 processes relaxation. Based on research it can be concluded that increasing the amount of filler increases SiO₂ glass transition temperature, especially for low concentration compared to the original polymer. Small concentration of nanoparticles of SiO₂ in the epoxy resin can act as additional components of chemical bonds and the biasing α_1 and α'_1 - and relaxation processes in the region of high temperatures. Nanofiller SiO₂ even at low concentrations (5wt. %) substantially improves the conductivity of the composite in comparison with makronapolnitelem – glass fiber content in the plastics amounts to 60–70 %.

Keywords: nanocomposite, electroconductivity, silicon dioxide, adsorption, fiberglass, relaxation process, interphase layer

Изучение нанокompозитов становится актуальной научно-фундаментальной и практической задачей, которая важна для выбора технологий и создания нанокompозитов с требуемыми свойствами. Электрические и релаксационные свойства нано- и макрокомпозитов на основе сетчатых полимеров практически не исследованы. Мало изучена связь между электрическими, релаксационными и структурными свойствами композиционных наноматериалов.

Поэтому в работе приведены результаты сравнительного исследования электро-

проводности и релаксационных свойств эпоксидианового полимера ЭД-20, нанокompозитов на основе ЭД-20 и наночастиц SiO₂ (1,5; 3; 5%), макрокомпозитов – эпоксистеклопластиков на основе матриц ЭД-20, ЭДТ-10 и макроаполнителем-стекловолокном, содержание которого в пластике составляет 60–70% в температурном интервале 285–450 К. Однонаправленные стеклопластики исследовались в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Измерение электропроводности образцов 1 и 4 проводилось вдоль волокон,

2 и 5 – перпендикулярно волокнам в плоскости препрегов, а 3 и 6 – перпендикулярно препрегам. Как видно из рис. 1, графики похожи в направлениях измерения электропроводности (σ), в так называемой области «эффективной» проводимости [1]. Зависимость электропроводности от температуры имеет сложный вид (рис. 1).

($10^{-6} \dots 10^{-5}$) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, после чего начинает уменьшаться при дальнейшем увеличении температуры и достигает минимума. Перед началом высокоэластического состояния уменьшение σ всех образцов происходит примерно на три порядка, и они становятся близкими, но не достигает начальной проводимости (рис. 1).

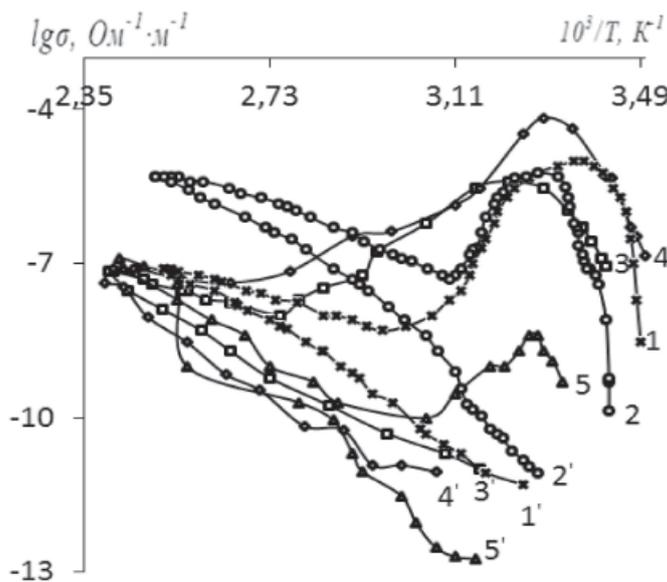


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности полимера ЭД-20-1, нанокompозита на основе SiO_2 (5%) – 2, макрокомпозита на основе стекловолокон в продольном – 3, поперечном – 4, перпендикулярном – 5 направлениях при прямом измерении с повышением температуры и 1', 2', 3', 4', 5' – при обратном ходе с понижением температуры

Влияние нанонаполнителя SiO_2 и макрополнителя СВ на электропроводность композитов при комнатной температуре выражается в увеличении σ на 1–2 порядка. Причем макрополнитель СВ дает больший прирост σ по сравнению с наночастицами SiO_2 . Это связано с тем, что влагопоглощаемость ЭД-20 с нанонаполнителем меньше, чем с макрополнителем. При этом максимум с макрополнителем растянут по сравнению с нанонаполнителем, это связано с проникновением частиц воды вдоль границы раздела стекляннoе волокно-полимерная матрица, а также большим объемом поглощенной воды стеклопластиком по сравнению с нанокompозитом.

При комнатной температуре проводимость всех образцов эпоксидианового полимера ЭД-20, нанокompозита на основе ЭД-20 и наночастиц SiO_2 (5%) составляет $10^{-11} \dots 10^{-10}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. При увеличении температуры проводимость всех образцов увеличивается, достигает максимума

Температурный интервал максимума для образцов с содержанием SiO_2 (5%) заключен в интервале 28°C, а для исходного ЭД-20 – 40°C.

Электропроводность с увеличением температуры достигает максимума во всех образцах макрокомпозитов – эпоксидстеклопластиков ≈ 310 К.

Максимум наблюдается в интервале температур $\Delta T = 37^\circ\text{C}$ (рис. 1). В максимуме образец 3 имеет $\lg \sigma = -4$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а 4 – $\lg \sigma = -5,9$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, образец 5 имеет $\lg \sigma = -8,4$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. После максимума $\lg \sigma$ всех образцов с увеличением температуры уменьшаются до минимума. После достижения минимума $\lg \sigma$ образцов увеличиваются и имеют одинаковый угол наклона до температуры 450 К, что связано с ионной проводимостью связующего [1, 3, 9]. Наличие одинакового наклона $\lg \sigma(10^3/T)$ образцов может свидетельствовать о схожести механизмов образования носителей.

Электропроводность образца 5 эпоксидных стеклопластиков перпендикулярна плоскости препрегов во всем температурном интервале ниже по сравнению с другими направлениями, что можно связать со слоистым расположением СВ в макрокомпозиатах. После температуры 450К измерения электропроводности проводились с понижением температуры.

Как видно из рис. 1, графики обратного хода $\lg\sigma(10^3/T)$ отличаются друг от друга углом наклона. Для образцов графики имеют один излом и электропроводность образца 5 уменьшается до $\lg\sigma = -13 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, а $\lg\sigma$ образцов продолжают уменьшаться с меньшим углом наклона. Уменьшение $\lg\sigma$ образцов с уменьшением температуры можно объяснить понижением концентрации ионов в смолах ЭД-20. То, что $\lg\sigma$ образцов остаются постоянными и численные значения $\lg\sigma_4 > \lg\sigma_5 > \lg\sigma_6$ наводит на мысль, что вдоль СВ ионы рассеиваются меньше и сами СВ поставляют ионы.

Существенное возрастание электропроводности и полимера, и макрокомпозиата, и макрокомпозиата наблюдается в интервале температур от 298–313 К. Вблизи комнатных температур к механизмам объемной проводимости компонентов во всех образцах, возможно, добавляется поляризационный механизм проводимости адсорбированных молекул воды [4, 5, 6]. При дальнейшем увеличении температуры происходит десорбция молекул воды, поэтому проводимость после максимума уменьшается до проводимости, обусловленной основными носителями тока (ионами разного происхождения) компонентов. В высокоэластическом состоянии предположительно действует, в основном, ионная проводимость. При этом число носителей заряда композитов увеличивается как за счет нагревания матрицы ЭД-20, так и за счет дополнительных носителей тока, поставляемых наночастицами SiO_2 и макрочастицами СВ. Об этом свидетельствует то, что электропроводность нано- и макрокомпозиатов увеличивается с ростом концентрации SiO_2 и СВ по сравнению с исходным полимером.

В обеих сериях образцов следует обратить внимание на то, что исходные значения $\lg\sigma$ во всех образцах выше, чем конечные значения обратного хода $\lg\sigma$. Причем эта разница в образцах вдоль СВ и перпендикулярно им в плоскости препрегов составляет 4–5 порядка, а относительно максимального значения $\lg\sigma$, эта разница доходит до 6–7. В образце 5 разница между исходными

и конечными значениями $\lg\sigma$ составляет 2–3, а между максимальными и конечными значениями $\lg\sigma$ составляет 4, 5. Отсюда можно сделать вывод, что исходные образцы содержат носители, связанные как с исходным материалом СВ, так и адсорбированными молекулами воды.

Графики прямого и обратного хода $\lg\sigma(10^3/T)$ (рис. 1) свидетельствуют о существенном влиянии адсорбированных молекул воды на электрические и электроизоляционные характеристики материала на связь между чувствительными к влаге Si-O-C, которые могут разрушиться под действием воды. И связанное с этим адгезионное взаимодействие между эпоксидным полимером с одной стороны наноаполнителем SiO_2 и стекловолоконном с другой стороны. Таким образом влага может влиять на адгезию СВ и ЭС, что будет отражаться на прочности и других физико-механических свойствах ЭСП.

В высокоэластическом состоянии при высоких температурах увеличивается подвижность сегментов макромолекул полимерной матрицы, что должно приводить к рассеиванию носителей тока и понижению их подвижности. В этом состоянии число носителей тока разного происхождения макрокомпозиатов увеличивается. Чем больше концентрация наночастиц SiO_2 , тем больше носителей тока они поставляют. Поэтому σ образцов с большим содержанием SiO_2 в этой области и во всем интервале температура выше. Электропроводность σ полимеров обычно описывается [9] формулой

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2KT}, \quad (*)$$

где σ_0 – начальная электропроводность; ΔE – энергия активации; K – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Однако в [3] отмечается, что формула (*) для полимеров с ионной проводимостью при температуре выше температуры стеклования можно рассматривать лишь как опытный параметр, а не как энергия активации.

По расчетам этот параметр для образцов в высокоэластическом состоянии получается одинаковым и равным $\Delta E = 0,41$ эВ. Он увеличивается для всех образцов в области ниже температуры излома в стеклообразном состоянии. Для образцов с большими концентрациями SiO_2 $\Delta E = 1,14$ эВ, что значительно больше, чем для исходного полимера, где $\Delta E = 0,43$ эВ.

Релаксационные свойства

Исследованием релаксационных свойств полимерных нано- и макрокомполитов методом динамического механического анализа [7] в широком интервале температур 285–450 К и диапазоне частот $10^{-2} \dots 10^3$ Гц установлено, что скорость звука в стеклообразном состоянии полимерной матрицы нанокомпозита уменьшается по мере увеличения концентрации наполнителя SiO_2 , а в высокоэластическом состоянии скорость звука симбатно увеличивается с концентрацией. Обнаружена аномальная зависимость скорости звуковых волн от концентрации наполнителя (рис. 2).

зей полимерной матрицы. В стеклообразном же состоянии наночастицы способствуют уменьшению степени межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей вследствие удаления их друг от друга, приводя к уменьшению скорости звуковых волн при увеличении их концентрации.

На температурной зависимости $\text{tg}\delta$ наблюдаются два максимума для каждого образца, α_1 и α'_1 (рис. 3). Наличие α_1 и α'_1 – процессов релаксации свидетельствует о наличии квазидвухфазной системы матрицы нанокомпозита. α'_1 – процесс можно отнести к размораживанию сегментальной подвижности слабосшитой дефектной

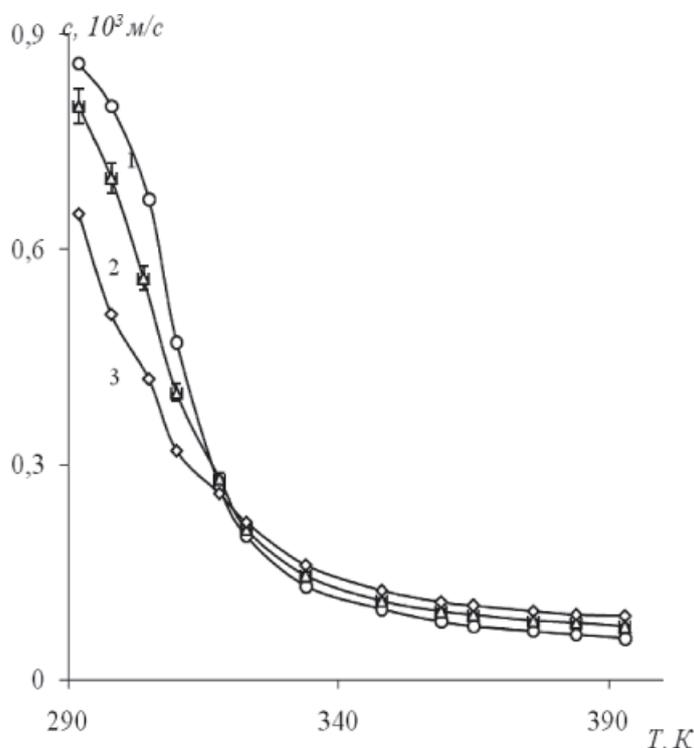


Рис. 2. Температурная зависимость скорости звука композитов на основе ЭД-20, содержащего нанонаполнитель SiO_2 : исходного полимера – 1; 1,5% SiO_2 – 2; 5% SiO_2 – 3

Поскольку динамический модуль упругости пропорционален квадрату скорости звука, то это свидетельствует о том, что упругие свойства в высокоэластическом состоянии композита улучшаются по мере увеличения концентрации наполнителя SiO_2 . По величине $E'_{\text{в.эл.}}$ можно определить эффективную степень сшивания матрицы композита. Влияние нанонаполнителя SiO_2 на структуру эпоксидного полимера можно рассматривать как появление дополнительных узлов в пространственной сетке химических свя-

части полимерной матрицы, а α_1 – процесс к более сшитой структурной части полимерной матрицы – кластеру.

Введение нанонаполнителя SiO_2 приводит к изменению интенсивности α_1 и α'_1 процессов релаксации, их температурного положения и объемного содержания редкосшитых и густосшитых областей полимерной матрицы. С увеличением количества наполнителя SiO_2 возрастает температура стеклования, особенно для малых концентраций по сравнению с исходным полимером.

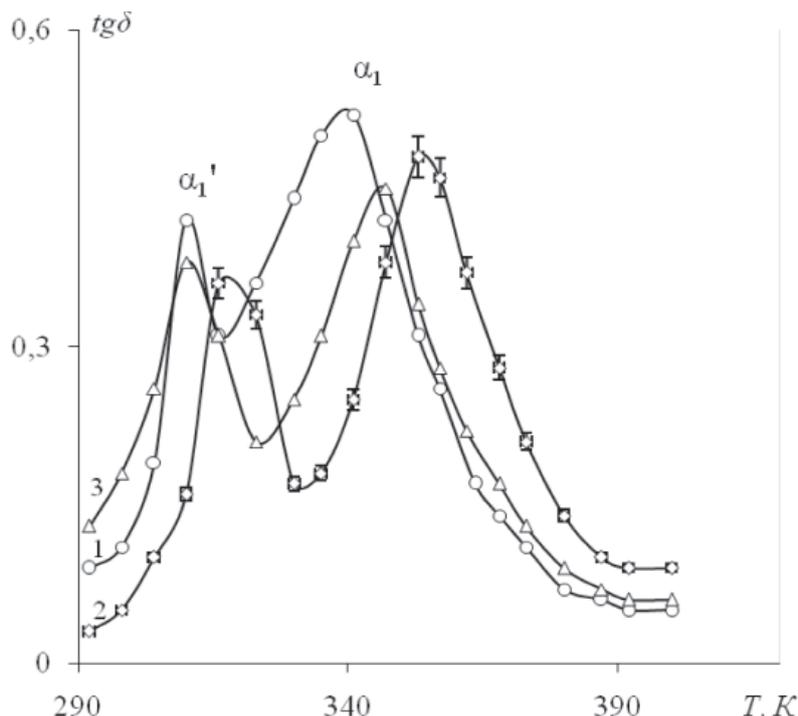


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $tg\delta$ композитов на основе ЭД-20, содержащего нанонаполнитель SiO_2 : исходного полимера – 1; 1,5% SiO_2 – 2; 5% SiO_2 – 3

Армированные пластики представляют собой макрогетерогенные системы, свойства которых зависят не только от свойств армирующих волокон и полимерной матрицы, но и от взаимодействия между компонентами, приводящего к изменению структуры и физических свойств граничных слоев полимерной матрицы.

Для макрокомпозита стеклопластика энергия активации двух релаксационных процессов α_1' и α_1 (рис. 4), соответствующие переходу полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние соответственно равны $0,71 \text{ эВ}/\alpha_1'$ -процесс/ и $0,75 \text{ эВ}/\alpha_1$ -процесс/. α_1' -процесс можно связать с сегментальной подвижностью в граничном слое полимера вблизи поверхности волокна. Она имеет редкую пространственную сетку и более низкую температуру стеклования по сравнению с исходным ЭДТ-10, α_1 -процесс стеклопластика можно отнести к размораживанию сегментальной подвижности в полимерном слое, находящейся вдали от стекловолокна, и имеющей такие же структуры и свойства, что и ненаполненный ЭДТ-10.

α_1' – релаксационный процесс в стеклопластике проявляется более интенсивно, чем высокотемпературный α_1 -процесс. Это свидетельствует о том, что большая часть

объема полимерной матрицы стеклопластика формируется при взаимодействии полимера, аппрета и стекловолокна [8].

В процессе термообработки образцов различия в структуре армированного полимера еще более возрастают. Различным образом структурированные области полимерной матрицы имеют разные температурные интервалы проявления размораживания сегментальной подвижности. Так как вязкоупругие свойства полимера по мере удаления от поверхности стекловолокна изменяются не дискретно, а непрерывно, имеют место наложения областей проявления релаксационных процессов гетерогенной по структуре полимерной матрицы стеклопластика. Эффективная степень сшивания полимера в граничащем со стекловолокном слое является более редкой по сравнению с полимером, удаленным от поверхности волокна.

Структурные исследования армированного пластика методами оптической и электронной микроскопии (рис. 5) показали, что структура полимерной матрицы существенно различна вблизи поверхности аппретированного стекловолокна и вдали от нее, что подтверждают высказанные нами предположения и результаты косвенных методов исследования.

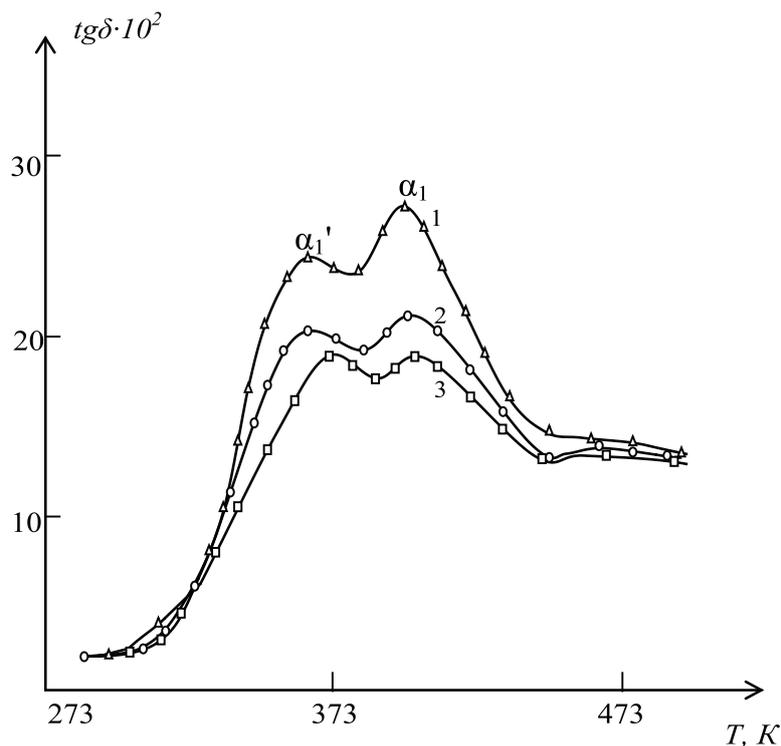


Рис. 4. Температурная зависимость $tg\delta$ и стеклотемпературы на основе полимера ЭДТ-10 с различным объемным содержанием стекловолокна ВМ-1 (аппрет АГМ-3):
1 – 61,8%, 2 – 65% и 3 – 70,5%

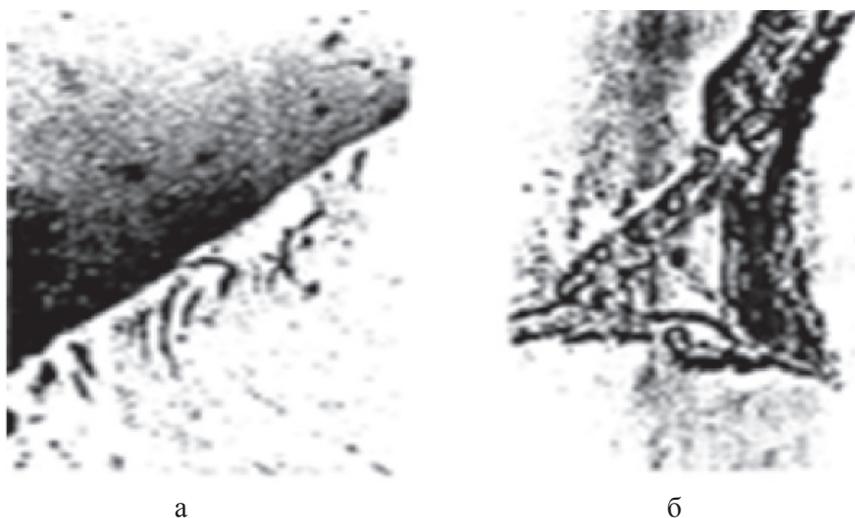


Рис. 5. Микроструктура однонаправленного стеклопластика на основе полимера ЭДТ-10, стекловолокна марки ВМ-1, аппрета АГМ-3:
а – граница между волокном и полимером (Увеличение $\times 20000$);
б – полимер между тремя волокнами (Увеличение $\times 1500$)

Исходя из этих структурных исследований, полимерную матрицу армированного пластика достаточно обоснованно можно представить состоящей из двух различающихся по структуре областей: граничного слоя полимера, формирующе-

гося вблизи поверхности стекловолокна при взаимодействии полимера, аппрета и волокна, а также полимера, имеющего такую же структуру, что и неармированный полимер. Эти различные структурные области полимерной матрицы имеют

различные релаксационные свойства [8], что было обнаружено при исследовании динамических механических свойств армированного пластика.

В основе главного α – релаксационного перехода в армированном полимере лежат структурные различия в объеме полимерной матрицы, а его механизм является наличие кинетических сегментов, значительно различающихся эффективными размерами.

На основе исследований можно заключить, что с увеличением количества наполнителя SiO_2 возрастает температура стеклования, особенно для малых концентраций по сравнению с исходным полимером. Малые концентрации наночастиц SiO_2 в эпоксидном полимере могут выступить как дополнительные узлы химических связей и смещающие α_1 и α'_1 -процессы релаксации в область высоких температур [2]. Нанонаполнитель SiO_2 даже при малых концентрациях (5 мас. %) существенно повышает электропроводность композита по сравнению с макронаполнителем-стекловолокном, содержание которого в пластике составляет 60–70 %.

Список литературы

1. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.
2. Барабанова А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. Нанокompозиты на основе эпоксидной смолы и частиц двуокиси кремния // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50(А). – № 7. – С. 1242–1254.
3. Гуль В.Е., Царский Л. И др. Электропроводящие полимерные материалы. – М.: Химия, 1968. – 247 с.
4. Магомедов Г.М., Магомедов М.Р., Козлов Г.В. Фрактальная трактовка зависимости электропроводности нанокompозитов на основе эпоксиполимера и диоксида кремния от температуры // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2011. – № 5 (14). – С. 77–82.
5. Магомедов М.Р. Влияние многокомпонентной матрицы на релаксационные и электрические свойства полимер – полимерных нанокompозитов // Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. – 2010. – № 3. – С. 7–10.
6. Магомедов М.Р., Магомедов Г.М., Абакаров С.А., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. Влияние молекулярной подвижности на вязкоупругие и электрические свойства полимер – полимерных нанокompозитов // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сборник трудов международной конференции. – Махачкала, 2010. – С. 259–262.
7. Магомедов Г.М. Практикум по физике полимеров и композитов. – Махачкала: ДГПУ, 1995. – 101 с.
8. Магомедов Г.М. Автореферат диссертации доктора физ.-мат. наук. – М., 2005. – 47 с.
9. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. Электрические свойства полимеров / под ред. Б.И. Сажина. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.

УДК 541.135.5

**ЛИТИЙСЕЛЕКТИВНЫЕ ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
ЭЛЕКТРОНОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА ПОЛИ(3-ОКТИЛТИОФЕНА)**

Маркузина Н.Н.

*Военный институт (Железнодорожных войск и военных сообщений),
Санкт-Петербург, e-mail: vatt-pdv@mail.ru*

Разработаны и исследованы литийселективные твердоконтактные электрохимические сенсоры с переходными стабилизирующими потенциал слоями на основе электропроводящего полимера поли(3-октилтиофена). Изучены стабильность потенциометрического отклика, пределы выполнения электродной функции, селективность электродов. Установлено, что дрейф потенциала Li-селективных твердоконтактных электродов после стабилизации составил 12 мВ сут⁻¹, что позволяет использовать электроды для непрерывных измерений в течение 10 часов без промежуточных калибровок. Диапазон выполнения литиевой функции твердоконтактных сенсоров составил $1 \cdot 10^1 - 5 \cdot 10^5$ моль·кг⁻¹, угловой коэффициент 57 ± 2 мВ (pLi)⁻¹. Твердоконтактные электроды по своей селективности в присутствии мешающих катионов-конкурентов практически не уступали соответствующим электродам с внутренним жидкостным заполнением. Сделан вывод о возможности применения электропроводящего полимера поли(3-октилтиофена) для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров.

Ключевые слова: электрохимические сенсоры, электропроводящие полимеры, поли(3-октилтиофен), литийселективные твердоконтактные электроды, стабильность электродного потенциала, селективность

**SOLID-CONTACT LITHIUM-SELECTIVE ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED
ON CONDUCTING POLYMER POLY (3-OCTYLTHIOPHENE)**

Markuzina N.N.

*Military institute (Railway forces and military communications),
Saint-Petersburg, e-mail: vatt-pdv@mail.ru*

Solid-contact lithium-selective electrochemical sensors with intermediate stabilizing layers based on conducting polymers poly (3-octylthiophene) were developed and investigated. Potentiometric response stability, limit performance of electrode function and selectivity have been studied. Have been found that potential drift was $1-2$ mVday⁻¹ after stabilization, electrodes can be used for continuous measurements during 10 hours without intermediate calibrations. The lithium function dynamic range of solid-contact sensors proved to be $1 \cdot 10^1 - 5 \cdot 10^5$ mol · kg⁻¹, the slope is 57 ± 2 mV (pLi)⁻¹. The selectivity of solid state electrodes in the presence of interfering cations competitors was practically the same as that of electrodes with internal solution. Opportunity application of electroconducting polymer poly (3-oktylthiophene) for potential stabilization solid-contact electrochemical sensors have been concluded.

Keywords: electrochemical sensors, electroconductive polymers, poly (3-oktylthiophene), solid-contact lithium-selective electrodes, electrode potential stability, selectivity

Электрохимические методы анализа широко используются для определения качественного и количественного состава раствора. Среди электрохимических методов широко распространенным является потенциометрический метод, основанный на использовании электрохимических сенсоров – ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к большому числу катионов и анионов. ИСЭ применяются в науке, прежде всего в аналитической химии, биологии, почвоведении, медицине, геологии, а также в технологии, в частности для автоматического контроля производственных процессов, анализа природных и сточных вод, жесткости воды. В связи с большим практическим значением ионоселективных электродов актуален вопрос о совершенствовании их конструкций.

Наиболее перспективными в этом плане являются электроды без внутреннего жидкостного заполнения – твердоконтактные электроды (ТКЭ). Такие электрохимические сенсоры на практике имеют свои преимущества и недостатки. Главное преимущество – простота использования и транспортировки. Это связано с отсутствием внутреннего раствора, в результате чего отпадает необходимость в его периодической замене, как это необходимо для электродов с внутренним жидкостным заполнением. Благодаря своей конструкции ТКЭ можно использовать практически в любом пространственном положении, что делает их незаменимыми в полевых условиях. Однако твердоконтактные электроды имеют существенный недостаток – нестабильность электродного потенциала

во времени, в связи с чем возникает необходимость в проведении калибровки таких электродов перед каждым измерением.

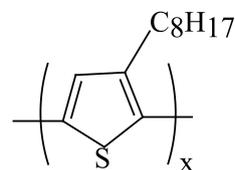
Первые твердоконтактные электроды были разработаны еще в 1972–1974 годах в работах Катралла и Фрейзера [7]. Такими электродами были проволоочные электроды с покрытием, в которых осуществлялся непосредственный контакт пленочной мембраны с электронным проводником. Электродный потенциал таких твердоконтактных сенсоров сильно и хаотично менялся во времени. В работах О.К. Стефановой [1; 4] для стабилизации потенциала на границе мембрана/токоотвод было предложено использовать полимерную окислительно-восстановительную систему, которая вводилась непосредственно во внутренний слой мембраны, контактирующей с электронным проводником. Стабильность потенциалов таких ТКЭ намного выше, чем у проволоочных электродов с мембранным покрытием. Однако полученные твердоконтактные электроды имели существенный недостаток, который заключался в чувствительности ТКЭ к величине окислительно-восстановительного потенциала анализируемого раствора, что связано с диффузией растворимых окислительно-восстановительных пар из промежуточного слоя к внешней границе мембраны.

В последние десятилетия для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров вместо окислительно-восстановительных смол применяются растворимые электропроводящие полимеры (ЭП) [5; 8; 9]. Такие полимеры вводят в состав слоя, промежуточного между мембраной и токоотводом. Электронная проводимость электропроводящих полимеров обусловлена подвижностью делокализованных π -электронов в сопряженной структуре полимера. В работах [2; 3; 9] успешно применялся электропроводящий полимер полианилин для стабилизации потенциала твердоконтактных электродов, селективных к ряду ионов. Было показано, что селективность таких электрохимических сенсоров практически не уступает электродам с внутренним жидкостным заполнением.

В данной работе исследовалась возможность использования другого электропроводящего полимера, а именно поли(3-октилтиофена) (POT), в роли ионоэлектронного трансдьюсера для стаби-

лизации потенциала твердоконтактного электрода. В качестве такого ТКЭ был изучен литийселективный твердоконтактный электрод.

Поли(3-октилтиофен) имеет следующую структуру:



Недопированный POT растворим в большинстве органических растворителей. В недопированной форме POT является полупроводником p -типа и дает не-селективный катионный отклик к ионам некоторых щелочных и щелочноземельных металлов [6].

Материалы и методы исследования

В данной работе растворы поли(3-октилтиофена) в тетрагидрофуране (ТГФ) получали непосредственно путем растворения 0,015 г POT в 2 мл свежеперегнанного ТГФ.

Литийселективная мембранная композиция имела следующий состав: литийселективный ионофор 1,3,5-трис[(N,N -дициклогексилкарбамил)-метокси]циклогексан в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$, обменник тетрапарахлорфенилборат калия в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$ (соотношение литийселективного ионофора и обменника было 1:1), жидкий пластификатор – бис(1-бутилпентил)адипинат. Матрицей мембраны служил поливинилхлорид (ПВХ). Данные компоненты мембраны были растворены в ТГФ. Для получения композиции переходного (внутреннего) слоя полимер поли(3-октилтиофен) добавляли в количестве 1% (мас.) по отношению к литийселективной мембранной композиции.

Литийселективный твердоконтактный электрод представлял собой следующую конструкцию. На графитовый стержень (электронный проводник) наносили подложку из электропроводящего композита (ЭК) состава: ПВХ : технический углерод (сажа) : пластификатор в соотношении 1:1:0,5. Далее последовательно наносили литийселективную двухслойную мембрану. Внутренний слой, контактирующий с подложкой, получали нанесением 200 мкл композиции переходного слоя. Внешний слой, непосредственно контактирующий с водным раствором, представлял собой мембранную композицию без поли(3-октилтиофена), нанесенную аналогичным образом поверх переходного слоя после его высушивания. Толщины внутреннего и внешнего слоев были одинаковы и составляли около 200 мкм. Изготовленные таким образом твердоконтактные электроды замачивали и хранили в растворе LiCl концентрации 0,01 моль \cdot кг $^{-1}$.

Изучение электродных свойств литийселективных электродов заключалось в измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов с переносом, построенных по схемам:

Ag	$\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$	раствор переменного состава: $\text{LiCl}, \text{MeCl}_2$	мембрана	$\text{LiCl} (0,01\text{m}), \text{AgCl}$	Ag	(I)
----	--	---	----------	---	----	-----

Электрод с жидкостным заполнением

Ag	$\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$	раствор переменного состава: $\text{LiCl}, \text{MeCl}_2$	мембрана	Мембрана +POT	ЭК	Cu	(II)
----	--	---	----------	---------------	----	----	------

Твердоконтактный электрод

Электродные свойства электрохимических сенсоров определялись через различные промежуточные времена: практически сразу после замачивания (3 часа), через сутки, 7 суток и далее с интервалом от 7 до 91 суток (время наблюдения).

Результаты исследования и их обсуждение

Важнейшими характеристиками твердоконтактных электрохимических сенсоров являются стабильность электродного потенциала во времени, катион-анионная и катион-катионная селективности. Эти характеристики были изучены в данной работе.

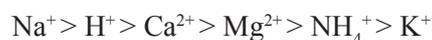
Прежде всего, в работе была исследована стабильность потенциалов Li -твердоконтактных электродов во времени. Исследования проводили в растворах LiCl концентрации $0,01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ в течение 3 месяцев. Полученные результаты показали, что в течение первых 14 суток наблюдалось резкое падение электродного потенциала – 6–8 мВ в сутки. После этого срока потенциал относительно стабилизировался – дрейф потенциала составил 1–2 мВ в сутки в течение всего времени наблюдения (3 месяца). Аналогичные результаты были получены в работе [2; 3] для твердоконтактных электродов на основе другого электропроводящего полимера – полианилина.

Кроме того, в работе была исследована катион-анионная селективность (литиевая функция) Li -твердоконтактных электродов в чистых растворах LiCl . Катион-анионная селективность измерялась через различные промежутки времени: начиная с 3 часов после замачивания и заканчивая 91 сутками. Для получения сравнительных результатов проводились измерения для Li -ИСЭ с внутренним жидкостным заполнением. Время установления стационарного значения потенциала ТКЭ в течение всего времени наблюдения составило 1–3 минуты, что практически не отличалось от соответствующих электродов с внутренним жидкостным заполнением. Установлено, что Li^+ функция выполнялась в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^1$ – $5 \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ с угловым коэффици-

ентом: $58 \pm 1 \text{ мВ} \cdot (\text{pLi})^{-1}$. Аналогичные результаты получены для электродов с внутренним жидкостным заполнением. Следует отметить, что полученная катион-анионная селективность Li -ТКЭ на основе поли(3-октилтиофена) сохранялась в течение всего времени наблюдения (3 месяца).

Помимо катион-анионной селективности в работе была изучена катион-катионная селективность Li -ТКЭ в присутствии мешающих катионов-конкурентов через различные промежутки времени. Исследование проводили методом бионных потенциалов (БИП). Полученные результаты по коэффициентам селективности ($\lg K_{\text{Li/M}}$) для литийселективных твердоконтактных электродов представлены в таблице. Там же для получения сравнительных результатов приведены коэффициенты селективности электродов с внутренним жидкостным заполнением.

Из таблицы видно, что в первое время (14 суток) твердоконтактные электроды по своей селективности к ионам лития в присутствии ионов натрия, аммония, кальция и магния практически не отличались от электродов с внутренним жидкостным заполнением. По влиянию на селективность электродов к ионам лития ионы можно расположить в ряд, который для электродов с внутренним жидкостным заполнением можно представить следующим образом:



Ряд селективности твердоконтактных электродов, полученный через сутки, определяется полученной закономерностью:



Из представленных зависимостей следует, что ТКЭ, как и электроды с внутренним жидкостным заполнением, проявляли наибольшую селективность к ионам лития в присутствии ионов аммония и калия, наименьшую – в присутствии ионов водорода и натрия. Единственное различие между двумя рядами селективности состоит в том,

Селективность ($\lg K_{Li/M}$) Li⁺-ТКЭ

Время	$\lg K_{Li/M}$					
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Электрод с внутренним жидкостным заполнением						
	-1,74	-3,51	-3,34	-2,33	-2,48	-3,02
Твердоточный электрод						
3 часа	-1,69	-3,37	-3,45	-1,85	-2,42	-2,97
1 сутки	-1,72	-3,41	-3,52	-1,84	-2,46	-3,02
7 суток	-1,68	-3,38	-3,51	-1,78	-2,43	-3,01
14 суток	-1,66	-3,36	-3,48	-1,71	-2,42	-3,01
21 суток	-1,63	-3,33	-3,45	-1,64	-2,40	-2,98
35 суток	-1,58	-3,27	-3,41	-1,55	-2,37	-2,96
49 суток	-1,54	-3,23	-3,36	-1,43	-2,34	-2,93
63 суток	-1,50	-3,19	-3,32	-1,32	-2,31	-2,89
77 суток	-1,46	-3,14	-3,28	-1,21	-2,27	-2,85
91 суток	-1,42	-3,09	-3,24	-1,11	-2,23	-2,82

что у электродов с внутренним жидкостным заполнением селективность к ионам лития в присутствии ионов калия выше, чем в присутствии ионов аммония, а у ТКЭ – наоборот.

Однако, как показал эксперимент, с течением времени селективность твердоточных электродов к ионам лития уменьшалась (см. таблицу). Можно предполагать, что такое снижение селективности обусловлено диффузией электродноактивных компонентов, а именно ионофора 1,3,5-трис[(N,N-дициклогексилкарбамил)-метокси]циклогексана, из внешнего слоя в подложку, которая содержит пластификатор. Таким образом, концентрация ионофора в мембране постепенно уменьшалась, что и вызывало падение селективности. Кроме того, с течением времени менялась последовательность влияния мешающих ионов-конкурентов на селективность ТКЭ к ионам лития. Через 35 суток и до конца эксперимента (91 сутки) ряд селективности твердоточных электродов к ионам лития представлял собой следующую зависимость:



Из данного ряда следует, что наибольшее влияние на селективность ТКЭ к ионам лития оказывали ионы водорода. Кроме того, как следует из данных, приведенных

в таблице, именно в системе литий-водород наблюдается наиболее сильное падение селективности. Подобное влияние катионов водорода на селективность ТКЭ на основе другого электропроводящего полимера полианилина было получено в работе [3]. Можно предположить, что это обусловлено pH-чувствительностью электропроводящего полимера поли(3-октилтиофена), входящего в состав внутреннего слоя мембраны. С течением времени поли(3-октилтиофен) может диффундировать из внутреннего слоя мембраны во внешний, контактирующий непосредственно с анализируемым раствором, и проявлять неселективный отклик на ионы водорода, что и вызывает падение селективности электродов к ионам лития.

Выводы

1. Предложенные литийселективные твердоточные электрохимические сенсоры проявляют литиевую функцию в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^5$ моль \cdot кг⁻¹ с угловым коэффициентом 57 ± 2 мВ \cdot (pLi)⁻¹, что не отличается от соответствующих электродов с внутренним жидкостным заполнением. Литиевая функция сохраняется в течение всего времени наблюдения (3 месяца).

2. Селективность твердоточных электродов к ионам лития в присутствии

мешающих катионов-конкурентов в течение первых 10 дней практически не отличается от электродов с внутренним заполнением, однако в дальнейшем постепенно снижается.

3. Дрейф потенциала Li-твердоконтактных электродов составляет $68 \text{ мВ} \cdot \text{сут}^{-1}$ в течение первых 14 суток и $12 \text{ мВ} \cdot \text{сут}^{-1}$ в последующее время. Электроды пригодны для непрерывных измерений в течение 10 часов без промежуточных калибровок.

4. Электропроводящий полимер поли(3-октилтиофен) можно с успехом применять для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров.

Список литературы

1. Лейс Л. Х.-Й., Саенко Д. В., Алагова З. С., Стефанова О. К. Исследование нитратселективных электродов с внутренней окислительно-восстановительной системой // Вестник Ленинградского университета. – 1985. – № 25. – С. 99–102.
2. Маркузина Н.Н., Михельсон К.Н., Молодкина Е.В., Левенстам А. Калийселективные твердоконтактные электроды на основе электропроводящих полимеров // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 3. – С. 409–412.
3. Маркузина Н.Н., Дмитриева И.В. Применение электропроводящего полимера полианилина для стабилизации потенциала твердоконтактных электродов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2009. – № 9. – С. 69–74.
4. Стефанова О.К., Рождественская Н. В., Горшкова В. Ф. Твердоконтактные ионоселективные электроды на основе нейтральных комплексообразователей // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – № 9. – С. 1225–1230.
5. Bobacka J., Lindfors T., McCarrick M., Ivaska A., Levenstam A. Single-piece all-solid-state ion-selective electrode // Anal. Chem. – 1995. – Vol. 67. – № 20. – P. 3819–3824.
6. Cadogan A., Gao Z., Levenstam A., Ivaska A. All-solid-state sodium-selective electrode based on a calixarene ionophore in a poly (vinyl chloride) membrane with a polypyrrole solid contact // Anal. Chem. – 1992. – Vol. 64. – № 21. – P. 2496–2501.
7. Cattrall R.W., Tribuzio S., Freiser H. Potassium ion responsive coated wire electrode based on valinomycin // Anal. Chem. – 1974. – Vol. 46. – № 14. – P. 2223–2224.
8. Ivaska A. Analytical Applications of Conducting Polymers // Electroanalysis. – 1991. – Vol. 3. – P. 247254.
9. Lindfors T., Sjoberg P., Bobacka J., Levenstam A., Ivaska A. Characterization of a single-piece all-solid-state lithium-selective electrode based on soluble conducting polyaniline // Analytica Chimica Acta. – 1999. – Vol. 385. – P. 163–173.

УДК 616.314-089.23+541.8

ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРОВИЗОРНЫХ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

Матвеев С.В., Орехов С.Н.

ГБОУ ВПО «Волгоградский государственный медицинский университет»,
Волгоград, e-mail: serjenalt1@mail.ru

На сегодняшний день в ортопедической стоматологии в связи с необходимостью перефиксации с временного цемента на постоянный при длительном ведении пациента появляется вопрос выбора способа очистки непрямых реставраций. Чаще всего врачи предпочитают механический или физический метод. В данном исследовании авторы поставили цель изучить химический метод очистки провизорных конструкций и сравнить эффективность растворителей временных цементов. Проведя анкетирование среди врачей-стоматологов-ортопедов, авторы выбрали наиболее часто используемые материалы для временной фиксации: Темпофикс, Repin, Temp Bond NE, Relyx NE. В качестве растворителей данных цементов мы выбрали Temp off и Solvent orange. Дистиллированная вода была взята в качестве группы сравнения. Авторами изготовлено 28 временных коронок из композитного материала Protemp на фантомной модели, которые мы наполняли цементом для временной фиксации и фиксировали на модель. Затем коронки поместили в исследуемые растворители на 10 мин, после чего удалили остатки цементов струей воздуха пустером. Оценка результатов производилась по специально разработанной шкале. Также нами составлен индекс эффективности растворителя временных цементов. Данный индекс можно применить для любого растворителя. С помощью этого индекса можно сравнивать растворители между собой, выбирая самый эффективный.

Ключевые слова: растворитель временных цементов, индекс эффективности растворителя, провизорные коронки

CHEMICAL PROCESS CLEANING PROVISORY PROSTHESIS

Matveev S.V., Orekhov S.N.

Volgograd State Medical University, Volgograd, e-mail: serjenalt1@mail.ru

Today, due to the need to unlock the temporary cement on a permanent long-term management of the patient when there is a matter of choice of the purification process of indirect restorations. In most cases, doctors prefer a mechanical or physical method. In this study, we aimed to study the chemical cleaning method of provisional structures and compare the effectiveness of solvents temporary cement. After a survey of dentists, orthopedists, we selected the most frequently used materials for temporary fixation: Tempofiks, Repin, Temp Bond NE, Relyx NE. Suitable solvents we chose these cements Temp off and Solvent orange. Distilled water was taken as a control group. We have made 28 temporary crowns made of composite material Protemp on phantom models, which we filled with cement for temporary fixation and fixed on the model. Then, the crown was placed under investigation in the solvents for 10 minutes, then remove the remains of cement with an air jet Pusteria. Evaluation of the results was performed on a specially designed scale. We have also compiled an index of efficiency of solvent cements time. This index can be used for any solvent. Using this index may be compared to each other solvents, selecting the most effective.

Keywords: solvent cements time, the index of the effectiveness of the solvent, a provisional crown

Ввиду преобладания адгезионного протокола фиксации несъемных конструкций цементы играют решающую роль в ортопедической стоматологии. За небольшой промежуток времени появилось множество различных материалов для фиксации. На рынке сейчас представлен большой выбор фиксирующих материалов разных составов, свойств, ценовых категорий [1, 2, 3]. Также нужно сказать о появлении новых реставрационных материалов – используются металлокерамические и цельнокерамические конструкции, диоксид циркония, композитные материалы для непрямых реставраций, блоки CAD/CAM [5]. С появлением этих конструкций возникают и новые требования к фиксирующим материалам [4].

Для оценки удобства и эстетических характеристик пациентом изготовленную реставрацию фиксируют на временные цементы. При длительном ведении пациентов коронки требуют перефиксации с временного цемента на постоянный, при этом возникает проблема их очистки. Чаще всего применяют механический и физический способ, при этом используется стандартный инструментарий и ультразвуковая установка. Минус методов в том, что часто возникают осложнения: поломка конструкции, перфорации, травмы врача острым инструментарием, загрязнение вычищаемым цементом рабочего пространства, необходимость дополнительного оборудования [9, 12, 13].

Цель – исследовать химический способ очистки ортопедических конструкций от временных цементов и сравнить эффективность растворителей этих фиксирующих материалов.

Материалы и методы исследования

После проведения опроса в четырёх стоматологических поликлиниках города Волгограда врачей-стоматологов-ортопедов для исследования были выбраны наиболее часто используемые фиксирующие материалы: Temp Bond NE, Relyx NE, Темпофикс, Rerip. В качестве растворителей временных цементов мы выбрали Temp off и Solvent orange. Дистиллированная вода выступила в качестве группы сравнения. Для изучения свойств растворителей мы изготовили 28 временных коронок из композитного материала Protemp на фантомной модели Vita (14 моляров и 14 резцов). Каждую наполняли цементом для временной фиксации и фиксировали на гипсовой модели Vita. Далее искусственные коронки мы помещали в растворы на 10 мин, после чего удаляли остатки цементов сжатым воздухом из пюстера (воду не использовали, т.к. она в группе сравнения как растворитель).

Для оценки результатов была разработана балльная шкала оценок:

0 баллов – нет визуальных изменений на поверхности цемента

1 балл – незначительные визуальные изменения поверхности и структуры цемента (растворение $\leq 30\%$ поверхности цемента)

2 балла – удовлетворительное растворение цемента (растворение $\approx 30\text{--}80\%$ поверхности цемента)

3 балла – полное растворение цемента или незначительные остатки в виде маленьких островков (растворение $\geq 80\%$ поверхности цемента)

В ходе эксперимента выяснилось что цемент для временной фиксации Rerip не имеет адгезии к композитным коронкам, изготовленным из композитного материала Protemp, и не подходит для их фиксации.

На протяжении всего эксперимента в группе сравнения никаких визуальных изменений за 10 минут не происходило.

В ходе реакции растворения в мерном стаканчике с 10 мл жидкости Temp off отмечались следующие изменения:

1–2 мин от начала – видимое начало растворения, проявляющееся в виде выделения пузырьков газа и всплывающих кусочков цемента.

3 мин от начала – продолжение реакции растворения с ранее перечисленными признаками, куда добавилось появление желтых пятен на цементе.

5–10 мин – наблюдалось легкое помутнение раствора растворителя, значительное внешнее набухание и разрыхление цементов.

В мерном стаканчике с 10 мл жидкости Solvent orange отмечались следующие изменения:

1–2 мин от начала – видимое начало растворения, проявляющееся в виде внешних изменений цемента в цвете с появлением пятен желтого оттенка.

5 мин – Значительное набухание цементов, отмечаются вымытые частички цемента, осевшие на дне.

В дистиллированной воде с кубиками материала не произошло никаких изменений на протяжении всего времени эксперимента.

Для исследования активности растворов мы составили индекс эффективности растворителя временных цементов. Для этого мы изготовили стандартную форму для цемента с известным объемом. Цементы одинаковой формы и известного объема поместили в мерные стаканчики с равным объемом растворителя, по 10 мл, с временем воздействия 10 минут. Зная первоначальный объем и рассчитав конечный объем цементов, по собственной формуле составили индекс эффективности растворителя:

$$I_{\text{рас}} = \frac{V_2 - V_1}{V_{\text{раст}}}$$

где $I_{\text{рас}}$ – индекс эффективности растворителя; V_2 – конечный объем цемента; V_1 – первоначальный объем цемента; $V_{\text{раст}}$ – объем растворителя.

Индекс эффективности растворителя для дистиллированной воды равен 0, что означает отсутствие реакции растворения. Данный индекс применим для любого растворителя и отображает его способность к растворению временных цементов. С помощью этого индекса можно сравнивать растворители между собой, выбирая самый эффективный.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате исследования клинической эффективности растворителей мы выявили, что дистиллированная вода не обладает

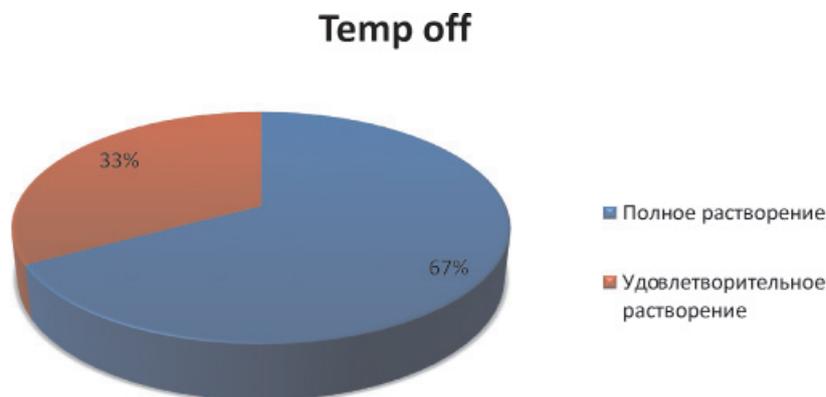


Рис. 1. Эффективность растворителя Temp off

способностью к растворению временных цементов и может быть использована как группа сравнения для растворителей временных цементов. Временный цемент Temp off показал самую выраженную реакцию растворения. В 67% случаев произошло полное растворение цемента с незначитель-

ными остатками в виде маленьких островков, а в 33% – удовлетворительное растворение цемента (рис. 1). Solvent orange в 50% растворил временные цементы неудовлетворительно, в 17% – удовлетворительно и в 33% – полное растворение цемента с незначительными остатками (рис. 2).

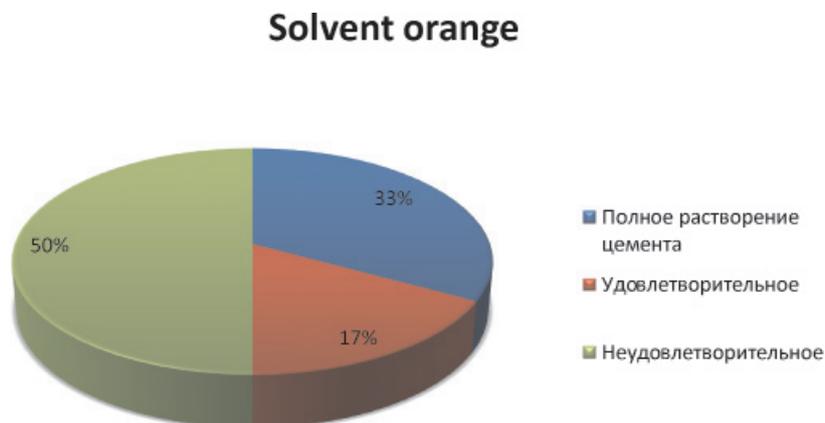


Рис. 2. Эффективность растворителя Solvent orange

Таблица 1

Шкалы оценок результатов растворения

	Temp Bond NE		Relyx NE		Темпофикс	
	Временная коронка моляра	Временная коронка резца	Временная коронка моляра	Временная коронка резца	Временная коронка моляра	Временная коронка резца
Temp off	2	3	2	3	3	3
Solvent orange	1	3	1	2	2	3
Дистиллированная вода	0	0	0	0	0	0

Таблица 2

Изменение объема цемента после растворения

Фиксирующий материал	Temp off		Solvent orange		Дистиллированная вода	
	Объем до растворения	Объем после растворения	Объем до растворения	Объем после растворения	Объем до растворения	Объем после растворения
Temp Bond	1,3	1,0	1,0	0,8	1,2	1,2
Темпофикс	1,7	1,0	1,1	0,8	1,3	1,3
Repin	1,5	1,0	1,2	0,8	1,0	1,0
Relyx	1,1	0,9	1,0	0,9	1,1	1,1

Таблица 3

Показатели индекса эффективности растворителя

Фиксирующий материал	Temp off	Solvent orange	Дистиллированная вода
TempBond	0,03	0,02	0
Темпофикс	0,07	0,03	0
Repin	0,05	0,04	0
Relyx	0,02	0,01	0

Вывод

Согласно полученным данным, самым эффективным из исследуемых растворителей временных цементов является Temp off. Ввиду высокой эргономичности и качества очистки химический способ является более предпочтительным по сравнению с механическим способом. Данный метод обеспечивает чистоту, безопасность, эргономичность, сохранение целостности конструкций. Благодаря составленному индексу эффективности растворителя можно сравнить любые растворы, исследуя их способность к растворению временных цементов, и выбрать оптимальный для работы врача в клинике ортопедической стоматологии.

Список литературы

1. Арутюнов С.Д. Сравнительные физико-химические и физико-механические характеристики современных цементов на водной основе / С.Д. Арутюнов и др. // Российский стоматологический журнал. – 2007. – № 2. – С. 10–13.
2. Гумилевский Б.Ю. Взаимосвязь иммунного воспаления и клинических проявлений гальваноза полости рта / Б.Ю. Гумилевский, А.В. Жидовинов, С.П. Деревянченко, Т.В. Колесова, Л.Н. Денисенко // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 7–2. – С. 278–281.
3. Данилина Т.Ф. Литье в ортопедической стоматологии / Т.Ф. Данилина, В.Н. Наумова, А.В. Жидовинов. – Волгоград: Изд-во ВолгГМУ, 2011. – 131 с.
4. Данилина Т.Ф. Профилактика гальваноза полости рта у пациентов с металлическими зубными протезами / Т.Ф. Данилина, А.В. Жидовинов, А.В. Порошин, С.Н. Хвостов // Вестник новых медицинских технологий. – 2012. – Т. 19. – № 3. – С. 121–122.
5. Данилина Т.Ф. Клинико-лабораторная оценка эффективности комплексного лечения пациентов с дефектами зубных рядов / Т.Ф. Данилина, В.Е. Сафронов, А.В. Жидовинов, Б.Ю. Гумилевский // Здоровье и образование в XXI веке. – 2008. – Т. 10. – № 4. – С. 607–609.
6. Данилина Т.Ф. Коронка для дифференциальной диагностики гальваноза / Т.Ф. Данилина, Д.В. Михальченко, А.В. Порошин, А.В. Жидовинов, С.Н. Хвостов // Патент на полезную модель RUS 119601 23.12.2011.
7. Данилина Т.Ф. Литье в ортопедической стоматологии. Клинические аспекты: монография / Т.Ф. Данилина, Д.В. Михальченко, В.Н. Наумова, А.В. Жидовинов. – Волгоград, 2014.
8. Данилина Т.Ф. Клинико-лабораторная оценка эффективности комплексного лечения пациентов с дефектами зубных рядов / Т.Ф. Данилина, В.Е. Сафронов, А.В. Жидовинов, Б.Ю. Гумилевский // Здоровье и образование в XXI веке. – 2008. – Т. 10. – № 4. – С. 607–609.
9. Данилина Т.Ф. Коронка для дифференциальной диагностики гальваноза / Т.Ф. Данилина, Д.В. Михальченко, А.В. Порошин, А.В. Жидовинов, С.Н. Хвостов // Патент на полезную модель RUS 119601 23.12.2011.
10. Данилина Т.Ф. Литье в ортопедической стоматологии. Клинические аспекты: монография / Т.Ф. Данилина, Д.В. Михальченко, В.Н. Наумова, А.В. Жидовинов. – Волгоград, 2014. Перегудов, А.Б., Халитова Н.Н. Новый способ фиксации несъемных конструкций (коронки, мостовидных протезов) на зубах с короткой клинической коронкой // Российский стоматологический журнал. – 2001. – № 4. – С. 46–47.
11. Гордеева Т.А. Оценка эффективности применения модифицированного цинк-фосфатного цемента в клинике ортопедической стоматологии / Т.А. Гордеева, М.А. Крючков // Молодой ученый. – 2015. – № 5. – С. 78–81.
12. Жидовинов А.В. Обоснование применения клинико-лабораторных методов диагностики и профилактики гальваноза полости рта у пациентов с металлическими зубными протезами: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.01.14. – Волгоградский государственный медицинский университет. – Волгоград, 2013.
13. Жидовинов А.В. Изменение твердого неба при лечении зубочелюстных аномалий с использованием эдждайт-техники / А.В. Жидовинов, И.В. Павлов // Сборник научных работ молодых ученых стоматологического факультета ВолгГМУ Материалы 66-й итоговой научной конференции студентов и молодых ученых. Редакционная коллегия: С.В. Дмитриенко (отв. редактор), М.В. Кирпичников, А.Г. Петрухин (отв. секретарь). – 2008. – С. 8–10.
14. Жидовинов А.В. Обоснование применения клинико-лабораторных методов диагностики и профилактики гальваноза полости рта у пациентов с металлическими зубными протезами: диссертация. – ГОУВПО «Волгоградский государственный медицинский университет». – Волгоград, 2013. Pameijer Cornelis H. Современные цементы, применяемые в ортопедической стоматологии // Панорама ортопедической стоматологии, 4, 2004. – Р. 32–39.
15. Пивоваров В.И. Современные цифровые технологии изготовления зубных протезов / В.И. Пивоваров, Е.С. Бондарь, И.П. Рыжова // Саратовский научно-медицинский журнал. – 2011. – Т. 7, № 1. – С. 322–323.
16. Шемонаев В.И. Способ временного протезирования на период остеоинтеграции дентального имплантата / В.И. Шемонаев, Д.В. Михальченко, А.В. Порошин, А.В. Жидовинов, А.С. Величко, А.Ю. Майборода // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 1. – С. 55–58.

УДК 542.08

**АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ВЛИЯНИЯ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ****Минитаева А.М.***ГОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова»,
Москва, e-mail: alinaflower@rambler.ru*

Проведен анализ эффективных методов расчета количества продуктов сгорания дизельного топлива в дизелях с использованием условия равновесного состава. С учетом фактора норм выброса вредных веществ выделен наиболее перспективный метод расчета, несмотря на его значительную трудоемкость. На основе предлагаемой методики проведено сравнение токсичности отработавших газов с предельными значениями окислов азота и окислов углерода. Представленная методика позволяет, во-первых, отказаться от результатов опытных испытаний, данные которых, как правило, отражают частный случай работы индивидуального дизеля; во-вторых, рассчитать количество продуктов сгорания для любого типа дизеля, работающего на различных сортах как жидкого, так и газообразного топлива; и, наконец, исследовать влияние параметров теплового процесса дизеля на номенклатуру и количество продуктов сгорания. При выделенной в работе организации процесса сгорания решаются сразу две проблемы: 1) в отработавших газах снижается содержание углеводородов и оксидов азота; 2) улучшается топливная экономичность двигателя внутреннего сгорания ДВС. Реализация предложенной модели позволяет выбрать режим работы двигателя, при котором будет наблюдаться наименьшее количество вредных выбросов.

Ключевые слова: отработавшие газы, токсичность, математические методы, выбросы, окружающая среда**ANALYSIS MATHEMATICAL METHODS
OF CONTROL INFLUENCE POLLUTING SUBSTANCES ON THE ENVIRONMENT****Minitaeva A.M.***Plehanov Russian University of Economics, Moscow, e-mail: alinaflower@rambler.ru*

An analysis of effective methods of calculating the amount of combustion products of diesel fuel in diesel engines with the terms of the equilibrium composition. Taking into account the factor of the emission standards is stressed the most promising method of calculation, in spite of its considerable complexity. On the basis of the proposed method in comparison with the limit values of emissions of nitrogen oxides and carbon oxides. The presented method allows, first, to abandon the results of pilot testing, data which usually represent a special case of the individual work of a diesel engine; Second, calculate the amount of combustion products for every type of diesel engine operating on different varieties of both liquid and gaseous fuels; and finally to investigate the influence of the thermal parameters of the diesel engine to the range and number of products of combustion. When selected in the organization of the combustion process solved two problems: 1) in the exhaust gases is reduced levels of hydrocarbons and nitrogen oxides; 2) improving fuel economy of internal combustion engine. Implementation of the proposed model allows you to choose the mode of operation of the engine, in which there will be a least amount of harmful emissions.

Keywords: exhaust gases, toxicity, mathematical methods, emissions, environment

Актуальная задача, стоящая перед транспортным комплексом России, – минимизация антропогенного воздействия на живую природу. Постановлением Правительства РФ № 609 от 12.10.2005 г. утвержден специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ». Он вводит в действие технические нормативы выбросов на период с 2006 по 2014 г. в целях поэтапного приведения российского транспорта к требованиям ЕЭК ООН [1].

Методики определения норм выбросов вредных веществ на городских автобусных маршрутах позволяют обосновать сумму экологических платежей за ущерб, наносимый окружающей среде. Требования

снижения выбросов оксида углерода CO, углеводородов CH и оксидов азота NO с отработавшими газами (ОГ) автомобилей требуют неординарного подхода для решения этой сложной технической задачи [5]. Все более жесткие требования к токсичности отработавших газов двигателей ставят конструктора перед почти неразрешимой задачей – добиться такого протекания рабочего процесса, при котором выбросы CO, CH, NOx и твердых частиц будут минимальными, а экономичность и мощность двигателя высокими. Невозможность одновременно реализовать противоречивые требования приводит к тому, что основным решением данной проблемы считается установка нейтрализаторов отработавших газов – устройств дорогостоящих и не слишком надежных.

В условиях глобализации экономики наблюдается недостаточная эффективность рыночного механизма применительно к управлению ресурсами общего пользования, такими как вода и воздух. Несмотря на то, что экологическое регулирование является сложной системой инструментов управления, которая включает различные рычаги, стимулы, стандарт и нормативы, большинство известных механизмов неэффективно в силу специфичности области применения объекта исследования [2]. Поэтому актуальными являются исследования по способам регулирования хозяйственной деятельности для улучшения экологического состояния среды.

Проблема адекватности и точности прогноза как в экологических, так и в других науках выдвигается в настоящее время на одно из первых мест. С развитием IT-технологии большое распространение в экологии получают имитационные (портретные) модели [6]. Совершенствование имитации динамики экосистем с целью получения максимально адекватного описания объекта достигается путем более детального воспроизводства в модели их качественного разнообразия, расширения числа описываемых процессов. Это ведет к тому, что имитационные модели насчитывают порой сотни переменных и параметров [3–7]. Поэтому создание указанных дорогостоящих и трудоемких в реализации моделей требует многолетних исследований и создания большого коллектива ученых. Кроме того, реакция таких моделей на изменение тех или иных параметров становится непредсказуемой, а сама модель тем самым практически неуправляемой. Возникает известная ситуация, получившая определенное название [3–5], в которой желание более точно описать экосистему толкает исследователей на увеличение числа учитываемых факторов: чем больше факторов включено в модель, тем труднее с нею работать, судить об ее адекватности; такие модели дают ошибки, являющиеся следствием накопления как чисто вычислительных погрешностей, так и неточностей в экспериментальных измерениях параметров и начальных данных, и эти ошибки могут приводить к катастрофическим неточностям в модельных прогнозах [6].

Приведенный анализ показывает, что в зарубежной литературе много внимания уделено моделированию устойчивых природоохранных соглашений и их решению теоретико-игровыми методами [1–3]. Так

в работе [3] моделировалось международное экологическое соглашение, результатом которого явилось динамически устойчивое (состоятельное во времени) распределение совокупных затрат при условии снижения общего уровня загрязнения. При этом затраты складывались из двух составляющих: выраженный в денежном эквиваленте; экономический ущерб, включающий материальный ущерб, ущерб здоровью граждан и окружающей среде, и затраты на снижение выбросов с максимального уровня до некоторого допустимого. В этой связи задача о возможности существования периодических и хаотических режимов в динамических моделях экосистем имеет важное значение для теории математической экологии, поскольку от решения данной задачи зависят ответы на такие актуальные вопросы, как характер экологических систем под влиянием возрастающего антропогенного воздействия, а также возможность прогнозирования динамики экосистем.

Кроме того, по результатам проведенного анализа научно-технической литературы можно выделить три основные группы факторов, определяющих степень токсичности выбросов – технологические, организационные и инженерные комплексы мероприятий (рисунок). В свою очередь, на рисунке инженерные мероприятия разделим на инженерно-экологические и инженерно-технологические. Указанные мероприятия обуславливают, с одной стороны, влияние объективных причин, определяющих существующий на сегодняшний день уровень экологической технологичности двигателя внутреннего сгорания (ДВС), а с другой – влияние деятельности человека на процесс загрязнения атмосферы [3].

Каждой указанной альтернативе на рисунке отвечает свой набор математических моделей и методов, позволяющих учесть действие данных процедур и оценить результаты указанных мероприятий. Поэтому учитывая различия между методами реализации и методами расчета, тем не менее далее для краткости будем обозначать термином «метод» как метод реализации, так и метод расчета и моделирования.

Организационные методы, не требующие технологических вмешательств и материальных затрат, наряду с инженерными методами, реализация которых предусматривает установку дополнительных устройств защиты воздуха в основные технологические системы автомобиля, позволяют существенно снизить уровень вредных



Классификация методов, снижающих уровень выбросов ДВС

выбросов. Инженерно-технологические методы дают возможность оптимизировать основные технологические характеристики автомобиля и, как следствие, приводят к улучшению их экологических параметров, что, в свою очередь, улучшает непосредственно экологические характеристики, не оказывая существенного влияния на работу двигателя.

На сегодняшний день разработано большое число способов реализации, которым отвечают соответствующие математические модели снижения выбросов загрязняющих веществ. Реализация большинства этих методов требует как значительных материальных, так и производственных затрат. Рассмотрим математическую модель и метод совершенствования процессов смесеобразования. Отметим, что данный метод можно эффективно применять только при установленном потоке смеси. Другой способ относительно требований выбросов вредных веществ, – это методика проведения исследований регулировочных характеристик форкамерного ДВС заключалась в определении содержания CO , CH , NO_x в ОГ и температуры ОГ (t_{H}) после КН в зависимости от суммарного коэффициента избытка воздуха в смеси, поступающей в ДВС при различном расходе H_2 , поступающем в КН. В соответствии с методикой измерения расход H_2 , кг/ч, можно рассчитать по формуле

$$G_{\text{H}_2} = \frac{60 \sum P_{\text{H}_2} V_i p_{\text{H}_2}}{1000 t_{\text{H}}}, \quad (1)$$

где P_{H_2} – плотность H_2 , $P_{\text{H}_2} = 0,089$ г/л.

Идея реализована методом расслоения заряда в цилиндре, то есть методом, при котором в камере сгорания в зоне расположения форкамеры создается зона с обогащенной смесью мощностного состава, а в остальной части камеры – зона с бедной смесью или даже с чистым воздухом. При такой организации процесса сгорания решаются сразу три проблемы: в отработавших газах снижается содержание углеводородов и оксидов азота, улучшается топливная экономичность ДВС [1–4]. По современным представлениям скорость образования NO_x зависит от температуры локальных зон в цилиндре. Если по результатам анализа осциллограмм найдено, что в период от начала сгорания до точки P_{max} сгорела часть цикловой подачи $b_{\text{ц}}$, равная $b_{\text{ц}}^*$, то значения T_{max} , $T_{\text{л.з}}$, $b_{\text{ц}}^*$ определяются из уравнений теплового баланса [1].

$$M_u \cdot \bar{C}_v^m T_{\text{max}} - M_{\text{ц}} \cdot \bar{C}_v^c T_c \equiv b_{\text{ц}}^* H_u; \quad (2)$$

$$M_{\text{л.з}} \cdot \bar{C}_v^m T_{\text{max}} - M_{\text{ц}} \cdot \bar{C}_v^c T_c \equiv b_{\text{ц}}^* H_u, \quad (3)$$

где $M_{\text{л.з}}$ – масса смеси в локальной зоне; $M_{\text{ц}}$ – масса смеси в цилиндре, удельная массовая теплоемкость смеси и свежего заряда.

$$T_{\text{max}} \cong \frac{P_{\text{max}}}{P_c} T_c, \bar{C}_v^m, \bar{C}_v^c. \quad (4)$$

Оценим влияние величины $M_{\text{л.з}}$ на изменение концентрации NO_x на основании реакции образования оксидов азота по цепному механизму: $\text{N}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{NO} + \text{N} - 316$; $\text{N} + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{NO} + \text{O} + 316$ кДж/моль и кинетической теории. Кинетическая энергия

удара молекул O и N₂, достаточная для образования NO при температурах локальных зон смеси при сгорании, достигается только частью молекул, которые назовем эффективными. Это следует из закона распределения скоростей молекул Максвелла. Число молекул dN в диапазоне dx составляет

$$dN = \frac{4M}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} dx,$$

где $x = \frac{c}{v_B}$; $v_B = \sqrt{\frac{2RT_{л.з.}}{\mu}}$; M – число молекул в единице объема; c – скорость молекул. Количество эффективных столкновений в единицу времени Se – пропорционально числу эффективных молекул $N_{эфф}$, числу столкновений в единице объема V_c и произведению концентраций реагирующих компонентов O, (r_o), N₂(r_{N_2}). В результате $\sum e \approx (M_{л.з.}/M_u) \cdot N_{эфф} \cdot r_o \cdot r_{N_2} \cdot V_c$. Результаты расчета $dNOx/dt$ и эксперимента на двигателе 18/22 показали хорошую корреляцию. Чтобы спрямить характеристики $G_2 = f(G_\Sigma)$ серийного форкамерного ДВС, необходимо; значительно уменьшить G_2 при работе ДВС на частичных нагрузках, а при работе ДВС с полностью открытыми дроссельными заслонками, наоборот, увеличить G_2 . А это дело сложное и нежелательное. Что, естественно, приведет к обогащению смеси с суммарным (α_Σ) коэффициентом избытка воздуха в заряде, из-за чего расход топлива и выбросы вредных веществ с отработавшими газами возрастают.

В последние годы широко обсуждается и в значительной степени реализуется возможность замены жидких топлив природным газом. Это сулит значительные преимущества как с экономической точки зрения, так и в плане защиты воздушного бассейна от загрязнений. Послойное смесеобразование, естественно, может применяться и в газовых двигателях. По свойствам

газовых топлив допускается большее обеднение газовой смеси в районе свечи и более высокая степень сжатия. С другой стороны, газ при впрыскивании не образует компактной струи, что может затруднить формирование необходимого расщепления заряда. В этом плане представляет интерес анализ возможных путей реализации принципов послойного смесеобразования, отработанных для бензиновых двигателей, применительно к работе на газовом топливе. Подобные процессы описываются системой уравнений Навье – Стокса для вязкой сжимаемой жидкости, дополненной уравнениями неразрывности, энергии и состояния. При этом возможности анализа пространственных нестационарных процессов в цилиндре двигателя сталкиваются с весьма серьезными затруднениями, определяемыми в основном возможностями современных ИТ-технологий.

Вследствие этого при расчете параметров движения газа в цилиндре двигателя необходимо составить такую схему процесса, которая при соответствующих допущениях позволила бы, пренебрегая несущественными для данного конкретного исследования факторами, достаточно полно охарактеризовать особенности течения и составить упрощенную систему уравнений, более удобную для решения каким-либо численным методом. В основу моделирования положено применение прямых методов расчета на основе уравнений Навье – Стокса, что, как показывает анализ, допустимо для турбулентных течений, характеризуемых большими числами Рейнольдса. Свойства рабочего тела определялись в предположении, что в его состав входят воздух, топливо и продукты сгорания. Для решения уравнений использован метод крупных частиц. Основная идея модифицированного метода крупных частиц состоит в расщеплении по физическим процессам исходной нестационарной системы уравнений Навье – Стокса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\partial \rho u^2}{\partial x} + \frac{\partial \rho u v}{\partial y} + \frac{\partial \rho}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu A \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right\}; \\ \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \frac{\partial \rho u v}{\partial x} + \frac{\partial \rho v^2}{\partial y} + \frac{\partial \rho}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \mu A \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + 2\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right\}; \\ \frac{\partial \rho E}{\partial t} + \frac{\partial \rho u E}{\partial x} + \frac{\partial \rho v E}{\partial y} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu A \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) u + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) v + \mu \frac{\partial}{\partial x} (BJ + u^2) \right\} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \mu A \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \mu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) u + \mu \frac{\partial}{\partial y} (BJ + v^2) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Важной особенностью численного моделирования реального процесса внутри цилиндра является наличие движущейся границы, соответствующей движению поршня и клапанов. С целью сохранения консервативности расчетной схемы необходимо учитывать изменение параметров, обусловленное перемещением границы. На основе этих принципов был разработан алгоритм расчета подвижной границы для нестационарной задачи с учетом сложной формы поршня и клапанов [7]. Математическая модель и разработанная на ее основе программа были протестированы путем сравнения результатов с уже известными решениями частных задач, а также с данными эксперимента, проведенного на специально созданной модели цилиндра двигателя. Таким образом, добиться расслоения заряда возможно только при правильно выбранной конфигурации днища поршня и головки цилиндров, а также при оптимально подобранных параметрах впрыска топлива.

В современных условиях поиск объективно обоснованного решения проблемы негативного воздействия автотранспорта не менее актуален, чем разработка самих способов снижения выбросов от автотранспорта. Необходимость комплексного учета всего многообразия внешних и внутренних факторов определяет необходимость разработки единого методического подхода к принятию решений по защите атмосферы от вредных выбросов.

Для того чтобы определить нормы выбросов вредных веществ, необходим анализ методов определения количества продуктов сгорания топлива в транспортных двигателях. В основу предлагаемой методики положено сравнение токсичности отработавших газов с предельными значениями окислов азота (e_{NO_x}) и окислов углерода (e_{CO}) [2, 3, 6]. Определение выбросов загрязняющих веществ с отработавшими газами дизелей осуществлялось методом непосредственного анализа проб выбрасываемых в атмосферу газов. Обработка результатов измерений производилась согласно ГОСТ 24585-81, удельные выбросы окислов азота и окиси углерода на единицу мощности (г/кВт·ч) вычислялись по формулам

$$e_{NO_x} = [5,72 \cdot 10^4 C_{NO_x} (G_{air} - 9,74 \cdot 10^{-4} G_f)] / Ne; \quad (6)$$

$$e_{CO} = [3,48 \cdot 10^4 C_{CO} (G_{air} - 9,74 \cdot 10^{-4} G_f)] / Ne, \quad (7)$$

где C_{NO_x} , C_{CO} – соответственно концентрация окислов азота и окиси углерода в отра-

ботавших газах, %; G_{air} – секундный расход воздуха на режиме испытаний, кг/с; G_f – секундный расход топлива на режиме испытаний, г/с; Ne – эффективная мощность двигателя, кВт.

Метод расчета количества продуктов сгорания дизельного топлива в дизелях с использованием условия равновесного состава следует считать наиболее перспективным, несмотря на его значительную трудоемкость. Представленная методика позволяет отказаться от результатов опытных испытаний, данные которых во всех случаях отражают частный случай работы индивидуального дизеля; рассчитать количество продуктов сгорания для любого типа дизеля, работающего на различных сортах как жидкого, так и газообразного топлива; исследовать влияние параметров теплового процесса дизеля на номенклатуру и количество продуктов сгорания [5, 7]. Реализация предложенной модели позволяет выбрать режим работы двигателя, при котором будет наблюдаться наименьшее количество вредных выбросов.

Таким образом, в работе критически проанализированы модели и методы снижения уровня экологической среды и выделены эффективные математические методы, позволяющие оптимизировать процедуры реализации эколого-экономических мероприятий улучшения качества окружающей среды.

Список литературы

1. Аристов Л.И. Дунаев А.И. Керимов О.М. Киселев Л.Н. Певгов В.Г. Семенов А.В. Хмельщиков М.В. Спектральный способ оперативного определения малых концентраций азота и кислорода в газовых смесях с гелием и устройство для его осуществления // Экологические системы и приборы. – 2005. – № 6. – С. 60–62.
2. Гордовский Д. Э., Картвелишвили В. М. Модели оценки эффективности обеспечения жизнеспособности организационных структур // Наука и практика. – 2015. – № 2. – С. 13–29.
3. Козлов А.В. Экологическая модель ДВС с искровым зажиганием // Автомобильная промышленность. – 2003. – № 4. – С. 12–15.
4. Кузнецов И.В. Улучшение экологических показателей форкамерного ДВС с каталитическим нейтрализатором при относительно холодных отработавших газах // Экология и промышленность. – 2005. – октябрь № 6. – С. 40–42.
5. Козловская Н.В. Динамическая устойчивость PMS-вектора в задаче сокращения вредных выбросов // Процессы управления и устойчивость, труды XXI международной конференции аспирантов и студентов. – СПб., 2010. – С. 612–617.
6. Сюзев В.В. Обобщенные функции и преобразования Харли в системах счисления с постоянным основанием // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. – 2014. – № 2. – С. 63–79.
7. Сковородников Е.И., Анисимов А.С., Тарута М.В., Гришина Ю.Б., Минитаева А.М. Разработка метода экологического мониторинга тепловозных двигателей // Наука и техника транспорта. – 2010. – № 1. – С. 76–84.

УДК 547.856.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ [4-ОКСОХИНАЗОЛИН-3(4Н)-ИЛ]-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ГУАНИДИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Озеров А.А., Новиков М.С., Глухова Е.Г.

Волгоградский медицинский научный центр, Волгоград, e-mail prof_ozerov@yahoo.com

Осуществлен синтез новых производных хиназолин-4(3Н)-она, содержащих линейные и циклические фрагменты гуанидина в своей структуре. Взаимодействие изопропилового эфира 2-[4-оксохиназолин-3(4Н)-ил]уксусной кислоты с гуанидином гидрохлоридом в кипящем метиловом спирте в присутствии метилата натрия приводит с выходом 87% к N-[2-[4-оксохиназолин-3(4Н)-ил]ацетил]гуанидину, в то время как в присутствии калия карбоната с выходом 63% образуется симметричный N,N'-ди[2-[4-оксохиназолин-3(4Н)-ил]ацетил]гуанидин. Использование аминогуанидина гидрокарбоната или дигуанидина сульфата в качестве нуклеофильных реагентов потребовало замены растворителя на пиридин. При взаимодействии бензильного эфира 2-[4-оксохиназолин-3(4Н)-ил]уксусной кислоты с аминогуанидином гидрокарбонатом в среде безводного пиридина в присутствии метилата натрия образуется хиназолиновое производное 1,3,4-триазола, структура которого доказана методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Синтезированные соединения представляют значительный интерес в качестве потенциальных фармакологически активных веществ.

Ключевые слова: хиназолин, гуанидин, сложный эфир, аминирование

THE INTERACTION OF [4-OXOQUINAZOLIN-3(4H)-YL]ACETIC ACID ESTERS WITH GUANIDINE AND IT'S DERIVATIVES

Ozerov A.A., Novikov M.S., Glukhova E.G.

Volgograd Medical Scientific Centre, Volgograd, e-mail: prof_ozerov@yahoo.com

Synthesis of new quinazolin-4(3H)-on derivatives, containing linear and cyclic guanidine fragments in their structure, have been carried out. The interaction of isopropyl ester of 2-[4-oxoquinazolin-3(4H)-yl]acetic acid with guanidine hydrochloride in boiling methyl alcohol in the presence of sodium methoxide leads to N-[2-[4-oxoquinazolin-3(4H)-yl]acetyl]guanidine with the yield of 87%, while in the presence of potassium carbonate the symmetrical N,N'-di[2-[4-oxoquinazolin-3(4H)-yl]acetyl]guanidine is formed with the yield of 63%. The use of aminoguanidine bicarbonate or dicyandiamidine sulfate as nucleophilic reagents required the replacement of the solvent in pyridine. The interaction of benzyl ester of 2-[4-oxoquinazolin-3(4H)-yl]acetic acid with aminoguanidine bicarbonate in anhydrous pyridine in the presence of sodium methoxide gives quinazoline derivative of 1,3,4-triazole, the structure of which is proved using the methods of NMR spectroscopy and mass spectrometry. The synthesized compounds are interesting as potential pharmacologically active substances.

Keywords: quinazoline, guanidine, ester, amination

Возросший в последние годы интерес к соединениям хиназолиновой природы обусловлен высокой фармакологической активностью различных функциональных производных этих гетероциклических соединений. В частности, в ряду N³-замещенных производных хиназолин-4(3Н)-она недавно обнаружены вещества, обладающие выраженными антидепрессантными [2], ноотропными [3], иммунотропными [4] свойствами, высокой противосудорожной [5] и антибактериальной [6] активностью. Относительная простота синтеза производных хиназолин-4(3Н)-она и широкий спектр их фармакологической активности позволяет отнести эти вещества к разряду «привилегированных молекул», на основе которых целесообразен дальнейший направленный поиск новых лекарственных кандидатов.

Цель исследования – синтез новых функциональных производных хиназолин-4(3Н)-она на основе реакций нуклеофильного замещения в ряду сложных эфиров

2-[4-оксохиназолин-3(4Н)-ил]уксусной кислоты при взаимодействии с гуанидином и его производными.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker Avance 400» (400 МГц для ¹H и 100 МГц для ¹³C) в ДМСО-D₆, внутренний стандарт тетраметилсилан. Температуры плавления измерены в стеклянных капиллярах на приборе «Mel-Temp 3.0» (Laboratory Devices Inc., США). Синтез исходных сложных эфиров 2-[4-оксохиназолин-3(4Н)-ил]уксусной кислоты был осуществлен путем региоселективного N³-алкилирования хиназолин-4(3Н)-она эфирами бромуксусной кислоты в среде безводного диметилформамида при температуре 100–105 °С в присутствии избытка карбоната калия, как это описано нами для α-галогенметилкетон [1].

Изопропиловый эфир 2-[4-оксохиназолин-3(4Н)-ил]уксусной кислоты (I), 5,0 г (34,2 ммоль) хиназолин-4(3Н)-она и 7,0 г (50,7 ммоль) свежепрокаленного и тонко измельченного карбоната калия перемешивают в 50 мл безводного диметилформамида при температуре 100–105 °С в течение 30 мин, добавляют в один прием раствор 6,5 г (35,9 ммоль) изопропилового эфира бромуксусной кислоты в 10 мл диметилформамида

и перемешивают при той же температуре 1 ч. Охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают на ротонном испарителе в вакууме при остаточном давлении 4–5 мм рт.ст. при температуре бани 80–85 °С, охлаждают, полученный остаток в виде вязкого масла растирают с 50 мл воды, выдерживают при температуре 0–5 °С в течение суток, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 20 мл воды, сушат на воздухе, перекристаллизовывают из 25 мл изопропилового спирта и получают 7,3 г (87 %) светло-желтого кристаллического вещества, $T_{\text{пл}} = 74\text{--}77\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,23 д (6H, 8 Гц, CH_3); 4,65 с (2H, CH_2); 7,45 т (1H, 8 Гц, H^6); 7,68 т (1H, 8 Гц, H^7); 7,71 д (1H, 8 Гц, H^8); 7,96 с (1H, H^2); 8,24 д (1H, 8 Гц, H^5).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21,54; 47,35; 69,97; 121,66; 126,57; 127,28; 127,40; 134,33; 146,19; 147,90; 160,72; 166,79.

Бензиловый эфир 2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты (II) получают аналогично, выход 82 %, $T_{\text{пл}} = 116\text{--}117\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,93 с (2H, OCH_2); 5,22 с (2H, NCH_2); 7,30–7,38 м (5H, фенил); 7,57 т (1H, 8 Гц, H^6); 7,71 д (1H, 8 Гц, H^8); 7,85 т (1H, 8 Гц, H^7); 7,98 с (1H, H^2); 8,22 д (1H, 8 Гц, H^5).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 47,63; 66,93; 121,57; 126,35; 127,65; 127,70; 128,29; 128,56; 128,79; 135,04; 135,78; 148,21; 160,52; 168,24.

N-[2-[4-Оксохиназолин-3(4H)-ил]ацетил]гуанидин (III). К раствору 5,0 г (20,3 ммоль) изопропилового эфира 2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты (I) в 50 мл метилового спирта добавляют 3,0 г (30,4 ммоль) гуанидина гидрохлорида, нагревают до кипения, добавляют в один прием свежеприготовленный раствор 0,75 г (32,6 мг-ат) натрия в 10 мл безводного метилового спирта и кипятят 15 мин. Горячий раствор фильтруют, отделяя образовавшийся натрия хлорид, фильтрат охлаждают, выдерживают при температуре 0–5 °С в течение суток, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 10 мл холодного метилового спирта и 10 мл диэтилового эфира, сушат на воздухе и получают 4,4 г (87 %) белого кристаллического ватобразного вещества, $T_{\text{пл}} = 240\text{--}242\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,39 с (2H, CH_2); 7,50 т (1H, 8 Гц, H^6); 7,54 уш.с. (4H, NH); 7,65 д (1H, 8 Гц, H^8); 7,78 т (1H, 8 Гц, H^7); 8,12 д (1H, 8 Гц, H^5); 8,22 с (1H, H^2).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 49,50; 121,95; 126,32; 127,05; 127,27; 134,37; 148,31; 149,29; 158,95; 160,59; 171,65.

N,N'-Ди[2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]ацетил]гуанидин (IV). К раствору 2,0 г (8,1 ммоль) изопропилового эфира 2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты (I) в 50 мл метилового спирта добавляют 1,0 г (10,5 ммоль) гуанидина гидрохлорида и 3,0 г (21,7 ммоль) свежепрокаленного и тонко измельченного карбоната калия и кипятят в течение 8 ч. Горячий раствор фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме до суха, твердый остаток экстрагируют 50 мл кипящего 95 % этилового спирта, охлаждают и выдерживают при температуре 0–5 °С в течение суток. Образовавшийся осадок отфильтровывают и получают 1,1 г (63 %) белого кристаллического вещества, $T_{\text{пл}} = 309\text{--}312\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,32 с (2H, CH_2); 7,48 т (1H, 8 Гц, H^6); 7,63 д (1H, 8 Гц, H^8); 7,77 т (1H, 8 Гц, H^7); 8,13 д (1H, 8 Гц, H^5); 8,15 с (1H, H^2).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 49,60; 122,12; 126,33; 126,82; 127,28; 134,16; 148,44; 149,60; 159,65; 160,48; 169,81.

N-[2-[4-Оксохиназолин-3(4H)-ил]ацетил]-N'-карбамоилгуанидин (V). К раствору 3,0 г (10,2 ммоль) бензилового эфира 2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты (II) в 25 мл безводного пиридина добавляют 1,75 г (11,6 ммоль) дициандиамида сульфата и свежеприготовленный раствор 0,3 г (13,0 мг-ат) натрия в 10 мл безводного метилового спирта. Реакционную массу кипятят при интенсивном перемешивании в течение 2 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают в 3 приема 15 мл изопропилового спирта, сушат на воздухе и получают 3,5 г смеси твердых продуктов реакции. Их экстрагируют 2 раза по 50 мл кипящего изопропилового спирта, объединенный экстракт охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают и получают 1,35 г (46 %) светло-желтого кристаллического вещества, $T_{\text{пл}} = 168,5\text{--}171,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл.).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,45 с (2H, CH_2); 6,93 уш.с. (2H, NH); 7,52 т (1H, 8 Гц, H^6); 7,66 д (1H, 8 Гц, H^8); 7,80 т (1H, 8 Гц, H^7); 8,14 д (1H, 8 Гц, H^5); 8,28 с (1H, H^2); 8,53 уш.с. (3H, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 49,25; 122,02; 126,33; 127,03; 127,39; 134,35; 148,44; 149,27; 156,04; 156,79; 160,50; 172,59.

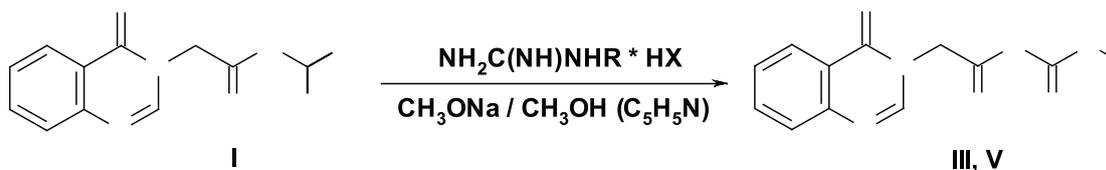
3-[(5-Амино-4H-1,2,4-триазол-3-ил)метил]хиназолин-4(3H)-он (VI). К раствору 3,0 г (12,2 ммоль) изопропилового эфира 2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты (I) в 25 мл безводного пиридина добавляют при интенсивном перемешивании 2,0 г (14,7 ммоль) аминогуанидина гидрокарбоната и свежеприготовленный раствор 0,4 г (17,4 мг-ат) натрия в 10 мл безводного метилового спирта. Реакционную массу кипятят при интенсивном перемешивании в течение 2 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают в 3 приема 25 мл изопропилового спирта, сушат на воздухе и получают 4,0 г смеси твердых продуктов реакции. Их экстрагируют 4 раза по 50 мл кипящего 95 % этилового спирта, объединенный экстракт охлаждают, образовавшийся осадок отфильтровывают и получают 1,5 г (51 %) светло-желтого игольчатого вещества, $T_{\text{пл}} = 328\text{--}331\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл.).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,30 с (2H, CH_2); 7,50 т (1H, 8 Гц, H^6); 7,64 д (1H, 8 Гц, H^8); 7,80 т (1H, 8 Гц, H^7); 8,13 д (1H, 8 Гц, H^5); 8,27 с (1H, H^2).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 49,56; 120,07; 122,16; 126,32; 126,78; 127,27; 134,11; 148,47; 149,64; 160,44; 169,66.

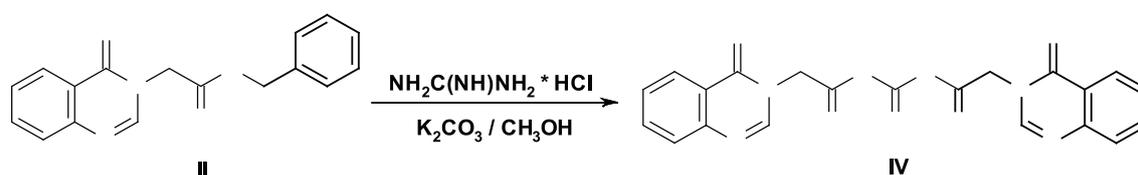
Результаты исследования и их обсуждение

Взаимодействие сложных эфиров 2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты с гуанидином протекает, в зависимости от условий реакции, с образованием N-моно- или N,N'-дизамещенного гуанидина. При осуществлении реакции в кипящем метиловом спирте в присутствии метилата натрия обеспечивается высокая концентрация гуанидина-основания в растворе, и основным продуктом реакции является N-[2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]ацетил]гуанидин (III) (R = H, X = Cl).



При использовании карбоната калия, практически не растворимого в метиловом спирте, реакция протекает значительно медленнее, и первоначально образующийся N-монозамещенный гуанидин (III) взаимодействует со второй молекулой сложного эфира, приводя к симметричному N,N'-ди[2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]ацетил]гуанидину (IV).

В масс-спектрах линейных продуктов аминирования III-V отсутствуют пики молекулярных ионов из-за их низкой стабильности и быстрого распада с отщеплением фрагментов цианамиды (в случае III и IV) или цианмочевины (в случае V) и образованием одинакового во всех случаях катион-радикала амида

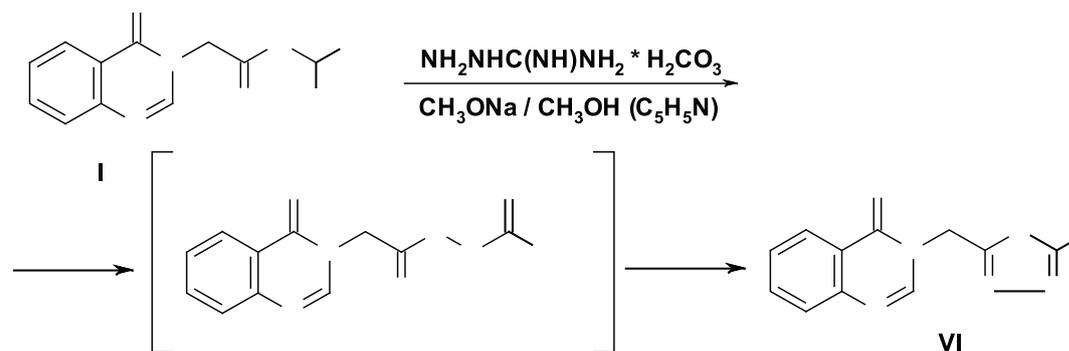


Попытка осуществления взаимодействия сложных эфиров I и II с аминогуанидина гидрокарбонатом и дициандиамида сульфатом ($\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{X} = \text{HSO}_4$) в кипящем метиловом спирте в присутствии метилата натрия не увенчалась успехом ввиду их очень низкой, в отличие от гуанидина гидрохлорида, растворимостью. Однако замена метилового спирта на безводный пиридин позволила получить желаемые продукты аминирования V и VI с выходом 46 и 51%. При этом взаимодействие сложных эфиров 2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты с аминогуанидином сопровождается дальнейшей циклизацией с образованием производного 1,3,4-триазола VI, строение которого дополнительно подтверждено масс-спектрометрией.

2-[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]уксусной кислоты (m/z 204), далее распадающегося до 3-метилхиназолин-4(3H)-она (m/z 160). В противоположность этому продукт циклизации VI обнаруживает в своем масс-спектре достаточно интенсивный пик более стабильного молекулярного иона (m/z 242).

Дополнительно наличие в структуре соединения III монозамещенного гуанидинового фрагмента было доказано реакцией Сакагучи по образованию красного окрашивания раствора при окислении гипохлоритом натрия в присутствии α -нафтола.

Фармакологические свойства новых соединений III-VI изучаются.



Заключение

В результате проведенных исследований осуществлен синтез новых производных хиназолин-4(3H)-она, содержащих линейные или циклические фрагменты гуанидина в своей структуре.

Список литературы

1. Глухова Е.Г. Синтез алифатических и ароматических кетонов хиназолинового ряда // Волгоградск. научно-мед. журн. – 2014. – № 1. – С. 23–25.
2. Тюренков И.Н. Синтез и анксиоседативные, антидепрессивные свойства анилидов α -[4-оксохиназолин-3(4H)-ил]карбоновых кислот // Хим.-фарм. журн. – 2013. – Т. 47. – № 5. – С. 7–10.
3. Тюренков И.Н. Ноотропная активность амидов хиназолинового ряда // Хим.-фарм. журн. – 2015. – Т. 49. – № 2. – С. 18–20.
4. Цибизова А.А. Оценка иммуностропных свойств нового производного пиримидина // Междунар. журн. прикл. фундамент. исслед. – 2013. – № 11. – С. 71–72.
5. Nerkar A.G. In silico design, synthesis and pharmacological screening of novel mono and di-bromo quinazolinone derivatives as NMDA receptor antagonists for anticonvulsant activity // Int. J. Pharm. Sci. – 2013. – Vol. 5. – № 1. – P. 331–335.
6. Shah D.R. Novel quinazolinone-thiazolidinone hybrid: design, synthesis and in vitro antimicrobial and antituberculosis studies // Ind. J. Chem. – 2014. – Vol. 53B. – P. 1169–1177.

УДК 677.494.7-13.001.57

ХЕМОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ

Перевалова Е.А., Бутов Г.М., Иванкина О.М., Киба А.А.

ГОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал)

Волгоградский государственный технический университет, Волжский, e-mail: vht@volpi.ru

Целью исследования было получение хемосорбентов на основе поликапроамида (ПКА), обладающих хемосорбционной активностью как по отношению к анионам, так и к катионам, и изучение свойств полученных сополимеров. Синтезирован ряд привитых сополимеров ПКА, содержащих в привитых цепях наряду с фрагментами полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА) фрагменты одного из мономеров: глицидилметакрилат (ГМА), метакриловая кислота (МАК), винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММАК). Модифицированное волокно характеризуется высокой статической обменной емкостью ($2,8-3,2 \text{ мг-кв}\cdot\text{г}^{-1}$) по анионам, что придает ПКА хемосорбционные свойства в отношении газов кислого характера. Статическая обменная емкость по катионам для данных образцов составила $2,5-3,0 \text{ мг-экв/г}$. Сорбционная активность полученных ПСП обеспечивает высокую степень извлечения ионов меди (II) из растворов. Незначительное ухудшение физико-механических характеристик модифицированных волокон не препятствует их дальнейшей переработке и эксплуатации.

Ключевые слова: хемосорбенты, привитая полимеризация, сополимеры поликапроамида, привитые сополимеры

HEMOSORBENTS ON THE BASIS OF POLIKAPROAMID: SYNTHESIS AND STUDYING

Perevalova E.A., Butov G.M., Ivankina O.M., Kiba A.A.

Volzhsky Public Educational Institution polytechnical institute (branch)

of the Volgograd State Technical University, Volzhsky, e-mail: vht@volpi.ru

Receiving the hemisorbents on the basis of a polikaproamid (PKA) possessing hemosorbtsionny activity both in relation to anions, and to cations, and studying of properties of the received copolymers was a research objective. A number of the imparted PKA copolymers containing in the imparted chains along with fragments of a polidimetilaminoetilmetakrilat (PDMAEMA), fragments of one of monomers is synthesized: глицидилметакрилат (GMA), metakrilovy acid (IAC), vinyl-acetic ester (VA), methylmethacrylate (MMAK). The modified fiber is characterized by the high static exchange capacity ($2,8-3,2 \text{ mg-kv}\cdot\text{g}^{-1}$) on anions that gives PKA hemosorbtsionny properties concerning gases of sour character. Static exchange capacity on cations for these samples made $2,5-3,0 \text{ mg-kv}\cdot\text{g}^{-1}$. Sorption activity of the received PSP provide high extent of extraction of ions of copper (II) of solutions. Insignificant deterioration of physico-mechanical characteristics of the modified fibers doesn't interfere with their further processing and operation.

Keywords: hemisorbent, the imparted polymerization, copolymers of a polikaproamid, the imparted copolymers

Волокнистые сорбционные материалы достаточно широко используются для решения экологических проблем, в частности для очистки различных сред. Применение полимерных сорбентов волокнистой структуры позволяет проводить процессы очистки с высокой эффективностью, что обусловлено целым рядом технических и экологических преимуществ: по сравнению с гранулированными сорбентами волокна обладают значительно более развитой поверхностью, что обеспечивает доступ реагентов к их активным центрам; в отличие от пространственных полимеров, которыми являются синтетические гранулированные иониты, волокна, будучи построены из линейных или разветвленных макромолекул, проявляют лучшую способность к набуханию.

Для качественной очистки сред эти материалы должны обладать достаточно высоким значением статической обменной емкости (СОЕ) и хорошими физико-меха-

ническими показателями для устойчивости при длительной эксплуатации.

Цель исследования. Одним из направлений получения хемосорбционных волокон является химическая модификация известных волокон, в частности поликапроамидного (ПКА), путем синтеза привитых сополимеров (ПСП). Это направление перспективно для изменения физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и позволяет направленно изменять как химический состав, так и структуру полимера, придавая известным ранее соединениям новые свойства. Для инициирования исходного волокна используют окислительно-восстановительные системы (ОВС), состоящие из ионов металлов переменной валентности и H_2O_2 . Особенностью окислительно-восстановительного инициирования является низкая энергия активации – $50,1-83,6 \text{ кДж/моль}$, что позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.

Используя данный подход, ранее авторы получили ПКА волокно, модифицированное прививкой полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА). Модифицированное волокно, в отличие от исходного ПКА, содержит третичный атом азота, способный к хемосорбции. Волокно, полученное по данному способу, отличается высоким количеством ПСП (до 65–70%) и характеризуется высокой статической обменной емкостью (2,8–3,2 мг-кв·г⁻¹), что придает ПКА волокну хемосорбционные свойства в отношении газов кислого характера [3, 4, 6]. Было также установлено, что процесс привитой полимеризации в данном случае не сопровождается образованием гомополимера, что значительно облегчает технологическую реализацию процесса [9].

Целью данного исследования является получение хемосорбентов на основе модифицированного поликапроамида, обладающих хемосорбционной активностью как по отношению к анионам, так и к катионам, а также изучение свойств полученных сополимеров.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использовали штапельное поликапроамидное волокно, модифицированное прививкой ПДМАЭМА, с одинаковым содержанием последнего в привитых цепях.

Исходное волокно массой 1 грамм помещали в термостатированную колбу с обратным холодильником и обрабатывали 0,015–0,01% водным раство-

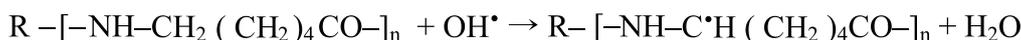
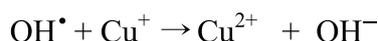
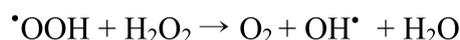
ром медного купороса и пероксида водорода с расчетом, чтобы концентрация пероксида водорода в смеси составила 0,03–0,21% от реакционной массы. Обработку проводили при температуре 22–70°C.

Активированное таким образом волокно тщательно промывали водой для удаления избытка пероксида водорода и сульфата меди, после промывки волокно отжимали. После этого активированное волокно обрабатывали 10–40% водородным раствором мономера в термостатированной колбе с обратным холодильником в течение 20–120 минут при температуре 20–80°C. В качестве прививаемых мономеров были использованы: глицидилметакрилат (ГМА), метакриловая кислота (МАК), винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММАК). По окончании прививки полимер отмывали от мономера проточной водой в течение 15 мин.

Наличие гомополимера определяли путем обработки привитых сополимеров этанолом в аппарате Сокслета. Промытое волокно сушили и затем взвешивали.

Результаты исследования и их обсуждение

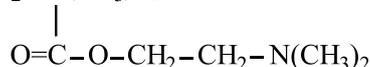
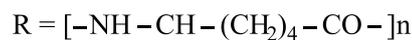
С целью расширения области применения полученного хемосорбента нами были синтезированы ПСП, содержащие в привитых цепях кроме фрагментов ПДМАЭМА (60–62% от массы исходного волокна), также фрагменты различных мономеров винилового ряда. Инициирование ПКА с помощью окислительно-восстановительной системы, состоящей из ионов меди (II) и пероксида водорода, протекает по схеме:



Активирование и рост привитой цепи осуществляется по углеродному атому, находящемуся в α -положении к группе NH амидной связи в ПКА.



где



На основании полученных опытных данных были изучены закономерности процесса привитой полимеризации и влияние некоторых параметров на выход ПСП. Исследование процесса проводили при различных концентрациях растворов меди (II), H_2O_2 и мономеров, варьировали время и температуру процессов инициирования и непосредственно привитой полимеризации. Эти исследования позволили нам в дальнейшем создать математическую модель данного процесса и провести оптимизацию с целью определения наиболее эффективных технологических параметров процесса [7].

В результате исследований было установлено, что на стадии инициирования при увеличении температуры с 20 до 60°C количество ПСП увеличивается, дальнейшее увеличение температуры практически не оказывает влияния на количество ПСП. Увеличение концентрации ионов меди свыше 0,05 моль/л нецелесообразно из-за усложнения десорбции ионов меди в процессе промывке волокна.

Разложение гидропероксидных групп ПКА в присутствии ионов меди протекает с высокой скоростью, но процесс лимитируется диффузией ионов меди. Проведенные исследования показали, что обработки волокна ОВС в течение 30 мин достаточно для активации ПКА и дальнейшее увеличение его не приводит к росту количества ПСП.

Оптимальная концентрация раствора H_2O_2 – оказалась 0,56 моль/л, дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода затрудняет его удаление из реакционной массы, что может привести к нежелательной реакции гомополимеризации.

При увеличении концентрации мономера до 1,3 моль/л наблюдается увеличение количества ПСП. Увеличение времени привитой полимеризации более 50 мин нецелесообразно, т.к. это не оказывает заметного влияния на количество ПСП.

Увеличение температуры привитой полимеризации свыше 70°C приводит к снижению количества ПСП из-за протекания преимущественно процесса гомополимеризации ГМА, что значительно снижает эффективность процесса прививки.

Выбранные условия проведения инициирования и привитой полимеризации [7] позволили получить модифицированный ПКА с различным содержанием ПСП и исключить протекание нежелательной побочной реакции гомополимеризации мономера [1, 2, 8]. Для дальнейших исследований были отобраны образцы с одинаковым содержанием ПСП (25–30%). Статическая обменная емкость по катионам для данных образцов составила 2,5–3,0 мг·экв/г.

Для оценки эффективности использования полученных сополимеров в качестве хемосорбционного материала из модифицированного волокна различного состава были изготовлены фильтрующие элементы путем переработки волокна в иглопробивной материал, толщиной 1,2 см и плотностью упаковки волокон 0,15 г/см³. Сорбционные свойства полученных волокнистых материалов изучались на модельных растворах, содержащих 1 г/л ионов меди (II) (табл. 1).

Проведенные исследования показали, что основное количество исследуемого компонента извлекается за 50 мин и дальнейшее увеличение продолжительности сорбции не оказывает существенного влияния на извлечение ионов меди из раствора.

Модифицированное волокно, содержащее в привитых цепях фрагменты ГМА, является более эффективным хемосорбентом по отношению к ионам меди, чем волокно, модифицированное МАК, ММАК, ВА. В дальнейшем будет изучена хемосорбционная активность полученных сополимеров по отношению к катионам других металлов.

Таблица 1

Сорбционные свойства полученных сополимеров

Время сорбции, мин	Эффективность очистки хемосорбентами различного состава, %			
	ПКА-МАК	ПКА-ММАК	ПКА-ВА	ПКА-ГМА
10	32	33	18	60
20	48	50	36	80
30	58	58	40	86
40	65	64	43	90
50	67	68	46	93
60	68	70	48	94
70	68	70	48	94

Влияние продолжительности эксплуатации хемосорбента на свойства модифицированного волокна

Модифицированное ПКА волокно, содержащее 30–35% ПСП			
Свойства	Исходное	После 20 циклов сорбция – регенерация	После 30 циклов сорбция – регенерация
СОЕ, мг-экв·г ⁻¹	3,0	3,0	3,0
Прочность при растяжении, сН·текс ⁻¹	25,2	25,1	25,1
Устойчивость к истиранию, циклов	29,2	29,2	29,0
Разрывное удлинение, %	78	78	76

Устойчивость хемосорбентов при длительной эксплуатации изучали по методикам, принятым в материаловедении. Важной характеристикой, определяющей работоспособность хемосорбента, является изменение статической обменной емкости ПСП, а также механических свойств в циклах сорбция – десорбция. Регенерацию хемосорбента проводили 2% водным раствором HCl. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в течение 20–30 циклов сорбция – регенерация не наблюдается изменения не только СОЕ, но и механических свойств волокна, что свидетельствует об их высокой устойчивости к регенерирующим агентам (табл. 2).

Неизменное значение СОЕ в циклах сорбция – регенерация еще раз доказывает, что ПСП не содержит гомополимера, который вымывается в циклах сорбция – десорбция, что должно приводить к уменьшению статической обменной емкости.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что химическая модификация поликапроамидного волокна незначительно ухудшает его физико-механические показатели, химическую и атмосферную стойкость волокна и его в дальнейшем можно перерабатывать в нетканые или иные материалы.

Заключение

Получены хемосорбенты на основе поликапроамида, обладающие сорбционной активностью по отношению не только к анионам, но и к катионам. Установлено, что полученные материалы обеспечивают высокую степень извлечения сорбируемых

компонентов. Незначительное ухудшение физико-механических характеристик модифицированных волокон не препятствует их дальнейшей переработке и эксплуатации.

Список литературы

1. Изучение реакции привитой полимеризации поликапроамида и винилацетата / А.А. Киба, О.В. Стеценко, Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2014. – № 7 (ч. 2). – С. 103.
2. Киба, А.А. Один из способов использования отходов поликапроамидного производства / А.А. Киба, Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2014. – № 7 (ч. 2). – С. 102–103.
3. Пат. RU 2217443 С2. Способ получения привитого сополимера поликапроамида / Перевалова Е.А., Желтобрюхов В.Ф., Москвичев С.М., Леденев С.М. – 27.11.2003.
4. Перевалова, Е.А. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна / Е.А. Перевалова, В.Ф. Желтобрюхов, С.М. Москвичев // Журнал прикладной химии. – СПб., 2004. – т. 77, Вып. 1. – С. 148–151.
5. Перевалова, Е.А. Изучение привитой сополимеризации поликапроамида и глицидилового эфира метакриловой кислоты в присутствии различных иницирующих систем / Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов, А.Д. Воронина // Современные наукоёмкие технологии. – 2010. – № 5. – С. 90–92.
6. Перевалова, Е.А. Интенсификация процесса получения привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата / Е.А. Перевалова, В.Ф. Желтобрюхов, С.М. Москвичев // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сборн. науч. трудов / ВолгГТУ. – Волгоград, 2003. – С. 165–171.
7. Синтез привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата: математическое моделирование и оптимизация технологического процесса / Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов, А.Е. Годенко, В.Ф. Желтобрюхов // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 4. – С. 26–28.
8. Стеценко О.В. Изучение сорбционной активности привитых сополимеров на основе поликапроамида / О.В. Стеценко, Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 84.
9. Стеценко О.В. Разработка методов синтеза хемосорбентов на основе поликапроамида / О.В. Стеценко, Е.А. Перевалова, Г.М. Бутов // Современные наукоёмкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 84–85.

УДК 662.641.1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОРФА ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

Половецкая О.С., Бойкова О.И.

ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»,
Тула, e-mail: olplov71@mail.ru

Торф является одним из перспективных сырьевых источников. Органическое вещество торфа – богатейшее сырье для получения ценных продуктов – имеет сложный химический состав, который определяется условиями генезиса, химическим составом растений-торфообразователей и степенью разложения. Выявлены особенности химического состава экстрактов гипнового низинного торфа Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово) с привлечением элементного, количественного функционального, ИК-Фурье, спектроскопии ЯМР C^{13} , экстракции органическими растворителями различной полярности, криоскопии. Установлено, что последовательная экстракция исходного торфа растворителями в порядке возрастания полярности весьма эффективна, позволяет получить узкие фракции, значительно различающиеся значением средней молекулярной массы, элементным и функциональным составом, набором соединений. Благодаря наличию в экстрактах торфа таких функциональных групп, как карбоксильные, фенольные гидроксилы, карбонильные, аминогруппы, способные активизировать или ингибировать разнообразные биологические процессы, торф может служить базой для производства биологически активных препаратов или комплексных органо-минеральных удобрений.

Ключевые слова: органическое вещество торфа, экстракты, метод ИК-спектроскопии, спектроскопия ЯМР C^{13} , функциональные группы

THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE ORGANIC MASS OF PEAT IN THE YAROSLAVL REGION

Polovetskaya O.S., Boykova O.I.

Tula State Pedagogical University Leo Tolstoy, Tula, e-mail: olplov71@mail.ru

Peat is one of perspective raw sources. The organic substance of peat – the richest raw material for reception of valuable products – has a complex chemical compound which is defined by conditions of genesis, a chemical compound of plants- the forming and a degree of decomposition. Features of a chemical compound of extracts hypnologic lowland peat of the Yaroslavl region (Breitovsky region, the village Breytovo) with attraction element, quantitative functional, IR spectroscopy, spectroscopy of nuclear magnetic resonance C^{13} , extraction with organic solvents of various polarity, cryoscopy. It is established, that consecutive extraction initial peat by solvents in ascending order polarity highly efficient, allows to receive narrow fractions significantly differing value of average molecular weight, element and functional structure, a set of connections. Due to the presence in extracts of peat functional groups such as carboxyl, phenolic hydroxyl, carbonyl, amino group, can activate or inhibit various biological processes, peat can serve as a base for the production of biologically active compounds or complex organic-mineral fertilizers.

Keywords: organic matter of peat, extracts, method IR spectroscopy, NMR spectroscopy C^{13} , functional groups

Широкое применение торфа в химической промышленности, сельском хозяйстве и медицине стимулирует проведение исследований, направленных на его комплексное изучение.

Ценность торфа как сырья для переработки определяется составом и свойствами его органической массы, которая представляет собой сложную многокомпонентную систему, поэтому важным этапом в выборе наиболее оптимального пути применения торфа конкретного месторождения является изучение состава и свойств его органических веществ [7].

Актуальность исследования определяется широким интересом к проблемам истощения и рационального использования природных ресурсов, вопросам геохимии и процессов переработки горючих ископаемых.

Территория, которая выбрана для изучения торфа, расположена в северо-западной части Ярославской области на побережье Рыбинского водохранилища. На территории области выявлено, разведано и учтено 931 торфяное месторождение общей площадью в границах промышленной глубины торфяной залежи 81,1 тыс. га с запасами торфа 368,9 млн т. [5]. Климатические условия и геологическая структура Ярославской области благоприятствуют болотообразованию и формированию крупных болотных систем. Болота занимают здесь более 130 тыс. га, что составляет более 3% территории данного региона. Болотные массивы и их системы играют заметную экологическую роль в природе, влияя на водный баланс, давая истоки многим рекам, служа кладовыми торфа, являясь местами обитания своеобразной флоры и фауны [9].

Цель исследования – определение возможности использования особенностей химического состава органической массы торфа Ярославской области в качестве сырья для широкого применения.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – гипновый низинный торф Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово). Анализ выполнен для усредненной пробы 40 представительных образцов торфа с различных участков неоднородной по характеру и мощности слоев торфяной залежи.

Технический анализ исходного сырья проводили по методикам [1, 2], ботанический состав и степень разложения торфа определяли по микроскопическому методу П.Д. Варлыгина с использованием определительных таблиц Н.И. Пьявченко и А.В. Пичугина [9].

Элементный анализ выполнялся на автоматическом анализаторе фирмы «Carla Erba» модель 1100. Условия: температура в реакторе окисления, заполненного $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, 1100°C ; газ-носитель – гелий. Окислитель – AgMnO_4 , стандарт – 9-нитроантрацен.

Рентгено-флуоресцентный анализ выполняли на энергодисперсионном спектрометре «Oxford instruments ED-2000».

Регистрацию спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 (Россия) в области спектра $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с образцами в таблетках KBr (1,5:300). Количество сканирований – 10, разрешение 4 см^{-1} . Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводилось в соответствии с литературными данными [3].

^1H и ^{13}C ЯМР-спектры регистрировались на спектрометре ЯМР фирмы Bruker (Германия), имеющем рабочую частоту по углероду 125,78 МГц, с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составила 29761,90 Гц. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. В качестве внутреннего стандарта использовали DMSO-D6 (диметилсульфоксид D6).

Молекулярная масса определялась методом криоскопии по Раути в 2,4,6-трибромфеноле.

Функциональный состав определялся: фенольные гидроксилы модифицированным баритовым методом; спиртовые гидроксилы модифицированным методом Огеа, Портера и Уиллица; кетонные и хиноидные группы по методике [4]; карбоксильные модифицированным хемосорбционным методом с ацетатом кальция; йодное число по методике [4].

Результаты исследования и их обсуждения

Исследованный образец торфа характеризуется высокими значениями влажности и зольности (47,32 и 48,86 мас. % соответственно); высокой степенью разложения (R более 75 %); степенью сохранности растительных остатков – растительные остатки незаметны; торф легко продавливается и сильно мажет руки; ботанический состав (%): древесина хвойных, 5; кора березы, 2; хвощ, 1; тростник, 5; камыш, +; другие травы, 2; зеленые или гипновые мхи (стебли и спорангии), 85; сфагновый мох, +.

Установлено, что исследованный торф относится к гипновому низинному или переходному типу, так как содержит в своём ботаническом составе более 85% остатков мхов, из которых более половины составляют остатки зелёных мхов (Bryales). Данный торф образовался в условиях повышенной обводнённости и минерализации питающих вод.

Рентгено-флуоресцентным анализом установлено, что основным зольным элементом торфа является железо (48,24 мас. % оксида железа (III) от минеральной части) с незначительным вкладом в минеральную часть других элементов, в том числе магния, кальция, кремния, алюминия и т.д., что согласуется с современными представлениями о генезисе торфа, образовавшегося путем глубоких превращений исходного биологического материала при активной деятельности микроорганизмов [8].

Дальнейшему подробному изучению подвергались извлечения, выделенные в аппарате Сокслета методами настаивания и дефлегмации при температуре кипения следующих растворителей: гексан, бензол, хлороформ, этанол и уксусная кислота. Продолжительность нагревания устанавливали опытным путем. Так как экстрагируемые вещества окрашены, то окончание экстракции определяли моментом, когда жидкость в насадке становилась бесцветной. Процесс прекращали, когда коэффициент рефракции растворителя был или близок или равен коэффициенту рефракции чистого растворителя.

Выходы экстрактов и их характеристики приведены в табл. 1. Наибольшая окисленность ($-0,36$) и низкие значения $\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$ и O/C (1,07 и 0,35 соответственно) характерны для уксуснокислотного экстракта, что является следствием увеличения содержания в нем высокомолекулярных ненасыщенных органических соединений. Относительно высокое содержание кислорода указывает на низкую степень восстановленности молекул.

По сравнению с ним в гексановом и бензольном экстрактах доля ненасыщенных соединений низкая, а алифатических фрагментов высокая. Высокое значение $\text{H}/\text{C}_{\text{ат}}$ указывает на преобладание в структуре молекул насыщенных боковых цепей. Низкое значение O/C на высокую степень восстановленности структур.

Общее число ароматических колец по мере увеличения глубины окисленности увеличивается, также увеличивается вклад азотсодержащих структур.

Таблица 1

Характеристика экстрактов торфа

Экстракт	Выход, мас. % от исходного торфа	Элементный состав, мас. % daf				H/C _{ат}	O/C _{ат}	N/C _{ат}
		C	H	N	O + S			
Гексановый	0,75	76,8	9,6	0,1	13,5	1,50	0,13	0,001
Бензольный	1,05	72,6	8,8	0,6	18,0	1,45	0,19	0,007
Хлороформный	1,23	69,1	8,0	1,1	21,8	1,34	0,24	0,014
Этанольный	0,72	65,7	6,9	4,2	23,2	1,26	0,27	0,055
Уксусноокислотный	9,89	60,6	5,4	5,5	28,5	1,07	0,35	0,078

Окончание табл. 1

Экстракт	Функциональный состав (мг-экв/моль)				Степень окислен- ности	Степень арома- тизации	Число аромати- ческих колец	M _r , а.е.м.	Молекуляр- ная формула
	КГ	ФГ	КрГ	ИЧ					
Гексановый	0,2	0,75	3,6	0,87	-1,24	2,66	0,33	247	C ₁₅ H ₂₃ O ₂
Бензольный	0,75	1,5	4,3	1,04	-1,08	2,75	0,35	343	C ₂₂ H ₃₂ O ₄
Хлороформный	1,2	2,8	4,7	2,23	-0,92	2,88	0,39	562	C ₃₄ H ₄₇ O _{6,5}
Этанольный	1,8	5,6	9,6	1,54	-0,73	3,17	0,51	784	C ₄₅ H ₅₈ O _{11,5}
Уксусноокислотный	2,6	8,5	11,21	0,52	-0,36	3,74	0,82	1012	C ₅₁ H ₅₄ N ₄ O ₁₈

При расшифровке ИК-спектров прежде всего обращали внимание на поведение частот валентных колебаний связей C–H в алканах, алкенах и ароматических соединениях, групп –ОН, –C=O, –COOH, N–H, которые могут присутствовать в виде алифатических, алициклических, ароматических фрагментов, спиртов, фенолов, карбоновых и аминокислот как наиболее вероятных соединений, выделяемых из торфа при его экстракции [6].

Сравнение ИК-спектров экстрактов позволяет сделать вывод о том, что спектры имеют практически одинаковый набор полос поглощения, что характеризует их одинаковым набором атомных групп, типов связей, элементов строения. Однако различие полос поглощения по интенсивности в отдельных разрезах подтверждает неодинаковую степень извлечения органических соединений. В ряду гексан – бензол – хлороформ – этанол – уксусная кислота снижается содержание предельных углеводородов (полосы поглощения метильных, метиленовых групп) и возрастает содержание карбоксильных, гидроксильных групп, а также непредельных и ароматических соединений (табл. 2).

Для более подробной характеристики структурных особенностей полученных экстрактов использовали спектроскопию ЯМР ¹³C.

В спектрах ЯМР ¹³C отчетливо проявляются и количественно определяются

следующие углеродные атомы. Алифатическая часть спектров ЯМР ¹³C гексанового, бензольного и этанольного экстрактов в области от 5 до 65 м.д. содержит хорошо разрешенные сигналы, указывающие на присутствие разветвленных алифатических структур. Так, например, сигналы в области от 10 до 25 м.д. можно отнести к концевым метильным группам алкильных цепей. В области от 25 до 50 м.д. можно наблюдать сигналы метиленовых (–CH₂–) и метиновых (–CH=) групп. Количество сигналов третичных атомов углерода в области от 30 до 35 м.д. значительно ниже. Сигналы четвертичных атомов углерода наблюдаются как в области гетерозамещенного, так и незамещенного алифатического углерода.

Наличие в этанольном и хлороформном экстрактах слабых сигналов в области от 55 до 61 м.д. можно отнести к атомам углерода метоксильных (–OCH₃) и этоксильных (–OC₂H₅) групп. В области от 63 до 65 м.д. наблюдаются сигналы атомов углерода –CH₂OH групп. Очень слабые сигналы в области 65–75 м.д. можно отнести к сигналам атомов углерода полисахаридных колец, простых и сложных эфиров.

В области 90–160 м.д. присутствуют сигналы, характерные для ароматических атомов углерода в конденсированных системах. Наибольшее содержание ароматического углерода наблюдается в структурных фрагментах уксусноокислотного экстракта.

Результаты разделения торфа методом последовательной экстракции

Экстракт	Основные частоты ИК-спектра, см ⁻¹	Класс соединений, преобладающий в экстракте
Гексановый	2940–2850, 1710, 1464, 1370, 1302, 1175, 1103, 954, 725	Длинноцепочечные алканы парафинового ряда
Бензольный	3412, 2940–2850, 1710, 1620, 1464, 1264, 1171, 725	Углеводороды, содержащие алифатические заместители и функциональные кислородсодержащие группы
Хлороформный	3442, 2940–2850, 1718, 1620, 1520, 1464, 1380, 1260, 1175, 725	Углеводороды, карбонильные и гидроксильные соединения, амины
Этанольный	3200–3600, 2924, 1710, 1638, 1383, 828	Карбонильные соединения (кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные), углеводороды, ароматические соединения, амины
Уксуснокислотный	3473, 2920, 2860, 1701, 1553, 1451, 1298, 1031, 666, 610	Неконденсированные ароматические соединения, органические кислоты, алкины

Полученные по результатам ЯМР C^{13} спектроскопии данные позволяют сделать вывод о том, что в структуре веществ, экстрагируемых из торфа неполярными растворителями (гексан, бензол и хлороформ), преобладают фрагменты, состоящие из связанных углеводородов и полисахаридных колец. Наибольший процент содержания алифатического углерода находится в гексановом и бензольном экстрактах; наименьший – в уксуснокислотном.

Отсутствие в ЯМР C^{13} спектрах гексанового, бензольного и хлороформного экстрактов ароматических структур и кислородсодержащих функциональных групп может указывать на то, что каркасные (ароматические) фрагменты торфа представляют собой устойчивую систему, не разрушающуюся под действием неполярных или малополярных растворителей.

Выводы

Проведенные исследования позволили выявить и охарактеризовать региональные особенности органического вещества экстрактов торфа Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово). Установлено, что благодаря наличию в экстрактах торфа таких функциональных групп, как карбоксильные, фенольные гидроксилы, карбонильные, аминоксильные, способных активизировать или ингибировать разнообразные биологические процессы, торф может служить базой для производства биологически

активных препаратов или комплексных органо-минеральных удобрений.

Список литературы

- ГОСТ 11305-83. Торф. Методы определения влаги. – Введ. 1983-02-18. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 12 с.: ил.
- ГОСТ 11306-83. Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности. – Введ. 1985-01-01. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. – 8с.: ил.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: пер. с англ. Н.Б. Куллетской и Л.М. Эпштейн. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
- Новые методы исследования гуминовых кислот / Л.И. Глебо, О.Б. Максимов; под общ. ред. Г.Б. Елякова. м Владивосток: Приморский полиграфический комбинат, 1972. – 214 с.
- Половецкая О.С. Исследование физико-химических свойств и ростостимулирующей активности гуминовых кислот торфа // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2015. – № 1. – С. 36–41.
- Половецкая О.С., Арсеньева Т.А., Половецкий М.Д. Исследование органического вещества торфа методом ИК-спектроскопии // Приволжский научный вестник. – 2015. – № 7(47). – С. 12–18.
- Половецкая О.С., Платонов В.В., Лебедев К.С., Горохова М.Н., Хадарцев А.А. Химический состав органической массы торфа Ярославской области (Брейтовский р-он, с. Брейтово) // Тезисы докладов XIV научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов (Новомосковск, 14–15 мая 2012). – 2012. – С. 24–25.
- Половецкая О.С., Платонов В.В., Лебедев К.С., Горохова М.Н., Бондаренко В.Б. Особенности химического состава минеральной части торфа Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово) // Материалы XIV научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов (Новомосковск, 14–15 мая 2012). – 2012. – С. 25–26.
- Пьявченко Н.И. Лесное болотоведение (основные вопросы). – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 192 с. – Библиогр.: с. 12. – 1200 экз. – Т-03419.

УДК 547.917: 615.281

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Сарымзакова Р.К., ¹Джаманбаев Ж.А., ²Абдурашитова Ю.А.,
¹Сулейманова Ш.С., ²Сарымзакова Б.К.

¹Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек,
e-mail: Sarimzakova@mail.ru;

²Кыргызско-Российский славянский университет им. Б.Н. Ельцина, Бишкек.

Углеводсодержащие гетероциклы – обширная и глубоко разветвленная область химии и биохимии углеводов, в которой важнейшую часть составляют производные сахаров с гетероциклическими агликонами. Большие успехи достигнуты при использовании производных гликозилизо(тио)цианатов. Теоретическая основа выполненной работы заключается в анализе литературных источников по данной проблеме; разработке методов синтеза; установлению структуры синтезированных веществ. В экспериментальной части работы, касающейся производных моносахаридов, было установлено, что гликопиранозил(тио)мочевины легко вступают в реакции нуклеофильного замещения при взаимодействии с малоосновными аминами. Были произведены расчеты прогнозирования биологической активности новых соединений с помощью программы PASS, которая позволяет утверждать, что полученные вещества можно рассматривать как потенциальные биологически активные соединения.

Ключевые слова: гликопиранозилизотиоцианаты, морфолин, биологическая активность

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOHYDRATE BASED HETEROCYCLIC DERIVATIVES

¹Sarymzakova R.K., ¹Dzhamanbaev Z.A., ²Abdourashitova Y.A.,
¹Suleymanova S.S., ²Sarymzakova B.K.

¹Kyrgyz Republic, Kyrgyz National University named after J. Balasagyn,
Bishkek, e-mail: Sarimzakova@mail.ru;

²Kyrgyz-Russian Slavic University named after B.N. Yeltsin, Bishkek

Chemistry of heterocycles with carbohydrate fragments is the extensive and comprehensive sphere in chemistry and biochemistry, focused on study of sugar derivatives. Synthesis based on sugars derivatives with heterocyclic aglicons is the important part of this sphere of chemistry. Great success is achieved through using of glycopyranosy isothiocyanate derivatives. Theoretical part of present research reveals study of the new synthesis methods and analysis of research results. In experimental part, which concern monosaccharide derivatives, it was found that glycopyranosyiso(thio)carbamide reacts with weak basic amines readily. Prediction of the biological activity of synthesized compounds has been carried out by using PASS program. The results are allow to suggest that received compounds have biological activity.

Keywords: glycopyranosyiso(thio)carbamide, morpholine, biological activity

Производные гликозилзотиоцианатов являются ключевыми соединениями в синтезе разнообразных углеводных производных тиокарбамидов [4, 6]. Они служат ценными синтонами в тонком органическом синтезе, особенно в области химии гетероциклов и гликозилтиокарбамидов. Продолжая поиск новых биологически активных соединений в ряду углеводных производных тиокарбамидов, авторами изучили реакции изотиоцианатов с аминоксодержащими гетероциклическими соединениями, обладающими широким спектром биологического действия [1, 2, 4, 5]. Введение в структуру гетероциклических соединений углеводов с гликозилтиоамидными связями является одним из перспективных путей получения новых биологически активных соединений. Ранее было показано, что конденсация гли-

козилзотиоцианата с производными адамантана приводит к образованию углеводных производных адамантилтиомочевин, обладающих широким спектром физиологического действия [1, 5].

Принципы построения гетероциклических систем и методические приемы в работе с углеводными аналогами изотиоцианатных фрагментов достаточно хорошо известны и не требуют особых пояснений. Следующие достаточно очевидные примеры формирования структур могут служить примерами гетероциклизации (рис. 1).

Целью настоящей работы является разработка препаративных методов синтеза мало известного углеводного производного морфолина путем взаимодействия 1 – изотиоциано –1–дезоксид –2,3,4,6–тетра – 0 – ацетил – β – D – гликопираноз с морфолином

в среде абсолютного ацетонитрила и проведение компьютерного прогноза биологической активности синтезированных соединений. Синтез углеводных производных тиомочевин на основе морфолина был осуществлен согласно приведенной схеме (рис. 2).

Материалы и методы исследования

ПМР спектр углеводного производного морфолина был снят на приборе: «Bruker WM-250» с рабочей частотой 250 мГц. ИК-спектр получен на спектрофотометре ИКС-29, Specord M-80 с программой «Soft Spectra». Температура плавления измерялась на микронагревательном столике «Baetuis». Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Пятна проявляли парами йода во влажной камере. Температуры плавления определяли на приборе ПТП-М.

Результаты исследования и их обсуждение

Были изучены реакции взаимодействия D-глюкозил-, D-галактозил-, D-ксилозил-изоотиоцианатов с морфолином. Реакции взаимодействия гликозилизоотиоцианатов с морфолином в среде абсолютного ацетонитрила приводят к образованию N-гликопиранозил-N¹-морфилтиомочевин. В условиях проведения реакций не наблюдается образования побочных продуктов. Реакция привела к образованию белого кристаллического продукта с выходом 70–80%. Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии в системе: хлороформ : ацетонитрил (5:1), хлороформ : метанол (10:1). В подобных условиях были получены конечные продукты, физико-химические характеристики которых представлены в табл. 1.

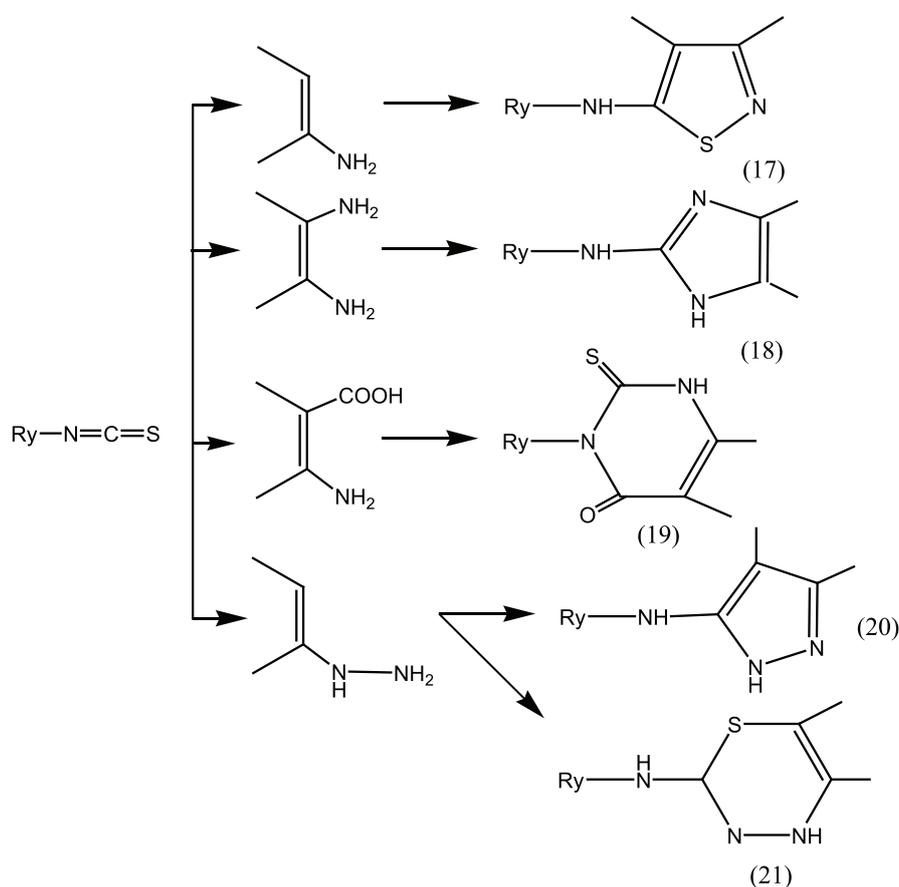


Рис. 1. Здесь R_y – углевод

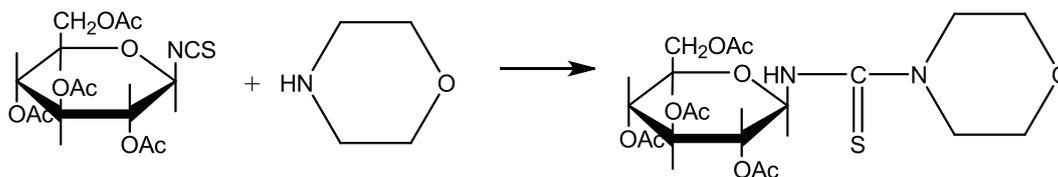


Рис. 2

Таблица 1

Физико-химические характеристики N-гликопиранозил-N¹-морфилтиомочевин

Вещество Брутто формула	Выход, %	T _{пл.} , °C	Rf	Найдено (вычислено), %		
				C	N	H
№ 1 C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₁₀ S (глюкоза)	74	129–130	0,20	47,52 (47,89)	5,45 (5,92)	6,18 (5,88)
№ 2 C ₁₉ H ₂₈ N ₂ O ₁₀ S (галактоза)	73	123–124	0,25	47,44 (47,89)	5,89 (5,92)	6,01 (5,88)
№ 3 C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₈ S (ксилоза)	83	118–119	0,34	47,30 (47,64)	5,56 (5,7)	6,83 (6,94)

Примечание. Здесь № 1 N-(2,3,4,6-тетра-0-ацетил-β-D-гликопиранозилтиокарбамоил)-N¹-морфолин, № 2 N-(2,3,4,6-тетра-0-ацетил-β-D-галактопиранозилтиокарбамоил)-N¹-морфолин, № 3 N-(2,3,4,6-три-0-ацетил-β-D-ксилопиранозилтиокарбамоил)-N¹-морфолин.

Структура синтезированных N-(2,3,4,6-тетра-0-ацетил-β-D-гликопиранозилтиокарбамоил)-N¹-морфолинов подтверждена данными ИК, Н¹ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа.

В последние годы при прогнозировании свойств физиологически активных веществ широко применяются математические методы установления связи «биологическая активность – химическая реакционная способность – структура». Поэтому актуальным представляется поиск путей целенаправленной химической модификации молекулярной структуры известных лекарственных препаратов и новых физиологически активных соединений, обладающих ценными фарма-

кологических свойствами при помощи N-гликозил (тио)амидной связи.

Программы PASS [3] позволяют на основании структуры соединения количественно оценить вероятность наличия у него активности (P_a) и неактивности (P_i) различных видов биологической активности. С помощью данной программы мы оценили активность соединений, известных как производные тиокарбамидов сахаров на основе морфолина. Чем больше для конкретной активности величина P_a и чем меньше величина P_i, тем больше шанс обнаружить данную активность у вещества, полученного в эксперименте. Как видно из табл. 2, величина P_a/P_i с большой вероятностью указывает на наличие противоопухолевой активности.

Таблица 2

Компьютерный прогноз биологической активности синтезированных соединений

Вид биологической активности	№ 1 P _a /P _i глюкоза	№ 2 P _a /P _i галактоза	№ 3 P _a /P _i ксилоза	№ 4 P _a /P _i глюкоза	№ 5 P _a /P _i галактоза	№ 6 P _a /P _i ксилоза
Противоопухолевая активность	<u>0,910</u> 0,005	<u>0,910</u> 0,005	<u>0,755</u> 0,003	0,388 0,111	0,388 0,111	0,474 0,049
Стимуляторы светотерапии	<u>0,753</u> 0,003	<u>0,753</u> 0,003	<u>0,755</u> 0,003			
Ингибитор проницаемости мембран	<u>0,769</u> 0,016	<u>0,769</u> 0,016	<u>0,751</u> 0,021			
Ингибитор β-глюкоуридазы	<u>0,787</u> 0,002	<u>0,787</u> 0,002	<u>0,711</u> 0,004	0,743 0,003	0,743 0,003	0,773 0,004
Профилактика стеноза	<u>0,918</u> 0,002	<u>0,918</u> 0,002	<u>0,614</u> 0,004	<u>0,371</u> 0,009	<u>0,371</u> 0,009	<u>0,365</u> 0,010
Антигельминтные свойства	<u>0,403</u> 0,041	<u>0,403</u> 0,041	<u>0,443</u> 0,029			
Антипаразитарные свойства	<u>0,335</u> 0,046	<u>0,335</u> 0,046	<u>0,378</u> 0,036			
Антибактериальные свойства	<u>0,380</u> 0,035	<u>0,380</u> 0,035	<u>0,354</u> 0,042	0,414 0,036	0,414 0,036	0,398 0,040
Антивирусные свойства	<u>0,336</u> 0,068	<u>0,336</u> 0,068	<u>0,354</u> 0,058	<u>0,671</u> 0,008	<u>0,671</u> 0,008	<u>0,661</u> 0,008
Антиоксидант	<u>0,324</u> 0,019	<u>0,324</u> 0,019		<u>0,513</u> 0,003	<u>0,513</u> 0,003	<u>0,494</u> 0,003
Ингибитор бактерицидной активности				<u>0,797</u> 0,001	<u>0,797</u> 0,001	<u>0,805</u> 0,001

Примечание. Здесь № 1 N-(2,3,4,6-тетра-0-ацетил-β-D-гликопиранозилтиокарбамоил)-N¹-морфолин, № 2 N-(2,3,4,6-тетра-0-ацетил-β-D-галактопиранозилтиокарбамоил)-N¹-морфолин, № 3 N-(2,3,4,6-три-0-ацетил-β-D-ксилопиранозилтиокарбамоил)-N¹-морфолин, № 4 – амин 3,6-диазагомоадамантана с глюкозой, № 5 – амин 3,6-диазагомоадамантана с галактозой, № 6 – амин 3,6-диазагомоадамантана с ксилозой.

Эти вероятности рассчитываются независимо, по подвыборкам активных и неактивных соединений, и поэтому их сумма не равна единице. Прогноз осуществляется по структурной формуле химического соединения и основан на анализе базы знаний, включающей данные о взаимосвязи «химическая структура – активность». Расчеты компьютерного прогноза в виде диаграмм для углеводных производных на основе морфолина

и на основе диазаполицикланов представлены на рис. 3 и 4. Так, для глюкопиранозилтиокарбамида отмечается высокий показатель 5-го вида активности (профилактика стеноза), тогда как для амина 3,6-дизагомоадаматана (производного, также на глюкозе) наблюдается другой вид активности (антигемморрагические свойства). Для более точного сравнения виды биологической активности были приняты одни и те же.

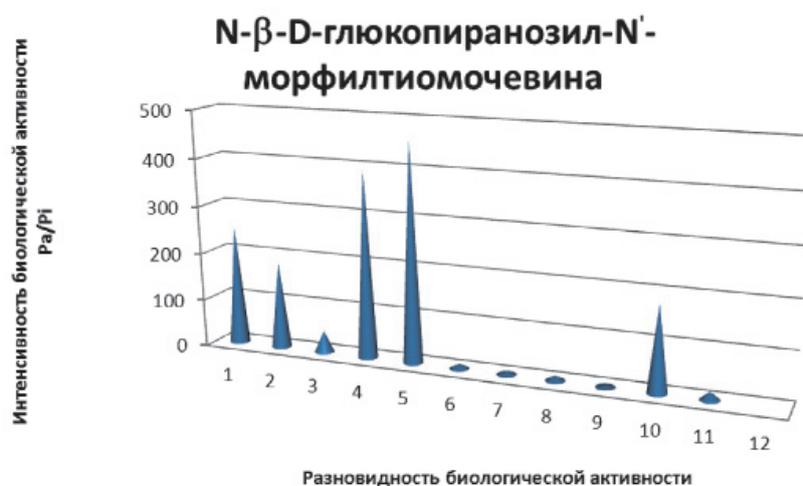


Рис. 3. Компьютерный прогноз биологической активности *N*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-β-*D*-глюкопиранозилтиокарбамоил)-*N'*-морфолин:

- 1 – стимулятор светотерапии; 2 – противоопухолевая активность; 3 – ингибитор мембр. проницаемости; 4 – ингибитор β-глюкоуридазы; 5 – профилактика стеноза; 6 – антигельминтные свойства; 7 – антипаразитарные свойства; 8 – антибактерицидные свойства; 9 – противовирусные свойства; 10 – антиоксидатные свойства; 11 – антигемморрагические свойства

Амин 3,6 - дизагомоадамантан на глюкозе

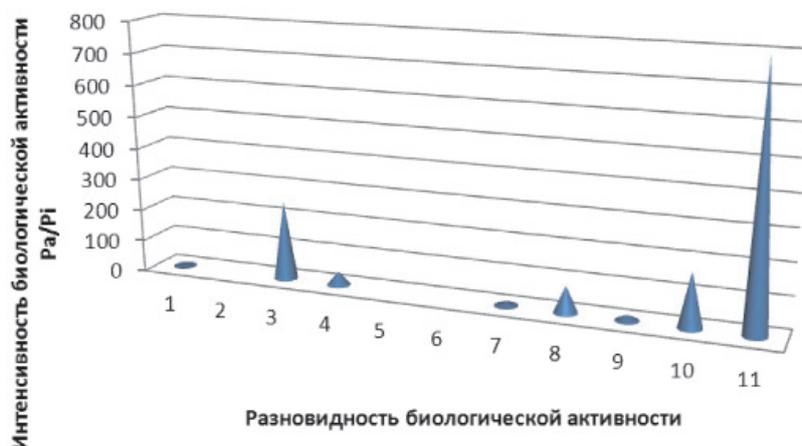


Рис. 4. Компьютерный прогноз биологической активности амина 3,6-дизагомо-адамантана на глюкозе

Заключение

1. Синтезированы ранее неизвестные морфолинсодержащие вещества:

1) N-(2,3,4,6-тетра-0-ацетил-β-D-глюкопиранозилтиокарбамоил) -N¹-морфолин;

2) N-(2,3,4,6-тетра-0-ацетил-β-D-галактопиранозилтиокарбамоил) -N¹-морфолин;

3) N-(2,3,4,6-три-0-ацетил-β-D-ксилопиранозилтиокарбамоил) -N¹-морфолин.

2. Установлена структура полученных веществ, индивидуальность новых соединений доказана использованием совокупности современных физических и химических методов исследования: ИК- и Н¹ЯМР-спектроскопией, методом элементного анализа и методом тонкослойной хроматографии.

3. Программы PASS показывают замечательную прогностическую способность. С введением углеводной компоненты такие виды активности, как противоопухолевая, антивирусная, антигельминтная, антибактерицидная, увеличиваются при общем

снижении токсичности. Данные виды активности с введением моносахаридов повышаются в ряду: галактоза = глюкоза > ксилоза.

Список литературы

1. Абдурашитова Ю.А., Джаманбаев Ж.А., Сарымзакова Р.К. Синтез углеводных производных адамантилтиомочевин // Вестник КРСУ. – 2013. – Т. 13, – № 11. – С. 16–18.

2. Джаманбаев Ж.А., Абдурашитова Ю.А. Основы химии гликозилтиомочевин. – Бишкек: Алтын Тамга, 2008. – С. 118.

3. Поройков В.В., Филимонов Д.А., Глориезова Т.А., Лагунин А.А., Дружилловский Д.С., Степанчикова А.В. Компьютерное предсказание биологической активности химических веществ: виртуальная хемогеномика // Вестник ВОГиС. – 2009 – Т. 13, № 1. – С. 137–143.

4. Сарымзакова Р.К., Абдурашитова Ю.А., Джаманбаев // Пути снижения токсичности и повышения избирательности лекарственных препаратов // Вестник Моск. гос. ун-та, Сер. Химия. – 2006. – т. 47. – № 3. – С. 242–244.

5. Сарымзакова Р.К., Джаманбаев Ж.А., Лымарев П.С. Прогнозирование биологической активности глюкопиранозиладамантилтиомочевин // Наука и инновации. – Бишкек, 2013. – № 1. – С. 13–18.

6. Goolman. Glycosyl ureides // Advances in carbohydrate chemistry. – Vol. 13. – 1958. – P. 215–236.

УДК 660.60

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГОРЬКОЙ НАСТОЙКИ «ИЛИЙСКАЯ» ИЗ АМАРАНТА

Уажанова Р.У., Оспанов А., Казбекова А.

АО «Алматинский технологический университет», Алматы, e-mail: raushan_u67@mail.ru

Приводится обзор полезных свойств амаранта, обладающего мощными целебными свойствами. Показаны особенности технологии настоек горьких, приготовления полуфабрикатов и последующее их купажирование и обоснован выбор качественного основного сырья для приготовления купажа (спирта и воды). Проведен анализ и отбор вспомогательных материалов для приготовления купажа. Проведено изучение содержания экстрагированных веществ (в%) в экстрактах, полученных из органов амаранта при использовании разных концентраций водно-спиртовой смеси, а также для коррекции вкуса новых горьких напитков с экстрактами из растений семейства амарантовые. Подробно даны, изучение производства и рецептура настоек горьких серии «Илийская» на 100 да готового напитка. Обоснована и разработана технология новых горьких напитков с экстрактами из растений семейства амарантовые.

Ключевые слова: настойка горькая, семейство амарантовые, экстракты из корней амаранта, технология

LEARNING TECHNOLOGY BITTERS «ILI» FROM AMARANTH

Uazhanova R.U., Ospanov A., Kazbekova A.

JS «Almaty Technological University», Almaty, e-mail: raushan_u67@mail.ru

The review of the useful properties of amaranth with strong beneficial and curative properties. The features of the technology of preparation of bitter liqueurs semi-finished products and their subsequent blending and justified selection of quality basic raw material for the preparation of the blend (alcohol and water). The analysis and selection of auxiliary materials for the preparation of the blend. The study substances extracted content (in%) in the extracts obtained from amaranth of using different concentrations of water-alcohol mixtures as well as for new taste masking bitter beverage extracts of plants of the family of amaranth. Details are given to study the production and formulation of bitter liqueurs series «Ili» 100 but finished beverage. Founded and developed the technology of new bitter drink with extracts of plants of the family Amaranth.

Keywords: bitters, family amaranth, extracts from amaranth roots, technology

Одним из значительных сегментов лечебных препаратов является сегмент горьких настоек.

Сырьевые ресурсы Казахстана богаты многообразием видов дикорастущих растений, многие из которых обладают ярко выраженным физиологическим действием на организм человека. Препараты из растений семейства амарантовых являются адаптогенами, то есть повышают сопротивляемость организма к неблагоприятным воздействиям. В настоящее время с их использованием выпускают пищевые продукты и др. Однако для получения этих продуктов используют в основном семена и стебли растений, органы, являющиеся возобновляемым сырьем – корни не применяются [4, 9].

Цель исследования – изучить технологию изготовления горькой настойки с использованием экстрактов из различных органов растений семейства амарантовые (Amarantaceae).

В соответствии с целью решали следующие задачи:

– обосновать использование растений семейства амарантовые (метельчатый) в производстве горьких настоек в виде во-

дно-спиртовых экстрактов из возобновляемых органов (листьев, ветвей или стеблей).

Это один из важнейших сегментов казахстанского рынка напитков, к которому относятся прежде всего, водка, виски, коньяк, бренди, настойки горькие и другие напитки [5].

В последнее время в сегменте медицинских напитков лечебного характера наметилось увеличение потребления горьких настоек [4]. Этому способствует и общая тенденция изменения потребительских предпочтений. Потребители уже меньше интересуются водкой и часто выбирают продукцию рода.

Учитывая то, что иностранные производители раньше отечественных начали продвигаться в сегменте настоек, на сегодняшний день при выборе горьких напитков покупатели отдают предпочтение импортной продукции [13].

Импортная продукция категории дистиллированных напитков – это статусная продукция, ее отличает эксклюзивная бутылка, эффектное внешнее оформление. Все эти атрибуты увеличивают цену продукта многократно. Поэтому эксперты

считают, что популярность зарубежных спиртных напитков носит временный характер [7, 14].

Учитывая потребительский спрос, отечественные производители активно внедряют новую продукцию, отвечающую высоким требованиям [1, 12]. У потребителей возник интерес к отечественным настойкам горьким, и появилась «мода» на этот продукт [3, 11].

Сегодняшние покупатели предпочитают употреблять продукцию без красителей и ароматизаторов, произведенную на основе натурального сырья [6, 15]. Поэтому основная доля производителей использует натуральные, природные компоненты, часто – местного происхождения. На сегодняшний день при выборе настоек потребитель может получить отечественный натуральный продукт за сравнительно небольшую цену. Однако введение натуральных компонентов обуславливает ограничительный срок хранения настоек и небольшие объемы их производства.

Несмотря на сложившиеся предпочтения, производители расширяют ассортимент настоек, используя новые виды растительного сырья, придающие напиткам оригинальные вкусы. В качестве таких натуральных ингредиентов используют: полынь, чернослив, вишневые веточки, корень васоби, имбирь и другие неожиданные компоненты [2, 9].

Многие травы, обладающие мощными полезными и целебными свойствами, сегодня считают сорными. Так случилось и с этим растением, с красивым и звучным названием амарант – или щирица (в простонародье). Сегодня амарант – сорняк, с которым ведут борьбу дачники, садоводы и огородники, а еще недавно щирица считалась одной из самых сильных лекарственных трав, многие фитотерапевты и сегодня применяют народные рецепты из амаранта для лечения различных болезней (рис. 1).

Благодаря своему богатому составу (растение содержит витамины, минералы, флавоноиды, органические кислоты и др.), амарант используется для лечения таких болезней, как экзема, псориаз, дерматит, сыпь, диатез, аллергия, дракункулез; женские болезни: эндометриоз, эрозия, кольпит, кисты яичников, воспаления придатков, фибромиома) – болезни печени и сердца (гепатит).

Используя народные рецепты из амаранта, можно избавиться от многих недугов и проблем со здоровьем. Целебной силой обладают все части растения: соцветия, стебли и листья, корни, семена, из травы готовят настой, отвар, сок, масло [10].



Рис. 1. Амарант илийский

Противопоказаний к употреблению амаранта нет, кроме индивидуальной непереносимости растения [10].

Основными технологическими стадиями при приготовлении ликероводочных изделий являются: приготовление спиртовых соков, морсов, настоек, ароматных спиртов; приготовление сахарного сиропа и колера; подготовка ингредиентов, предусмотренных рецептурой; приготовление купажа и его корректировка; фильтрация купажа; выдержка; разлив по бутылкам и оформление изделия.

Особенностями технологии настоек горьких являются этапы приготовления полуфабрикатов и последующее их купажирование. Следует отметить, что при купажировании большое значение имеет совместимость компонентов, входящих в полуфабрикаты. При разработке новых напитков следует учитывать это уже на стадии приготовления экстрактов из растений или из их отдельных органов. Экстракты их корней, ветвей и листьев – это разные по физико-химическому составу субстанции, кроме того, они имеют разные органолептические характеристики. Поэтому возможное использование органов растений семейства амарантовые (листьев, ветвей или стеблей, корней) и получения новых алкогольных напитков предполагает предварительную разработку технологии их получения.

Настойки горькие занимают значительную долю казахстанского рынка. Сегмент является перспективным, так как сложившаяся ситуация позволяет увеличивать объемы производства не только за счет уже существующего ассортимента продукции,

но и за счет разработок новых изделий. Настойки высоко оценивают за их оригинальный вкус и аромат, за содержание натуральных ингредиентов и сравнительно небольшую цену. Кроме традиционных популярных вкусов потребителям предлагают новые крепкие алкогольные напитки с необычными вкусами компонентов растительного происхождения. При внесении растительных основ в крепкие алкогольные напитки они дополнительно обогащаются биологически активными веществами, органическими кислотами, биофлавоноидами, витаминами, растворимыми пектинами. Главным ориентиром при производстве настоек остается натуральность используемых ингредиентов.

Спиртованные настои (экстракты) – это полуфабрикаты, приготовленные настаиванием ароматического сырья в водно-спиртовых растворах крепостью от 40 до 90%. Экстракты получают двумя способами: двукратным настаиванием с одноразовым ежедневным перемешиванием или с использованием специальных экстракционных установок при шестикратном перемешивании в течение смены. Время экстрагирования варьируется для каждого растения. Мы считаем в связи с этим, что цель настоящего исследования – разработка технологии горьких напитков с добавками в виде экстрактов из нетрадиционных культур Казахстана – растений семейства амарантовые (метельчатый и зерновая) является актуальной. Все это и явилось предпосылкой к проведению исследований, направленных, на разработку технологии новых напитков натуральных и оригинальных по вкусу и аромату.

Исследования проводились в Алматинском технологическом университете (АТУ), в Испытательной производственно-технологической лаборатории ТОО «ӘДІЛ». В качестве объектов исследований были использованы экстракты спиртовые из различных органов растений семейства амарантовые (Amarantaceae) (корни, ветви, стебли, листья. При заготовке сырья –

корней, ветвей и листьев использовали лишь 5–10-летние экземпляры растений.

В качестве вспомогательных компонентов при приготовлении напитков были использованы: спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья «Люкс», соответствующий СТ РК 031856-2000 (ТОО «Алиби»). Мед натуральный, соответствующий ГОСТ 19792 (закуплен у частных лиц, Алматинская область, Казахстан). Вода питьевая, соответствующая ТР ТС 021/2011. Полуфабрикаты – морс шиповника и настой листьев смородины.

Для получения новых крепких алкогольных напитков исследовали основные и вспомогательные сырьевые компоненты. Основные – спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья, вода питьевая исправленная, экстракты и настои растительного сырья; вспомогательные – пищевая добавка сахарный колер (Е 150а), мед, экстракты из шиповника и смородины.

На первом этапе при разработке технологии крепких алкогольных напитков решали следующие задачи:

Обосновывали выбор качественного основного сырья для приготовления купажа (спирта и воды). Проводили анализ и отбор вспомогательных материалов для приготовления купажа. Обосновывали выбор и разрабатывали технологию соответствующих спиртовых экстрактов из разных органов растений семейства амарантовые.

Количество экстрагированных веществ, при разных концентрациях комбинированных растворов оказалось существенно различным. Данные исследований приведены в табл. 1.

Для коррекции вкуса новых горьких напитков с экстрактами из растений семейства амарантовые был проведен следующий эксперимент. Для улучшения органолептических показателей напитков в смесь воды, спирта и экстрактов в качестве вкусовых корректоров вводили:

- мед натуральный;
- колер сахарный;
- морс шиповника;
- настой цветков яблони.

Таблица 1

Содержание экстрагированных веществ (в %) в экстрактах, полученных из органов амаранта при использовании разных концентраций водно-спиртовой смеси

Амарант	Экстрагент			
	40%	50%	60%	70%
Корни	1,339 ± 0,08	1,511 ± 0,05	1,541 ± 0,06	1,383 ± 0,09
Ветви	0,687 ± 0,10	0,663 ± 0,05	0,627 ± 0,07	0,744 ± 0,08
Листья	0,53 ± 0,05	0,684 ± 0,07	0,802 ± 0,08	1,00 ± 0,10

Таблица 2

Оценка вкуса образцов модельной системы № 1 (с экстрактом из листьев амаранта)

Номер образца	Мед	Морс шиповника	Настой цветков яблони	Баллы
1	10	100	3	3,4
2	10	100	4	3,5
3	10	100	5	3,5
4	10	150	3	3,7
5	10	150	4	3,7
6	10	150	5	3,65

Основными показателями качества горьких напитков являются их органолептические характеристики.

Все ингредиенты вносили в закрывающиеся сосуды с основными образцами. Растворы перемешивали взбалтыванием, выдерживали в течение получаса и проводили органолептический анализ. Результаты оценок представлены в табл. 2.

Данные вкусовые обогатители являются достаточно распространенными корректорами, используемыми в производстве горьких напитков, кроме того, они являются дополнительными источниками биологически активных веществ – флавоноидов, дубильных веществ, эфирных масел, а также обладают приемлемыми органолептическими характеристиками.

Производство напитков включало следующие технологические операции:

- приготовление водно-спиртовых экстрактов из стеблей амаранта;
- приготовление полуфабрикатов ликероводочного производства – морса шиповника и настоя цветков яблони, – с последующим отстаиванием и фильтрацией;
- приготовление колера сахарного;
- приготовление купажа последовательным внесением составных ингредиентов, и его корректировка;
- отстаивание и фильтрация купажа;
- розлив изделия в стеклянную тару;
- укупоривание изделия;
- наклейка этикеток и передача готовой продукции на реализацию.



Рис. 2. Принципиально-технологическая схема получения экстрактов

Новые алкогольные напитки получили название – Настойка горькая «Илийская». Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 2.

Купажирование – основная и наиболее важная производственная операция. От правильного процесса купаживания, с соблюдением всех технологических параметров, напрямую зависит качество изделия при приготовлении и в процессе его дальнейшего хранения.

Купаж готовили следующим образом: в закрытый резервуар, оснащенный мешалкой, последовательно вводили спирт, настой спиртованных цветков яблони, морс плодов шиповника, часть исправленной воды, мед натуральный, пищевую добавку – колер сахарный и оставшуюся часть воды для доведения купажа до заданного объема.

Перемешивание купажа проводили периодически после внесения каждой составной части в течение 3–5 минут, а после окончания купаживания – в течение 15–30 минут. При несоответствии купажа по одному из физико-химических показателей проводили корректировку внесением требующихся компонентов. После корректировки купаж повторно вымешивали и отстаивали. По истечении срока отстаивания купаж фильтровали.

Готовые напитки хранили при температуре от 10 до 25 °С при относительной влажности воздуха не более 85 %.

Рецептура разработанных настоек приведена в табл. 3.

Таблица 3

Рецептура Настойки горькой серии «Илийская» на 100 да готового напитка

Наименование сырья	Содержание сырья в готовом напитке
Экстракт из листьев амаранта, л	12,0
Настой цветков яблони, л	4,0
Морс шиповника, л	150,0
Мед натуральный, кг	15,0
Колер сахарный, кг	1,5
Спирт этиловый, л	До крепости купажа 35 %
Вода, л	

В результате проведенной работы была обоснована и разработана технология новых крепких алкогольных напитков с экстрактами из растений семейства амарантовые. Методами органолептического анализа

был установлен оптимальный объем внесения растительных экстрактов – 12 мл. Для обоснования рецептуры новых алкогольных изделий проводили эксперимент по использованию вкусовых корректоров, на основе которого были выбраны следующие параметры купажей: внесение меда – 15 г, морса шиповника – 150 мл, настоя цветков яблони – 4 мл, колера – 1,5 г на литр изделия. Разработанные новые напитки получили название Настойка горькая «Илийская».

Таблица 4

Органолептические показатели настойки горькой серии «Илийская»

Наименование показателя	Характеристика
Внешний вид	Прозрачная жидкость без осадка и посторонних включений
Цвет	Темно-коричневый с красноватым оттенком
Вкус	Слегка жгучий, округленный
Аромат	Сложный с медовыми тонами

Заключение

Приводится обзор мощных полезных и целебных свойств амаранта. Благодаря своему богатому составу амарант был использован при приготовлении горьких настоек с описанием процессов и схем получения: приготовление спиртовых соков, морсов, настоев, ароматных спиртов; приготовление сахарного сиропа и колера; подготовка ингредиентов, предусмотренных рецептурой; приготовление купажа и его корректировка; фильтрование купажа; выдержка; разлив по бутылкам и оформление изделия.

Показаны особенности технологии настоек горьких, приготовления полуфабрикатов и последующее их купаживание.

Исследования проводились в Алматинском технологическом университете, при этом проводилась заготовка сырья – корней, ветвей и листьев, использовали лишь 5–10-летние экземпляры растений.

В качестве вспомогательных компонентов при приготовлении напитков был использован спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья «Люкс» и обоснован выбор качественного основного сырья для приготовления купажа (спирта и воды).

Проведен анализ и отбор вспомогательных материалов для приготовления купажа.

Проведено изучение содержания экстрагированных веществ (в %) в экстрактах, полученных из органов амаранта при использовании разных концентраций водно-спиртовой смеси, а также для коррекции вкуса новых горьких напитков с экстрактами из растений семейства амарантовые.

Подробно дан изучение производства и рецептура Настоек горьких серии «Илийская» на 100 да готового напитка.

В результате проведенной работы была обоснована и разработана технология новых горьких напитков с экстрактами из растений семейства амарантовые.

Список литературы

1. Анализ рынка водки и ликероводочных изделий в России в 2006–2010 годы, прогноз на 2011–2015 годы // Маркетинговое исследование компании «БизнесСтар». – М.: БизнесСтар, 2011. – 136 с.
2. Барчук Т.Н. Анализ и планирование закупок и реализация сельскохозяйственных продуктов и сырья: лекция. – М.: «Издательско-книготорговый центр «Маркетинг»»: МУПК, 2002. – 40 с.
3. Деревлева Е. Рынок водки: по своим правилам // Продвижение продовольствия. Prod&Prod. – 2012. – № 7. – С. 10–11.
4. Дробиз В. Грустно как-то. (заметки дежурного по алкогольному рынку) // Центр исследований федерального и региональных рынков алкоголя. – 2013.
5. Зазирий Д. Основные тенденции в развитии внутреннего рынка алкогольной продукции в Российской Федерации // Региональная экономика. – 2008. – № 4. – С. 15–18.
6. Итоги работы предприятий пищевой и перерабатывающей промышленности России // Пищевая промышленность. – 2011. – С. 6.
7. Крупнейшие производители водки в России / Росстат // Коммерсантъ. – 2011. – № 7. – С. 8.
8. Кузнецова, М.А. Лекарственное растительное сырье и препараты: Справочное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1987. – 191 с.
9. Левкин С. Украинская водка в России // Газета Взгляд. – 2005. – № 3. – С. 5–6.
10. Народные рецепты из амаранта // Польза и Вред. Ру – [Электронный ресурс] – <http://polzavred.ru/narodnye-recepty-iz-amaranta.html>.
11. Обзор российского рынка крепких алкогольных напитков // Маркетинговые исследования рекламно-маркетингового агентства «Маркетинг Революшен». – Пенза: Маркетинг Революшен, 2011. – 40 с.
12. Пахомова, Т. Рынок ингредиентов: проблема выбора // Спиртные напитки и пиво. – 2009. – № 1. – С. 24.
13. Филонова Г.Л. Научно-практические аспекты в технологии слабоалкогольных напитков // Пиво и напитки. – 2005. – № 1. – С. 38.
14. Хмельницкий, В. Обзор мирового рынка водки // Современная торговля. 2007. – № 8. – С.10–11.
15. Чумак, А. Российский рынок горьких настоек // Спиртные напитки и пиво. – 2010. – № 11. – С. 20.

УДК 547.836.3'75.07

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ДОКАЗАТЕЛЬСТВЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРВИЧНОЙ РЕАКЦИИ АМИНОИНДОЛОВ С В-КЕТОЭФИРАМИ

¹Ямашкин С.А., ²Степаненко И.С., ¹Котькин А.И.

¹ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт
им. М.Е. Евсевьева», Саранск, e-mail: 19aleksey90@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,
Саранск, e-mail: ymahkina@mail.ru

Проводятся испытания по выявлению биологической активности продуктов первичной реакции (енаминокетоэфиров и амидов), ряда замещенных аминоиндолов с β -кетоэфирами. При этом обнаружено, что некоторые из них обладают достаточно высокой антимикробной активностью. Поскольку реакция аминов с β -кетоэфирами может приводить либо к индолиленинаминокетоэфирам, либо к индолиламидам (в ряде случаев к циклическим) необходимо было определиться с наиболее эффективным методом доказательства их структуры. В настоящем сообщении проведен анализ и выявление основных относительных особенностей в поведении индолилениламинов, индолиламинов (циклических и нециклических) под действием электронного удара и возможность использования масс-спектрометрического метода при доказательстве их строения. Спектры получены на масс-спектрометре FINNIGAN MAT. INCOS-50 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации 70 эВ.

Ключевые слова: замещенные аминоиндолы, β -кетоэфиры, индолиленинаминокетоэфиры, индолиламины, масс-спектрометрический метод, антимикробная активность

USING THE RESULTS OF MASS SPECTROMETRY IN THE PROOF OF STRUCTURE OF PRODUCTS OF THE PRIMARY REACTION OF AMINOINDOLES WITH B-KETOESTERS

¹Yamashkin S.A., ²Stepanenko I.S., ¹Kotkin A.I.

¹Mordovian M.E.Yevseviev State Pedagogical Institute, Saransk, e-mail: 19aleksey90@mail.ru;

²Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education
«Mordovian State University named after N.P. Ogarev», Saransk, e-mail: ymahkina@mail.ru

Tests to identify the biological activity of the products of the primary reaction (enamino-ketoesters and amides) of a series of substituted aminoindoles with β -ketoesters are carried out. Thus it was found that some of them have a sufficiently high antimicrobial activity. Since the reactions of amines with β -ketoesters can lead to formation of either indolilaminoketoesters or indolilamides (in some cases to cyclic), it was necessary to determine the most effective method of proof of their structure. In the present report the analysis and identification of the main relative features in the behavior of 36 indolilenamines, indolilamides (cyclic and acyclic) by the action of electron impact and the possibility of using mass-spectrometric method for the proof of their structure were conducted. Mass spectra were obtained on a mass spectrometer FINNIGAN MAT. INCOS-50 with direct entry of the sample into the ion source with ionization energy of 70 eV.

Keywords: substituted aminoindoles, β -ketoesters, indolilaminoketoesters, indolilamides, mass spectrometry, antimicrobial activity

Реакции аминоиндолов с β -кетоэфирами могут протекать как с участием сложноэфирной группы, так и карбонильной с образованием либо индолиленинаминоэфиров, либо индолиламинов или тех и других. Изучены реакции различно замещенных бензаминоиндолов с ацетоуксусным и трифторацетоуксусным эфирами в одинаковых условиях [1–18].

При этом для решения проблемы доказательства структуры продуктов реакции помимо спектров ЯМР приводились некоторые данные масс-спектральных характеристик. Поскольку наши исследования имели чисто синтетическую направленность, характер масс-спектрального распада не обсуждался.

Нами начаты испытания на биологическую активность полученных на основе аминоин-

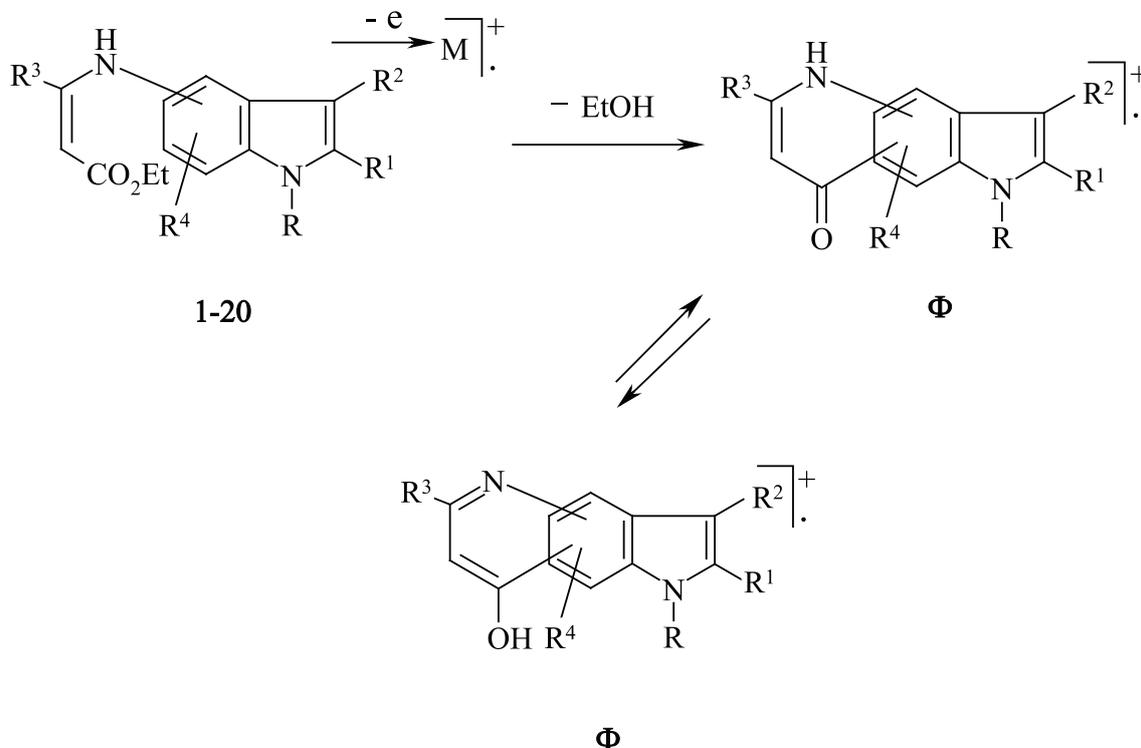
долов и бета-кетоэфиров енаминов и амидов [15–18]. При этом для доказательства строения исследуемых соединений наиболее удобным, на наш взгляд, является использование масс-спектрометрического метода.

В настоящем сообщении проводится анализ и выявление основных отличительных особенностей в поведении полученных нами индолилениламинов, индолиламинов под действием электронного удара и возможности использования данного метода при доказательстве их строения.

Одним из направлений диссоциативной ионизации енаминов **1-20** является элиминирование из молекулярного иона (M^+) молекулы этилового спирта с образованием иона Ф, который, вероятнее всего, являет-

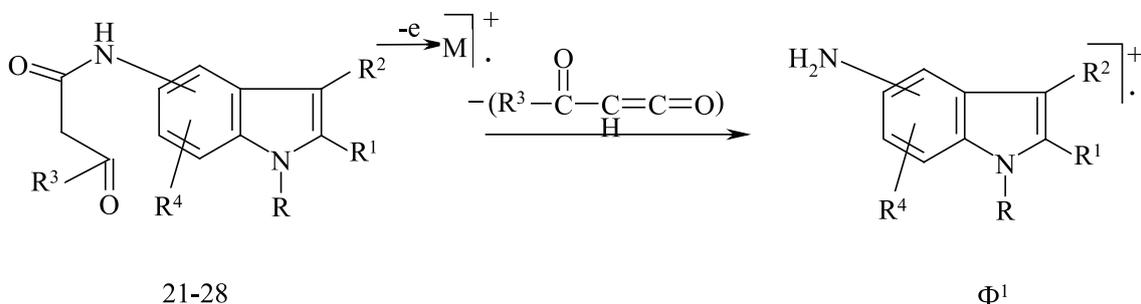
ся молекулярным ионом соответствующего пирролохинолона, образующегося в условиях масс-спектральной съемки либо термически, либо под действием электронного удара.

с участием бензольного кольца индола как основную. Образующийся ион Ф пирролохинолина устойчив к действию электронного удара.



Согласно приведенным в табл. 1 данным это направление распада является определяющим и хорошо согласуется с экспериментальными материалами о зависимости реакционной способности при проведении термической циклизации енаминов в зависимости от характера

Свершено по иному протекает масс-спектральный распад амидов **21-28**, полученных из аминокетидолов и β-кетозэфиров. Основным направлением диссоциативной ионизации является элиминирование от молекулярного иона (M⁺) молекулы соответствующего дикетена с образованием молекулярного иона аминокетидола Φ¹.



и расположения заместителей в бензольном и пиррольном кольцах индола. Все сказанное подтверждает схему масс-спектрального распада енаминоэфиров

Образующийся ион аминокетидола исходя из интенсивности пика (100%, см. табл. 2) стабилен к действию электронного удара, как и все ароматические амины [19].

Таблица 1

Значение Jотн в % для молекулярных M⁺
и фрагментных ионов Φ в масс-спектрах соединений 1-20

№ п/п	Соединения						Масс-спектр, m/z (Jотн, %)	
	NH	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M ⁺	Φ
1	5-NH	H	Me	Me	CF ₃	H	326 (100)	280 (70)
2	5-NH	Me	Me	Me	CF ₃	H	340 (100)	294 (67)
3	5-NH	H	Me	Me	CF ₃	6-Me	340 (100)	294 (51)
4	5-NH	Me	Me	Me	CF ₃	6-Me	354 (82)	308 (100)
5	5-NH	Me	Me	Me	CF ₃	6-OMe	370 (100)	324 (50)
6	5-NH	H	Ph	H	CF ₃	H	374 (100)	328 (82)
7	5-NH	H	Ph	H	Me	6-Me	334 (68)	288 (60)
8	5-NH	Me	Ph	H	Me	6-Me	348 (100)	302 (50)
9	5-NH	H	Ph	H	CF ₃	6-Me	388 (93)	342 (100)
10	5-NH	Me	Me	Me	Me	6-Me	300 (100)	254 (46)
11	5-NH	Me	Me	Me	Me	6-OMe	316 (100)	270 (24)
14	7-NH	H	Me	Me	Me	H	272 (100)	226 (80)
15	7-NH	Me	Me	Me	Me	H	286 (87)	240 (100)
16	6-NH	Me	Me	Me	Me	7-OMe	316 (100)	270 (71)
17	6-NH	Me	Me	Me	Me	H	286 (59)	240 (100)
18	6-NH	H	Me	Me	CF ₃	H	326 (87)	280 (100)
19	6-NH	Me	Me	Me	CF ₃	H	340 (36)	294 (100)
20	6-NH	Me	Me	Me	Me	H	316 (53)	270 (100)

Таблица 2

Значения Jотн в % для молекулярных M⁺
и фрагментных ионов Φ¹ в масс-спектрах соединений 21-28

№ п/п	Соединения						Масс-спектр, m/z (Jотн, %)	
	NH	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M ⁺	Φ ¹
21	4-NH	H	H	H	Me	H	292 (50)	208 (100)
22	5-NH	H	Me	Me	CF ₃	7-Me	312 (29)	174 (100)
23	5-NH	Me	Me	Me	CF ₃	7-Me	326 (22)	188 (100)
24	6-NH	H	Me	Me	CF ₃	7-Me	312 (11)	174 (100)
25	6-NH	Me	Me	Me	CF ₃	7-Me	326 (11)	188 (100)
26	6-NH	H	Me	Me	CF ₃	5-OME	328 (23)	190 (100)
27	6-NH	Me	Me	Me	CF ₃	5-OME	342 (19)	204 (100)
28	6-NH	H	Me	Me	CF ₃	H	312 (29)	174 (100)

Коренным образом в условиях электронного удара отличается поведение изомерных циклических амидов, образование которых нами обнаружено для ряда аминидолов. Основным направлением масс-спектрального распада амидов **29-35** является элиминирование от M⁺ трифторметильного радикала с образованием устойчивого иона Φ² протонированного пирролохинолиндиона.

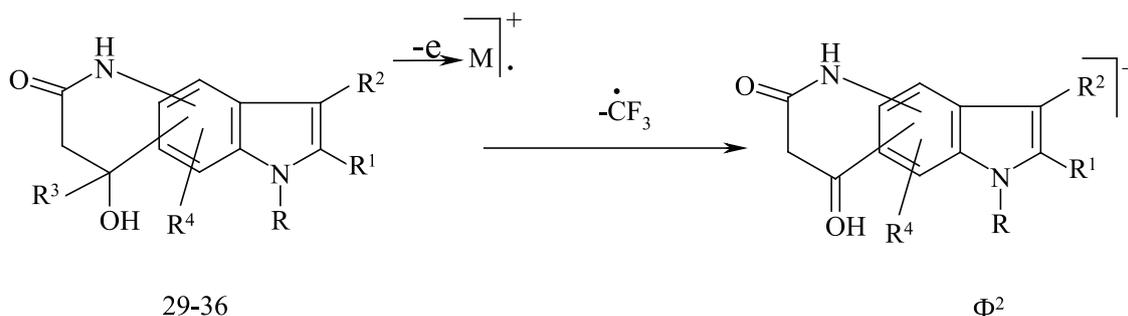


Таблица 3

Значение Jотн в % для молекулярных M⁺
и фрагментных ионов Ф в масс-спектрах соединений 29-36

№ п/п	Соединения						Масс-спектр, m/z (Jотн %)	
	NH	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M ⁺	Ф ²
29	4-NH	Me	Me	Me	CF ₃	H	312 (27)	243 (100)
30	4-NH	H	Ph	H	CF ₃	H	346 (36)	277 (100)
31	6-NH	H	Me	Me	CF ₃	H	298 (86)	229 (100)
32	6-NH	H	Me	Me	CF ₃	7-OCH ₃	328 (55)	259 (100)
33	6-NH	Me	Me	Me	CF ₃	7-OCH ₃	342 (83)	273 (100)
34	6-NH	H	Me	Me	CF ₃	5-CH ₃	312 (44)	243 (100)
35	6-NH	H	Ph	H	CF ₃	5-CH ₃	360 (98)	291 (100)
36	7-NH	H	Me	Me	CF ₃	H	298 (47)	229 (100)

Основные масс-спектральные данные приведены в табл. 3.

Из приведенных данных по масс-спектрам соединений 1-36, выделенных в результате первичной реакции β-кетозэфиров (ацетоуксусного и трифторуксусного), можно судить о строении образующихся продуктов. Предположены основные схемы распада, по которым можно строго отличить енаминоэфиры 1-20, нециклические амиды 21-28, циклические амиды 29-36. Обнаруженные закономерности для соединений, образованных аминокислотами, можно использовать и для идентификации аналогичных производных других ароматических аминов.

Масс-спектры получены на масс-спектрометре FINNIGAN MAT. INCOS-50 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации 70 эВ и приведены в процитированных работах.

Список литературы

- Алямкина Е.А. Изучение возможности синтеза пирролохинолинов из 5-амино-7-метил-, 5-амино-1,7-диметил-2-фенилиндолов и β-кетозэфиров / Е.А. Алямкина, О.В. Позднякова, С.А. Ямашкин // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 3. – Ч. 2. – С. 441–445.
- Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 493 с., ил. – (Методы в химии).
- Степаненко И.С. Изучение противомикробной активности фторзамещенных пирролхинолинов // И.С. Степаненко, А.И. Котыкин, С.А. Ямашкин // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8. – С. 1406–1410.
- Степаненко И.С. Противомикробная активность производных 6-амино-5-метил-2-фенил- и 6-амино-1,5-диметил-2-фенилиндолов / И.С. Степаненко, А.И. Котыкин, С.А. Ямашкин // *Современные проблемы науки и образования: электронный научный журнал*. – М.: Академия естествознания, 2015. – *Современные проблемы науки и образования*. – № 5.
- Степаненко И.С. Пирролохинолины: перспективный класс соединений с противомикробной активностью / И.С. Степаненко, А.И. Котыкин, С.А. Ямашкин // *Проблемы медицинской микологии*. – 2015. – Т. 17. – № 3. – С. 135–136.
- Ямашкин С.А. 1,2,3-Триметил-5-аминоиндол в реакциях и ацетоуксусным и этоксиацетоуксусным эфирам / С.А. Ямашкин, М.А. Юрковская // *Химия гетероциклических соединений*. – 1997. – № 11. – С. 1486–1489.
- Ямашкин С.А. Синтез функционально замещенных пирроло[2,3-g]- и пирроло[3,2-f]хинолинов из 2-фенил- и 1-метил-2-фенил-5-аминоиндол / С.А. Ямашкин, Г.А. Романова, И.С. Юрковская, М.А. Юрковская // *Химия гетероциклических соединений*. – 2003. – № 9. – С. 1354–1363.

- Ямашкин С.А. Синтез функционально замещенных пирроло[3,2-h]хинолинов из 2,3-диметил-, 1,2,3-триметил-7-аминоиндол / С.А. Ямашкин, Г.А. Романова, И.С. Романова, М.А. Юрковская // *Химия гетероциклических соединений*. – 2003. – № 8. – С. 1202–1211.

- Ямашкин С.А. Синтез функционально замещенных пирроло[3,2-f]хинолинов из 6-метил-2-фенил- и 1,6-диметил-2-фенил-5-аминоиндол / С.А. Ямашкин, Г.А. Романова, М.А. Юрковская // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2004. – Т. 45. – № 1. – С. 6–11.

- Ямашкин С.А. Синтез метил-, метоксипирроло[3,2-f]хинолинов и их фторированных аналогов из 6-замещенных-5-аминоиндол / С.А. Ямашкин, Г.А. Романова, М.А. Юрковская // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2004. – Т. 45. – № 1. – С. 12–18.

- Ямашкин С.А. О возможности использования 5-, 6-амино-2,3,7-триметил-, 1,2,3,7-тетраметилхинолинов в синтезе трифторметилпирролохинолинов / С.А. Ямашкин, Е.А. Орешкина, М.А. Юрковская // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2005. – Т. 46. – № 6. – С. 382–387.

- Ямашкин С.А. Синтез пирроло[2,3-g]- и пирроло[3,2-f]хинолинов из 5-амино-2,3-диметил- и 1,2,3-триметилхинолинов и 4,4,4-трифторацетоуксусного эфира / С.А. Ямашкин, Г.А. Романова, Е.А. Орешкина, Н.В. Жукова // *Химия гетероциклических соединений*. – 2006. – № 1. – С. 86–96.

- Ямашкин С.А. О возможности использования 6-амино-2,3-диметил-5-метокси (метил)- и 6-амино-5-метокси(метил)-1,2,3-триметилхинолинов в синтезе пирроло[2,3-f]хинолинов / С.А. Ямашкин, Е.А. Орешкина, И.С. Романова, М.А. Юрковская // *Химия гетероциклических соединений*. – 2006. – № 1. – С. 97–103.

- Ямашкин С.А. Синтез замещенных пирроло[3,2-f]хинолинов из 5-аминоиндол и ацетоуксусного эфира / С.А. Ямашкин, Н.В. Жукова, И.С. Романова // *Химия гетероциклических соединений*. – 2007. – № 1. – С. 80–89.

- Ямашкин С.А. Изучение реакции 2,3-диметил-, 1,2,3-триметил-6-аминоиндол с 4,4,4-трифторацетоуксусным эфиром / С.А. Ямашкин, Е.А. Орешкина, М.А. Юрковская // *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. – 2007. – Т. 48. – № 2. – С. 125–129.

- Ямашкин С.А. Синтез пирроло[2,3-h]хинолинов из 2,3-диметил- и 1,2,3-триметил-4-аминоиндол / С.А. Ямашкин, Е.А. Орешкина, Н.В. Жукова // *Химия гетероциклических соединений*. – 2007. – № 8. – С. 1234–1242.

- Ямашкин С.А. Изучение реакций 4-амино-1-метил-2-фенилиндолов с β-кетозэфирами // С.А. Ямашкин, Е.А. Алямкина, О.В. Позднякова // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10(часть 11). – С. 2456–2446.

- Ямашкин С.А. Синтез пирроло[3,2-f]хинолинов из 2,5-диметил-, 1,2,5-триметил-6-аминоиндол и β-кетозэфиров / С.А. Ямашкин, О.В. Позднякова, М.А. Юрковская // *Вестник московского университета*. – 2014. – Сер. 2. Химия – Т. 55. – № 1. – С. 36–42.

- Ямашкин С.А. Изучение реакции 5-амино-6-метил-, 5-амино-1,6-диметил-2-фенилиндолов с метиловым эфиром ацетоуксусной кислоты и последующей гетероциклизации продуктов их взаимодействия / С.А. Ямашкин, Е.А. Алямкина // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 3. – С. 59–63.

УДК 632.952: 621.926.47

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БЕНОМИЛА НА ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЕ

¹Власенко Н.Г., ¹Теплякова О.И., ²Халиков М.С., ³Халиков С.С.

¹ФГБНУ «Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства», Краснообск, e-mail: vlas_nata55@mail.ru;

²ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии», Голицыно, e-mail: maratik88@bk.ru;

³ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» Российской академии наук, Москва, e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

Успешное развитие сельскохозяйственного производства требует привлечения в практику защиты растений инновационных препаратов комплексного действия. Одними из таковых являются протравители, в которых реализуется принцип рационального использования пестицидов для защиты растения от семенной, почвенной и, частично, аэрогенной инфекции. С учетом того, что протравливание – одно из наиболее целенаправленных, экономичных и экологически целесообразных мероприятий в системе защиты растений, проведены исследования по разработке полифункциональных протравителей на основе беномила с привлечением методов механохимической модификации полисахаридами. Изучили степень воздействия полученных фунгицидных протравителей на проявление семенной инфекции, обыкновенной корневой гнили злаков. Эти протравители полностью оздоравливали посевной материал от грибов *B. sorokiniana*, *Fusarium* spp. В течение всей вегетации новые препараты успешно контролировали корневую гниль. Применение новых фунгицидов для протравливания семян оказало положительное влияние на продуктивность яровой пшеницы.

Ключевые слова: протравители, фунгициды, беномил, полисахариды, механохимия, яровая пшеница

EFFECTIVITY OF COMPOSITIONS BASED ON BENOMIL AT SPRING WHEAT

¹Vlasenko N.G., ¹Teplyakova O.I., ²Khalikov M.S., ³Khalikov S.S.

¹Siberian Researches Institute of Soil Management and Chemicalization of Agriculture; Krasnoobsk, e-mail: vlas_nata@ngs.ru;

²All-Russian Research Institute of Phytopathology; Bolshie Vyazyomy, Odintsovo district, e-mail: maratik88@bk.ru;

³Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy, Moscow, e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

The successful development of agricultural production requires the use of the practice of plant protection products innovative complex action. Some of those applicants are wipe-in which implements the principle of sustainable use of pesticides for plant protection from seed, soil and partly aerogenic infection. Given the fact that seed treatment is one of the most targeted, cost-effective and environmentally sound activities in the protection of plants, conducted research on the development of multifunctional protectants based on benomyl using the methods of mechanochemical modification by polysaccharides. The degree of impact obtained fungicidal seed treatment on seed manifestation of infection, common root rot of cereals. These disinfectants completely heals seed from fungi *B. sorokiniana*, *Fusarium* spp. Throughout the growing season, new drugs successfully controlled root rot. The use of new fungicides for seed treatment had a positive impact on productivity of spring wheat.

Keywords: seed treatment, fungicides, benomyl, polysaccharides, mechanochemistry, spring wheat

Необходимость минимизации воздействия биотических стрессоров оптимизационными и регуляторными возможностями агротехнологий обусловлена как неравноценной сортовой устойчивостью к воздействию фитопатогенных организмов, так и вновь разработанными компонентами защиты растений, и в первую очередь – химической природы. Их научно обоснованное применение на яровой пшенице нивелирует экологические и экономические риски и способствует устойчивому развитию зернопроизводства [5]. Очевидно, что эффективность пестицидов зависит не только от природы действующе-

го вещества (ДВ) и его активности, но и от правильного выбора препаративной формы [8], сохраняющей полезные свойства действующего вещества, стабильность рабочих растворов, обеспечивающей качество нанесения и прилипаемости на обрабатываемую поверхность. На современном этапе защиты растений обозначено новое направление – нанофитосанитария – обеспечивающее развитие и решение фитосанитарных вопросов на наноразмерном уровне [4]. Она должна развиваться на основе адаптации общих методологических и методических принципов исследований, новых наноматериалов, методов,

технических средств и нанотехнологий. Возможно, эти методы и технологии будут способствовать улучшению препаративных форм пестицидов, которые должны оцениваться по трем основным критериям – эффективности, экономичности и экологической безопасности для окружающей среды.

Принимая во внимание вышесказанное, наши исследования по разработке инновационных препаратов на основе методов механохимии, а именно получение супрамолекулярных комплексов путем механохимической модификации действующих веществ известных фунгицидов полисахаридами, являются весьма востребованными и актуальными. Известно, что большинство биологически активных соединений относятся к классу плохо или нерастворимых в воде и физиологически активных средах [10], что предполагает применять завышенные дозировки ДВ и тем самым приводит к повышению цены на препарат и увеличивает его токсичность для окружающей среды. Для увеличения растворимости таких препаратов нами предложен метод совместной механохимической обработки таких ДВ с водорастворимыми полимерами [9]. Полученные при этом твердые дисперсии обладают повышенной растворимостью в воде, что предполагает увеличение биологической активности этих композиций.

Исследования ведутся в направлении разработки фунгицидных протравителей семян, поскольку протравливание посевного материала является одним из наиболее экологичных способов применения химических препаратов. Это объясняется тем, что фунгициды вносятся только туда, где они действительно необходимы с последующим разложением до кущения растений, и их остатки в зерне не содержатся [2]. Во всех развитых странах мира протравливание относится к законодательно обязательному фитосанитарному мероприятию, направленному против комплекса возбудителей болезней зерновых культур, передающихся семенами и сохраняющихся в почве [3].

Цель исследований – оценить влияние обработки семян композициями на основе беномила, приготовленными с использованием методов механохимии, на фитосанитарное состояние семян и растений, а также продуктивность яровой пшеницы.

Материалы и методы исследования

Испытания композиций беномил: Na-КМЦ (композиция 1) и беномил: Na-КМЦ: крезацин (композиция 2) проведены в лабораторных и полевом экспериментах. В опытах использовали мягкую яровую

пшеницу среднераннего срока созревания, сорт Омская 36. Изучали влияние обработки семян на обыкновенную корневую гниль злаков (возбудители – *Bipolaris sorokiniana* Shoem. (syn. *Helminthosporium sativum* Pam., King et Bakke, грибы рода *Fusarium*).

Уровень оздоровления семенного материала при протравливании изучаемыми композициями определяли методом рулонов [1]. В полевых условиях определяли эффективность обработки семян в подавлении развития корневой гнили на растениях яровой пшеницы [7].

Опыты закладывали по схеме:

- 1 – контроль (без обработки семян);
- 2 – семена обработаны фунгицидным протравителем Беномил 500 СП, норма расхода препарата 2,0 кг/т семян (эталон);
- 3 – семена обработаны композицией 1 с нормой расхода 2,0 кг/т семян;
- 4 – семена обработаны композицией 2 с нормой расхода 2,0 кг/т семян.

Полевой эксперимент закладывали в 2015 г. на опытном поле ФГБНУ «СибНИИЗиХ», расположенном в Центрально-лесостепном Приобском агроландшафтном районе Новосибирской области. Пшеницу высевали по паровому предшественнику сеялкой СН-16, норма высева 6 млн всхожих зерен/га. Площадь делянка 14 м², расположение делянок систематическое, в 4-кратной повторности. Уборку урожая осуществляли прямым комбайнированием.

Математическую обработку данных осуществляли с помощью пакета прикладных программ «СНЕДЕКОР» [6] и Statistica 6.0.

Результаты исследования и их обсуждение

Зараженность семенного материала возбудителями обыкновенной корневой гнили была высокой и в контроле составила 11,7 (*B. sorokiniana*) и 12,7%, (*Fusarium* spp.), при протравливании Беномилом она снизилась на 100 и 74% соответственно (табл. 1). В вариантах с применением новых композиций эти два фитопатогена не выявлены. На необработанных семенах выделялись грибы *Alternaria* spp. (33,9%), они подавлялись Беномилом на 58%, композицией 1 – на 82% и полностью – при обработке семян композицией 2. Рост грибов *Penicillium* spp. сильнее ограничивало применение композиции 1. Наряду с грибной инфекцией, фитоэкспертиза выявила высокий процент и бактериозной, которая эффективно подавлялась при обработке семян всеми препаратами. Это в конечном итоге положительно сказалось на всхожести семян, которая увеличилась практически одинаково на 15,2–18,3%, больше – при использовании новых композиций. При посеве протравленного посевного материала в условиях лаборатории (почвенный субстрат (чернозем выщелоченный, сосуды) проявилась разница в динамике всхожести растений пшеницы. Через 3 суток после посева максимальное

количество взошедших растений фиксировали в варианте с обработкой композицией 1 – 46,7% (в контроле – 5%, при применении Беномила – 0%, композиции 2 – 6,7%). Основная масса растений в этих вариантах взошла через 4 суток и варьировала в пределах 70–78,3%. К 6-м суткам всхожесть семян в контроле достигла 80%, в варианте с Беномилом – 85%, а с композициями 1 и 2 – 88,3 и 83,3% соответственно.

В полевых условиях пшеница в начале своего развития при посеве обработанными семенами имела более здоровую корневую систему, и лучший эффект был отмечен при применении композиции 2 (табл. 2). К фазе кущения оздоровительный эффект обработки семян снижался, но в варианте с применением композиции 1 был сопоставим с эталоном. Дальнейшего снижения эффективности этого приема не наблюдали вплоть до фазы молочной спелости зерна.

При детальном анализе влияния композиций на развитие обыкновенной корневой гнили в самый уязвимый период роста растения, когда фитопатогены могут вызывать поражения, приводящие к гибели растения (2 листа), было выявлено значительное снижение встречаемости растений с пораженными первичными корнями (в 2,7; 1,7 раз – композиция 1 и композиция 2) и колеоптиле (в 6,0, 4,0 раза соответственно) относительно контроля (табл. 3). Самый высокий фитосанитарный результат получен при применении композиции, содержащей крезацин (биологическая эффективность относительно развития болезни = 78,8%; распространенности = 74,7%).

На начальном этапе развития пшеницы (фазы 2 листа и кущение) выявлена стимуляция роста растений при применении композиции 1 (рисунок).

Таблица 1

Фитопатогенный комплекс и биологическая эффективность предпосевной обработки семян мягкой яровой пшеницы новыми композициями

Вариант	Нормально проросшие зерновки, шт.	<i>Bipolaris Sorokiniana</i>		<i>Fusarium</i> spp.		<i>Alternaria</i> spp.		<i>Penicillium</i> spp.		Бактериоз	
		зараженность, %	биологическая эффективность, %	зараженность, %	биологическая эффективность, %	зараженность, %	биологическая эффективность, %	зараженность, %	биологическая эффективность, %	зараженность, %	биологическая эффективность, %
Контроль	65,2	11,7	–	12,7	–	33,3	–	9,5	–	27,6	–
Беномил	80,7	0	100	3,3	74	14,0	58	10,7	0	1,3	95,2
Композиция 1	84,0	0	100	0	100	6	82	2,7	72	4,0	85,5
Композиция 2	83,1	0	100	0	100	0	100	6,8	28	2,8	90

Таблица 2

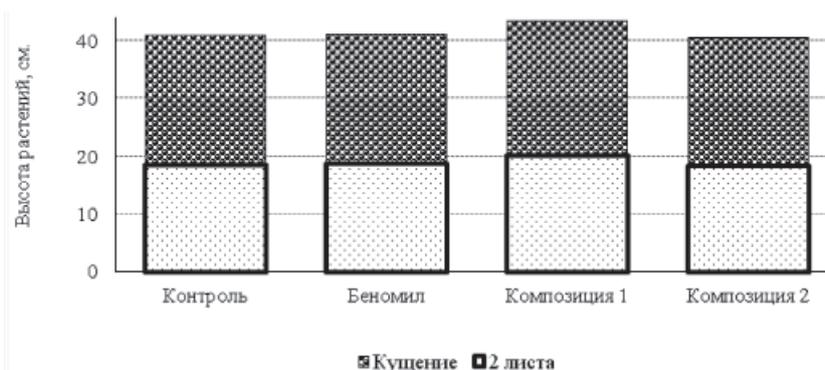
Эффективность предпосевной обработки семян мягкой яровой пшеницы новыми композициями

Фазы развития растений	Показатель	Контроль	Беномил	Композиция 1	Композиция 2
2 листа	Индекс развития болезни, %	17,8	8,3	8,2	6,5
	Биологическая эффективность, %	–	53,4	53,9	63,4
Кущение	Индекс развития болезни, %	28,0	18,7	19,7	23,0
	Биологическая эффективность, %	–	33,3	29,8	17,9
Молочная спелость зерна	Индекс развития болезни, %	30,4	19,6	20,1	22,1
	Биологическая эффективность, %	–	35,5	33,9	24,3

Таблица 3

Пораженность растений мягкой яровой пшеницы обыкновенной корневой гнилью при посеве семенами, обработанными новыми композициями, фаза 2 листа, %

Вариант	Первичные корни		Коллеоптиле		Влагалище прикорневых листьев	
	индекс развития болезни	распространенность	индекс развития болезни	распространенность	индекс развития болезни	распространенность
Контроль	9,4	37,7	17,0	51,1	0,4	1,4
Беномил	7,6	33,0	4,3	19,8	0,0	0,0
Композиция 1	2,9	14,2	7,5	28,5	0,0	0,0
Композиция 2	5,7	22,9	3,6	12,9	0,0	0,0



Динамика роста мягкой яровой пшеницы, защищенной от почвенно-семенной инфекции новыми композициями

Таблица 4

Влияние обработки семян новыми композициями на структуру продуктивности и урожайность яровой мягкой пшеницы Омская 36

Показатель	Контроль	Беномил	Композиция 1	Композиция 2	НСР ₀₅
Высота растений, см	106,9	109,8	113,8	116,8	1,57
Число растений, шт./м ²	336	432	524	488	65,3
Число продуктивных стеблей, шт./м ²	516	552	620	532	45,8
Длина главного колоса, см	8,7	9,2	9,1	9,0	0,36
Число колосков в главном колосе, шт.	13,9	14,7	14,2	14,8	0,57
Число зерен в главном колосе, шт.	32,4	34,0	33,0	35,4	1,87
Масса зерна главного колоса, г	1,27	1,30	1,37	1,38	0,10
Масса 1000 зерен, г	38,6	38,8	42,3	40,0	0,61
Урожайность, т/га	3,9	4,1	4,1	4,0	0,2

По сравнению с чистым контролем (18,4 см; НСР₀₅ = 0,97) высота надземной части растений в фазе 2 листа варианте с композицией 1 (20,0 см) увеличивалась на 8,7%. Беномил (18,7 см) и композиция 2 (18,1 см) не оказали влияния на рост растений, и высота их надземной части практически соответствовала таковой в чистом контроле. К фазе кущения достоверный ростостимулирующий эффект композиции 1 (43,2 см) сохранялся (чистый контроль – 40,8; Беномил – 41,0; композиция 2 –

40,3 см, НСР₀₅ = 1,71). Высота растений, защищенных изучаемыми композициями, превысила контроль в конце вегетации пшеницы на 6,9 и 9,9 см, химический эталон – на 4 и 7 см (табл. 4).

Обработка семян новыми композициями оказывала влияние не только на полевую всхожесть, но и на сохранность растений к уборке – здесь количество растений на 1 м² существенно превышало контроль – на 56 и 45% в варианте с композицией 1 и 2, а эталон – на 21 и 13% соответственно.

Число продуктивных стеблей было существенно выше при применении композиции 1 – на 20 и 12% в сравнении с контролем и Беномилом. Обработка семян композицией 2, так же как и Беномилом, привела к достоверному увеличению числа колосков в главном колосе. Число зерен в колосе увеличилось на 9,2% в сравнении с контролем также при использовании композиции 2. Масса зерна главного колоса превышала контрольный показатель примерно на 8% при обработке семян новыми композициями и имела тенденцию к росту в сравнении с Беномилом. В этих же вариантах формировалось зерно с более высокой массой, а при применении композиции 1 масса 1000 зерен была выше на 9,6% в сравнении с контролем и Беномилом.

Вегетационный период 2015 г. по метеорологическим условиям в целом был благоприятным для возделывания яровой пшеницы, и в контроле сбор зерна составил 3,9 т/га. Предпосевная обработка семян композицией 1 обеспечила рост урожайности на 0,2 т/га, что сопоставимо с применением протравителя Беномил. Протравливание семян композицией 2 повысило урожайность на 0,1 т/га.

Таким образом, изучение эффективности предпосевного протравливания семян фунгицидами, приготовленными методом механохимии, показало, что эти препараты полностью оздоравливали посевной материал от грибов *B. sorokiniana*, *Fusarium* spp. В течение всей вегетации новые препараты успешно контролировали корневую гниль со снижением индекса развития на фазе 2 листьев – в 2,1–2,7, кущения – 1,2–1,4 и молочной спелости – в 1,4–1,5 раза. Изучаемые фитоса-

нитарные средства влияли на ростовые процессы и плотность посевов, их положительное воздействие отмечено практически на все показатели структуры урожайности мягкой яровой пшеницы, что в конечном итоге сказалось на урожайности зерна. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности продолжения исследований по оптимизации препаративных форм протравителей методами механохимии.

Список литературы

1. ГОСТ 12044-93 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения зараженности болезнями. – М.: Стандартинформ, 2011.
2. Долженко В.И., Котикова Г.Ш., Орехов Д.А. Современные требования к формированию ассортимента фунгицидов и протравителей // АгроXXI. – 1999. – № 11. – С. 3–6.
3. Долженко В.И., Котикова Г.Ш., Здрожевская С.Д., Гришечкина Л.Д., Буркова Л.А., Герасимова А.В., Силаев А.И., Милотенкова Т.И., Белых Е.Б. Протравливание семенного материала: Рекомендации. – М.–СПб.: ООО «Изд-во Агрорус», 2003. – 61 с.
4. Захаренко В.А. Тенденции развития нанофитосанитарии в защите растений // Защита и карантин растений. – 2009. – № 5. – С. 13–17.
5. Кирюшин В.И. Теория адаптивно-ландшафтного земледелия и проектирование агроландшафтов. – М.: КолосС, 2011. – 443 с.
6. Сорокин О.Д. Прикладная статистика на компьютере – Новосибирск, 2004. – 162 с.
7. Тепляков Б.И. Методика учёта корневой гнили требует усовершенствования // Защита и карантин растений. – 2004. – № 7. – С. 32–33.
8. Тропин В.П. Прогрессивные формы пестицидных препаратов и методы их внедрения // Защита и карантин растений. – 2007. – № 6. – С. 32–33.
9. Халиков С.С., Теплякова О.И., Власенко Н.Г., Халиков М.С., Евсеев В.И., Душкин А.В. Применение арабиногалактана для улучшения технологических и биологических свойств протравителей зерновых культур // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 5. – С. 591–599.
10. De Jong W.I., Born P.I.A. Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards // Inter. J. Nanomedicine. – 2008. – Vol. 3. – № 2. – P. 133–149.

УДК 635.33:581.4

ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКТОВ КАПУСТЫ БЕЛОКОЧАННОЙ (BRASSICA OLERACEA L.) НА ЛИНИЮ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК M HELA

¹Киравосян Р.Н., ²Балакина А.А., ¹Калашникова Е.А.

¹ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева», Москва, e-mail: mia41291@mail.ru;

²Институт проблем химической физики» РАН, Черноголовка, e-mail: stasya.balakina@gmail.com

Капусту белокочанную (*Brassica oleracea* L.) применяют при лечении таких заболеваний, как язвенные болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, воспалительных процессов слизистых покровов, а также рака желудка и кишечника. Исследования были направлены на оценку действия растительных экстрактов растений-регенерантов капусты белокочанной (*Brassica oleracea* L.), полученных в культуре *in vitro*, на клеточную линию M HeLa (клеточная линия эпителиоидной карциномы шейки матки человека, сублиния Hela, клон M Hela) с помощью МТТ-теста. Установлено, что экстракты *Brassica oleracea* L. обладают цитотоксическим эффектом, который зависит от уровня плоидности растений (гаплоидные и диплоидные) и концентрации экстракта, используемого в эксперименте. Максимальной цитотоксической активностью обладали экстракты, полученные из гаплоидных растений капусты белокочанной, что, вероятно, обусловлено большим накоплением вторичных метаболитов. Высокий уровень гибели опухолевых клеток (28,7%) наблюдали при использовании экстракта в концентрации 500 мкг/мл.

Ключевые слова: капуста белокочанная, экстракты, клеточная линия M HeLa

EFFECT OF EXTRACTS OF CABBAGE (BRASSICA OLERACEA L.) ON TUMOR CELL LINE M HELA

¹Kirakosyan R.N., ²Balakina A.A., ¹Kalashnikova E.A.

¹FSBEI HE «Russian Timiryazev State Agrarian University», Moscow, e-mail: mia41291@mail.ru;

²FSBIS «Institute of Problems of Chemical Physics» RAS, Chernogolovka, e-mail: stasya.balakina@gmail.com

White cabbage (*Brassica oleracea* L.) used in the treatment of diseases such as gastric ulcer and duodenal ulcer, inflammation of the mucous membranes of the skin, and also cancer of the stomach and intestines. The studies were aimed at assessing the action of plant extracts of regenerated plants of white cabbage (*Brassica oleracea* L.), obtained in the culture *in vitro*, the cell line M HeLa (epithelioid cell line, human cervical carcinoma, subline Hela, Hela clone M) using the MTT -test. It is found that the extracts of *Brassica oleracea* L. have a cytotoxic effect which is dependent on the ploidy level of plants (haploid and diploid) and extract concentration used in the experiment. The maximum cytotoxic activity possessed extracts from haploid plants of cabbage, which is probably due to the large accumulation of secondary metabolites. The high level of tumor cell death (28,7%) observed with the extract in a concentration of 500 mcg/ml.

Keywords: cabbage, extracts, cell line M HeLa

В последние годы химиотерапии уделяют особое внимание как средству блокировки злокачественной трансформации на ранних стадиях заболевания и прогрессирования на более поздних стадиях. Фитотерапия по-прежнему является наиболее распространенным источником первичной медико-санитарной помощи у 65–80% населения мира, в основном в развивающихся странах. Это связано с лучшей культурной приемлемостью, лучшей совместимостью с человеческим телом и меньшим количеством побочных эффектов. Листья, цветы, стебли, корни, семена, плоды являются составляющими растительных лекарственных средств. Именно растения имеют фитохимические компоненты, которые оказывают определенные физиологические действия на организм человека. Наиболее важными

из этих компонентов являются алкалоиды, дубильные вещества, флавоноиды и фенольные соединения [8].

Ареалом происхождения растений рода *Brassica* являются Западная Европа, Средиземноморье и умеренные области Азии. В дополнение к культивируемым видам, которые выращиваются по всему миру, многие из диких видов растут как сорняки, особенно в Северной и Южной Америке, Австралии. Растения этого рода являются самыми главными представителями семейства Brassicaceae. Виды *Brassica* находят широкое применение в кухне многих стран и признаны в качестве ценного источника пищевых волокон, витаминов и минералов. Они содержат мало жира и большое количество фитохимических веществ, некоторые из которых защищают от канцерогенеза.

Следовательно, крестоцветные, как полагают, могут быть полезными в профилактике лечения раковых заболеваний.

Капуста белокочанная (*Brassica oleracea* L.) – двулетнее растение семейства Brassicaceae, распространенное во всех странах мира с умеренным климатом. Эта культура хорошо известна в народной медицине. Ее применяют при лечении таких заболеваний, как язвенные болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, воспалительных процессов слизистых покровов, а также рака желудка и кишечника. Экстракты капусты белокочанной проявляют цитотоксическую активность по отношению к раковым клеткам *in vitro*, что предположительно обусловлено действием цитотоксических метаболитов растения.

Цель настоящей работы – изучить цитотоксическое действие экстрактов, полученных из растений-регенерантов капусты белокочанной (*Brassica oleracea* L.), на линию опухолевых клеток М HeLa.

Материалы и методы исследования

Работу проводили на кафедре генетики, биотехнологии, селекции и семеноводства РГАУ – МСХА имени К.А. Тимирязева. Растительный экстракт получали из листьев гаплоидных и диплоидных растений *Brassica oleracea* L., полученных из репродуктивных органов *in vitro*.

Для получения экстракта брали сухую массу образца (200...500 мг), которую экстрагировали 100%-ным метанолом (3...5 мл), путем растирания ее в ступке. После этого полученную массу помещали в стеклянные пробирки и оставляли при комнатной температуре на 1 сутки. По истечении времени экстракции анализируемый образец дважды фильтровали через фильтровальную бумагу, после чего растительный экстракт лиофильно высушивали. В дальнейшем осадок растворяли в дистиллированной воде (1 мл) и стерилизовали через бактериологический фильтр. Полученные стерильные экстракты добавляли в культуральную среду в различных концентрациях.

Изучение цитотоксичности проводили в лаборатории молекулярной биологии Института проблем химической физики РАН. Для исследования цитотоксичности использовали линию клеток М HeLa (эпителиоидная карцинома шейки матки человека, сублиния HeLa, клон М HeLa, коллекция Института цитологии РАН, Санкт-Петербург). Культивирование опухолевых клеток проводили согласно общепринятой методике [2]. Клетки выращивали на среде ЕМЕМ (Игла-МЕМ) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки и 1% NEAA (незаменимые аминокислоты) в атмосфере 5% CO₂ и температуре 37°C.

Для проведения экспериментов клетки рассеивали в 96-луночные культуральные планшеты с плотностью культуры 50000 кл/мл по 100 мкл среды в лунку. Через 24 ч после посева культуральную среду удаляли и заменяли средой с различными концентрациями растительных экстрактов. Инкубацию клеток с экстрактами проводили в течение 72 ч.

Повторность в одном эксперименте каждого варианта 8-кратная, представлены данные 2 незави-

симых экспериментов. Для определения количества выживших клеток использовали метод МТТ-теста. В каждую лунку после 72 ч культивирования наносили 10 мкл раствора МТТ-красителя и инкубировали в стандартных условиях в течение 3 ч. Культуральную среду удаляли водоструйным насосом и окрашенные клетки растворяли в 200 мкл ДМСО. Планшет помещали на шейкер для полного растворения клеток (15...20 мин). Измерение поглощения проводили при длине волны 570 нм на планшетном фотометре «Эфос». Затем проводили расчет интенсивности МТТ-окрашивания в процентах относительно контроля (контроль – 100%). Чем выше процент окрашивания, тем выше жизнеспособность клеток и ниже цитотоксичность экстрактов.

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили с использованием параметрических критериев Стьюдента и Дункана с помощью программы AGROS (версия 2.11), а также стандартных пакетов программы Windows Excel 2010.

Результаты исследования и их обсуждение

В первой серии экспериментов было изучено действие растительных экстрактов, полученных из растений-регенерантов селекционного образца 11-30 (ВНИИССОК) капусты белокочанной на клетки М HeLa. В работе изучали влияние экстрактов в концентрации 50 и 500 мкл/мл (рис. 1).

В результате проведенных исследований нами было установлено, что максимальной цитотоксической активностью по отношению к клеткам М HeLa обладают экстракты, полученные из гаплоидных растений, независимо от исследуемой их концентрации. Вероятно, это обусловлено более высоким накоплением вторичных метаболитов в клетках растений, в частности фенольных соединений, обладающих цитотоксической активностью [1].

Кроме того, нами установлено, что высокие концентрации растительных экстрактов гаплоидных растений приводили к гибели раковых клеток в 28,7% случаев, в то время как экстракты диплоидных растений – в 10,0% случаев. При низких концентрациях (50 мкл/мл) цитотоксический эффект был слабо выражен. Поэтому в следующей серии эксперимента нами было изучено действие экстрактов, полученных из других селекционных образцов, только в концентрации 500 мкл/мл (рис. 2).

Установлено, что для всех изучаемых селекционных образцов максимальной цитотоксической активностью обладали экстракты, полученные из гаплоидных растений капусты белокочанной. В этих вариантах жизнеспособность раковых клеток составила в среднем 75–78%, в то время как при использовании экстрактов диплоидных растений этот показатель находился в пределах 86–95%.

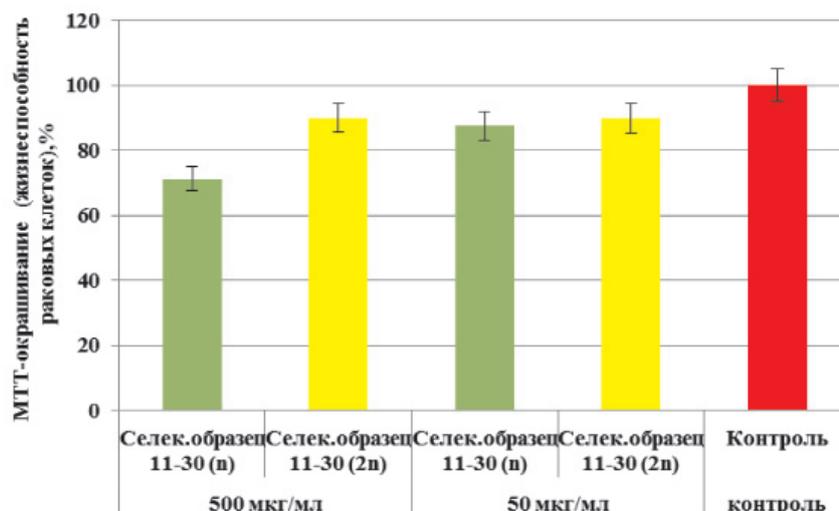


Рис. 1. Влияние концентрации экстракта капусты белокочанной на жизнеспособность опухолевых клеток M HeLa

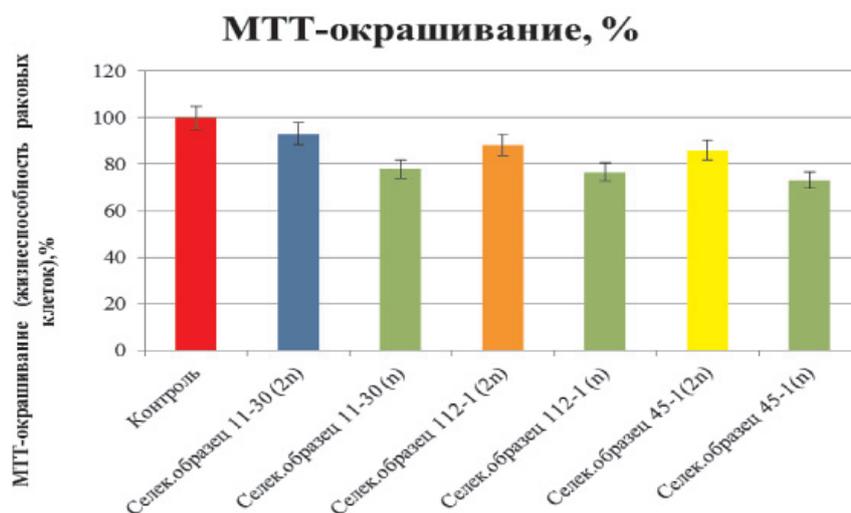


Рис. 2. Влияние экстракта капусты белокочанной на жизнеспособность опухолевых клеток M HeLa

Уменьшение роста клеток может быть связано с влиянием какого-либо соединения, особенно таких, как изотиоцианаты – сульфорафан, эруцин (4 метилсульфинил-3-бутенил), которые связаны с индукцией II фазы детоксикации ферментов (монофункциональные индукторы), играющие важную роль в детоксикации канцерогенов [6, 7]. Также сульфорафан участвует в ингибировании пролиферации опухолевых клеток, индукции апоптоза, защиты от повреждений ДНК, вызванных различными ксенобиотиками [3]. Эруцин (4 метилсульфинил-3-бутенил), который является аналогом сульфорафана, также представляет интерес для исследователей

в области здравоохранения [10]. Именно он участвует в остановке клеточного цикла на клетках T-лейкемии Jurkat и в будущем может служить в качестве химиопрофилактического агента [5]. Эти изотиоцианаты уменьшают риск развития различных видов рака, таких как рак молочной железы, рак желудка и рак кожи [9]. Многие исследования показали, что некоторые соединения, такие как индолы, естественным образом присутствуют в растениях рода *Brassica*, и они индуцируют апоптоз в различных типах рака [4]. Вероятно, этим и обуславливается цитотоксическое действие экстрактов растений рода *Brassica* по отношению к опухолевым клеткам.

Выводы

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что у растений-регенерантов капусты белокачанной, полученных из репродуктивных органов *in vitro*, синтез вторичных соединений сохраняется на более высоком уровне у гаплоидных растений, что, вероятно, и оказывает влияние на цитотоксическую активность их экстрактов.

Список литературы

1. Киракосян Р.Н. Содержание фенольных соединений в растениях-регенерантах капусты белокачанной / Р.Н. Киракосян, Е.А. Калашникова // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: сборник материалов IX Международного симпозиума. – М., 2015. – С. 291–292.
2. Фрешни Р.Я. Культура животных клеток // Практическое руководство. – 2011.
3. Fahey J.W. Sulforaphane inhibits extracellular, intracellular and antibiotic-resistant strains of *Helicobacter pylori* and prevents benzo [a] pyrene-induced stomach tumors / J.W. Fahey, X. Haristoy, P.M. Dolan, T.W. Kensler, I. Scholtus, and K.K. Stephenson // Proc Natl Acad Sci USA. – 2002. – Vol.99 (11). – P. 7610–7615.
4. Ge X. 3, 3-Diindolylmethane induces apoptosis in human cancer cells / X. Ge, S. Yannai, G. Rennet, N. Gruener and F.A. Fares // Biochem. Biophys. Res. Comm. – 1996. – Vol. 228. – P. 153–158.
5. Hwang E.S. DNA damage, a biomarker of carcinogenesis: Its measurement and modulation by diet and environment / E.S. Hwang, P. Bowen // Crit Rev Food Sci Nutr. – 2007. – Vol.47 (1). – P. 27–50.
6. Prester T. Electrophile and antioxidant regulation of enzymes that detoxify carcinogens / T. Prester, P. Talalay // Proc Natl Acad Sci USA. – 1995. – Vol. 92 (19). – P. 8965–8969.
7. Talalay P. Sulforaphane mobilizes cellular defenses that protect skin against damage by UV radiation / P. Talalay, J.W. Fahey, Z.R. Healy, S.L. Wehage, A.L. Benedict, C. Min // Proc Natl Acad Sci USA. – 2007. – Vol. 104 (44). – P. 17500–17505.
8. Tracy K.S. Effect of Brassica vegetable juice on the induction of apoptosis and aberrant crypt foci in rat colonic mucosal crypts in vivo / K.S. Tracy, M. Richard, T.J. Ian // Carcinogenesis. – 2003. – Vol. 24, 3. – P. 491–495.
9. Williamson G. Dietary quercetin glycosides: antioxidant activity and induction of the anticarcinogenic phase II marker enzyme quinone reductase in Hepalcl7 cells / G. Williamson, G.W. Plumb, Y. Uda, K.R. Price, M.J. Rhodes // Carcinogenesis. – 1996. – Vol.17 (11). – P. 2385–2387.
10. Yoshizawa Y. Comparison of antiproliferative and antioxidant properties among nineteen apple cultivars / Y. Yoshizawa, K. Sakurai, S. Kawaii, M. Asari, J. Soejima, N. Murofushi // HortScience. – 2005. – Vol.40 (5). – P. 1204–1207.

УДК 633.16:631.8.022.3

ЗАВИСИМОСТЬ УРОЖАЙНОСТИ ЯЧМЕНЯ ОТ ГТК И УДОБРЕНИЙ

Мусаев Ф.А., Захарова О.А.

ФГБОУ ВО «Рязанский государственный агротехнологический университет
имени П.А. Костычева», Рязань, e-mail: ol-zahar.ru@yandex.ru

В оптимальные по водообеспеченности годы урожайность зерна ячменя и овса составляла 5,0–5,5 т/га. То есть в производственном процессе зерновых культур южной части Нечерноземной зоны и в становлении зернового комплекса региона большое значение имеют мероприятия, направленные на улучшение условий произрастания растений в неблагоприятных условиях по водообеспеченности. Математически нами был подтвержден тезис о роли минеральных удобрений в борьбе с засухой. Так, при проведении полевого опыта в 2010–2015 гг. при сравнении максимальной урожайности зерна в близких по почвенно-климатическим условиям районах Рязанской области разница за счет неодинаковой обеспеченности минеральными удобрениями с учетом майских и июньских осадков составила около 0,2 т/га. Минеральные удобрения минимизируют негативное проявление засушливых условий и оптимизируют условия произрастания ячменя.

Ключевые слова: агрохимия, гидротермический коэффициент, урожайность, засуха, удобрения, ячмень

BARLEY YIELD DEPENDANCE ON HTC AND FERTILIZERS

Musaev F.A., Zakharova O.A.

FSBEI HPE «Ryazan State Agrotechnological University Named after P.A. Kostychev»,
Ryazan, e-mail: ol-zahar.ru@yandex.ru

In years with optimal water supply the barley and oats yield has been 5,0–5,5 t/ha. So to grow good grain crops in the southern part of the Nonchernozem belt it is necessary to have some actions in order to improve the plants growth conditions in unfavorable water supply conditions. We have proved mathematically the thesis about the role of mineral fertilizers in drought control. So while having the field experiment in 2010–2015 to compare the maximum grain yield in Ryazan oblast districts having similar soil and climate conditions we have estimated that the difference has been about 0,2 t/ha due to different supply with mineral fertilizers and May and June rainfall. Mineral fertilizers minimize negative drought conditions and optimize barley growth conditions.

Keywords: agro-chemistry, hydrothermal coefficient, yield, drought, fertilizers, barley

Сотрудниками кафедры земледелия под руководством д.с.х.н., профессора Л.В. Ильиной (1970–1990 гг.), а позже д.с.-х.н., профессора кафедры агрохимии, почвоведения и физиологии растений Р.Н. Ушакова (1995–2010 гг.) были проведены многолетние исследования на стационарном поле, результаты которых выявили положительное значение агрохимической составляющей плодородия почвы в обеспечении устойчивого производства сельскохозяйственной продукции. Так, в оптимальные по водообеспеченности годы урожайность зерна ячменя и овса составляла 5,0–5,5 т/га. То есть в производственном процессе зерновых культур южной части Нечерноземной зоны и в становлении зернового комплекса региона большое значение имеют мероприятия, направленные на улучшение условий произрастания растений в неблагоприятных условиях по водообеспеченности. Повышение плодородия серых лесных почв означает, что в условиях почвенной засухи потери зерна можно снизить на 0,3–1,0 т/га.

Материалы и методы исследований

Исследования проводились в 2010–2015 гг. в различных хозяйствах Рязанской области с целью изучения агрохимического аспекта устойчивости растений

ячменя в севообороте к засухе в южной части Нечерноземной зоны. В статье использовались результаты многолетнего (стационарного) опыта (1970–1990 гг.) по комплексному окультуриванию серой лесной почвы (опыт 1) с внедрением систем удобрений, обработки, севооборотов, проведенного сотрудниками кафедры земледелия под руководством д.с.-х.н., профессора Л.В. Ильиной в нашей модификации. Исследования проведены на базе двух севооборотов, развернутых во времени в течение шести ротаций: 1-й полевой зернопропашной севооборот включал в порядке последовательного чередования викоовсяную смесь (на сено), озимую пшеницу, картофель, ячмень и овес; во 2-й полевой зернотравянопропашной севооборот входили те же культуры, за исключением замены однолетних трав на многолетние – клевер. В первые три ротации возделывались сорта картофеля Темп, ячменя – Луч, вики – Львовская 31/292, овса – Львовский 1026, озимой пшеницы – Мироновская 808. В последние три ротации изменились сорта картофеля и ячменя – выращивали соответственно Невский и Зазерский 85. В севооборотах изучали системы основной обработки почвы с различными методами углубления пахотного слоя и его мощностью. Варианты обработки почвы заложены на трех фонах:

- 1) без удобрений (контроль);
- 2) средние дозы органических и минеральных удобрений;
- 3) высокие дозы органических и минеральных удобрений.

Под ячмень в I и II ротациях севооборота применялась вспашка на 18–20 см, а в III ротации – лемешное лущение на 12–14 см. Дозы удобрений

рассчитывали на основании планируемого урожая и содержания элементов питания в почве. В статье приведены результаты исследований по одной культуре севооборота – ячменю (табл. 1).

Опыт заложен методом расщепленных делянок, варианты обработки почвы в повторениях – методом рандомизации. Повторность – четырехкратная. Размер делянки третьего порядка – 465 м², учетной делянки – 100–250 м². Агротехнические условия возделывания сельскохозяйственных культур во всех ротациях севооборотов были одинаковыми и общепринятыми для зоны.

Результаты исследований и их обсуждение

Значение гидротермического коэффициента (ГТК) за вегетационный период культурных растений в острозасушливом 2010 году составило 0,3. Ячмень на протяжении большего времени развития находился в стрессовых условиях, о чем

свидетельствует уровень урожайности: в среднем по Рязанской области она составила 1,5–1,7 т/га, что в 1,3–1,5 раза меньше по сравнению с оптимальными по водообеспеченности годами. Этот год можно считать «испытательным» для проверки значения агрохимического состояния плодородия почвы в смягчении вредного действия засухи. В хозяйстве им. Чапаева Рязанского района на серых лесных почвах были проведены обследования посевов ячменя на участках, отличающихся по пищевым фонам (влажность почвы в слое 0–20 см при этом составила в фазу кущения – выхода в трубку 17–19%). Установлены достоверные различия по содержанию обменного калия в почве и его значение в формировании урожайности ячменя в засушливых условиях (табл. 2, 3, 4).

Таблица 1
Система удобрений – фактор В в севооборотах – фактор А (Ильина, 1997)

Культура	Севооборот I		Культура	Севооборот II	
	Планируемый урожай, ц/га	Доза удобрений NPK, кг /га д.в.		Планируемый урожай, ц/га	Доза удобрений NPK, кг /га д.в.
Ячмень	24–26	N80P40K30	Ячмень	24–26	N80P40K30
	36–40	N90P100K80		36–40	N90P100K80

Таблица 2
Урожайность ячменя и кукурузы в 2010 г. и содержание обменного калия в почве (0–20 см)

Урожайность, т/га	Обменный калий, мг/100 г	S, т/га	Доверительный интервал		S \bar{x}
			–95%	+95%	
1,3	12,6	0,04	11,9	1,33	0,02
1,7	15,3	0,09	13,8	1,67	0,04

Таблица 3
Результаты дисперсионного анализа урожайности ячменя в засушливых условиях

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F ₀₅	Sd	HCP ₀₅
Обменный калий, мг/100 г							
Общая	17,08	7	–	–	–	–	–
Повторений	1,15	3	–	–	–	–	–
Фактор А	14,04	1	14,04	22,35	10,13	0,40	1,26
Остаток (ошибки)	1,88	3	0,63	–	–	–	–
Гумус, %							
Общая	1,20	7	–	–	–	–	–
Повторений	0,09	3	–	–	–	–	–
Фактор А	0,18	1	0,18	0,58	10,13	0,28	0,89
Остаток (ошибки)	0,93	3	0,31	–	–	–	–
Легкогидролизующий азот, мг/100 г							
Общая	3,52	7	–	–	–	–	–
Повторений	0,25	3	–	–	–	–	–
Фактор А	0,98	1	0,98	1,28	10,13	0,44	1,39
Остаток (ошибки)	2,29	3	0,76	–	–	–	–

Таблица 4

Результаты дисперсионного анализа урожайности ячменя

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F ₀₅	Sd	НСР ₀₅
Общая	42,83	5	—	—	—	—	—
Повторений	14,33	2	—	—	—	—	—
Фактор А	28,17	1	28,17	169,0	18,51	0,24	1,01
Остаток ошибки	0,33	2	0,17	—	—	—	—

Так, при содержании в серых лесных почвах обменного калия при одном уровне в пределах 12,6 и 15,3 мг/100 г в другом урожайности ячменя составила соответственно 1,3 и 1,7 т/га (при НСР₀₅ = 0,101 т/га). Не меньшее значение, чем калию, в повышении устойчивости культурных растений отводятся и азоту, в частности его гидролизуемой форме. Азот, как известно, участвует в ростовых и синтетических процессах, в том числе и тех, которые ответственны за формирование устойчивости. Большое содержание гумуса и азота в почве способствовало лучшему развитию ячменя в неблагоприятном 2010 г.

Данные многолетних исследований Л.В. Ильиной (1987) (весенние запасы воды в серых лесных почвах в годы с ГТК меньше и больше единицы, урожайность яровых зерновых культур в зависимости от технологического уровня окультуривания почвы) позволили установить, что высокое плодородие почвы способствует лучшему накоплению воды в почве к моменту посева ячменя. За счет этого повышается его урожайность по сравнению со среднеплодородным вариантом (табл. 5).

При разработке моделей плодородия для серых лесных почв Л.В. Ильина [1] вывела уравнение зависимости урожайности культурных растений от 10 показателей: весенние запасы влаги, содержание элементов питания и другие. Применение данного уравнения позволило рассчитать эмпирические значения урожайности при засухе и различных условиях обеспеченности элементами питания (продуктивной влаги 20 мм). Установлено, что при содержании нитратного азота 30 мг/кг, подвижного фосфора и обменного калия по 17 мг/100 г, что соответствует среднему уровню плодородия, возможна средняя продуктивность культурных растений (составляет около 4,0 т к.ед./га). При увеличении нитратов в 2 раза, доступных фосфора и калия до 20 мг/100 г следует ожидать прибавку урожайности на 1,0 т к.ед./га. Расчеты коэффициентов водопотребления растений свидетельствуют о зависимости использования влаги от уровня плодородия. В вариантах, где применялись технологии окультуривания серых лесных почв, рассчитанные на средний и высокий уровни плодородия, коэффициенты водопотребления всех культур

Таблица 5

Сравнительная характеристика запасов воды в серой лесной почве (0–50 см) и урожайности ячменя*

Уровень плодородия	Запас воды, мм		Урожайность, т/га		t ₀₅ /α для запасов воды	t ₀₅ /α для урожайности
	ГТК < 1	ГТК > 1	ГТК < 1	ГТК > 1		
Средний	95	109	4,4	5,1	3,9/0,02	8,0/0,009
Высокий	99	122	4,9	6,1	5,9/0,01	19,0/0,009
t ₀₅ /α для урожайности	1,7/0,10	3,0/0,05	11/0,001	15,0/0,01	—	—

Примечание. * рассчитано нами на основании исходных данных Л.В. Ильиной.

Как видно из табл. 5, урожайность ячменя при ГТК < 1 на высокоплодородной почве увеличивается на 0,5 т/га по сравнению со среднекультуренной; при ГТК > 1 прибавка повышается в 2 раза.

были ниже, чем на низкоплодородных почвах. По прошествии третьей ротации севооборота разница в значении коэффициента водопотребления у растений между вариантами составила 36–40%. На окультуренных

почвах вероятность повышения продуктивности культурных растений выше при одной и той же водообеспеченности растений, чем на некультурных. В стационарном опыте интенсивность использования каждой 100 мм воды на формирование фитомассы на средне- и высокоплодородных почвах была соответственно выше по картофелю на 24 и 65%, по ячменю – на 12 и 44%, по овсу – на 23 и 55%, по озимой пшенице – на 26 и 55%, чем на низкоплодородных почвах.

Наибольшая эффективность азотных, фосфорных и калийных удобрений на ячмене отмечалась за вегетационные периоды, которые по увлажнению были близкими к средней многолетней. Наибольший эффект за все годы исследований получен при использовании азотных удобрений. Однако в избыточно влажные годы (осадков 140% от средней многолетней) происходит вымывание азота из корнеобитаемого слоя, в связи с чем действие их несколько снижается, но остается относительно высоким – на 16–19% выше калийных и фосфорных удобрений. В сильно засушливые годы (осадков менее 60% от нормы) комплексная оптимизация питания зерновых культур обеспечивает прибавку зерна ячменя в 1,52 т/га. В засуху, как показали опыты, реальная продуктивность зерна ячменя – на уровне 4,2 т/га.

Динамика урожайности зерна зависит от ГТК. Статистическая обработка резуль-

татов позволила обнаружить корреляционную зависимость урожайности ячменя от гидротермических условий мая: коэффициент корреляции составил около 0,7, то есть на 49% продуктивность зерна обусловлена водообеспеченностью начального периода вегетации.

В засушливых условиях ($ГТК < 1$), несмотря на снижение использования калия из удобрения, калийная соль обеспечивает достоверную прибавку зерна в 0,38 т/га (t-критерий составил 4,5). Так, если на фоне NP урожайность составила в среднем 2,44 т/га, то за счет оптимизации питания калием – 2,82 т/га. Еще больше различия при сравнении с вариантом без удобрений – 0,99 т/га.

Внесение под зерновые культуры только азотных и фосфорных удобрений является менее эффективным вариантом, чем на их фоне использование калийной соли, так как, согласно уравнениям регрессии, при увеличении значения ГТК на 0,5 ед. (например, с 0,5 до 1,0) ожидаемая прибавка может быть соответственно 0,23 и 0,27 т/га. В засушливых условиях ($ГТК 0,5–0,8$) в вариантах без удобрений уровень продуктивности зерна не превышает 2,0 т/га ($Y = 17,3 + 4,0X$), в случае внесения азотных и фосфорных удобрений реально получать 2,6–2,7 т/га ($Y = 23,5 + 4,6X$); комплексной оптимизации питания – около 3,0 т/га ($Y = 26,4 + 5,4X$) (рис. 1).

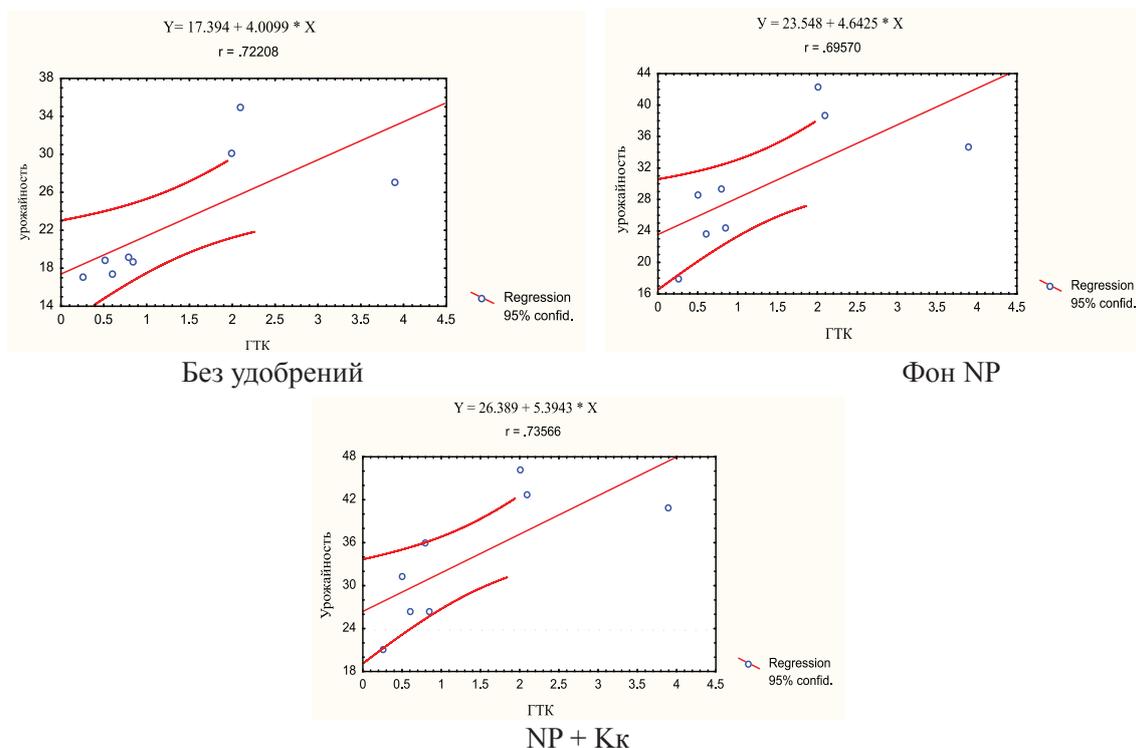


Рис. 1. Зависимость урожайности ячменя от ГТК

Таблица 6

Влияние форм калийных удобрений на продуктивность севооборота, т з. ед./га

Вариант	Ротация севооборота							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Без удобрений	2,42	2,35	2,76	2,08	2,18	3,14	2,56	1,55
Фон NP	3,55	3,41	3,85	2,96	3,07	3,89	3,41	2,35
Прибавка по сравнению с абсолютным контролем								
NP + K _к	0,23	0,29	0,34	0,60	0,62	0,48	0,58	0,70

Как показал сравнительный анализ, применение минеральных удобрений в опыте с калийными удобрениями, антропогенное регулирование, направленное на улучшение питания ячменя, служит действенным мероприятием в борьбе с засухой.

В опыте с калийными удобрениями продуктивность севооборота увеличивалась по мере ротаций (табл. 6).

Рассчитанное уравнение тренда имеет вид $Y = 2,0 + 0,06X$, то есть в среднем за ротацию урожайность выросла на 0,06 т з. ед./га, по яровым зерновым – 0,01 т/га ($Y = 3,2 + 0,01X$).

В многолетнем опыте с азотными удобрениями (опыт 2) была установлена аналогичная закономерность: прямолинейная и логарифмическая зависимость урожайности яровых зерновых культур от ГТК.

Статистическая обработка многолетних урожайных данных указывает на преимущество использования азотных удобрений (установлено на примере с аммиачной селитрой) под яровые зерновые культуры. Как показывают рис. 2 и 3, наибольшее значение границы урожайности отмечено в варианте с аммиачной селитрой – 3,59 т/га, в то время как на РК фоне – 2,52 т/га, и еще меньше – 2,23 т/га в контрольном варианте без применения минеральных удобрений. Минимальная для определенных вариантов опыта, но неодинаковая между ними урожайность яровых зерновых культур соответствуют низкому значению ГТК, увеличение которого приводит к росту урожайности.

Наибольшие расхождения в урожайности зерна обнаружены при сравнении вариантов без удобрений и РК фон + аммиачная селитра. Причем оно в 10 раз превысило значение при сравнении с первым вариантом РК фона без азотного удобрения.

Нами математически подтвержден тезис о роли минеральных удобрений в борьбе с засухой. Уравнения регрессии показали, что теоретически в острозасушливые годы при соблюдении технологической дисциплины в возделывании сельскохозяйствен-

ных культур, комплексной оптимизации питания возможно получение урожайности зерна (при указанных выше дозах) около 3,0 т/га, что в 1,5 раза больше, чем в варианте без применения удобрений.

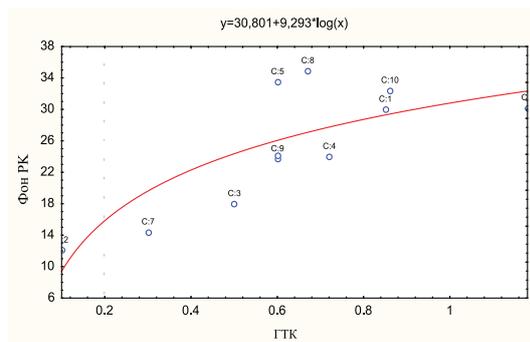
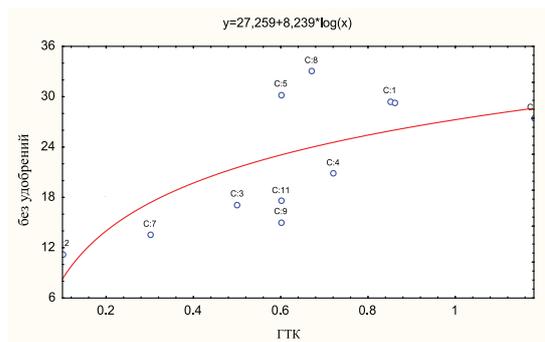
При улучшении водообеспеченности (ГТК 1,0-1,5) эффективность минеральных удобрений повышается. Так, за счет дополнительного внесения азота под ячмень урожайность может достигать до 4,84–6,63 т/га (на примере с аммиачной селитрой). Разница по сравнению с засушливым периодом составляет 1,92–2,76 т/га, в то время как на РК фоне – 1,58–2,34 т/га, еще меньше на абсолютном контроле – 0,9–1,9 т/га, то есть с улучшением водного режима почвы отзывчивость яровых зерновых на азот, выражающаяся в количественном увеличении элементов продуктивности, усиливается.

Решающим мероприятием по регулированию питания культурных растений, а значит, их устойчивости к почвенной засухе является применение удобрений. Данные табл. 7 в какой-то мере позволяют судить о технологическом уровне возделывания ячменя, в котором ведущее место занимают минеральные удобрения. Именно оптимизация питания способствует повышению физиологического гомеостаза. Это доказывается последующими расчетами. Для этого проанализированы в динамике урожайные данные яровых зерновых культур в некоторых районах Рязанской области и их отзывчивость на гидротермические условия вегетации на разных фонах обеспечения минеральными удобрениями (табл. 7).

Большое значение в борьбе с засухой принадлежит естественному плодородию почвы. В нашем случае серые лесные почвы считаются более плодородными, чем дерново-подзолистые. Для убедительности данного тезиса сравним среднюю урожайность зерна в Кадомском районе (рис. 4) и Сараевском. В последнем в умеренную засуху продуктивность зерна в хозяйствах была более высокой – 1,5 т/га (7-й уровень, рис. 4) при меньшем внесении минеральных удобрений.

Показатель	C	b
Оценка	27,25	8,23
Стандартная ошибка	2,44	2,79
t(9)	11,17	2,94
α	0	0,016

Показатель	C	b
Оценка	30,80	9,29
Стандартная ошибка	2,09	2,41
t(9)	14,68	3,86
α	0	0,003



Показатель	C	b
Оценка	44,62	14,50
Стандартная ошибка	3,38	3,88
t(9)	13,19	3,73
α	0	0,0046

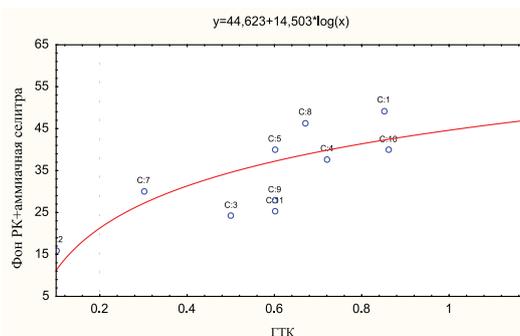


Рис. 2. Зависимость урожайности ячменя (ось Y) от гидротермических условий (ось X) в зависимости от использования удобрений

Таблица 7

Средняя доза удобрений и средняя урожайность зерна яровых культур в некоторых районах Рязанской области за 1975–1988 гг.

Район	Преобладающая почва	Доза минеральных удобрений, кг/га	Урожайность зерновых культур, т/га	V, %
Рязанский	серая лесная	157	1,87	3,31
Рыбновский	серая лесная	114	1,52	1,98
Касимовский	дерново-подзолистая	148	1,07	2,07
Кадомский	дерново-подзолистая	93	0,90	2,60
Сараевский	чернозем выщелоченный	68	1,44	3,08

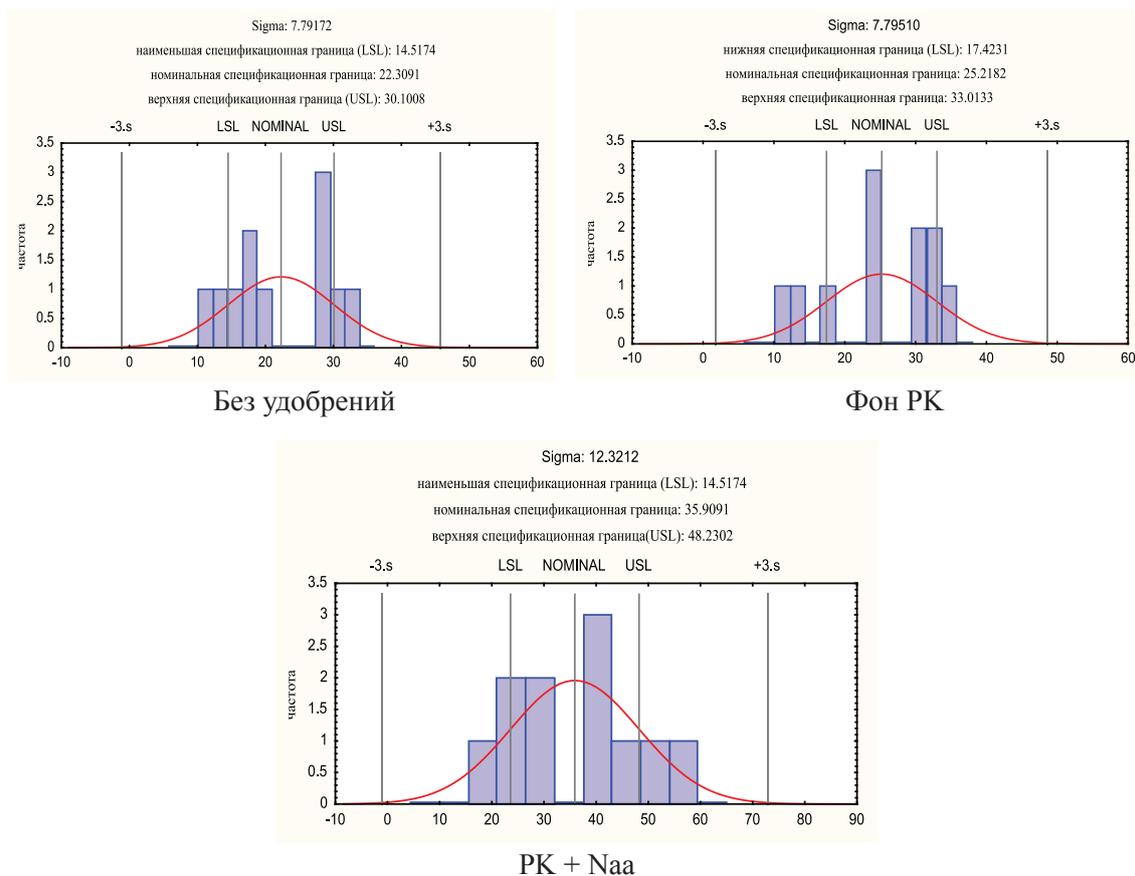


Рис. 3. Урожайность ячменя и частота ее встречаемости в зависимости от вариантов опыта

В Сараевском районе при ГТК от 0 до 0,2 получение урожайности зерна – 0,8 т/га – возможно было при дозе минеральных удобрений от 30 до 50 кг/га. В Кадомском – при большем применении NPK.

При сравнении максимальной урожайности зерна в близких по почвенно-климатическим условиям Касимовском (9-й уровень, рис. 4) и Кадомском (8-й уровень, рис. 4) районах разница за счет неодинаковой обеспеченности минеральными удобрениями (табл. 7) составила около 0,2 т/га.

Нами предприняты попытки установления степени зависимости урожайности ячменя от удобрений с учетом майских и июньских осадков (на примере Рязанского района) при 4 условиях их комбинаций. Согласно уравнениям, если осадков в указанные месяцы выпадает менее 55 мм, применение минеральных удобрений в дозе 150 кг/га обеспечивает теоретически возможную урожайность 1,6 т/га. Если июньские осадки превысят 55 мм, вероятная урожайность 1,9 т/га. Если и майских, и июньских осадков будет больше 55 мм, урожайность составит 2,2 т/га.

Известно влияние удобрений в минимизации негативного проявления засушливых условий (рис. 5). Если количество майских и июньских осадков выпадает меньше 55 мм, получение урожайности зерна в 2,0 т/га возможно при дозе минеральных удобрений 160 кг/га (1 уравнение). Если осадки превышают 55 мм, отмеченный уровень урожайности возможен при более низких дозах: в нашем случае она составила 27 кг/га (4 уравнение).

Далее нами выявлена зависимость урожайности ячменя в некоторых районах Рязанской области от доз минеральных удобрений, лежащих в интервале 0–30, 30–50 и > 50 кг/га и величиной майских осадков < 10, 10–50 и > 50 мм. Несмотря на условность выбранных исходных условий для статистической обработки, можно выявить направленность изменения урожайности при изменении основных факторов, ее определяющих. Однако не все комбинации доз удобрений и значений осадков дали достоверные результаты (отсутствуют уравнения).

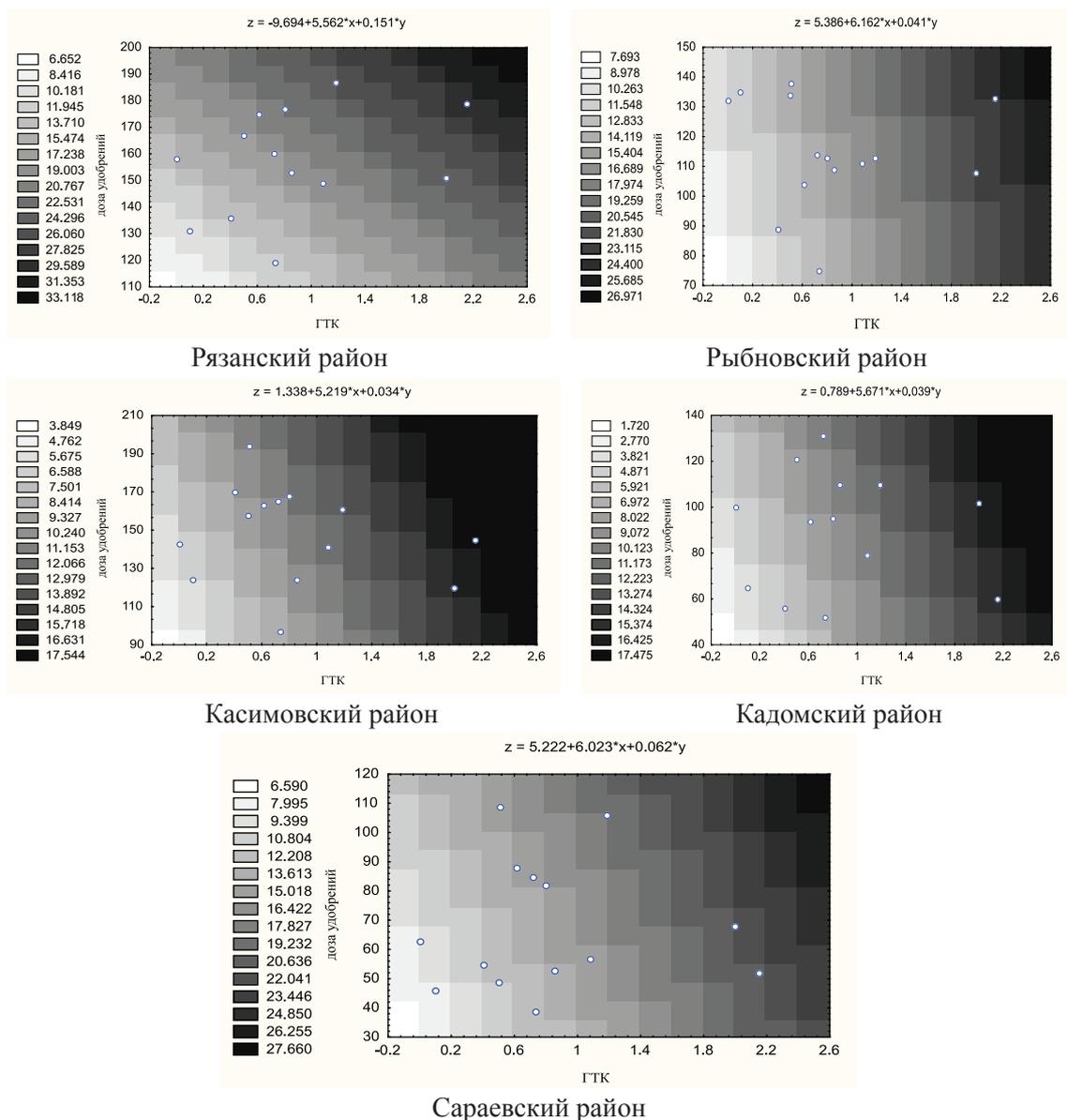


Рис. 4. Зависимость урожайности ячменя от ГТК и удобрений в некоторых районах области

Осадки июня: ≤ 55 , Осадки мая: ≤ 55 $y = -44,4 + 0,4 \cdot x$

Осадки июня: > 55 , Осадки мая: ≤ 55 $y = 22,3 - 0,011 \cdot x$

Осадки июня: ≤ 55 , Осадки мая: > 55 $y = 8,6 + 0,07 \cdot x$

Осадки июня: > 55 , Осадки мая: > 55 $y = 19,6 + 0,015 \cdot x$

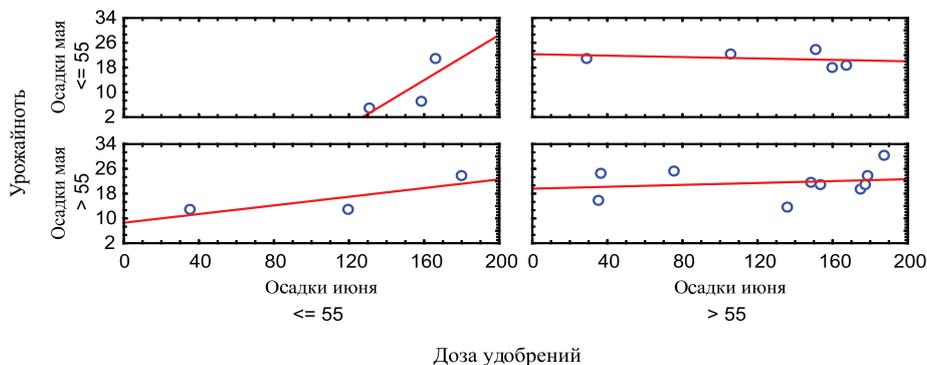


Рис. 5. Вероятностные уравнения отклика урожайности ячменя на удобрения и осадки мая и июня

Однако из тех сочетаний факторов, которые оказались достоверными, обнаружено снижение урожайности при уменьшении дозы применяемых удобрений. Например, в Рязанском районе при дозе удобрений 100 кг/га и величине осадков, лежащей в интервале от 10 до 50 мм по модели, наиболее вероятная урожайность зерна 0,7–0,9 т/га.

При снижении дозы, соответствующей интервалу от 30 до 50 кг/га, увеличение осадков не компенсирует действие удобрений, так как урожайность снижается в два раза. Из уравнений (на примере данных по Сараевскому району) видно, что с увеличением дозы минеральных удобрений на фоне выпадения атмосферных осадков, превышающих 50 мм, повышается значение коэффициента в уравнении: при дозе < 30 кг/га он составил 0,0151 т/га, при дозах в интервале значений от 30 до 50 кг/га – 0,0186 т/га и от 50 до 100 кг/га – 0,0287 т/га. Максимальное значение коэффициента во всех проанализированных районах установлено для варианта комбинации, при которой доза удобрений превышает 100 кг/га, а майские осадки – среднемноголетнее значение 50 мм.

Выводы

Математически был подтвержден тезис о роли минеральных удобрений в борьбе с засухой. Так, при проведении полевого опыта в 2010–2015 гг. при сравнении максимальной урожайности зерна в близких по почвенно-климатическим условиям районам Рязанской области разница за счет неодинаковой обеспеченности минеральными удобрениями с учетом майских и июньских осадков составила около 0,2 т/га. Минеральные удобрения минимизируют негативное проявление засушливых условий.

Список литературы

1. Ильина Л.В. Комплексное воспроизводство плодородия серых лесных почв и его эффективность. – Рязань: Узоречье, 1997. – 231 с.
2. Мусаев Ф.А. Анализ экологического состояния окружающей среды региона / Ф.А. Мусаев, Захарова О.А. // Материалы XII международной научно-практической конференции: Россия и Европа: Связь культуры и экономики. – Прага, Чешская республика: Издательство: World Press, 2015. – С. 458–460.
3. Тихонова Т.А. Практическое руководство по освоению интенсивной технологии возделывания ярового ячменя. – М.: Агропромиздат, 1987. – С. 5–50.
4. Третьяков Н.Н. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений. – М.: Колос, 2005. – 640 с.
5. Черников, В.А. Экологическая безопасность и устойчивое развитие / В.А. Черников, Н.З. Милащенко, О.А. Соколов // Устойчивость почв к антропогенному воздействию. – Пушкино: ОНТИ ПИЦ РАН, 2001. – Кн. 3. – 203 с.

УДК 504.054

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

Подолец А.А., Марцев А.А.

ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: aleksei_podolec@mail.ru

В статье приводятся результаты исследования влияния высоких доз ТМ отходов гальванического производства на функциональные показатели дерново-подзолистых почв (рН, содержание нитратов и органического вещества, показатели дыхания почвы) и на фитотоксичность почвы. В статье описывается состав отхода гальванического производства, используемого в опыте. Описываются характеристики почвы до внесения отхода и после. В результате исследования установлено, что внесенный гальваншлам в дерново-подзолистые почвы в количестве 3,5 кг/дм² статистически достоверно снижает показатели содержания нитратов и дыхания почвы. Статистически достоверно увеличилось содержание органического вещества в почве, что, вероятно, связано с показателями рН ГШ и содержанием в нем органического вещества. Установлено, что внесенный в почву ГШ угнетающе действует на рост и развитие овса посевного (*Аvena sativa*).

Ключевые слова: дерново-подзолистые почвы, тяжелые металлы, рН, биомасса

ASSESSMENT OF WASTE GALVANIC PRODUCTION OF PERFORMANCE-SOD-PODZOLIC SOILS

Podolets A.A., Martsev A.A.

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Vladimir, e-mail: martsevaa@yandex.ru

The article presents the results of studies of the effect of high doses of galvanic production on the functional parameters of sod-podzolic soils (pH, nitrates and organic matter, soil respiration indicators) and soils phytotoxicity. The paper describes the composition of the waste galvanic production used in the experiment. It describes the characteristics of the soil before and after the introduction of waste. The study found that the introduction of galvanoshlam in sod-podzolic soils in the amount of 3.5 kg/dm², significantly reduces the performance of nitrate and soil respiration. Statistically significantly increased pH and organic matter content in the soil, which is probably related to the pH of the General Staff and the content of organic matter in it. It has been established that soil application GSH depressing effect on growth and development of oat (*Аvena sativa*).

Keywords: sod-podzolic soils, heavy metals, pH, biomass

В современном мире процессы урбанизации становятся все интенсивнее, число городов и их масштабы постоянно увеличиваются. Различные компоненты окружающей среды на урбанизированных территориях подвергаются разнообразным преобразованиям вследствие интенсивной человеческой деятельности, испытывают постоянное давление техногенного пресса. Состояние почвы городских территорий требует особого внимания, так как влияние транспорта, промышленности, процессов строительства приводит к «компрессии» почвенной системы, что ведет к изменению практически всех ее компонентов, начиная с агрохимических и физических свойств и заканчивая микробиологическими и биохимическими показателями, лишая почвенный покров в городах способности выполнять важные экологические функции. Микробиота и биохимические параметры почвы под влиянием антропоген-

ного воздействия изменяются в первую очередь, поэтому считаются многими исследователями наиболее чувствительными к загрязнению показателями состояния почвенного покрова [1]. В силу особенностей промышленного производства (машиностроение, приборостроение, металлообработка, цветная металлургия и т.п.) ежегодно образуется значительное количество промышленных отходов, содержащих тяжелые металлы. Однако в последние годы происходит увеличение накопления опасных, содержащих высокие концентрации ТМ отходов на территориях промышленных предприятий и несанкционированных свалках, что ведет к загрязнению этими отходами почв и грунтов, из которых ТМ активно мигрируют в сопредельные среды [5].

Цель исследования – изучить пространственную изменчивость функциональных показателей дерново-подзолистых почв, загрязненных высокими дозами тяжелых металлов.

Материалы и методы исследования

Для установления характера зависимости функциональных показателей дерново-подзолистой почвы от высокого уровня загрязнения тяжелыми металлами, в лабораторных условиях был поставлен опыт в вегетационных сосудах. ТМ вносили в почву в составе промышленных отходов (в сухом измельченном виде) – осадков нейтрализации гальваностокков, полученных с одного из приборостроительных заводов Владимирской области, в количестве 3,5 кг/дм².

Почвенные пробы для анализа отбирали на участках с глубин 0–15, 15–30, 30–45 тростьевым буром. С каждого вегетационного сосуда на каждой из глубин отбирали по три объединенные пробы. Отбор и анализ проб проводили через три месяца после внесения гальваношлама.

В почвенных образцах определяли следующие показатели: рН и содержание нитратов (ГОСТ 26483-85 – ГОСТ 26490-85), дыхание почвы (газометрический метод) и содержание органического вещества (определение углерода мокрым сжиганием по Тюрину). Определение содержания ТМ в ГШ проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом на приборе «СПЕКТРОСКАН-МАКС» [4]. Влажность определяли гравиметрически [6], рН – потенциометрически [7].

Для определения фитотоксичности использовали семена овса посевного (*Avena sativa*). В каждый вегетационный сосуд засевали по 100 семян, в течение 3-х месяцев. В конце каждого месяца производили подсчет надземной и подземной фитомассы.

Статистическую обработку проводили с помощью программ Excel и Statistica. Статистически значимую разницу между опытом и контролем определяли с помощью t-критерия для двух независимых выборок в программе Statistica.

Результаты исследования и их обсуждение

В работе изучалось влияние ГШ, внесенного в дерново-подзолистые почвы, которые легкого гранулометрического состава с систематически промывным водным режимом (т.е. система высокой степени проточности) и характеризуются кислой реакцией среды по всему профилю и особенно в подзолистом горизонте, невысокой насыщенностью основаниями, бедны зольными элементами и азотом, имеют небольшие запасы гумуса. Исследования состава гальванического шлама показали, что наибольшее содержание в нем имеют металлы: никель, медь, хром, магний, кобальт. Влажность составляет 24,16%, рН – 5,01 (табл. 1).

Для исследования влияния гальваношлама на функциональные показатели был проведен анализ почвы после внесения в нее ГШ в дозе 3,5 кг/дм². Оказалось, что валовое содержание ТМ в корнеобитаемом слое почвы стало превышать его концентрацию на незагрязненной почве и характеризовалось «как очень высокое» (табл. 2).

Таблица 2
Содержание ТМ в исследуемой почве после внесения в нее ГШ в количестве 3,5 кг/м²

ТМ, мг/кг	Контроль	Опыт
Ni	25	3610
Cu	15	2310,8
Cr	72	938

Полученные данные указывают на значительные превышения концентраций ТМ относительно контроля в 144,4, 154 и в 11,4 раз по никелю, меди и хрому соответственно.

Исследованиями, проведенными С.И. Колесниковым с соавторами, установлено, что при загрязнении почвы ТМ одними из первых нарушаются функции почвы, связанные преимущественно с ее химическими, физико-химическими и биохимическими свойствами: источник элементов питания и энергии, сорбция веществ и микроорганизмов, стимулятор и ингибитор биохимических и других процессов.

В исследуемой почве было проведено измерение следующих показателей без и после внесения ГШ: рН, содержание нитратов, дыхание и содержание органического вещества (табл. 3).

Присутствие незначительного количества питательных веществ в гальваношламе связано, во-первых, с применением в технологических процессах гальванических производств различных органических добавок (органические блескообразующие добавки, декстрины, сахарин, уротропин, лимонная кислота и т.д.), различных синтетических моющих средств, поверхностно-активных веществ; во-вторых, с наличием следов жировых загрязнений органического

Таблица 1
Состав гальваношлама, внесенного в почву

Ni, (%), мас.	Cu, (%), мас.	Cr, (%), мас.	Co, (%), мас.	Sr, Pb, As, Zn, Fe, V, Ti, (%), мас.	MnO, (%), мас.	Влажность, (%)	рН	Органическое вещество, (%)
39,046	25,008	34,156	0,359	остальное	1,34	24,16%	5,01	0,869

Таблица 3

Функциональные показатели дерново-подзолистой почвы

Глубина отбора проб	Водородный показатель, рН		Нитраты, мг/кг		Дыхание, мг CO ₂ /10 г почвы/ 24 часа		Органическое вещество, (%)	
	контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт
0–10	3,5 ± 0,04	4,3 ± 0,03	48,5 ± 1,4	7,4 ± 0,09	3,2 ± 0,01	3,7 ± 0,15	1,8 ± 0,02	2,5 ± 0,07
10–20	3,7 ± 0,02	4,3 ± 0,4	0,7 ± 0,04	0,6 ± 0,05	3,4 ± 0,02	2,6 ± 0,05	2,1 ± 0,06	2,6 ± 0,05
20–40	3,4 ± 0,02	3,8 ± 0,01	1,6 ± 0,05	0,5 ± 0,03	3,0 ± 0,1	2,8 ± 0,04	2,1 ± 0,07	2,3 ± 0,06

происхождения и синтетических минеральных масел в промывных водах после ванн химического и электрохимического обезжиривания и ванн электрохимического нанесения покрытий [9].

Известно, что дерново-подзолистые почвы характеризуются сильноокислым показателем рН среды, который оказывает непосредственное влияние на развитие корней и доступ к растению питательных веществ. Повышенная кислотность почвы нейтрализует деятельность полезных бактерий, участвующих в разложении торфа, навоза, компостов и прочих местных удобрений. Они помогают высвободить в доступную форму находящиеся в растениях питательные вещества. Клубеньковые бактерии, живущие на корнях бобовых растений, на кислых почвах также плохо развиваются. В условиях с повышенной рН кислотностью почвы также гибнут бактерии, обитающие вблизи корней, которые усваивают азот и накапливают его в почве. От показателей кислотности также зависит проникновение в ткани растений тяжелых металлов из почвы. Кислая почва является благоприятным условием для накопления в растениях тяжелых металлов. В опыте произошло статистически достоверное увеличение рН на анализируемой глубине 0–10 см ($p \leq 0,01$), 10–20 см ($p \leq 0,05$), 20–40 см ($p \leq 0,01$). Скорее всего, это можно объяснить тем, что рН ГШ, вносимого в почву, значительно выше рН контроля.

Одним из наиболее необходимых для развития растений химическим элементом почв является азот. Азот – это составляющая часть растительных протеинов, хлорофилла, ДНК (генетический код), энзимов и многих других компонентов, необходимых для роста растений. Растения потребляют азот в виде нитратов и ионов аммония. Концентрации этих ионов отражают состояние почвенных сообществ, поскольку на данные показатели влияет состояние биоты (растений, микрофлоры), состояние атмосферы, вымывание из почвы различных веществ. Очень большую роль в круговороте азота

играют почвенные микроорганизмы. Они способны снижать концентрации азотсодержащих веществ, губительные для других живых организмов. Они могут переводить токсичный для живых существ аммиак в менее токсичные нитраты и в биологически инертный атмосферный азот. Стоит отметить, что в дерново-подзолистых почвах запас нитратов истощается гораздо быстрее, чем в черноземах.

В нашем опыте содержание нитратов в почве на глубине 0–10 см по сравнению с контролем снизилось очень значительно ($p \leq 0,01$). Менее существенно, но также статистически достоверно, наблюдаем снижение содержания нитратов на глубине 10–20 см ($p \leq 0,01$) и 20–40 см ($p \leq 0,01$).

В результате биологических процессов в почве происходит поглощение кислорода и выделение углекислого газа. Интенсивность выделения последнего зависит от продуцирования CO₂ почвой, ее физических и химических свойств, гидротермических условий. Решающая роль в продуцировании углекислого газа принадлежит биологическим факторам, поэтому объемы выделяющегося с поверхности почвы CO₂ могут характеризовать интенсивность протекающих в ней биохимических процессов и служить интегральным показателем ее экологического состояния. В качестве одного из наиболее общих показателей биологической активности почв часто называют «дыхание» почв – выделение углекислого газа и поглощение кислорода почвой [2]. Выделение углекислого газа из почвы отражает интенсивность жизнедеятельности почвенной биоты, скорость минерализации опада и подстилки. Интенсивность «дыхания» относится к лабильным современным признакам, но в то же время она тесно связана с суммарной биологической активностью и является очень четким и выразительным показателем изменения скоростей процессов в сезонной динамике, при изменении погодных условий, при загрязнении почв и т.д. [3].

В нашем случае статистически достоверно увеличались показатели дыхания почвы на глубине 0–10 см ($p \leq 0,01$). Вероятно, это обусловлено присутствием органического вещества в ГШ (табл. 1), который вносили как раз на данную глубину. А вот на глубине 10–20 и 20–40 см произошло статистически достоверное снижение данного показателя ($p \leq 0,01$) и ($p \leq 0,05$) соответственно.

Органическое вещество – важнейшая составная часть почвы. Пополнение его происходит под влиянием корневых и пожнивных остатков растений, микроорганизмов и почвенной фауны. Органическое вещество в почве состоит из негумифицированной части (неразложившиеся или полуразложившиеся растительные и животные остатки, плазма микроорганизмов) и гумуса. В почве также находятся углеводы, белковые и другие азотсодержащие органические соединения, органические кислоты, жиры, являющиеся промежуточными продуктами распада остатков растительного и животного происхождения и тел микроорганизмов. На негумифицированную часть приходится только 10–15% общего количества органического вещества почвы. Вместе с тем роль их в питании растений и жизни почвы исключительно велика. Негумифицированные органические вещества под влиянием микроорганизмов сравнительно быстро разлагаются в почве, обогащая ее необходимыми элементами пищи в доступной для растений форме.

В результате распада некоторой части остатков образуются сложные специфические органические вещества, из которых возникает гумус, который служит основным источником пищи и энергетическим материалом для большинства микробов. При аэробном его разложении освобождаются почти все основные элементы, необходимые растениям (N, P, K, Ca и др.). Кроме того, органические кислоты гумуса разлага-

ют углекислые соли кальция и магния и переводят трехкальциевый фосфат в монофосфат и дифосфат, т.е. в более доступные растениям формы. Гумус является одним из главных факторов создания структуры почвы, оказывает положительное влияние на ее водно-воздушный и тепловой режимы. Чем больше гумуса в почве, тем выше у нее поглотительная способность и буферность.

В дерново-подзолистых почвах больше фульвокислот и меньше гуминовых, чем в черноземах.

В нашем исследовании произошло статистически достоверное увеличение показателей содержания органического вещества в опыте по сравнению с контролем на глубине 0–10 см ($p \leq 0,01$), 10–20 см ($p \leq 0,01$), 20–40 см ($p \leq 0,05$). Возможно, это обусловлено присутствием органического вещества в ГШ.

Фитотоксичное действие тяжелых металлов проявляется, как правило, при высоком уровне техногенного загрязнения ими почв и во многом зависит от свойств и особенностей поведения конкретного металла. Однако в природе ионы металлов редко встречаются изолированно друг от друга. Поэтому разнообразные комбинативные сочетания и концентрации разных металлов в среде приводят к изменениям свойств отдельных элементов в результате их антагонического воздействия на живые организмы. Растения, будучи чувствительными индикаторами геохимической среды, накапливают металлы из загрязненных почв и воздуха и могут аккумулировать самые разные металлы в зависимости от характера промышленного загрязнения. Пожалуй, одним из главных показателей адаптации растений к наличию в почве токсикантов является показатель фитомассы [8].

В нашем исследовании на фитотоксичность оказалось, что добавленный в почву ГШ угнетающе действует на рост и развитие овса посевного (*Аvena sativa*) (табл. 4, рис. 1, 2).

Таблица 4

Фитомасса овса посевного (*Аvena sativa*)

	Фитомасса надземной части, г		Фитомасса подземной части, г	
	контроль	опыт	контроль	опыт
1 месяц	8,74 ± 0,35	1,2 ± 0,4	3,13 ± 0,07	0,29 ± 0,05
2 месяц	5,03 ± 1,5	0,43 ± 0,18	1,37 ± 0,35	0,2 ± 0,03
3 месяц	1,91 ± 0,6	0,35 ± 0,23	0,41 ± 0,08	0,16 ± 0,1



Рис. 1. Фитомасса надземной части овса посевного (*Avena sativa*) (опыт, контроль) в конце первого месяца эксперимента



Рис. 2. Фитомасса надземной части овса посевного (*Avena sativa*) (опыт, контроль) в конце третьего месяца эксперимента

Статистически достоверно снизилась биомасса надземной ($p \leq 0,01$) и подземной части овса через 1, 2 месяца опыта ($p \leq 0,01$) и через 3 месяца ($p \leq 0,05$).

Закключение

В результате опыта было установлено, что внесенный ГШ в дерново-подзолистые почвы в количестве $3,5 \text{ кг/дм}^2$ статистически достоверно снижает показатели содержания нитратов и дыхание почвы. Статистически достоверно увеличались показатели pH и содержание органического вещества в почве, что, вероятно, связано с показателями pH ГШ и содержанием в нем органического вещества. Установлено, что внесенный в почву ГШ угнетающе действует на рост и развитие овса посевного (*Avena sativa*).

Список литературы

1. Вяль Ю.А. Оценка биологической активности почв городских ландшафтов (на примере г.Заречный) / Ю.А. Вяль, А.В. Шиленков // Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В.Г. Белинского. Естественные науки. – 2009. – № 14 (18). – С. 7–10.

2. Галстян А.Ш. Ферментативная активность почв Армении. – Ереван: Айастан, 1974. – 276 с.

3. Звягинцев Д.Г. Биология почв и их диагностика // Проблемы и методы био-логической диагностики и индикации почв. – М.: Наука, 1976.

4. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. – СПб.: ООО «НПО «Спектрон», 2004. – 16 с.

5. О состоянии окружающей природной среды и здоровье населения Владимирской области в 2006 году // Ежегодный доклад под редакцией С.А. Алексева. – Владимир, 2007. – 158 с.

6. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.27-02. Методика выполнения измерений массовой доли влаги (влажности) в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом.

7. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02. Методика выполнения измерений водородного показателя pH в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях потенциометрическим методом.

8. Трифонова Т.А. Фитоэкстракция тяжелых металлов из загрязненных почв на примере системы «почва – гальваношлам – луговая растительность» / Т.А. Трифонова, Е.Ю. Алхутова // Экология и промышленность. – 2012. – № 1. – С. 33–37.

9. Чухланов В.Ю. Оценка устойчивости полиорганосилоксановой композиции, наполненной гальваническим шламом к биоповреждающей активности микромицетов / В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Т.А. Трифонова, О.Н. Сахно, Н.В. Селиванова, А.Ю. Анпилова // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 6. – С. 39–45.

УДК 634.93:581.006

МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ АДАПТАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ВИДОВ В СВЯЗИ С ИХ ИНТРОДУКЦИЕЙ В ЗАСУШЛИВЫЕ РЕГИОНЫ

Семенютина А.В., Костюков С.М., Кащенко Е.В.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт агролесомелиорации»,
Волгоград, e-mail: vnialmi@yandex.ru

Вопрос оценки эколого-физиологических особенностей интродуцированных древесных видов имеет огромное значение в районах с засушливым климатом, где засухи, высокие температуры проявляют себя как стрессоры. С целью определения специфических механизмов адаптации в связи с лимитирующими факторами среды на основе изучения водного режима древесных растений родового комплекса *Crataegus* выполнены многолетние исследования по определению степени засухоустойчивости различных видов в зависимости от возраста и условий произрастания. Исследования осуществляли по следующим показателям: общее содержание воды в тканях листьев, водный дефицит листьев, интенсивность транспирации и состояние устьичного аппарата, водоудерживающая способность листьев и коллоидно-осмотические свойства протоплазмы. Определены закономерности изменения физиологических параметров в ответ на влияние неблагоприятных гидрологических условий. Показаны особенности динамики водного дефицита в период снижения влажности воздуха и почвы при повышенных температурах воздуха. На основе изучения коллоидно-осмотического состояния протоплазмы выявлен характер зависимости параметров водного режима от степени засухоустойчивости. Выделены группы растений по степени засухоустойчивости: I – с высокой, II – средней, III – низкой степенью засухоустойчивости. Получены данные, которые раскрывают физиологические основы адаптации древесных растений к абиотическим факторам среды. Определены и рекомендованы для защитного лесоразведения на светло-каштановых почвах Нижнего Поволжья засухоустойчивые виды растений, относящиеся к I группе: *Crataegus pinnatifida* Bunge, *Cr. monogyna* Jacq., *Cr. korolkowii* L. Henry, *Cr. submollis* Sarg., *Cr. champlainensis* Sarg., *Cr. arnoldiana* Sarg., *Cr. pringlei* Sarg., *Cr. holmesiana* Ashe., *Cr. douglasii* Lindl., *Cr. flabellata* (Bosc) C. Koch.

Ключевые слова: *Crataegus L.*, интродукция, древесные виды, отбор адаптированного генофонда, лимитирующие факторы, устьичный аппарат, абиотические факторы, водный дефицит листьев

METHODS FOR IDENTIFYING MECHANISMS OF ADAPTATION OF TREE SPECIES

Semenyutina A.V., Kostyukov S.M., Kaschenko E.V.

ФГБНУ «All-Russian Scientific Research Institute of agroforestry»,
Volgograd, e-mail: vnialmi@yandex.ru

Question assessment of environmental and physiological characteristics of introduced tree species is of great importance in areas with dry climates, where drought, high temperatures behave as stressors. In order to determine the specific mechanisms of adaptation in connection with the limiting factors of the environment on the basis of studying the water regime of woody plants tribal complex *Crataegus* made long-term studies to determine the extent of different types of drought depending on age and growing conditions. Research was carried out on the following parameters: total water content in the tissues of the leaves, the water deficit of leaves, transpiration rate and stomatal apparatus of the state, water-holding capacity of leaves and colloid osmotic properties of protoplasm. The regularities of changes in physiological parameters in response to the impact of unfavorable hydrological conditions. The features of the dynamics of water shortages in a period of declining humidity and soil air at elevated temperatures. On the basis of colloid osmotic state of protoplasm revealed the dependence of the parameters of the water regime on the degree of drought. Allocated group of plants according to the degree of drought tolerance: I – with a high, II – medium, III – a low degree of drought. The data that reveal the physiological basis of woody plant adaptation to abiotic environmental factors. Identified and recommended for protective afforestation on light-brown soils of the Bottom Volga region drought-resistant species of plants belonging to the Group I: *Crataegus pinnatifida* Bunge, *Cr. monogyna* Jacq., *Cr. korolkowii* L. Henry, *Cr. submollis* Sarg., *Cr. champlainensis* Sarg., *Cr. arnoldiana* Sarg., *Cr. pringlei* Sarg., *Cr. holmesiana* Ashe., *Cr. douglasii* Lindl., *Cr. flabellata* (Bosc) C. Koch.

Keywords: *Crataegus L.*, introduction, tree species selection adapted gene pool, limiting factors, stomatal apparatus, abiotic factors, water deficiency of leaves

Успешность формирования защитных лесных насаждений и озеленительных посадок в засушливых регионах определяется комплексом абиотических факторов, из которых климатические являются наиболее важными [3, 8]. Волгоградская область расположена в зоне сухих степей и полупустыни, ее климат соответствует аридному, так

как восточно-европейская равнина открыта для сухих ветров пустынь Средней Азии. Климат района исследований характеризуется малым количеством осадков, высокими максимальными летними и низкими зимними температурами. Регион отличается холодной зимой, короткой сухой ветреной весной, продолжительным жарким

сухим летом, теплой сухой осенью. Повторяемость засух средней и высокой интенсивности составляет 50% [2, 3, 8].

Важнейшим условием нормального существования, функционирования и продуктивности растений является их влагообеспеченность, которая влияет на ферментативную активность, интенсивность фотосинтеза и дыхания, рост и плодоношение [1, 4, 5, 11].

Для отбора адаптированного генофонда при интродукции растений в условиях почвенной и атмосферной засухи первоочередное значение имеет оценка отношения растений к неблагоприятным факторам среды [7, 9, 10].

Материалы и методы исследования

Объектами изучения были интродуцированные виды рода *Crataegus* L. (боярышник), которые произрастают в условиях светло-каштановых почв: *Crataegus pinnatifida* Bunge, *Cr. monogyna* Jacq., *Cr. korolkowii* L. Henry, *Cr. submollis* Sarg., *Cr. champlainensis* Sarg., *Cr. arnoldiana* Sarg., *Cr. pringlei* Sarg., *Cr. holmesiana* Ashe., *Cr. douglasii* Lindl., *Cr. flabellata* (Bosc) C. Koch, *Cr. dahurica* Koehne ex S.K. Schneid., *Cr. sanguinea* Pall., *Cr. maximowiczii* C.K. Schneid., *Cr. chlorosarca* Maxim., *Cr. chlorosarca* var. *atrocarpa* (E. Wolf.) Cin., *Cr. schroederi* Koehne. Опытные посадки боярышников посажены по садовому типу – 4×4 м. Растения содержались без полива.

Исследования водного режима и засухоустойчивости видов рода *Crataegus* L., результаты которых представлены в настоящей работе, осуществляли по следующим показателям: общее содержание воды в тканях листьев, водный дефицит листьев, интенсивность транспирации и состояние устьичного аппарата, водоудерживающая способность листьев и коллоидно-осмотические свойства протоплазмы [9].

Образцами для анализа являлись физиологически зрелые листья, которые отбирались со среднего яруса кроны с юго-восточной стороны с побегов вегетации текущего года. Параллельно определялись влажность почвы и воздуха, его температура и скорость ветра. В исследованиях использовали методы математического моделирования и статистики.

Результаты исследования и их обсуждение

В задачи проводимых экспериментов входило изучение эколого-физиологических особенностей интродуцированных видов рода *Crataegus* L. в Нижнее Поволжье и отбор наиболее адаптированных к засушливым условиям видов, а также выявление закономерностей влияния лимитирующих факторов на рост и развитие растений и разработка способов диагностики состояния растений на основе параметров водного режима.

Засухоустойчивые растения характеризуются способностью обеспечивать себя водой во время почвенной засухи, содержат

большой процент воды в условиях недостаточного увлажнения [5, 6, 7].

Проведенные исследования общего содержания воды в тканях растений в течение четырех вегетационных периодов показали единую для всех видов закономерность – снижение оводненности листьев вслед за падением влажности почвы.

Более сильные колебания оводненности листьев в зависимости от влажности почвы за сезон отмечены у видов, обладающих низкими водоудерживающими силами протоплазмы клеток. Стабильнее в этом отношении оказались *Crataegus pinnatifida*, *Cr. monogyna*, *Cr. korolkowii*. У них в благоприятные в гидрологическом отношении годы влажность листьев изменялась на 1,3–5,7%; в засушливые – на 5,7–11,0%. Заметно реагировали на понижение влажности воздуха и почвы *Cr. dahurica*, *Cr. maximowiczii*, *Cr. sanguinea*, *Cr. chlorosarca*, *Cr. chlorosarca* var. *atrocarpa*. Оводненность листьев у них в наиболее влажный год в течение сезона изменялась на 8,8–12,7%, в засушливый – на 13,5–19,7%. Промежуточное положение занимают североамериканские виды. В засушливый период года (июль – август) влажность листьев у всех видов, как правило, была ниже, чем в более влажные годы. В июне большей оводненностью обладали во все годы наблюдений дальневосточные виды, меньшей – североамериканские.

При снижении содержания воды в листьях до 52,3–54,8 (июль) у некоторых видов (*Cr. chlorosarca*, *Cr. maximowiczii*, *Cr. chlorosarca* var. *atrocarpa*) наблюдались ожоги листьев: на листовой пластинке появлялись буроватые пятна или бурели края, иногда наблюдалось побурение всей листовой пластинки, затем листья засыхали. Отмечены случаи засыхания листьев и без потери зеленой окраски. У других видов (*Cr. submollis*, *Cr. pinnatifida*, *Cr. pringlei*, *Cr. holmesiana*, *Cr. faxonii*) при таком снижении влажности во второй половине июля в нижней части кроны появлялись желтые листья. В первой половине августа до 15% листьев опадало, что следует рассматривать как приспособительную реакцию этих видов к засухе. У *Cr. dahurica* и *Cr. sanguinea* наблюдалось побурение краев листа и пожелтение листовых пластинок. У *Cr. chlorosarca* и *Cr. chlorosarca* var. *atrocarpa* отмечалось подсыхание кончиков некоторых побегов. Снижение влажности тканей листа и побегов привело к подсыханию и опаданию генеративных почек, что отразилось на энергии цветения.

Более сильно обезвоживаются листья у относительно требовательных к увлажнению видов и меньше у видов, способных регулировать водный баланс в засушливый период года, что обуславливает их лучшую выносливость и устойчивость в сухих местообитаниях.

Данные о значении водного дефицита в жизни растений противоречивы. При некотором недонасыщении клеток водой процессы жизнедеятельности идут наиболее интенсивно, а при значительном водном дефиците наблюдается резкое снижение интенсивности фотосинтеза, ростовые процессы приостанавливаются. Вне этих крайних пределов водный дефицит в листьях хорошо коррелирует со степенью водообеспеченности. Установлено, что критический (сублетальный) водный дефицит ассимилирующих органов древовидно-кустарниковых растений песчаной пустыни находится в пределах 43–50%, а реальный составля-

ет не более 20–25% [1]. Недостаток влаги в листьях *Crataegus* L. изменялся по годам в зависимости от видовой принадлежности и погодных условий (табл. 1).

Определения проводились в 13 ч в самые жаркие дни месяца. Недостаток влаги в листьях *Crataegus* L. с июня по август был небольшим и не превышал 20,9% от общего содержания воды в листе в состоянии полного насыщения. Разная водообеспеченность влагой листьев, способность удерживать и расходовать воду, разный уровень морфологической изменчивости приводят к колебаниям дефицита влаги у различных видов *Crataegus*. В июне часто выпадали дожди, и дефицит влаги у видов колебался от 6,7 до 15%. У дальневосточных видов (*Cr. maximowiczii*, *Cr. chlorosarca*, *Cr. chl. v. atrocarpa*) он был выше, чем у евразийских. К августу водный дефицит незначительно увеличивался вслед за снижением влажности почвы, что приводило

Таблица 1

Водный дефицит в листьях *Crataegus*
(% от общего содержания воды в состоянии полного насыщения)

Виды <i>Crataegus</i>	Возраст растений, лет	Водонасыщение листьев в разных условиях					
		благоприятные			неблагоприятные		
		июнь	июль	август	июнь	июль	август
<i>pinnatifida</i>	30	8,5	8,8	11,3	11,5	18,5	24,1
<i>monogyna</i>	30	7,5	15,2	16,6	15,6	23,0	25,6
<i>korolkowii</i>	30	6,7	10,1	11,9	12,0	18,6	25,4
<i>korolkowii</i>	40	–	–	–	8,9	17,5	20,2
<i>dahurica</i>	30	9,3	12,6	19,6	15,5	32,6	36,0
<i>sanguinea</i>	40	11,3	13,8	18,0	17,3	28,9	37,3
<i>maximowiczii</i>	40	11,2	11,3	18,5	15,3	38,0	–
<i>almaatensis</i>	40	–	–	–	12,2	18,9	24,7
<i>chlorosarca</i>	30	14,8	15,8	20,6	22,9	40,9	44,3
<i>chlorosarca</i>	40	–	–	–	19,0	29,2	32,0
<i>chloros. v. atroc.</i>	30	14,7	15,9	20,6	18,1	28,6	36,6
<i>douglasii</i>	40	9,0	11,3	12,9	16,2	28,5	32,3
<i>douglasii</i>	40	–	–	–	15,9	21,2	27,2
<i>faxonii</i>	40	7,2	11,8	19,2	14,3	23,5	25,5
<i>submollis</i>	40	9,4	11,3	13,5	15,8	24,0	25,7
<i>submollis</i>	40	–	–	–	14,2	21,9	26,5
<i>champlainensis</i>	30	9,3	13,5	19,2	11,2	19,6	23,0
<i>arnoldiana</i>	30	8,1	11,8	15,3	12,3	22,8	25,6
<i>arnoldiana</i>	40	–	–	–	12,4	19,3	21,9
<i>pringlei</i>	30	9,4	10,9	16,2	12,7	20,9	25,2
<i>holmesiana</i>	30	7,8	9,7	11,8	12,9	21,2	25,5
<i>flabellata</i>	40	–	–	–	14,4	22,0	24,7
Экологические условия:							
Температура воздуха (°C) в 13 ч	25,0	29,0	29,9	29,0	36,2	37,0	
Относительная влажность воздуха, %	58,0	44,0	41,0	34,0	21,0	16,0	
Общий запас влаги в 2-метровом слое почвы	237,5	208,9	162,0	180,0	144,0	139,0	

к снижению влажности листьев и транспирации. Водный баланс при указанных величинах водного дефицита у боярышников поддерживался на нормальном уровне. Ни у одного из видов не наблюдалось явных признаков негативного его влияния на состояние листьев, поэтому можно считать, что наблюдающийся дефицит влаги невелик.

При низкой относительной влажности воздуха (16% в полуденные часы) при температуре 35°C повысились показатели водного дефицита у всех видов. У видов, показатели водного дефицита которых в этот период не превышали 26%, сохранялся нормальный ритм развития и не проявлялись видимые признаки угнетения. У видов, водный дефицит которых в этот период составлял 26–33%, наблюдалось снижение тургора.

Явные признаки повреждения от подсыхания отмечались у видов, показатели водного дефицита которых были выше 33% (*Cr. dahurica*, *Cr. sanguinea*, *Cr. chlorosarca*, *Cr. chlorosarca*, *v. atrocarpa*, *Cr. maximowiczii*). При увеличении водного дефицита в июле – августе до 40% у *Cr. chlorosarca* происходила гибель 75% листовой массы. У одних и тех же видов с увеличением возраста показатели водного дефицита снижались на 3–10%, что обусловлено лучшей регулировкой водного баланса и повышением устойчивости и адаптации растительных организмов к новым условиям обитания.

Самое низкое содержание воды и самый высокий водный дефицит за время изучения наблюдался у *Crataegus* при низких показателях относительной влажности воздуха (16%), общего запаса влаги в двухметровом слое почвы (139 мм) и высокой температуре воздуха (37°C). Нарушение внутренней регуляции водного баланса при высоких температурах и низкой относительной влажности воздуха привело к тому, что они имели явные внешние признаки повреждения от засухи.

Исследования помогли выявить виды, у которых приспособительные особенности, т.е. признаки ксероморфности, выражены сильнее, чем у других видов. От перегрева спасает испарение воды растениями – транспирация. Основным органом транспирации является лист. Транспирация – физиологический процесс, наиболее чувствительный к нарушению условий водоснабжения. Чрезмерная интенсивность транспирации и неспособность регулировать этот процесс в условиях ограниченно-го снабжения водой пагубны для растений.

Многие авторы [1, 4, 5, 10] указывают на то, что интенсивность транспирации значительно изменяется в зависимости от влажности почвы и метеорологических факторов. Большое значение, наряду с влиянием внешней среды на интенсивность транспирации, имеет динамика ее изменений в зависимости от биологических особенностей вида с позиций воздействия на энергию роста. Учет этих особенностей позволяет выделить перспективные виды с более экономным расходом влаги на транспирацию.

Интенсивность транспирации и состояние устьичного аппарата у 15 видов и одной формы *Crataegus* в годы исследований были различны, что дало возможность лучше оценить поведение видов *Crataegus* как во влажный, так и в засушливый год. Определения проводились у однолетних растений на фоне естественной (без полива) почвенной влажности.

Определения интенсивности транспирации в динамике показали, что общей закономерностью для всех видов *Crataegus* является ее снижение вслед за падением влажности почвы: при одном и том же запасе влаги с повышением температуры увеличивалась и интенсивность транспирации.

Сравнивая различные виды боярышников, можно отметить, что интенсивной транспирацией и большей энергией роста обладали *Cr. monogyna*, *Cr. douglasii*. Относительно умеренная сезонная транспирация отмечена у североамериканских видов. Хорошим ростом и более экономным расходом воды на транспирацию обладают *Cr. pinnatifida*, *Cr. korolkowii*, *Cr. rusanovii*, *Cr. arnoldiana*, *Cr. pringlei*, *Cr. faxonii*. Наибольший расход воды на транспирацию и наименьший прирост во влажные годы наблюдался у *Cr. sanguinea*, *Cr. champlainensis*.

При максимальных запасах влаги в почве, температуре воздуха не выше 25°C и высокой влажности воздуха почти у всех видов наблюдалась одновершинная кривая дневного хода интенсивности транспирации с максимальным подъемом в 12–14 ч и падением к 18 ч. При падении влажности почвы и воздуха наблюдалась следующая закономерность в изменении интенсивности транспирации в разные часы дня: примерно к 10 ч она достигала максимума, а к 12–14 ч значительно снижалась, затем к 16–18 ч опять возрастала. Изучая интенсивность транспирации, определяли состояние устьиц на листьях по методике инфильтрации

спирта, бензола и ксилола. Проникновение в межклетники спирта (широкооткрытые устьица) оценивали баллом 3; проникновение бензола (среднеоткрытые устьица) – баллом 2; проникновение ксилола (слабооткрытые устьица) – баллом 1; закрытые устьица – баллом 0. Устьичная регулировка транспирации при больших запасах влаги и невысоких температурах (июнь) была небольшой, в этот период не наблюдалось особых затруднений в поступлении воды в растения, и все виды в основном транспирировали беспрепятственно и характеризовались сравнительно широко открытыми устьицами, которые в дневные часы оставались среднезакрытыми. При снижении водного баланса почвы расход воды на транспирацию *Crataegus* сокращается, устьица открыты менее широко и на менее продолжительное время. Сначала устьица остаются средне- и слабооткрытыми только в самые жаркие часы, открываются только утром, а в течение дня находятся в полузакрытом состоянии.

В самый жаркий и сухой период (июль, август) у *Cr. chlorosarca*, *Cr. chlorosarca v. atr*, *Cr. maximowiczii*, *Cr. dahurica*, *Cr. sanguinea* устьица оставались среднеоткрытыми, в то время как у других видов устьица в течение дня были слабооткрытыми, что привело к сильному обезвоживанию протоплазмы, а затем и к повреждению листового аппарата этих видов.

Таким образом, путем изменения ширины устьичных отверстий боярышники могут регулировать транспирацию в соответствии с потребностями водного обмена, за исключением *Cr. chlorosarca*, *Cr. chlorosarca v. atr*, *Cr. maximowiczii*, *Cr. dahurica*, *Cr. sanguinea*, которые не способны переживать засушливые периоды ввиду слабой устьичной регулировки транспирации.

Более высокая водоудерживающая способность тканей листьев является одним из показателей, характеризующих повышенную засухоустойчивость растений, т.е. способность растений переживать засушливые периоды. Такая устойчивость является комплексным свойством: чем на более длительное время может быть отсрочено опасное уменьшение гидратации протоплазмы (способность избегать высыхания) и сохранена способность обезвоживаться без повреждений (устойчивость к высыханию), тем больше шансов у растения пережить крайнюю засуху [9].

Водоудерживающая способность *Crataegus*, как и другие показатели водного

режима, изменялась по величине в зависимости от вида и срока определения. Повышенной водоудерживающей способностью, что выражается в меньшей потере влаги листьями, обладают виды, у которых более стабильна оводненность тканей листа, более экономное расходование воды на транспирацию, а водный дефицит в засушливый период колеблется в пределах 26%.

В опытах наиболее интенсивно теряли воду, а значит, и обладали наименьшими водоудерживающими силами *Cr. chlorosarca*, *Cr. chlorosarca v. atr*, *Cr. maximowiczii*, *Cr. dahurica*, *Cr. sanguinea*. Во все сроки взятия образцов в процессе завядания потеря за шесть часов выше у *Cr. maximowiczii*, ниже у более засухоустойчивых видов *Cr. pinnatifida*, *Cr. monogyna*, *Cr. russanovii*. У этих видов наблюдались большая оводненность и низкий водный дефицит в период снижения влажности воздуха и почвы при повышенных температурах воздуха, что говорит об их более высокой водоудерживающей способности. Недостаток воды при сильном обезвоживании приводит к прогрессирующему набуханию протоплазмы и повышению концентрации растворенных веществ. Эти факторы приводят сначала к нарушению функций, а затем повреждению протоплазматических структур.

При обезвоживании происходит изменение коллоидно-осмотических свойств протоплазмы клеток растений, снижается способность коллоидов к набуханию. При нарушении нормального состояния коллоидов, вызываемого обезвоживанием, увеличивается проницаемость протоплазмы для электролитов. Различные виды имеют разную устойчивость к обезвоживанию, и вследствие этого проницаемость протоплазмы у них изменяется неодинаково [4, 7, 9].

Отношение выхода электролитов у подсушенных и насыщенных водой проб дает величину относительного выхода электролитов. Чем выше эта величина, тем больше повреждение протоплазмы при подсушивании листьев и менее засухоустойчив вид. В опытах пропорционально количеству потерянной воды при подсушивании увеличивается относительный выход электролитов, отражающий изменения и нарушения коллоидно-осмотических свойств протоплазмы. При одинаковом времени завядания в листьях *Crataegus* с высокой водоудерживающей способностью выход электролитов по сравнению с контролем увеличивается в меньшей степени, чем видов с низкой водоудерживающей способностью. Полученные

Таблица 2

Сравнительная оценка засухоустойчивости *Crataegus* электролитическим методом

Виды <i>Crataegus</i>	Относительный выход электролитов, $M \pm m$	Критерий достоверности Стьюдента между группами	Степень засухоустойчивости
<i>pinnatifida</i>	$1,63 \pm 0,04$	$t_{I-II} = 14,3$ $t_{I-III} = 24,8$	Высокая
<i>monogyna</i>	$2,09 \pm 0,05$		
<i>korolkowii</i>	$1,82 \pm 0,04$		
<i>faxonii</i>	$2,22 \pm 0,05$		
<i>submollis</i>	$1,89 \pm 0,05$		
<i>champlainensis</i>	$1,95 \pm 0,06$		
<i>arnoldiana</i>	$1,71 \pm 0,05$		
<i>pringlei</i>	$2,28 \pm 0,03$		
<i>holmesiana</i>	$1,74 \pm 0,04$		
Среднее	$1,92 \pm 0,05$		
<i>douglasii</i>	$3,63 \pm 0,11$	$t_{II-I} = 14,3$ $t_{II-III} = 9,4$	Средняя
Среднее	$3,63 \pm 0,11$		
<i>dahurica</i>	$5,00 \pm 0,15$	$t_{III-I} = 24,8$ $t_{III-II} = 9,4$	Слабая
<i>sanguinea</i>	$5,91 \pm 0,14$		
<i>maximowiczii</i>	$4,91 \pm 0,11$		
<i>chlorosarca</i>	$4,59 \pm 0,09$		
<i>chlorosarca v. atr.</i>	$5,31 \pm 0,09$		
Среднее	$5,14 \pm 0,12$		

данные позволили разделить виды по степени засухоустойчивости на три группы: I – высокая, II – средняя, III – слабая (табл. 2).

В условиях Волгограда лучшим ростом отличаются *Crataegus* I и II групп. Медленный рост отмечен у видов III группы, характеризующихся слабой степенью засухоустойчивости. Высокая засухоустойчивость растений и медленный рост отмечен у *Cr. champlainensis*.

Незначительные изменения и нарушения проницаемости протоплазмы в период завядания свидетельствуют о структурной устойчивости, которая в значительной мере определяет потенциально возможную устойчивость. С увеличением возраста уменьшается показатель относительного выхода электролитов, возрастает структурная устойчивость растений к неблагоприятным условиям среды.

Для защитного лесоразведения и озеленения на светло-каштановых почвах Нижнего Поволжья представляют интерес наиболее засухоустойчивые виды растений, относящиеся к I группе: *Crataegus pinnatifida*, *Cr. monogyna*, *Cr. korolkowii*, *Cr. submollis*, *Cr. champlainensis*, *Cr. arnoldiana*, *Cr. pringlei*, *Cr. holmesiana*, *Cr. douglasii*, *Cr. flabellata*.

В сухой степи Нижнего Поволжья при часто повторяющихся засухах у растений с возрастом вырабатываются структурные приспособления, которые способствуют повышению устойчивости видов к неблагоприятным условиям среды. Разнообразные структурные приспособления защитного характера, направленные на сокращение расходов воды, в основном сводятся к следующим: общее сокращение транспирирующей поверхности, уменьшение листовой поверхности в наиболее жаркие и сухие периоды вегетационного сезона, защита листьев от больших потерь влаги на транспирацию, усиленное развитие механической ткани [6, 9].

Заключение

Адаптация растительных организмов к новым условиям обитания происходит на всех уровнях организации: клеточном, организменном, популяционном. Под действием неблагоприятных факторов проницаемость клеточных мембран изменяется, поэтому одним из показателей способности поддержания гомеостаза служит состояние коллоидно-осмотических свойств протоплазмы.

В ходе исследований установлено, что виды I группы более стабильны в отношении общей оводненности листа в течение

сезона, без повреждений переносили засушливые периоды. У них наблюдалась способность регулировать водный обмен путем изменения ширины устьичных отверстий, что приводило к снижению водного дефицита, который в засушливых условиях не превышал 26%. У видов III группы отмечены большие колебания в оводненности тканей листа (до 25%), показатель водного дефицита был выше 33%, а в засушливые годы наблюдались явные признаки повреждения листового аппарата от подсыхания. У видов II группы снижался тургор листьев. Лучшим ростом отличаются интродуценты I и II групп.

Изменения проницаемости протоплазмы по относительному выходу электролитов в период завядания показывают структурную устойчивость, которая в значительной мере определяет возможную устойчивость растений. С увеличением возраста уменьшается показатель относительного выхода электролитов, возрастает структурная устойчивость интродуцентов к неблагоприятным условиям среды.

В засушливые периоды у интродуцированных древесных видов появляется ксероморфность (уменьшаются листовая поверхность и отношение поверхности листа к объему). Для ксероморфного листа характерны более низкие индексы поверхности к объему и высокие показатели отношения палисадной ткани к губчатой. Повышение приспособляемости к засушливым условиям проявляется у древесных растений в изменении ритма роста и развития.

Выявленные физиологические основы адаптации древесных растений к абиотическим факторам среды позволяют определить и рекомендовать для защитного лесоразведения на светло-каштановых почвах Нижнего Поволжья засухоустойчивые виды растений, относящиеся к I группе: *Crataegus pinnatifida* Bunge, *Cr. monogyna* Jacq., *Cr. korolkowii* L. Henry,

Cr. submollis Sarg., *Cr. champlainensis* Sarg., *Cr. arnoldiana* Sarg., *Cr. pringlei* Sarg., *Cr. holmesiana* Ashe., *Cr. douglasii* Lindl., *Cr. flabellata* (Bosc) C. Koch.

Для существования в меняющихся в определенных пределах условиях виды должны быть адаптированы не к строго определенному значению экологических факторов, а к известной амплитуде их изменения. Адаптация достигается разными путями: или широкой экологической пластичностью, или дифференциацией внутри вида различных экологических групп, приуроченных к разным местообитаниям.

Список литературы

1. Бобровская Н.И. Водный режим деревьев и кустарников пустынь. – Л.: Наука, 1985. – 96 с.
2. Волгоградская область: природные условия, ресурсы, хозяйство, население, геоэкологическое состояние: коллективная монография. – Волгоград: Изд-во «Перемена», 2011. – 528 с.
3. Козина О.В. Климат // Волгоградская область: природные условия, ресурсы, хозяйство, население, геоэкологическое состояние (коллективная монография). – Волгоград: Изд-во ВГПУ «Перемена», 2011. – С. 101–116.
4. Кожушко Н.Н. Оценка засухоустойчивости полевых культур. Диагностика устойчивости растений к стрессовым воздействиям: метод. рук. – Л., 1988. – 10 с.
5. Косулина Л.Г., Луценко Э.К., Аксенова В.А. Физиология устойчивости растений к неблагоприятным факторам среды. – Ростов-н/Д.: РГУ, 1993. – 240 с.
6. Кулик К.Н., Свинцов И.П., Семенютина А.В. Эколого-экспериментальная интродукция хозяйственно-ценных растений для агролесомелиорации // Доклады РАСХН. – 2004. – № 3. – С. 19–23.
7. Методические указания по семеноведению древесных интродуцентов в условиях засушливой зоны / А.В. Семенютина и др. – М.: Россельхозакадемия, 2010. – 56 с.
8. Сажин А.Н., Кулик К.Н., Васильев Ю.И. Погода и климат Волгоградской области. – Волгоград: ВНИАЛМИ, 2010. – 306 с.
9. Семенютина А.В. Лесомелиорация и обогащение дендрофлоры аридных регионов России: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук: 06.03.04. – Волгоград, 2005. – 46 с.
10. Семенютина А. В. Оценка адаптационной пластичности деревьев и кустарников, интродуцируемых в Поволжье // Флористические и геоботанические исследования в Европейской России: материалы Всерос. науч. конф. – Саратов, 2000. – С. 369–371.
11. Семенютина А.В. Эколого-биологические особенности интродуцированных видов рода *Crataegus* L. и перспективы их использования в Нижнем Новгороде.

УДК 631.847.2. + 631.175:633.2/3

ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧЕРНОЗЕМА ОБЫКНОВЕННОГО И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЛАКФИОЛИ (*CHEIRANTHUS CHEIRI* L.) ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УДОБРЕНИЙ

Симонович Е.И., Гончарова Л.Ю., Жумбей А.И.

*Академия биологии и биотехнологии, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, e-mail: elena_ro@inbox.ru*

Проведенный анализ воздействия различных видов удобрений на некоторые биологические характеристики чернозема обыкновенного и на морфологические показатели растений лакфиоли выявил, что общая численность микроартропод в варианте, где производилось внесение концентрата микроорганизмов «Белогор», превышала контрольный вариант в 1,7 раза. В результате проведенных исследований на территории Ботанического сада ЮФУ, с мая по сентябрь 2014 г. под растениями лакфиоли (*Cheiranthus cheiri* L.) на черноземе обыкновенном было установлено, что фитотоксичность почвы выше на вариантах с изучаемыми удобрениями, чем на контроле, но через два месяца она снижается в 1,4–1,5 раза. На контроле токсичность почвы практически осталась без изменения. Установлено, что, несмотря на повышенную фитотоксичность чернозема обыкновенного под *Cheiranthus cheiri* на вариантах с микробиологическим удобрением «Белогор» и минеральным «Покон», растения имели более оптимальные морфологические показатели по сравнению с контролем. Наиболее эффективное действие на изменение основных морфологических показателей лекарственного растения оказал концентрат микроорганизмов «Белогор», что объясняется усилением минерализации гумуса. Внесение микробиологического и минерального удобрений положительно повлияло на численность микроартропод и на морфологические показатели растений лакфиоли (*Cheiranthus cheiri*), что позволяет говорить о перспективах использования данных удобрений в условиях Нижнего Дона.

Ключевые слова: чернозем обыкновенный, фитотоксичность, микроартроподы, растения, удобрения

CHANGES IN SOME BIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ORDINARY CHERNOZEM AND MORPHOLOGICAL PARAMETERS OF *CHEIRANTHUS CHEIRI* L. AT THE USE OF FERTILIZERS

Simonovich E.I., Goncharova L.Y., Zhumbey A.I.

*Academy of biology and biotechnology, Southern Federal University,
Rostov-on-Don, e-mail: elena_ro@inbox.ru*

The analysis of the impact of different types of fertilizers on some biological characteristics of chernozem ordinary and morphological parameters *erysimum cheiri* plants revealed that the total number mikroartropods in the embodiment where the concentrate produced the introduction of micro-organisms «Belogor» exceeded 1,7 times the control. As a result of research at the Botanical Garden SFU, from May to September 2014. Plants are *erysimum cheiri* (*Cheiranthus cheiri* L.) chernozem ordinary been found that the phytotoxicity of the soil on the above embodiments with fertilizers studied than in control, but two months later she was reduced by 1,4–1,5 times. Under the control of soil toxicity virtually remained unchanged. It was found that, despite the increased phytotoxicity ordinary chernozem under *Cheiranthus cheiri* on versions with microbiological fertilizer «Belogor» and mineral «Pokon» plants had more optimal morphological parameters compared to control most effective action to change the basic morphological features of medicinal plants has Concentrate microorganisms «Belogory» due to increased mineralization of humus. Adding to the microbiological and chemical fertilizers had a positive impact on the number mikroartropods and morphological parameters of plants *erysimum cheiri* (*Cheiranthus cheiri*), that allows to speak about the prospects for use of these fertilizers in the conditions of the Lower Don.

Keywords: ordinary chernozem, fitotoxicity, mikroartropods, plants, fertilizers

На современном уровне экономическое развития загрязнение биосферы в целом и почв в частности отходами, выбросами и сточными водами всех видов промышленного производства, сельского хозяйства, коммунального хозяйства городов приобрело глобальный характер и вызывает серьезную тревогу в связи с резким ухудшением эколого-геохимического состояния почв – основного компонента природной среды и негативным воздействием на здоровье людей [5; 8]. Плодородие почвы так-

же в значительной степени определяется фитосанитарным состоянием агрофитоценоза. Фитотоксичность почвы обусловлена накоплением физиологически активных веществ, среди которых присутствуют фенольные соединения, органические кислоты, альдегиды, спирты и др.

В Ботаническом саду ЮФУ (БС ЮФУ) в 2014 г. на черноземе обыкновенном был заложен мелкоделяночный опыт по изучению влияния различных видов удобрений на морфологические показатели лакфиоли

(*Cheiranthus cheiri*), являющейся лекарственным растением [6], и биологические характеристики почвы.

В связи с тем, что Россия находится под экономическими санкциями со стороны Евросоюза, США, Японии и ряда других государств, проблема импортозамещения является весьма актуальной. Помимо продуктов питания, импортозамещение касается и сырья, в ключевых для страны направлениях, в том числе и фармакологии. Поэтому развитие сырьевой базы для фармакологической промышленности является крайне актуальной темой.

Цель настоящих исследований – выявить воздействие различных видов удобрений на некоторые биологические характеристики чернозема обыкновенного и на морфологические показатели растений лакфиоли.

В этой связи в задачи исследования входило сравнительное изучение влияния органического микробиологического и минерального удобрений на рост и развитие лакфиоли, а также на численность микроартропод и фитотоксичность чернозема обыкновенного.

Материалы и методы исследований

Исследования проводились на территории Ботанического сада ЮФУ, с мая по сентябрь 2014 г. под растениями лакфиоли (*Cheiranthus cheiri* L.) на черноземе обыкновенном карбонатном среднесильном тяжелосуглинистом на желто-бурых лессовидных суглинках.

Основными почвообразующими породами являются лессовидные суглинки, которые покрывают водораздел и склоны мощной толщей. обнажения на северной окраине сада показывают, что мощность лессовидных суглинков здесь достигает 12–15 м. Они имеют палевую окраску, пористое сложение, обладают значительной карбонатностью, количество фракций крупной пыли (0,05–0,01 мм) в них достигает 38–45%. Под лессовидными суглинками залегают коренные породы: скифские красно-бурые глины. Ниже – мезотические отложения и сарматские известняки

Преобладающими почвами на исследуемой территории являются обыкновенные черноземы южно-европейской фации, характерными морфологическими признаками которых являются: темно-серая окраска перегнойных горизонтов, переходящая постепенно к буровато-палевым тонам нижних горизонтов, перегнойные горизонты достигают мощности 73–80 см; много интенсивно гумусированных ходов дождевых червей, а с горизонта В-кратовины. Карбонаты представлены в виде плесени, прожилок и белоглазки.

Содержание гумуса в почве опытного участка составляло в горизонте А – 3,5%. Общие запасы гумуса в слое 0–125 см около 260 т/га, что несколько меньше среднего содержания в черноземах. Плотность почвы в горизонте А минимальна (1,042 г/см³) и увеличивается вниз по профилю почвы. В составе почвенного поглощающего комплекса исследуемой почвы преобладает кальций (70% от суммы).

По гранулометрическому составу черноземы обыкновенные относятся к иловато-крупно-пылеватым тяжелым суглинкам. В обыкновенных черноземах Ботанического сада ЮФУ преобладают фракции пыли (0,05–0,001 мм), количество которой достигает 60–80%. Очень мало песка крупнее 0,25 мм, незначительно содержание и мелкого песка [2; 10].

Изучали 2 вида удобрений – микробиологическое удобрение (концентрат микроорганизмов) «Белогор» производства ООО «Научно-технологического центра биологических технологий в сельском хозяйстве» (г. Шебекино Белгородской области), и «Покон», жидкое минеральное удобрение с микроэлементами производства Голландии.

Концентрат микроорганизмов «Белогор» серии КМ-104 содержит комплекс молочнокислых, пропионовых кислотных бактерий, дрожжи и культуры микроорганизмов родов *Bacillus* и *Pseudomonas*, а также бактериальные продукты метаболизма, макро- и микроэлементы, необходимые для жизнедеятельности микроорганизмов и полезные для развития растений. Его состав включает элементы: общий азот – 1,4%, общий фосфор – 0,9%, общий калий – 1,5%, Zn – 55 мг/кг, Mn – 31 мг/кг, Mg – 9,6 мг/кг, Fe – 5,7 мг/кг, Cu – 7,1 мг/кг, Se – 1,0 мг/кг, B – 6,0 мг/кг, Mo – 2,7 мг/кг.

Состав «Покона»: N = 7% (2,9% – нитратный; 1,8% – аммиачная форма; 2,3% – в форме мочевины), P₂O₅ водорастворимый – 3%, K₂O водорастворимый – 7%, B – 0,02%, Cu – 0,004%, Fe – 0,04%, Mn – 0,02%, Mo – 0,002%, Zn – 0,004%.

Изучение эффективности удобрений проводили по следующей схеме, включающей варианты: 1 – контроль, 2 – концентрат микроорганизмов «Белогор», 3 – жидкое минеральное удобрение «Покон» с микроэлементами. Повторность вариантов – 3-кратная. Удобрения вносили 2 раза в мае. Полив проводили по верх растений раствором удобрений (100 мл/10 л воды) из расчета 400 л/га (доза рекомендована производителями удобрений). Растения контрольного участка поливали таким же количеством воды.

Смешанные почвенные образцы (0–25 см) отбирали по вариантам опыта через 1 месяц и через 3 месяца после внесения удобрений.

Для учета численности микроартропод почвенные пробы отбирали (в количестве 30) в каждом варианте металлической рамкой объемом 125 см³ до внесения удобрений и через 1 и 3 месяца после обработки препаратами. Экстракция микроартропод проводилась по методике Балого без электрического обогрева в течение 7 дней. Разбивка на группы и подсчет проводились под биноклем МБС-1. Через 3 месяца отбирались пробы почвы для микробиологических исследований [9].

Микробиологические показатели были получены путем посева почвенных образцов на ряд питательных сред для определения изменений функциональной структуры микробных сообществ на фоне внесения удобрений. Численность бактерий, использующих органический азот, определяли на среде МПА, бактерий, использующих минеральный азот, – на крахмало-аммиачном агаре, бактерий, растущих за счет почвенной органики (педотрофы) – на почвенном агаре, олигонитрофилов – на среде Эшби [1].

Сравнительный анализ численности различных групп почвенных микроартропод проводили методом оценки существенной разности выборных средних по t-критерию.

Фитотоксичность почвы определяли методом биотеста с использованием семян редиса [1; 7]. Данные по активности прорастания семян были переведены в условные единицы УКЕ (условные кумариновые единицы). Все полученные данные статистически обработаны. Повторность трехкратная.

Результаты исследований и их обсуждение

Скорость и специфика развития процессов разложения органических соединений в почве, в конечном итоге определяющих уровень ее плодородия, во многом зависят от состояния ее биологической составляющей. В настоящее время достоверно установлено большое значение в этом процессе микроартропод. В комплексе почвообитающих микроартропод наиболее заметную роль в процессах трансформации органики играют клещи и ногохвостки [4]. Проведенный анализ полученных данных показал, что общая численность микроартропод в варианте, где производилось внесение концентрата микроорганизмов «Белогор», превышала контрольный в 1,7 раза. Наибольшую численность среди микроартропод на контрольном участке представляли клещи – 74,4%, а ногохвостки – 23,9%. Среди клещей гамазовые составляли 45,1%, панцирные – 54,0%, клещи акароидно-

тромбидиформного комплекса – 0,9% соответственно (табл. 1).

Специфика структуры населения микроартропод связана как с развитием корневых систем растений, так и с тем, что в состав биоудобрения входит комплекс биологически активных соединений, стимулирующих развитие большинства физиологических групп микроорганизмов [4].

Микробиологические исследования показали, что не все исследуемые физиологические группы микроорганизмов положительно реагировали на внесение исследуемых удобрений. Так, бактерии, использующие органический азот (на среде МПА) не демонстрировали достоверных изменений численности при внесении обоих удобрений (табл. 2). Внесение минерального удобрения «Покон» приводило к существенному стимулированию автохтонной почвенной микрофлоры: наблюдалось статистически достоверное увеличение численности педотрофных бактерий (почвенный агар) в 2,7 раза и олигонитрофилов (среда Эшби) в 2,5 раз. Кроме того, значительно увеличивалось число актиномицетов на почвенном агаре (в 3,5 раза). Рост численности бактерий приводил, по-видимому, к последующему увеличению численности микроартропод, питающихся микробной биомассой.

Таблица 1

Изменение численности микроартропод (тыс. экз./м²) под воздействием удобрений под лакфиолью (*Cheiranthus cheiri* L.) (Ботанический сад ЮФУ, 2014 г.) ($n = 3$)

Группы микроартропод	Контроль	Удобрения			
		«Покон»	Р	«Белогор»	Р
Панцирные клещи	12,1 ± 0,4	18,1 ± 0,5	< 0,01	21,5 ± 0,3	< 0,05
Гамазовые клещи	10,1 ± 0,2	12,1 ± 0,2	< 0,01	18,1 ± 0,5	< 0,01
Акароидно-тромбидиформный комплекс клещей	0,2 ± 0,5	0,3 ± 0,2	< 0,01	0,5 ± 0,1	> 0,05
Ногохвостки	7,2 ± 0,5	8,0 ± 0,5	< 0,01	9,7 ± 0,3	< 0,05
Прочие беспозвоночные	0,5 ± 0,9	1,5 ± 0,5	< 0,01	2,5 ± 0,3	> 0,05
Всего микроартропод	30,1 ± 0,4	40,0 ± 0,9	< 0,01	52,3 ± 0,7	< 0,01

Таблица 2

Изменение численности микроорганизмов в черноземе обыкновенном под воздействием удобрений под лакфиолью (*Cheiranthus cheiri* L.) (Ботанический сад ЮФУ, 2014 г.) ($n = 3$)

Показатель	Контроль	Покон	Белогор
	Численность, млн КОЕ/г сухой воздушно-сухой почвы		
Бактерии на МПА (поверхностно)	10,50 ± 2,40	8,70 ± 1,05	10,60 ± 1,35
Бактерии на МПА (глубинно)	12,80 ± 1,70	9,56 ± 1,45*	12,20 ± 1,76
Почвенный агар	6,91 ± 1,50	18,40 ± 2,87*	11,50 ± 3,96
Среда Эшби	8,88 ± 1,78	22,10 ± 1,77*	5,66 ± 0,45*
КАА	9,33 ± 1,80	13,24 ± 2,26	21,62 ± 2,87*
Актиномицеты (КАА)	2,78 ± 0,44	2,89 ± 0,75	3,25 ± 0,54
Актиномицеты (ПА)	0,97 ± 0,21	3,44 ± 1,20*	0,45 ± 0,28*

Примечание. * – изменения достоверны по сравнению с контролем при $p < 0,05$.

Влияние комплексного удобрения «Белогор» на почвенную микрофлору оказалось не так явно выраженным. Наблюдалось увеличение численности актиномицетов (КАА) в 1,17 раз, целлюлозолитических грибов и бактерий в 2,3 раза соответственно. При этом часть физиологических групп, а именно олигонитрофилы и актиномицеты на почвенном агаре достоверно снижали свою численность. Хотя масштабы изменений численности бактерий в составе микробиоценоза оказались меньше, чем в случае с минеральным удобрением, внесение данного биологического стимулятора роста вызвало даже большее увеличение численности микроартропод. По-видимому, в данном случае имеет место опосредованное действие: стимулирующая активность культур, входящих в состав «Белогора», привела к лучшему развитию растений, усилению корневой экскреции и приросту ризосферной микрофлоры, создающей базу для питания микроартропод.

Плодородие почвы в значительной степени определяется фитосанитарным состоянием почвы, то есть чистотой почвы от сорняков, вредителей, болезнетворных начал, а также токсических веществ, выделяемых растениями, ризосферной микрофлорой и продуктами разложения. Фитотоксичность почвы обусловлена накоплением физиологически активных веществ, среди которых присутствуют фенольные соединения, органические кислоты, альдегиды, спирты и др. Совокупность этих веществ получила название колинов, состав и концентрация которых зависят от температуры и влажности почвы, от микроорганизмов и растений. При низких концентрациях фитотоксических веществ в почве обнаруживается стимулирующий эффект, но при увеличении их содержания наступает сильное угнетение роста растений или прорастания семян [7].

Источник образования и поступления токсических веществ в почве – корневые выделения растений, послеуборочные растительные остатки и продукты метаболизма микроорганизмов. Наиболее интенсивно фитотоксические вещества накапливаются при возделывании на одном месте однородных или близких по биологии культур и при создании в почве анаэробных условий. Внесение минеральных и особенно органических (микробиологических) удобрений приводит к уменьшению в почве численности токсичных микроорганизмов [7]. В результате проведенных исследований на тер-

ритории Ботанического сада ЮФУ, с мая по сентябрь 2014 г. под растениями лакфиоли (*Cheiranthus cheiri L.*) на черноземе обыкновенном было установлено, что фитотоксичность почвы выше на вариантах с изучаемыми удобрениями, чем на контроле, но через два месяца она снижается в 1,4–1,5 раза. На контроле токсичность почвы практически осталась без изменения (табл. 3).

Таблица 3
Фитотоксичность чернозема обыкновенного при внесении удобрений под лакфиоль (*Cheiranthus cheiri*) (2014 г.) ($n = 3$)

Вариант опыта	Кол-во проросших семян	УКЕ
Через 1 месяц после внесения удобрений		
Контроль	77	22
Белогор	58	50
Покон	42	105
Через 3 месяца после внесения удобрений		
Контроль	79	20
Белогор	67	35
Покон	51	70

Однако, установлено, что, несмотря на повышенную фитотоксичность чернозема обыкновенного под *Cheiranthus cheiri* на вариантах с микробиологическим удобрением «Белогор» и минеральным «Покон», растения имели более оптимальные морфологические показатели по сравнению с контролем (табл. 4).

Таблица 4
Средние морфологические показатели в опыте с *Cheiranthus cheiri* ($n = 10$) (2014 г.)

Вариант опыта	Высота растений, см	Диаметр куста, см
Через 1 месяц после внесения удобрений 17.07.2014		
Контроль	14,9	17,4
Белогор	17,1	20,2
Покон	16,2	18,7
Через 2 месяца после внесения удобрений 16.09.2014		
Контроль	15,6	20,0
Белогор	17,6	23,8
Покон	17,5	23,0

Следовательно, изучаемые удобрения оказали положительное влияние на высоту растений и диаметр куста (табл. 3), и повышенную фитотоксичность в данном случае

можно рассматривать как источник дополнительных органических соединений, стимулирующих развитие *Cheiranthus cheiri*.

Наиболее эффективное действие на изменение основных морфологических показателей лекарственного растения оказал концентрат микроорганизмов «Белогор», что объясняется увеличением численности микроартропод, оптимизацией микробсообщества чернозема при внесении с удобрением комплекса микроорганизмов родов *Bacillus* и *Pseudomonas*, что положительно влияет на минерализацию гумуса и улучшение питательного режима лакфиоли.

Выводы

Таким образом, внесение микробиологического и минерального удобрений положительно повлияло на численность и развитие различных групп микроартропод и на микробиологическую активность почвы по сравнению с контролем и в результате на морфологические показатели растений лакфиоли (*Cheiranthus cheiri*), что позволяет говорить о перспективах использования данных удобрений, особенно «Белогора», в условиях Нижнего Дона [2; 3; 9; 10].

Исследования выполнены в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ по проекту 213.01–2015/003ВГ «Изучение ДНК-элементов не кодирующих белок в структуре различных геномов».

Список литературы

1. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. – М.: МГУ, 1989. – С. 170–189.
2. Гончарова Л.Ю., Симонович Е.И., Бурлуцкая Л.В., Горовцов А.В., Жумбей А.И. Изменение агрохимических показателей чернозема обыкновенного и морфологических показателей *Tagetes patula* L. при использовании удобрений. Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8. – С. 64–67.
3. Гончарова Л.Ю., Симонович Е.И., Сахарова С.В., Шиманская Е.И. Влияние некоторых удобрений («Белогор», «Лигногумат» и «Покон») на урожайность эхинацеи пурпурной (*Echinacea purpurea* Moench.) и отдельные показатели чернозема обыкновенного // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. – 2012. – № 4. – С. 62–65.
4. Казадаев А.А., Креница А.М., Симонович Е.И., Булышева Н.И., Везденева Л.С. Почвенная фауна и плодородие почв. – Ростов-на-Дону НМЦ «Логос», 2008. – 130 с.
5. Киреева Н.А., Водопьянов В.В. Мониторинг роста и развития растений, используемых для фиторемедиации нефтезагрязненных почв // ЭКП: Экология и промышленность России. – 2007. – № 9. – С. 46–47.
6. Махлаук В.П. Лекарственные растения в народной медицине <http://www.lechebnyk.info/lekarstvennye/3/18.htm>.
7. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии. – М.: МГУ, 2001. – С. 140–160.
8. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. – М.: Высш. шк., 2002. – 334 с.
9. Симонович Е.И., Гончарова Л.Ю., Горовцов А.В., Бурлуцкая Л.В., Жумбей А.И. Влияние некоторых видов удобрений на биологическую активность чернозема обыкновенного под *Tagetes patula* L. // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6. – С. 1222–1226.
10. Симонович Е.И., Гончарова Л.Ю., Шиманская Е.И. Влияние удобрений на содержание некоторых тяжелых металлов и биологическую активность в черноземе обыкновенном при возделывании Эхинацеи пурпурной (*Echinacea purpurea* Moench.) // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9 (часть 1). – С. 69–72.

УДК 630 (712)

ЗАКОНОМЕРНАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗЕЛЕННЫХ НАСАЖДЕНИЙ С РАСПРОСТРАНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ЛАНДШАФТОВ В САРАТОВЕ

Сокольская О.Б., Иванова И.Е.

*Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,
Саратов, e-mail: sololskaya.olg@yandex.ru; iiemod@mail.ru*

В настоящее время в Саратове объекты ландшафтной архитектуры расположены на различных ландшафтах, в частности рельефах. Рельеф влияет на приемы архитектурно-планировочной организации «зеленых» территорий, планировку и облик сада или архитектурно-ландшафтного комплекса в целом. В статье представлены результаты оценки взаимосвязи зеленых насаждений с распространением различных форм рельефа в Саратове. Показана методика проводимых работ. Подтверждается, что объекты ландшафтной архитектуры Саратова подразделяются по ландшафтно-генетическим природным признакам территории в зависимости от преобладания форм рельефа. Определяется композиционный прием при организации парковых пространств. Проанализированы композиционные типы групп деревьев и кустарников, а также установлены противозероэрозийные, быстро растущие и декоративные зеленые насаждения на озелененных территориях Саратова, которые формируют группы.

Ключевые слова: объекты ландшафтной архитектуры, рельеф, склоны, плато, овраг, равнина, зеленые насаждения, ландшафтно-генетические природные признаки, композиция парковых пространств

THE NATURALLY RELATIONSHIP OF GREEN SPACE WITH THE DISTRIBUTION OF DIFFERENT LANDSCAPES IN SARATOV

Sokolskaya O.B., Ivanova I.E.

*Saratov State Agrarian University in honor of N.I. Vavilov,
Saratov, e-mail: sololskaya.olg@yandex.ru; iiemod@mail.ru*

Currently in Saratov objects of landscape architecture are located in different landscapes, in particular the reliefs. The terrain affect architectural planning of the green areas, the layout and appearance of the garden or the architectural-landscape complex as a whole. The article presents the results of estimating the relationship of green spaces with the prevalence of various forms of relief in Saratov. The method of the work. It is confirmed that the object of landscape architecture of Saratov are classified by landscape-natural genetic characteristics of the territory depending on the prevailing topography. Is determined by the composition technique in the organization of Park spaces. Analyzed compositional types of groups of trees and shrubs, and installed anti-erosion, fast-growing and decorative green areas such as parks of Saratov, which form groups.

Keywords: the objects of landscape architecture, topography, slopes, plateau, ravine, plain, green spaces, landscape-natural genetic characteristics, composition of the Park spaces

Настоящий период – это время оказания негативных воздействий урбанизированных территорий на компоненты природной среды. В этой связи значительно преобразованию подвергается рельеф. В зависимости от планировочных решений, формируются положительные и отрицательные формы антропогенного рельефа. Одной из опасностей трансформации рельефа являются процессы, наносящие ощутимый ущерб, например оползни, овражная и плоскостная эрозии и пр. На территории города Саратова сложное сочетание природно-антропогенных факторов привело к образованию геоэкологических зон внутри урбосистемы. В предыдущие годы на территории Саратова реализовывались комплексные исследования по изучению геоэкологических условий: в связи с подтоплением (1980-е гг.); целевая городская программа «Экологический мониторинг Саратова» (1990-е годы);

ряд программ по эколого-геохимическому мониторингу снегового и почвенного покровов (1990–2000 гг.). В изданных монографиях (Макаров, 2001; Саратов: Комплексный геоэкологический анализ, 2003), учебных пособиях (Саратовский научно-образовательный геоэкологический полигон, 2007) и атласах (Иванов, Яшков, 2007) подведены некоторые итоги изучения Саратовской природно-техногенной системы; в диссертации А.С. Шешнёва «Антропогенные отложения и формы рельефа городских территорий: формирование, развитие, геоэкологическая роль» (Саратов, 2013). А.Н. Никифоров и Г.И. Худяков определили, что в Саратове и его окрестностях выделяются семь морфологических ландшафтов, территориально совпадающих с размещением выделенных геоморфоблоков [3, 7]: Елшано-Курдюмская равнина; Пристанско-Гусельская равнина; Соколовогорский

массив; Лысогорское плато; Приволжская котловина; Увекский массив; Волгоградское водохранилище. В этих источниках содержится обширный фактический материал, изучались антропогенные морфолитосистемы на территории Саратова, однако вопросы, связанные с влиянием рельефа на растительность и улучшение состояния рельефа посредством флоры в урболодшафтах города, специально до настоящего времени не рассматривались.

Цель исследования – оценить взаимосвязь зеленых насаждений с распространением различных форм рельефа в Саратове.

Материалы и методы исследования

Объектами исследований послужили зелёные насаждения объектов ландшафтной архитектуры Саратова, расположенные на различных формах рельефа: парк КиО им. Горького (площадь – около 19 га); городской сад «Липки» (площадь – около 5 га); парк Победы на Соколовой горе (площадь – около 80 га); Глебычев овраг со спорткомплексом «Звездный» и грязелечебницей (площадь – более 80 га), санаторий «Октябрьское ущелье» (площадь – более 12 га), лесопарк «Кумысная поляна» на Лысогорском плато и т.п.

Методика исследований базировалась на рекомендациях ведущих НИИ и вузов РФ и учёных [1, 2, 4, 5, 6]. Анализ отдельных объектов озеленения Саратова производился исходя из места этого объекта в общей картине развития: изучение литературных, архивных источников и проектных материалов по методикам Н.А. Ильинской (1993), Е.П. Шукиной (1972), О.Б. Сокольской (2008; 2009; 2011; 2014); натурные обследования, фотофиксации и зарисовки ряда объектов ландшафтной архитектуры по методикам восстановления ландшафтных парков Н.А. Ильинской (1993), Е.П. Шукиной (1972); исследование связи объектов ландшафтной архитектуры на разных видах рельефов с объектами историко-культурного наследия на рассматриваемых территориях по рекомендациям О.Б. Сокольской (2008–2015); изучение и конкретное проектирование объектов с учетом местных факторов использовались методики В.А. Агальцовой (1980), Е.А. Ахмедовой (1997), А.П. Вергунова (1996), О.Б. Сокольской (2008–2015).

Применялись следующие методологические принципы: исторический принцип – выявил общие закономерности развития объектов ландшафтной архитектуры Поволжья и Саратова. Изучение архивных и краеведческих материалов по методикам О.Б. Сокольской (2014); принцип системного рассмотрения – получил полное и глубокое представление о предмете изучения – объектах ландшафтной архитектуры в регионе по методикам О.Б. Сокольской (2008; 2009; 2011; 2014); принцип сравнительной хронологии и развития – позволил проследить возникновение и формирование объектов ландшафтной архитектуры, периоды развития и закономерности взаимодействия методов и приемов в создании объектов ландшафтной архитектуры Саратова по методикам О.Б. Сокольской (2009; 2011; 2014) принцип натурального обследования – обзор и обмеры планировки, и растительных форм, а также видовых перспектив основывались на методиках Е.А. Ахмедовой (1997), И.В. Барсовой (1991), О.Б. Сокольской (2006–2015).

Результаты исследования и их обсуждение

Саратов находится на Приволжской возвышенности. Объекты ландшафтной архитектуры созданы в различные периоды на многообразных формах рельефа. Ландшафтные компоненты повлияли на планировку и облик, а впоследствии (для некоторых) – на их функцию. Формы рельефа, пластика позволяли размещать на холмах доминирующие строения или сооружения (например, монумент «Журавли» в парке Победы на Соколовой горе). Разбивать сады и парки по склонам или лощинам, создавать романтические пейзажные виды (например, парковая территория санатория «Октябрьское ущелье»). Безусловно, рельеф влиял на приемы архитектурно-планировочной организации «зеленых» территорий, планировку и облик сада или архитектурно-ландшафтного комплекса. Формы рельефа активно влияли на объемную структуру парков и организацию их пространства. Композиционные возможности рельефа в большей степени определялись визуальными взаимосвязями различных частей парков и тем, как их формы влияли на восприятие садово-парковых элементов сооружений, дендрологического состава, малых архитектурных форм и пр. [8].

Авторами установлено, что объекты ландшафтной архитектуры Саратова подразделяются по *ландшафтно-генетическим природным признакам* территории в зависимости от преобладания форм рельефа:

1) на равнинном рельефе (например, городской сад «Липки» и бульвары Раховский и Астраханский;

2) на основе волнистого рельефа, то есть когда холмы сменяются впадинами, и наоборот;

3) на береговой основе, склонах, то есть непосредственно устройство объектов паркостроения на берегу реки, оврага, долины и пр. (например, набережная Космонавтов);

4) на основе лесного массива или примыкания к нему (например, лесопарк «Кумысная поляна».

Нами проведен анализ объектов ландшафтной архитектуры Саратова, который определил *композиционный прием при организации парковых пространств*, который заключается в следующем: композиционная ось является основным, организующим пространством элементом, визуально объединяя здание и парк с водоемом, часто асимметрично (санаторий «Октябрьское ущелье»); доминирующими центрами паркового

пространства являлись главные здания и водоемы (ПКиО – бывш. усадьба губернатора Панчулидзева), или монументы (парк Победы); организация движения осуществлялась по трем схемам: вдоль оси и параллельно ей, или вокруг водоемов (если это речка, то проход через мостики) (бульвары и набережная Космонавтов), или организовывалась кольцевая дорожно-тропиночная сеть, пересекающаяся многократно с осью (городской сад «Липки»); многообразию зрительных впечатлений служили разнонаправленные перспективы, сопутствующие движению вдоль главной оси и подчиняющиеся главной перспективе парка; устройство водоемов предполагало:

а) расположение водоема перпендикулярно главной оси парка определяло его фронтальное примыкание к парковому пространству. В построении пейзажей участвовали: перспективы вдоль главной композиционной оси, сопутствующие короткие перспективы, панорамы ближнего вида берегового пространства;

б) расположение водоема вдоль главной композиционной оси парка обеспечивало примыкание к парковому пространству минимально с трех сторон и давало возможность устройства большого количества видовых точек; в построении пейзажей участвовали: перспективы вдоль композиционных осей, панорамы ближнего и дальнего видов, что обеспечивало примыкание к парковому пространству минимально с трех сторон и давало возможность устройства большого количества видовых точек; различаются три вида композиции парковых пространств: компактная-узловая, пространственно-смешанная и линейно-динамическая: в *компактных-узловых* композициях разделение пространства происходит при помощи создания центров с микрозонами со своими фокусами; *пространственно-смешанная* предполагает несколько композиционных пространств, визуально связанных между собой или вистами, или дорожно-тропиночной сетью с просматриваемыми перспективами; в *линейно-динамических* композициях для разделения пространства организовывалась система ложно-замкнутых микрозон, нанизанных на вытянутую одну из осей (таблица); применяются для зрительного усиления глубины пространства прием «ложной перспективы» (уменьшения пространственного ритма, сужение аллей и т.п.); основными приемами посадок являются: прием компактного включения групп плодовых деревьев в декоративный

парк (притом фокусом пространства служили плодовые насаждения).

Парковый пейзаж создавался на основе движения посетителя по аллеям и акцентирования внимания на характерных участках местности. В зависимости от трассировки аллей, их размеров подбирался дендрологический ассортимент, определялись его группировка и размещение. В основном использовался прием посадок из одного вида дерева при разбивке прямолинейных аллей. Эти аллеи вели, как правило, к зданию или сооружению, иногда к поляне или площадке с фонтаном или монументом. Например, липовая аллея в саду «Липки» ведет к павильонам и площадкам. Правда, встречается такой прием и в оформлении изогнутой в плане аллеи. Это наблюдается в местах, где часть парка состоит из естественной формы (аллея из *Quercus robur* в ПКиО – бывш. усадьбе губернатора Панчулидзева). Там пейзажи, расчлененные деревьями на ряд картин-просветов, подчеркивают глубину перспективы, вносят цветовой и световой контрасты. Водная поверхность в обрамлении различных видов ив придает этому уголку парка романтический, таинственно-завораживающий вид. Часто встречается растительность на полуостровах – мысах [8]. В этой связи нами выявлено соотношение преобладающих древесно-кустарниковых насаждений в паркостроении Саратова, где установлено, что в объектах ландшафтной архитектуры преобладают аллеиные посадки древесно-кустарниковых насаждений – 30% и группы – 20%.

В результате анализа *композиционных типов групп деревьев и кустарников* (3–5 шт.) в объектах ландшафтной архитектуры нами установлено, что практически все перечисленные группы деревьев (самостоятельные однопородные, самостоятельные разнопородные, сопутствующие однопородные, хоровод, букет) и кустарников (самостоятельные однопородные, самостоятельные разнопородные) присутствуют: 1) в городских усадебных комплексах известных личностей – мемориалы первой половины XX в. (например, усадебном комплексе Чернышевских);

2) в монастырских садах первой половины XX в;

3) на территориях санаториев и домов отдыха первой половины XX в;

4) в специализированных объектах озеленения;

5) лесопарке;

6) в озеленении санаторных комплексов и территориях учреждений здравоохранения.

Основные ландшафтно-композиционные схемы объектов паркового строительства на территориях Саратова

Основные типы объектов ландшафтной архитектуры	Ландшафтная характеристика территорий размещения объекта ландшафтной архитектуры	Преобладающий элемент в озеленении	Композиционно-планировочная схема объекта ландшафтной архитектуры		Площадь, га
1	2	3	4		5
Городской сад или сквер	Равнинный рельеф	Аллеи, солитеры, группы, цветники	Компактная-узловая		до 1 га; 1–5 га
Бульвар или набережная	Равнинный или террасный	Аллеи, группы, озелененные откосы	Линейно-динамическая		1–10 га
Нагорный парк (парк Победы, лесопарковый комплекс «Кумысная поляна»)	Пересеченная местность с оврагами или холмами и низинами	Аллеи, группы, массивы, рожи, цветники	Пространственно-смешанная		от 50 га, 50–100 и выше
Специализированные объекты ландшафтной архитектуры или парки учреждений здравоохранения	Пересеченная местность с водоемами или овражно-балочной системой, с пологими склонами	Аллеи, группы, массивы, рожи, «экономический сад», цветники	Линейно-динамическая или компактная		3–20 га, 20 га и выше

Предпочтительные композиционные типы групп на основе кустарников (3–5 шт.) выделены:

- 1) в частновладельческих городских садах;
- 2) в городских бульварах второй половины XIX– начала XX вв.;

3) в скверах и озеленении площадей первой половине XX в.;

4) на дачных участках первой половины XX века.

Нами установлены зеленые насаждения, которые противоэрозийные, быстро

растут на озелененных территориях Саратова, а также формируют декоративные группы. К ним относятся: для противозерозионных насаждений на смытых почвах – *Betula pendula* (средний годовой прирост за вегетативный период 2015 г. составил 40 см), *Lárix sibírica*, *Pinus sylvestris* (средний годовой прирост за вегетативный период 2015 г. составил 7–10 см), *Pínus stróbus*, а для слабо- и среднесмытых почв – *Quércus róbur*. Применяется на ряде объектов *Corylus avellana*, *Ulmus pumila* (средний годовой прирост за вегетативный период 2015 г. составил 12 см), *Fráxinus excélsior* (средний годовой прирост за вегетативный период 2015 г. составил 10 см). Из кустарников, прежде всего, были выявлены: *Ribes aureum*, *Cotinus coggygria*, *Lonicera tatárica* и *Caragána arboréscens*.

Выше отмеченное предполагает, что наличие в последующие периоды на ряде объектов ландшафтной архитектуры плотных групп вызвано появлением подраста, наоборот, потеря в части объектов ландшафтной архитектуры древесных групп говорит об отмирании растений вследствие экологических ухудшений на их территориях.

Заключение

Таким образом, наши исследования показали, что *особенности объектов ландшафтной архитектуры Саратова* следующие:

- 1) использование в пейзажах композиционных приёмов;
- 2) применение устойчивых, морозостойких пород зеленых насаждений;
- 3) максимальное использование скрытых возможностей мест организации пакового пространства;
- 4) формирование контрастов в посадках зеленых насаждений (однопорodные растения, деревья-солитеры, многопорodные группы и пр.);
- 5) прокладывание видовых дорожек и создание видовых площадок;
- 6) применение хозяйственно-бытовых построек в качестве парковых акцентов в общей композиции;
- 7) дополнение полян солитерами и плотными древесными группами;
- 8) расположение главных зданий или монументов на высоких точках ландшафта;
- 9) прокладывание запутанных дорожек и тропинок по склонам;

10) формирование садов и парков тяготеет к сильным природным осям города – реке Волга и лесному массиву «Кумысная поляна», имеющимся возвышенностям;

11) водоемы являются основной композиционной осью в парках и садах, поддерживая всю планировочную структуру, или завершая одну из осей «главное здание – водоем»;

12) во многих случаях функцию парка на себя брал природный или антропогенный ландшафт – лес, склон, плато;

13) акцент усилий по созданию сада делается на введение экзотов, редких растений – солитеры с изящной кроной, плотные и высокие лесные куртины, обступающие замкнутое открытое пространство у здания и водоема, включение в композицию парка однопорodных аллей;

14) различаются три вида ландшафтно-планировочной композиции: компактно-узловая, пространственно-смешанная и линейно-динамическая;

15) выявлено, что основные наиболее распространенные в объектах ландшафтной архитектуры на сложном рельефе декоративные породы деревьев и кустарников: таких как: *Betula pendula*, *Fráxinus excélsior*, *Ulmus pumila*, *Quércus róbur*; *Vibúrnum ópulus*, *Cornus alba*, *Philadelphus coronarius*, *Lonicera tatárica*.

Список литературы

1. Агроресомелиорация / под ред. академиков А.Л. Иванова, К.Н. Кулика. – Волгоград, ВНИАЛМИ, 2006. – 746 с.
2. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Колос, 1985. – 416 с.
3. Иванова И.Е. Взаимосвязь геоландшафтов Саратова с разнообразием растительных групп: цель, задачи, научная новизна и значимость / И.Е. Иванова, О.Б. Сокольская // Ландшафтная архитектура и природообустройство: от проекта до экономики – 2015: Материалы II Международной научно-технической конференции / под научной ред. О.Б. Сокольской, И.Л. Воротникова. – 2-е изд., испр. и доп. – Саратов: ООО «ЦеСАин», 2015. – 152 с. – С. 54–56.
4. Лесное хозяйство. Терминологический словарь / под общ. ред. А.Н. Филипчука. – М.ВНИИЛМ, 2002. – 480 с.
5. Мелехов, И.С. Лесоведение: учебник. – 3-е изд. – М.: Изд-во МГУЛ, 2005. – 412 с.
6. Методика системных исследований лесоаграрных ландшафтов / под ред. Е.С. Павловского и М.И. Долгиливец. – М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1985. – 112 с.
7. Никифоров А.Н. Концепция геоморфоблокового строения территории города Саратова / А.Н. Никифоров, Г.И. Худяков // Географические исследования в Саратовском университете. – Саратов, 2002.
8. Сокольская О.Б. Восстановление объектов садово-паркового наследия Поволжья в России: Теоретическое и экспериментальное обоснование возрождения «зеленого зодчества» на территории Приволжской возвышенности. – Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing is a trademark of: OmniScriptum GmbH & Co, 2014. – 400 с.

УДК 633.51

РОЛЬ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ПОВЫШЕНИИ НАКОПЛЕНИЯ БИОМАССЫ И УСТОЙЧИВОСТИ АРТИШОКА КОЛЮЧЕГО К КОРНЕВОЙ ГНИЛИ

Холмуродов Э.А., Абзалов А.А., Камиллов Ш.Г., Нуралиев Х.Х., Абзалова Н.А.

Ташкентский государственный аграрный университет, Ташкент;

Ташкентский фармацевтический институт, Ташкент, e-mail: akmal.38@yandex.ru

Результатом проведенных нами исследований явилось подавляющее действие фитопатогенного микромицета вызывающего корневую гниль *Rizoctonia solani* Kuehn, на всхожесть семян, рост, развитие и накопление биомассы такого овощного и лекарственного растения, как артишок колючий – *Cynara scolymus* L. Установлено эффективное действие карбамидно-формальдегидного удобрения (КФУ) на снижение агрессивности вышеуказанного фитопатогенного микроорганизма на 10–20% по сравнению с контролем. Кроме этого, также было выявлено, что внесение КФУ способствует ускорению всхожести семян, роста, развития и накопления биомассы и в конечном итоге содержания биологически активных веществ в его сырье.

Ключевые слова: корневая гниль, минеральные удобрения, питательная среда, биомасса, прикорневая зона, фитопатогенные микроорганизмы

ROLE OF MINERAL FERTILIZERS IN IMPROVING BIOMASS ACCUMULATION AND STABILITY OF CYNARA SCOLYMUS L. TO ROOT ROT

Kholmurodov E.A., Abzalov A.A., Kamilov S.G., Nuraliev K.K., Abzalova N.A.

Tashkent State Agrarian University, Tashkent;

Tashkent pharmaceutical institute, Tashkent, e-mail: akmal.38@yandex.ru

As a result of our researches there has been revealed a suppressing action of phytopathogenic micromycet *Rizoctonia solani* Kuehn for germinating power of seeds, growth, maturity and biomass accumulation of *Cynara scolymus* L. There has been determined the effective action of carbamide-formaldehyde fertilizer (CFF) for reducing aggressiveness of the above-mentioned phytopathogenic microorganism for 10–20% in comparison with control. Besides that, there has been also determined, that the introduction of CFF is greatly conducive to acceleration of germinating power of seeds, growth, maturity, biomass accumulation and in the end it is greatly conducive to acceleration of biological active substances content in its raw material.

Keywords: root rot, mineral fertilizers, nutrient medium, biomass, radical zone, phytopathogenic microorganisms

Цель. Известно, что с целью получения высоких и стабильных урожаев сельскохозяйственных культур во многих странах мира давно перешли на интенсивные технологии их возделывания, которые привело к увеличению поражаемости их различными болезнями.

Артишок колючий (*Cynara scolymus* L.) – ценное растение, которое употребляется в пищу в некоторых регионах планеты, в частности в Европе и странах Южной Америки. Используется народной медициной при различных проблемах пищеварения, чтобы не допустить повторного появления камней в желчном пузыре, а также чтобы ускорить процесс выздоровления. Артишок колючий полезен для уменьшения уровня холестерина и сахара в крови. Защищает печень от токсинов и параллельно улучшает ее тонус. Способствует регенерации клеток печени и кровообращению (Гольпенков, 1982).

Корневая гниль проявляется в том, что листья, начиная с нижних, постепенно увядают. Болезнь приводит к полному увяданию и гибели молодых всходов. В области

шейки наблюдается потемнение, побурение и разрушение прикорневой части стебля. Одним из возбудителей является фитопатогенный гриб – *Rizoctonia solani* Kuehn. Микромицет широко распространен в почвах Узбекистана и поражает большое количество растений (Грушевой, 1965).

В практике защиты растений от болезней и вредителей часто применяют химические методы борьбы с ними. При этом в сельскохозяйственной практике широко применяются гербициды, фунгициды, протравители семян и другие пестициды. Также известно, что фунгициды повышают устойчивость к болезням и увеличивают урожайность различных сельскохозяйственных растений (Сатарова и др., 1991). Однако возбудители болезней обладают адаптационной способностью к химическим препаратам (Хейсалид Масед Насер, 1981; Атакузиев, 1980 и др.).

Большое внимание отводится и агротехническому методу защиты растений. Некоторые исследователи считают, что азотные, а в ряде случаев и калийные удобрения

повышают устойчивость к заболеваниям (Пересыпкин, 1982 и др.). Удобрения – одно из наиболее действенных факторов повышения урожайности и устойчивости к заболеванию сельскохозяйственных культур, в том числе и хлопчатника (Абзалов, 1989 и др.).

Известно, что подвижные формы азота в почвах Средней Азии в основном представлены нитратами, которые образуются в почве в процессе нитрификации аммиачного азота. Высокая биогенность орошаемых почв способствует превращению их в нитратные соединения, легко вымываемые токами воды в поверхностный слой почвы (Першин, 1959; Нешина и др. 1966; Макаров, 1976). Одним из способов повышения эффективности азотных удобрений является создание их слабо растворимых форм с медленно нитрифицирующимся азотом, внесение которых обеспечивало бы растения на весь период вегетации (Пирахунов и др. 1991).

В качестве такого удобрения нами предложено карбамидноформальдегидное удобрение (КФУ), содержащее в своем составе 39–40% чистого азота и образующееся в обычных условиях в процессе взаимодействия формальдегида с аммиаком (Абзалов, 1991).

КФУ растворим в воде и хорошо мигрирует в организм растения, легко превращается в формальдегид и аммиак в зеленой части растения, а содержащий в нём азот не подвергается нитрификации микробиотой почвы.

На основании вышеизложенного целью настоящей работы являлось изучение:

1. Влияния фитопатогенного микромицета и КФУ на всхожесть семян, рост, развитие и биомассу проростков артишока колючего.
2. Влияния карбамидноформальдегидного удобрения (КФУ) на процесс нитрификации в прикорневой зоне больных корневой гнилью и здоровых растений артишока колючего.

Материалы и методы исследования

В целях изучения влияния КФУ в качестве медленнодействующего удобрения на урожайность арти-

шока колючего и его поражаемость корневой гнилью, нами на учебной и научно-исследовательской опытной станции ТашГАУ, а также на опытном участке ТашФарМИ были заложены мелкоделяночные и вегетационные опыты. Размер опытного участка 0,26 га. Повторность опытов 4-кратная.

Изучали влияние возбудителя корневой гнилью – микромицета *Rizoctonia solani* Kuehn. при внесении медленно действующих карбамидноформальдегидных удобрений (КФУ) на всхожесть семян, рост, развитие и накопление биомассы артишока колючего.

Для установления характера взаимоотношения микроорганизмов с КФУ (в различных дозах) были поставлены эксперименты в лабораторных условиях, чтобы выявить действие фитопатогенных организмов на показатели артишока колючего.

В начале опыта исследуемые семена артишока колючего были заранее протарированы, а также проверены на полноценность семян, где учитывали их всхожесть в чашках Петри.

Опытные семена артишока колючего замачивали в течение 24 часов в культуральной жидкости *Rizoctonia solani*. Контролем служили семена, выдержанные в стерильной воде. Варианты опыта показаны в табл. 1.

Учет прорастания семян артишока колючего вели с 3-го дня после посева. Подсчитывали общее количество выросших семян по вариантам. Исследования проводили в течение 2 месяцев до появления настоящего листа.

В процессе исследований кроме азотных в почву также были внесены следующие минеральные удобрения: калий (K_2O) и фосфор (P_2O_5) в количестве 0,4 и 0,5 г соответственно.

Для опыта брали почвы из верхнего слоя (0–5 см) с экспериментального участка Ташкентского фармацевтического института. Почвы предварительно просеяли через сито – 1 мм. Опыты проводили в стеклянных банках емкостью 0,5 л.

В почву в стеклянных банках вносили КФУ в различных дозах (табл. 2).

Для выявления и определения численности нитрификаторов мы осуществляли с помощью высева анализируемой суспензии на электролитную минеральную среду Виноградского для двух фаз.

Для наблюдения нитрифицирующих бактерий, где аммиак окисляется в азотистую кислоту мы пользовались питательной средой следующего состава: (в г/л)

1. $(NH_4)_2HPO_4$ – 0,2.
2. K_2HPO_4 – 0,1.
3. $MgSO_4$ – 0,05.
4. $NaCl$ – 0,2.
5. $FeSO_4$ – 0,04.
6. $CaCO_3$ – 0,5.

Таблица 1

Варианты опыта

Предпосевная обработка семян микроорганизмами	Варианты	Удобрения	Дозы, г	Удобрения	Дозы, г
<i>Rizoctonia solani</i>	1) контроль	Аммиачная селитра	–	–	–
	2) контроль	Мочевина	–	–	–
	3) вариант	Мочевина	0,6	КФУ	0,6
	4) вариант	Аммиачная селитра	0,8	КФУ	0,6

Таблица 2

Удобрения и их дозы, внесенные в стеклянные банки

Микроорганизмы	Варианты	Дозы, г	Удобрения
<i>Rizoctonia solani</i>	Контроль – аммиачная селитра	2,2	КФУ
	Контроль – мочевины	1,6	КФУ
	Вариант – мочевины	0,6	КФУ
	Вариант – аммиачная селитра	0,8	КФУ
	Вариант – аммиачная селитра	2,5	КФУ

Приготовленный питательный раствор при хо-рошем взбалтывании разливали по 5 мл в пробирки. Предварительно в каждую пробирку на кончике шпателя вносили небольшое количество мела (CaCO_3) для нейтрализации образующихся кислот. Затем в за-ранее простерилизованных Эрленмейровских колб-ках с водой делали разведения с $1:10^2$ по $1:10^9$ в дву-кратной повторности.

Зараженные пробирки оставляли на 2–3 недели при комнатной температуре, спустя 7–8 дней начина-ли следить за ходом появления в исследуемой жидко-сти кислоты (азотистой).

Для этого мы использовали реактив Несслера. Для определения бактерий II фазы мы использовали среду следующего состава (в г/л).

1. NaNO_2 – 0,1.
2. Na_2CO_3 (безводная) – 0,1.
3. NaCl – 0,05.
4. K_2HPO_4 – 0,05.
5. MgSO_4 – 0,05.
6. FeSO_4 – 0,04.

Метод приготовления питательной среды и посев посевного материала аналогичен с I фазой.

За ходом второй фазы нитрификации следили по исчезновению азотистой кислоты. Для этого исполь-зовали реактив Грисса и затем дифениламин в раство-ре крепкой H_2SO_4 .

Полевые мелкоделяночные опыты закладывали на типичной сероземной почве экспериментального участка СамГУ и ТашФармИ.

Микрофлору изучали в образцах почвы полевого опыта. Образцы отбирали до посева в трех местах де-лянки и анализировали среднюю пробу.

Микробиологические анализы образцов про-водили по методике, общепринятой в почвенной микробиологии (Березова, 1949). Учитывали из фи-зиологической группы: нитрификаторы на среде Ви-ноградского. Одновременно определяли влажность анализируемой почвы. Фенологические наблюдения за ростом, развитием и учет урожая (биомассы) про-водили по методике СоюзНИХИ (1973).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты проведенных нами иссле-дований показали, что процент всхоже-сти исследуемых семян артишока колюче-го в среднем по 3 повторностям составлял 90%. Результаты приведены в табл. 3. Полу-ченные результаты показывают, что опыт-ные семена – полноценные, которые можно использовать для проведения исследований.

Как показывают результаты наших ис-следований, предпосевная обработка семян культуральной жидкостью *Rizoctonia solani* снижала всхожесть семян артишока колюче-го в 2 раза (табл. 4).

Таблица 3

Количество проросших семян артишока колючего в чашках Петри

I повторность			II повторность			III повторность		
Замочен-ных в воде	Проросших		Замочен-ных в воде	Проросших		Замочен-ных в воде	Проросших	
	Количество	%		Количество	%		Количество	%
10	10	100	10	9	90	10	8	80

Таблица 4

Влияние культуральной жидкости *Rizoctonia solani* на всхожесть семян артишока колючего (в %)

Микроорганизм	Дни наблюдений (июнь)							
	12.06		14.06		15.06		18.06	
	Всхожесть		Всхожесть		Всхожесть		Всхожесть	
	В кон-троле	В опыте	В контро-ле	В опыте	В кон-троле	В опыте	В контро-ле	В опыте
<i>Rizoctonia solani</i>	40	20	40	20	44	34	48	35

Исследованиями установлено, что внесение КФУ положительно повлияло на всхожесть семян артишока колючего (табл. 5). Как показывают результаты наших опытов, в обоих вариантах как мочевины, так и аммиачная селитра при внесении КФУ снижали агрессивность фитопатогена по сравнению с контролем на 10–20%. Выявлено, что КФУ с аммиачной селитрой стимулирует всхожесть семян артишока колючего больше по сравнению с КФУ с мочевиной.

Различные дозы КФУ по-разному влияют на энергию всхожести семян. Опыты с КФУ в дозе 0,800 мг активизировали прорастание семян до 5 раз, а 0,600 мг до 3 раз (табл. 6).

Из данных табл. 6 также следует, что различные дозы КФУ также по-разному влияют на энергию всхожести семян. Опыты с КФУ в дозе 0,800 мг активизировали прорастание семян на 2% в варианте с мочевиной и на 11 раз в варианте с аммиачной селитрой (табл. 6).

Обработка семян артишока колючего фитопатогенными микроорганизмами

при внесении КФУ дала большой эффект (4–5 листьев), чем без применения КФУ (2–3 листьев).

Применение КФУ дает различное влияние на прирост стеблей. Нами выявлено, что прирост стеблей в варианте с КФУ больше (5,6–6,6 см) по сравнению с вариантом без применения удобрения. (4,6–5,2 см) (табл. 7).

Результаты наших исследований показывают, что на накопление биомассы растений сильно влияет внесение КФУ. Следует отметить, что при различных дозах КФУ, используемых в опыте, наибольшее накопление биомассы отмечалось в варианте с добавлением КФУ в дозе 2,5 г аммиачной селитры.

Нашими исследованиями установлено, что при обработке семян артишока колючего культуральной жидкостью *Rizoctonia solani* всхожесть семян, рост и развитие проростков; а также накопление биомассы артишока колючего происходит более замедленно без карбамидно-формальдегидного удобрения (КФУ), чем при добавлении его.

Таблица 5

Всхожесть семян артишока колючего (в %)

Повторность опыта	Rizoctonia solani			
	Дни наблюдений			
	12.06	14.06	15.06	18.06
	%	%	%	%
Контроль – аммиачная селитра	0	0	10	20
Контроль – мочевина	0	20	20	20
Вариант – мочевина	20	20	20	30
Вариант – аммиачная селитра	20	10	30	40

Применение КФУ в дозах 0,800 и 0,600 мг положительно влияло на всхожесть во все дни наблюдений. Установлено, что *Rizoctonia solani* оказывает подавляющее действие на всхожесть семян артишока колючего.

Таблица 6

Влияние КФУ на всхожесть семян артишока колючего

№ п/п	Микроорганизмы	Вариант опыта	Удобрения	Дозы	Всхожесть семян в %
2	<i>Rizoctonia solani</i>	Контроль (аммиачная селитра)	–	–	8
		Контроль (мочевина)	–	–	18
		Вариант (мочевина)	КФУ	0,6	23
		Вариант (мочевина)	КФУ	0,8	25
		Номер микроорганизма Вариант (аммиачная селитра)	КФУ	0,6	26
		Номер микроорганизма Вариант (аммиачная селитра)	КФУ	0,8	37

Таблица 7

Влияние внесения КФУ на рост и развитие артишока колючего

№ п/п	Варианты опыта	Дозы КФУ, г	Прирост стеблей	
			в см	%
1.	Аммиачная селитра (контроль)	–	5,2	100
2.	Мочевина (контроль)	–	4,6	100
3.	Мочевина	0,6	5,2	113
4.	Мочевина	1,2	5,5	119
5.	Мочевина	1,8	5,5	119
6.	Аммиачная селитра	0,8	5,5	105
7.	Аммиачная селитра	1,6	5,6	107
8.	Аммиачная селитра	2,5	5,6	107

Таблица 8

Влияние внесения КФУ на накопление биомассы артишока колючего (в г)

№ п/п	Варианты опыта	Дозы КФУ, г	Накопление биомассы	
			в г	%
1.	Контроль – аммиачная селитра (контроль)	–	308	100
2.	Контроль – мочевина	–	298	100
3.	Вариант – мочевина	0,6	312	104
4.	Вариант – мочевина	1,2	313	105
5.	Вариант – мочевина	1,8	317	106
6.	Вариант – аммиачная селитра	0,8	324	105
7.	Вариант – аммиачная селитра	1,6	334	108
8.	Вариант – аммиачная селитра	2,5	348	112

Влияние КФУ на процесс нитрификации в прикорневой зоне растений больных корневой гнилью и здоровых

Известно, что минеральные удобрения не только повышают урожайность растений, но и ускоряют микробиологические процессы, происходящие в почве.

В связи с этим следует выяснить, имеется ли связь между повышением микробиологической активности почвы и внесением удобрений. Результаты наших исследований свидетельствуют в том, что под действием удобрений возрастало общее количество нитрифицирующих бактерий.

Результаты наших исследований (табл. 9) показывают, что в контрольном варианте, где КФУ отсутствуют, количество нитрифицирующих бактерий в 1 фазе составило 2,5 млн шт. на 1 г сухой почвы, а во второй фазе – 1,7 млн шт. на 1 г сухой почвы. В вариантах с внесением КФУ количество нитрифицирующих бактерий заметно возросло по сравнению с контролем. Наибольшее количество нитрифицирующих бактерий было в 3 варианте опыта, где количество бактерий составляло 4,48 и 2,46 млн на 1 г сухой почвы.

Необходимо отметить, что количество нитрифицирующих бактерий в прикорневой зоне зараженных корневой гнилью растений артишока колючего резко снижается. Так, в варианте 6 в 1 фазе количество нитрифицирующих бактерий составило 2,03 млн шт. на 1 г сухой почвы, когда в варианте 2 количество нитрифицирующих бактерий составило 4,06 млн шт. на 1 г сухой почвы. Аналогичное явление было обнаружено и при сравнении других вариантов.

Все это дает возможность заключить, что КФУ способствует увеличению количества нитрифицирующих бактерий в прикорневой зоне артишока колючего. Следует также отметить, что количество нитрифицирующих бактерий в прикорневой зоне зараженных корневой гнилью растений артишока колючего ниже, чем в прикорневой зоне здоровых растений.

Выводы

1. Результаты проведенных нами исследований по влиянию *Rizoctonia solani* Kuehn. свидетельствуют в том, что микромицеты оказывают подавляющее действие на всхожесть семян, рост, развитие и накопление биомассы артишока колючего.

Таблица 9

Количество нитрифицирующих бактерий в почвах с внесением КФУ

№ п/п	Варианты опыта	Количество бактерий			
		I фаза		II фаза	
		в млн на 1 г сухой почвы	в % к контр.	в млн на 1 г сухой почвы	в % к контр.
1.	4,3 г селитра аммонийная (контроль)	2,50	—	1,76	—
2.	1,6 г селитра аммонийная + 1,1 г КФУ семена незараженные	2,29	91,6	1,68	95,4
3.	3,2 г селитра аммонийная + 0,8 г КФУ семена незараженные	4,06	162,4	2,36	134,1
4.	4,9 г селитра аммонийная + 0,5 г КФУ семена незараженные	4,48	179,2	2,46	139,8
5.	1,6 г селитра аммонийная + 1,1 г КФУ семена зараженные	1,20	52,4	0,91	51,7
6.	3,2 г селитра аммонийная + 0,8 г КФУ семена зараженные	2,03	81,2	1,60	90,1
7.	4,9 г селитра аммонийная + 0,5 г КФУ семена зараженные	2,26	90,4	1,30	73,9

Установлено, что внесение КФУ снижает агрессивность выше указанных фитопатогенных микроорганизмов на 10–20% по сравнению с контролем.

2. Применение КФУ в дозе 2,5 г оказало более эффективное действие на всхожесть семян и ускорение появления настоящих листьев артишока колючего. Применение КФУ активизировало накопление биомассы артишока колючего по сравнению с контролем (от 2 до 3%).

3. КФУ способствует увеличению количества нитрифицирующих бактерий в прикорневой зоне артишока колючего. Количество нитрифицирующих бактерий в прикорневой зоне зараженных корневой гнилью растений артишока колючего снижено по сравнению с прикорневой зоной здоровых растений.

Список литературы

1. Абзалов А.А. Влияние уротропина на урожайность хлопчатника и его поражаемость гоммозом // Биологи-

ческие и химические методы борьбы в интегрированной защите растений от вредителей и болезней. – Ташкент, 1989. – С. 76–81.

2. Атакузиев Р.А., Сафаязов Д.С. Оксиредуктазная активность листьев хлопчатника // Хлопководство. – 1980. – № 3.

3. Грушевой С.Е. Сельскохозяйственная фитопатология. – М., Колос, 1965. – 447 с.

4. Нешина А.Н., Халилева А.Ш., Саидумарова Д. Использование хлопчатником повышенных доз азотных удобрений // Труды СоюзНИХИ. – Т., 1966. – вып. 10.

5. Першин Т.П. Эффективность ранних подкормок на хлопчатнике: автореф. дис. ... канд. – Т., 1959.

6. Переспыкин В.Ф. Сельскохозяйственная фитопатология. – Киев: Нукова думка, 1982. – С. 187–189.

7. Пирахунов Т.П., Ниёзалиев И.Н., Абдусаматов А.А., Бесполов Н.Ф., Курбонбоев Қ.Қ., Абзалов А.А., Чепинога С.И., Зеленин Н.Н., Кир И.Н., Гриценко Ф.М., Қориев А.Қ., Тожимуротов Н.Т., Ким Л.М. Ўзбекистон ССЖ жамоа ва давлат хўжаликларида карбамид формальдегид ўғитларини қўллаш бўйича тавсиялар. – Тошкент, 1991. – С. 6 (узб.).

8. Саттарова Р.К. Действие новых препаратов на рост и развитие основных возбудителей болезней хлопчатника // Труды ТашСХИ. – 1991.

9. Хейеалид Масед Насер. Изучение химических препаратов против корневых гнилей хлопчатника: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – М., 1981.

УДК 634.0.116/235. 216

О РЕЗУЛЬТАТАХ УСПЕШНОЙ ИНТРОДУКЦИИ И АККЛИМАТИЗАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД В ПОЯСЕ АРЧОВЫХ ЛЕСОВ КЫРГЫЗСТАНА**Шамшиев Б.Н., Исмаилова Ж.А., Турдуев А.Э., Мурзакулов С.С.***МОУН КР «Ошский технологический университет им. академика М. Адышева»,**Osh, e-mail: shamshiev@list.ru*

Получены новые данные в разработке лесоводственно-экологических и лесокультурных основ восстановления арчовников Кыргызстана, а также методов организации устойчивого их использования. Развита теоретическая позиция и разработаны методология и методы интродукции и акклиматизации ценных древесных растений инорайонного происхождения и создания из них лесных культур. На основании полученных данных предложена организация комплекса лесохозяйственных работ, лесокультурных и природоохранных мероприятий в арчовых лесах и редколесьях Туркестано-Алайского лесорастительного района. Выявлены особенности интродуцентов древесных пород в процессе их испытания в условиях опытного хозяйства, отобраны наиболее оптимальные варианты перспективных видов и форм, рекомендуемых для лесоразведения и озеленения.

Ключевые слова: арчовые леса, экология, естественное возобновление, интродуценты, рост, развитие, подрост, культуры

ABOUT THE RESULTS OF THE SUCCESSFUL INTRODUCTION AND ACCLIMATIZATION OF TREE SPECIES IN THE BELTS OF THE JUNIPER FORESTS IN KYRGYZSTAN**Shamshiev B.N., Ismailova Z.A., Turduev A.E., Murzakulov S.S.***Ministry of Education and Science of the Kyrgyz Republic «Osh Technological University named after academician M.M. Adyshev», Osh, e-mail: shamshiev@list.ru*

There received new data in the development of wooden – ecological and wooden-cultural bases restoration of junipers in Kyrgyzstan, also methods of organizing the sustainable use of them. A theoretical position is developed and elaborated methodologies and methods of the introduction and acclimatization of valuable woody plants in different regions origin and the creation of the plantations. On the basis of received data was offered a complex organization of forestry operations, wooden culture and environmental activities in the forests and juniper woodlands of Turkestan – Alay forest growth region. Pointed out peculiarities of exotic species of trees during the process of the experiment in the conditions of experience farms, and selected the best variants of promising species and forms which recommended for afforestation and landscaping.

Keywords: juniper forests, ecology, natural regeneration, introducers, growth, development, undergrowth, culture

Арчовые леса Кыргызстана располагаются в большинстве в зонах формирования внутрипочвенных вод, выполняют исключительно важные водоохранную, почвозащитную и противоселевую функции. Однако в процессе многолетнего интенсивного использования, а также в результате возникновения пожаров, наличия вредителей и болезней, эти леса к настоящему времени крайне изрежены, лесные площади сокращаются не только по югу Кыргызстана, но и по всей республике.

Неблагополучное состояние арчовых лесов республики требует разработки мероприятий по повышению объема лесовосстановительных мероприятий, которое требует большого количества посадочного материала древесных и кустарниковых пород.

Для повышения защитных функций арчовых лесов и редколесий, расстроенных сильной антропогенной нагрузкой, необходима их реконструкция и создание культур

из интродуцентов. Выращивание искусственных лесных насаждений может быть успешным только при выполнении комплекса научно обоснованных мероприятий, обеспечивающих оптимальные экологические условия на протяжении всего цикла лесокультурного производства. Эта проблема является актуальной как в поясе горных арчовых лесов, так и для всего лесного хозяйства республики.

Целью настоящего исследования является изучение теоретических и практических проблем лесовосстановления и разработка лесоводственно-экологических мероприятий, направленных на повышение продуктивности созданных культур интродуцированных древесных пород, а также отбор наиболее перспективных видов и форм акклиматизированных интродуцированных пород в поясе арчовых лесов и редколесий, рекомендуемых для лесоразведения и озеленения.

Материалы и методы исследования

Основной научной опытной базой по интродукции древесных растений в поясе арчовых лесов является Кара-Койское лесное опытное хозяйство, Институт комплексного использования природных ресурсов (ИКИПР) Южного отделения Национальной академии наук КР (ЮО НАН КР), расположенное в Ноокатском районе, в юго-западной части Ошской области, в отрогах Алайского хребта, на высоте 2500 м над уровнем моря. Расстояние от г. Оша 75 км, от районного центра 35 км. Общая площадь Кара-Койского опытного хозяйства составляет 533 га, из них: площадь, покрытая лесом – 97 га; лесные культуры – 81 га; прогалины – 6 га; редины арчи – 20 га; пашни – 5,2 га; питомник – 1,3 га; скалы и каменистые осыпи – 183 га; крутые склоны – 115 га; реки, пастбища – 26 га. Из 533 га общей площади 259 га, или 48%, непригодны к хозяйственному использованию.

Практические работы в этой области начаты с весны 1957 г. под руководством и при непосредственном участии зам. директора Киргизской ЛОС П.Н. Матвеева. Преимущественное большинство семян и саженцев деревьев и кустарников для испытания в поясе арчовых лесов было взято из Теплоключенского лесного опытного хозяйства, главного Ботанического сада г. Бишкека, а некоторые выращены на месте из семян, заготовленных в различных географических зонах России, Крыма, Кавказа и др. Программой работ предусматривалось испытание технологии выращивания арчи в питомнике, создание лесных культур и подбор ассортимента деревьев и кустарников и выявление наиболее перспективных из них для выращивания в условиях Алайского хребта.

В статье использованы результаты анализа материалов, собранные авторами в стационарных условиях, полученные при маршрутном изучении интродуцентов в основных можжевеловых экосистемах Кыргызстана. Для анализа и оценки использовались материалы лесоустройства, полученные путем инвентаризации леса. Для определения общей оценки по категориям состояния древостоев Кыргызстана использовались методики, разработанные Институтом леса НАН КР, а также кафедрой экологии и защиты леса Московского государственного университета леса [1]. На опытных участках лесных культур Кара-Койского лесного опытного хозяйства ИКИПР НАН Кыргызстана изучены влияние породного состава, типов и способов размещения, густоты, агротехника выращивания и успешность роста культур. Изучена также динамика роста различных культур инорайонного происхождения, выявлены закономерности формирования искусственных молодняков и их продуктивность. Обследованы все культуры, заложенные площадками. При этом проведено маршрутное обследование культур и интродуцентов на площади около 81 га. Проведены сезонные (с марта по октябрь включительно) наблюдения за ростом и развитием интродуцированных растений хвойных и лиственных пород на стационарных объектах (в учете более 93 видов растений), уточнены площади посаженных лесных культур, дан анализ их современного состояния, уточнен и дополнен список интродуцированных древесно-кустарниковых пород в условиях Кара-Койского лесоопытного хозяйства. Для оценки перспективности мы применяли методику оценки рекреационного потенциала насаждений С.Л. Рысина, которая предусматривает оценку лесного массива, объединен-

ное в три основные группы: привлекательность леса, его комфортность для отдыхающих и устойчивость к рекреационному воздействию. Для изучения искусственных насаждений модифицированная нами методика основывается на «Классификации деревьев IUFRO» (Мелехов, 2002) и «Методике оценки состояния древесных интродуцентов на урбанизированных территориях» [2]. По нашему мнению, для того чтобы объективно оценить качество интродуцентов, недостаточно изучение его таксационных характеристик. Поэтому такая работа должна проводиться по трем направлениям:

- 1) оценка качества древесных растений в насаждении;
- 2) оценка привлекательности интродуцентов в целом;
- 3) оценка стабильности насаждения.

По исследованиям интродуцированных пород все виды по степени перспективности делились на три группы: первая – наиболее перспективная. К ней относили породы, характеризующиеся зимостойкостью, декоративностью, способностью к семенному и вегетативному размножению, вторая – перспективная, ее составляют виды, сохраняющие декоративность, способные к семенному размножению, но менее перспективные, чем относящиеся к 1-й группе и третья – неперспективная, виды, обладающие недостаточной устойчивостью в данных условиях.

Результаты исследования и их обсуждение

Ассортимент вновь введенных пород в первый год насчитывал 15 видов деревьев и кустарников. В последующие годы работы по введению новых пород значительно расширились. Создавались опытные лесные культуры, велись глубокие лесоводственно-биологические, гидрологические, фито-энтомологические и другие исследования. За прошедшие годы в поясе арчовых лесов на указанной выше площади создано более 81 га опытных культур, из них: арчи – 28 га, березы – 18 га, ели Шренка – 19 га, лиственницы сибирской – 16 га, сосны обыкновенной и разных видов пихт, и создан питомник – 1,3 га. На участке интродукционных культур испытывались и продолжают испытываться около 72 видов древесно-кустарниковых пород из различных географических зон СНГ [6].

До начала работ участки горных склонов использовались в качестве пастбищных угодий. Почвы отличались сильной сбитостью дернового горизонта, смывистостью, бедностью основными элементами питания. Одновременно с первыми посадками выпас скота по всей площади, закрепленной за Наукатским лесным опытным хозяйством, был прекращен. Улучшение водно-физических свойств почв происходило под взаимным влиянием древесной и травянистой

растительности. Многие испытанные породы в условиях пояса арчовых лесов в Кара-Койском ЛОХ показали перспективность. Такие породы, как лиственница сибирская, ель тяньшанская, берёза бородавчатая, по своей производительности приблизились к I–II классам бонитета естественных насаждений, что в достаточно убедительной форме подтверждает практическую важность проводимых научных работ в опытном хозяйстве [6].

Необходимо отметить, что наилучшие результаты в условиях юга Республики при разведении лиственницы сибирской, ели, сосны, пихты, березы бородавчатой были достигнуты именно в Кара-Койском лесном опытном хозяйстве. Результаты этих работ легли в основу научно-исследовательских и практических рекомендаций по методике восстановления арчовых лесов.

Все интродукционные исследования в Кыргызстане – это результат работы ученых-лесоводов Кыргызстана, которая потребовала многих лет большого кропотливого практического и научного труда теоретиков и практиков. Помогали в этом многие ученые из Средней Азии (Узбекистана, Таджикистана, а также Казахстана). По итогам их исследований изданы рекомендации по выращиванию посадочного материала и созданию культур, которые внедрены в лесхозах республик Средней Азии. Только лесхозами Ошской и Баткенской областей заложены лесные культуры в поясе арчовых лесов на площади более 1300 га.

К настоящему времени в районе исследований в основном решены отдельные вопросы по выращиванию посадочного материала и созданию лесных культур арчи в увязке с гидрологией, интродукцией видов инорайонного происхождения, биологией вредителей и болезней арчи.

Однако до сих пор отсутствуют прикладные исследования и практические обобщения, учитывающие существенные социально-экономические изменения в последние десятилетия: разработка Концепции управления лесами, принятие Лесного кодекса КР, ряда положений по природопользованию и лесопользованию, создание национальных парков, введение заповедного режима и др. Поэтому настоящая статья посвящена исследованию комплекса вопросов, направленных на сохранение, восстановление, устройство и ведение хозяйства в арчовых лесах.

Наши исследования по прогнозированию эффекта интродукции древесных по-

род в поясе арчовых лесов проводились на интродукционном участке и в культурах Кара-Койского лесоопытного хозяйства. Выявленные лесоводственно-экологические особенности интродуцентов в процессе их испытания в условиях опытного хозяйства позволили отобрать наиболее оптимальные варианты перспективных видов и форм, рекомендуемых для лесоразведения и озеленения. Инвентаризация и таксация интродуцентов древесных пород ККЛОХ через 57 лет показала, что к настоящему времени на интродукционных участках и в культурах сохранилось 93 видов [3].

Опыт интродукции хвойных культур свидетельствует о высокой устойчивости и хорошем росте, в частности из видов семейства *Pinaceae*, успешно интродуцированных в районе исследования, стоит обратить особое внимание на роды *Picea*, *Larix*, *Pseudotsuga*. Значительный потенциал в группе перспективных имеют виды из рода *Abies*. Совершенно неперспективными в условиях арчового пояса оказались виды из рода *Pinus* и *Juniperus* (за исключением отдельных видов), многие культуры которых погибли (85%) и сохранились отдельные экземпляры только на поливе.

Большинство интродуцированных древесных пород успешно прошли интродукционное испытание и вполне перспективны для широкого введения в пояс арчовых лесов и для озеленения. Из общего количества видов ККЛОХ (93 вида) успешно введены в культуру как наиболее перспективные и рекомендуемые – 18 видов, перспективны для более широкого использования в озеленении – 31, неперспективные, требующие дальнейшего экспериментального изучения – 44 вида (таблица).

Анализ географических культур лиственных пород показал, что из числа лиственных пород наиболее перспективны и отличаются большей продуктивностью 11 видов. Перспективными видами оказались еще 17 видов и неперспективными для данного высотного пояса оказались 33 вида.

На основании собственных исследований из 61 формы видов лиственных пород мы осуществили подбор наиболее перспективных, прошедших испытания в условиях района исследований. В их числе из семейств *Betula* – 4 формы, *Gaprifoliaceae* – 1, *Rosaceae* – 5 и *Fabaceae* – 1. Изучение состояния интродуцированных насаждений на основании наших исследований позволяет сделать заключение, что большинство вводимых новых интродуцированных видов

Категории групп интродуцированных видов по степени перспективности их внедрения в пояс арчевых лесов Кыргызстана

№ п/п	Семейство	Кол-во видов	Категория групп		
			*	**	***
1.	<i>Pinaceae</i> (Сосновые)	26	7	13	6
2.	<i>Cupressaceae</i> (Кипарисовые)	6	–	1	5
3.	<i>Betulaceae</i> (Березовые)	12	4	6	2
4.	<i>Salicaceae</i> (Ивовые)	1	–	1	-
5.	<i>Gaprifoliaceae</i> (Жимолостные)	5	1	2	2
6.	<i>Rosaceae</i> (Розоцветные)	14	5	3	6
7.	<i>Aceraceae</i> (Кленовые)	6	–	–	6
8.	<i>Tiliaceae</i> (Липовые)	1	–	–	1
9.	<i>Elaeagnaceae</i> (Лоховые)	3	–	1	2
10.	<i>Grossulariaceae</i> (Крыжовниковые)	2	–	2	–
11.	<i>Fabaceae</i> (Бобовые)	4	1	–	3
12.	<i>Rutaceae</i> (Рутовые)	1	–	–	1
13.	<i>Celastraceae</i> (Бересклетовые)	1	–	–	1
14.	<i>Ulmaceae</i> (Вязовые)	3	–	–	3
15.	<i>Juglandaceae</i> (Ореховые)	2	–	–	2
16.	<i>Anacardiaceae</i> (Сумаховые)	1	–	–	1
17.	<i>Oleaceae</i> (Маслинные)	5	–	2	3
	ИТОГО	93	18	31	44

Примечания:

* – наиболее перспективный вид успешно введен в культуру и рекомендуемые в пояс арчевых лесов;

** – перспективный вид испытанные в культурах предлагаемые для широкого использования;

*** – неперспективный вид требует дальнейшего изучения с целью определения его перспективности.

и форм древесных пород должны проходить строгий отбор на толерантность к условиям района произрастания. Для повышения эффективности насаждений и увеличения сроков их эксплуатации необходима также организация нормального водообеспечения и соблюдения других агротехнических приемов [3].

Нами установлено, что древесные растения – интродуценты ослаблены, но находятся в удовлетворительном состоянии. Около 45–60% искусственных насаждений опытных культур нуждаются в реконструкции. Основные причины, вызвавшие ослабление древесных растений, – большая загущенность насаждения и недостаточные рубки ухода, увеличивающиеся антропогенные и рекреационные нагрузки и увеличение ослабленных деревьев. Растения местами угнетены, приобретают ржавый вид, особенно с ветробойной стороны, замедляется рост их скелетных частей, снижается репродуктивная способность. Чрезмерная загущенность интродуцентов прошлых лет

с возрастом приводит к возрастанию конкуренции в борьбе за влагу между отдельными деревьями, раннему смыканию крон в рядах, затенению деревьев друг с другом, что в итоге приводит к снижению плодоношения. Наблюдается низкая урожайность и качество созданных культур, поэтому необходимо создавать высокопроизводительные культуры путем реконструкции существующих искусственно созданных культур интродуцентов путем проведения санитарных прочисток, обрезки, формирования крон с применением передовых опытов [4].

Введение интродуцентов в пояс арчевых лесов дает возможность существенно улучшить общую экологическую обстановку и получать при этом дополнительно древесину от лесохозяйственных мероприятий – при проведении рубок ухода. Но введение их допустимо лишь на свободных площадях и на участках, где отсутствуют процессы естественного возобновления и подрост основной лесобразующей породы арчи [5].

Выводы

Изучение и обобщение производственного опыта произрастания интродуцированных древесных пород в поясе арчовых лесов Кыргызстана позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Инвентаризация и таксация интродуцентов древесных пород ККЛОХ через 57-летний период показала, что на интродукционных участках и в культурах сохранились 93 вида.

2. Из общего количества видов успешно введены в культуру как наиболее перспективные и рекомендуемые – 18 видов, перспективны для более широкого использования в озеленении – 31, неперспективные требующие дальнейшего экспериментального изучения – 44 вида.

3. Установлено, что в интродуцентах опытных культур наблюдается большая загущенность насаждения и отсутствие рубок ухода, около 45–60% искусственных насаждений нуждаются в реконструкции.

4. Целесообразно лесхозам массово распространить в поясе арчовых лесов Кыргызстана с целью внедрения ассортимента древесных пород успешно введенные в культуры как наиболее перспективные

(рекомендуемые) виды интродуцированных пород, а также перспективные для широкого использования в озеленении и в перспективе создавать высокопроизводительные культуры с учетом их реконструкции путем проведения санитарных прочисток, обрезки и формирования крон.

Список литературы

1. Мозолевская Е.Г., Катаев О.А., Соколова Э.С. Методы лесопатологического обследования очагов стволовых вредителей и болезней леса. – М.: Лесн. пром-сть, 1984. – 152 с.
2. Рысин С.Л. Оценка рекреационного потенциала искусственных насаждений в пригородных лесах. – М.: МГУ Л, 1997. – 20 с.
3. Шамшиев Б.Н., Мурзакулов С.С., Турдуев А.Э. Особенности развития интродукции и акклиматизации деревьев и кустарников в культурах и питомниках для восстановления арчовых лесов и редколесий // Известия ОшТУ. – Ош, 2013. – № 2. – С. 197–202.
4. Шамшиев Б.Н., Исмаилова Ж.А. Природопользование в условиях особо охраняемых природных территорий Кыргызстана // Известия ОшТУ. Материалы международной конференции, посвящённое 50-летию ОшТУ. – Ош, 2014. – № 2. – С. 147–151.
5. Шамшиев Б.Н., Исмаилова Ж.А. Сохранение и восстановление биологического разнообразия лесов Кыргызатинского национального природного парка // Известия ОшТУ. – Ош, 2014. – № 1. – С. 128–133.
6. Чуб А.В. Искусственное лесоразведение в поясе арчовых лесов Южной Киргизии // Лесоводственные и лесокультурные исследования в Киргизии. – Фрунзе: Илим, 1988. – С. 67–83.

УДК 621.642.88

РАЗВИТИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ОЦЕНКИ РИСКА ЧС В РЕЗЕРВУАРНЫХ ПАРКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА

**Аксенов С.Г., Елизарьев А.Н., Манякова Г.М., Габдулхаков Р.Р.,
Кияшко Л.Ю., Акшенцев В.В.**

*ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»,
Уфа, e-mail: gulnara-333@mail.ru*

Проведен анализ аварийности на объектах нефтепродуктообеспечения. Построена модель резервуарного парка. На основе метода экспертных оценок построен взвешенный оргграф, показывающий влияние различных компонентов на резервуары. Проанализированы особенности применения методов системного анализа для оценки риска возникновения чрезвычайной ситуации в резервуарных парках. Предложены подходы к развитию методических основ оценки вероятности возникновения эффекта BLEVE по ГОСТу Р 12.3.047-2012 на основе геометрического определения вероятности, оценки пределов огнестойкости материала резервуара и давления, возникающего внутри резервуара, а также времени воздействия теплового потока на резервуар, которые учитывают многие факторы: конструктивные особенности резервуаров и нефтебаз, технологические особенности обеспечения безопасности. На основе предложенных методов разработан алгоритм оценки возможности возникновения эффекта BLEVE.

Ключевые слова: резервуарный парк, объект нефтепродуктообеспечения, оценка риска, методы системного анализа, эффект BLEVE

DEVELOPMENT OF METHODOLOGICAL BASES OF THE EMERGENCY RISK ASSESSMENT IN RESERVOIR PARKS WITH USE OF THE ANALYSIS SYSTEM METHODS

**Aksenov S.G., Elizarev A.N., Manyakova G.M., Gabdulkhakov R.R.,
Kiiashko L.Y., Akshentsev V.V.**

Ufa State Aviation Technical University, Ufa, e-mail: gulnara-333@mail.ru

There was an analysis of accident rate on objects of oil products supply that was carried out. The model of reservoir park was developed. Based on method of expert evaluations, the weighed orgraph showing influence of various components on tanks got constructed. Different methods of the system analysis for an assessment of risk and emergence of an emergency situation in reservoir parks were analyzed. After, the approaches to development of methodical bases of an assessment of probability of emergence of effect of BLEVE were offered in accordance with GOST P 12.3.047-2012 and geometrical definition of probability. Based on an assessment of limits of fire resistance of material of the tank and pressure arising in the tank, the time of influenced a thermal stream for the tank, which consider many factors: design features of tanks and oil depots, technological features of safety. On the basis of the offered methods the algorithm of an assessment of possibility of effect of BLEVE is developed.

Keywords: reservoir park, objects of oil products supply, risk assessment, methods of the system analysis, effect BLEVE

Развитие нефтяной промышленности диктует жёсткие условия обеспечения комплексной безопасности объектов с целью защиты как коммерческих интересов, так и населения и территорий. Особую актуальность обеспечение безопасности приобретает сегодня из-за критического сближения опасных производственных объектов с территорией активной жизнедеятельности населения.

В этой связи анализ рисков возникновения ЧС необходим для обоснованного выбора методов предупреждения неблагоприятных последствий воздействия опасностей на объекты. На сегодняшний день не развита единая методологическая база по оценке риска возникновения ЧС, слабо

развиты методические основы учета вариативности последствий ЧС в резервуарных парках, в том числе эффекта домино и эффекта BLEVE. В этой связи необходимо развитие методических основ прогноза риска ЧС в резервуарных парках.

Первые разработки в оценке риска (на основе дерева отказов), появились в 60 годы прошлого столетия. В последующие 10 лет начали применять методы анализа причин и последствий. Широкого развития и использования достигли множество методов системного анализа для оценки безопасности объекта экономики, такие как дерево отказов, дерево событий, сети GERT, моделирование на основе оргграфов и другие [3, 6, 7, 9].

При выборе метода анализа риска точность и адекватность оценки зависят от этапа функционирования рассматриваемого объекта, цели анализа, типа производственного объекта, характера опасности и т.п. Владение необходимой информацией является важным условием проведения оценки риска [3]. Оценка риска возникновения чрезвычайной ситуации в резервуарных парках включает анализ и обработку статистических данных об аварийности на объектах хранения нефтепродуктов на основе годовых отчетов о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в период с 2005 по 2015 г. и прочих информационных ресурсов. Анализ литературных источников показал, что в среднем вероятность возникновения аварии на объектах нефтепродуктообеспечения составляет $3,6 \times 10^{-3}$ год⁻¹ [2].

На основе всей совокупности методов можно представить резервуарный парк как систему, состоящую из различных взаимосвязанных элементов, обладающих различными свойствами (рис. 1).

Анализ резервуарного парка как системы предполагает анализ взаимосвязей его отдельных элементов. Поэтому целесообразно использовать метод анализа на основе орграфов. Для резервуарного парка с помощью взвешенных орграфов можно определить влияние различных компонентов системы на резервуары, приводящие к ЧС (разрушающее действие). На рис. 2 представлен взвешенный орграф для резервуарного парка. Весовые значения влияния внешних и внутренних факторов, приводящих к разрушению резервуара с нефтепродуктом, получены методом экспертных оценок (20 экспертов, среднее значение). Анализ орграфа позволяет выявить как метод взвешенных орграфов также используется при анализе загрязнения окружающей среды. Так, в работе [8] представлен взвешенный орграф, описывающий экологическую ситуацию в городе, который позволяет определить степень влияния различных факторов на уровень загрязнения города.

При решении как экологических, так и техногенных задач установить основные причины и определить вероятность возникновения аварии можно, используя метод построения дерева отказов, который нашел наибольшую применимость при оценке риска.

Метод дерева отказов широко используется при анализе риска возникновения ЧС на опасных производственных объектах, при выявлении причин выхода из строя технического оборудования. Так, в работе [1] данный метод используется для выявления причин отказа технологического оборудования, применяемого на нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах.

При анализе риска возникновения ЧС помимо причин особое значение имеет оценка последствий. Анализ литературных источников показал, что наиболее эффективным методом является дерево событий, представляющее собой схему причинно-следственных закономерностей возникновения и развития аварий. В работе [4] приведено дерево событий для определения последовательности и сочетания различных событий, возникающих в результате разлива бензина на проезжую часть.

С помощью дерева событий можно определить вариацию развития пролива при прохождении ливневых осадков с низкой вероятностью воспламенения, (с преимущественной угрозой загрязнения литосферы и гидросферы) и без осадков (с высокой вероятностью образования пожара пролива). Важным этапом прогноза является учет возможности возникновения эффекта BLEVE – как элемента наиболее опасного развития сценария ЧС в резервуарном парке.

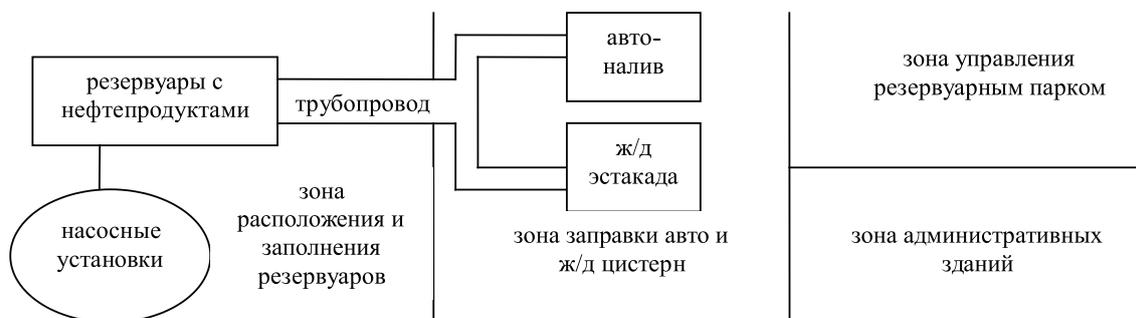


Рис. 1. Модель системы «Резервуарный парк»

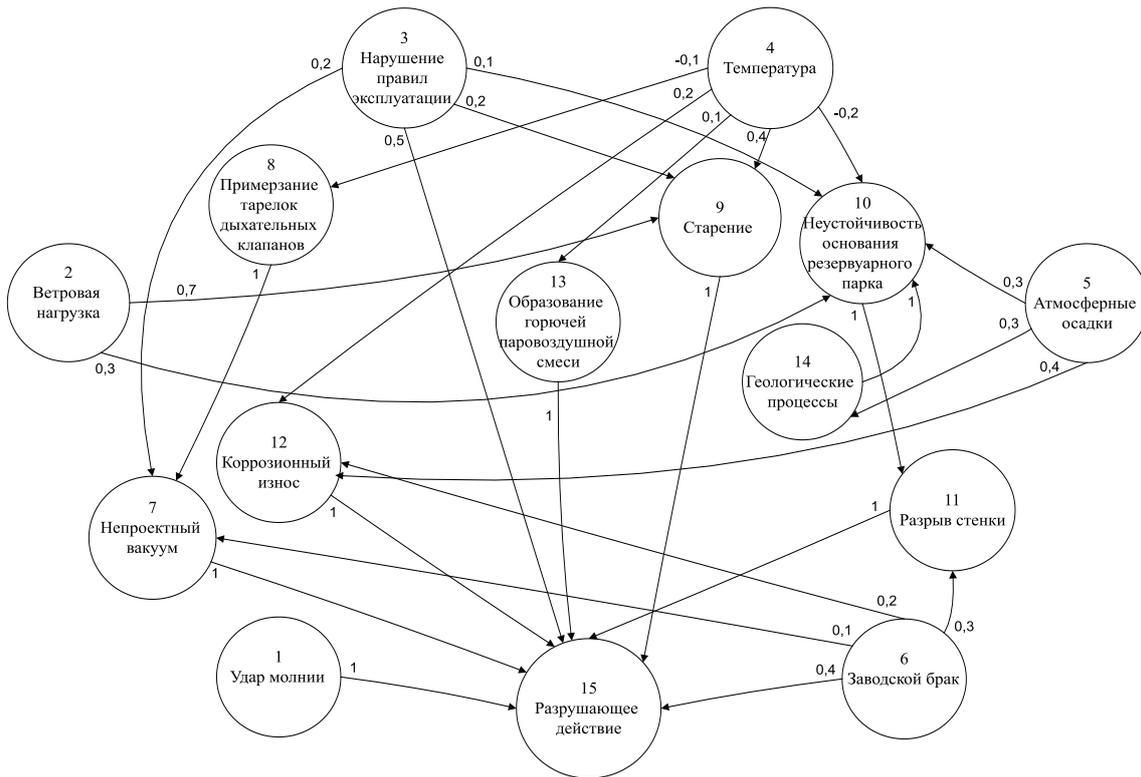


Рис. 2. Взвешенный орграф для резервуарного парка

В то же время методическая основа оценки возможности эффекта BLEVE находится на начальном этапе. Как показал анализ исследований в данной области, при оценке возможности возникновения эффекта BLEVE применяют несколько методов.

Широкое использование нашла методика оценки BLEVE согласно ГОСТу Р 12.3.047-2012, в которой рассчитывают показатель δ , характеризующий возможность возникновения волн сжатия и зависящий от свойств хранящегося вещества и технологических особенностей предохранительных клапанов. Если $\delta < 0,35$, BLEVE не происходит. При $\delta > 0,35$ вероятность возникновения данного явления велика.

В то же время при расчете показателя δ не учитывается вероятность попадания резервуара в зону пожара пролива (принимается условно, что резервуар находится в зоне воздействия теплового излучения). В этом случае можно использовать вероятностный метод, который основан на представлении процессов и явлений как случайных событий [5]. Тогда для вероятностной оценки устойчивости резервуаров возможно использование подхода по оценке геометрической вероятности в условиях равновероятного проявления эффекта BLEVE на

территории объекта. Здесь важное значение приобретает установление границ объектов, рассматриваемых при оценке.

При установлении границ площади территории, которая будет находиться в зоне действия теплового излучения пожара, необходимо учесть неравномерность пространственного распределения температуры и интенсивности. Также необходимо определить границы основания резервуаров. При расположении резервуара или нескольких резервуаров в обваловании площадь границ пожара пролива может быть равна площади обвалования. Тогда вероятность возникновения эффекта BLEVE будет определяться по формуле

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n S_{\text{осн.рез}}}{S_{\text{рассм.тер}}} \cdot \frac{S_{\text{пож.прол}}}{S_{\text{рассм.тер}}}, \quad (1)$$

где n – количество резервуаров на рассматриваемой территории (территория, объединенная особенностями рельефа местности или единым обвалованием, шт. резервуаров; $S_{\text{осн.рез}}$ – площадь основания резервуара, м^2 ; $S_{\text{рассм.тер}}$ – площадь рассматриваемой территории, м^2 ; $S_{\text{пож.прол}}$ – площадь пожара пролива, м^2 .

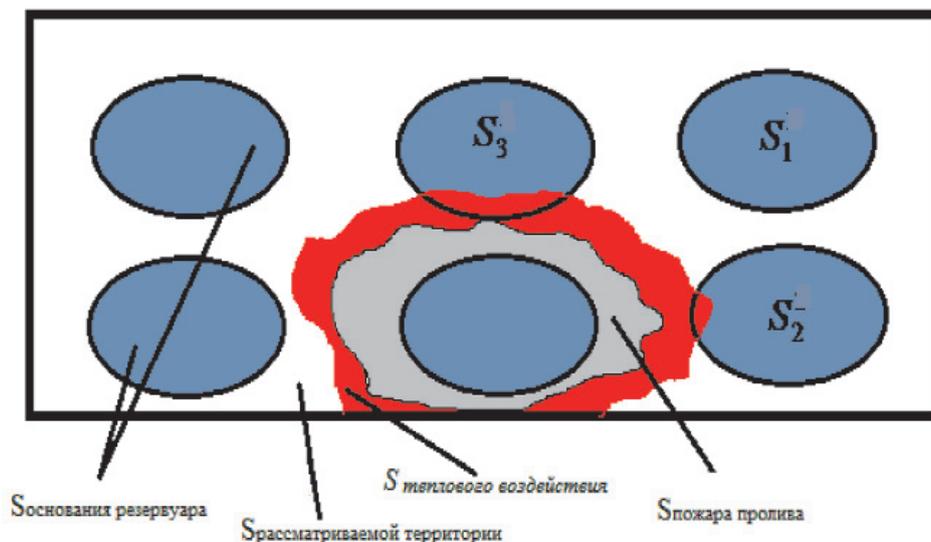


Рис. 3. Расчётная схема оценки вероятности образования эффекта BLEVE в резервуарном парке

Расчётная схема для определения площадей представлена на рис. 3.

Полученное значение вероятности при анализе риска может быть использовано как значение одного из звеньев «дерева отказов» либо как вероятность инициирующего события в «дереве событий», либо как вероятностная составляющая значения риска. В то же время такой подход не учитывает конструктивные особенности резервуаров и интенсивность теплового излучения пожара пролива.

Конструктивные особенности частично можно учесть исходя из оценки пределов огнестойкости материала резервуара и давления, возникающего внутри него. На основании прогноза обстановки рассчитывается предел огнестойкости для резервуаров, находящихся в зоне действия пожара, и определяется возможность разгерметизации резервуара в зависимости от величины интенсивности теплового излучения, температуры и времени их воздействия, с учетом материала, из которого сделан резервуар. Температура на поверхности резервуара определяется на основании закона излучения, по формуле

$$T = \sqrt[4]{\frac{E}{\sigma \cdot A_m}} - 273 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2)$$

где E – энергия передаваемая поверхности при пожаре пролива, Вт/м²; σ – постоянная Стефана – Больцмана, равна $5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²К⁴; A_m – степень черноты, при горении нефтепродуктов допускается принимать 0,9.

Энергия, передаваемая поверхности при пожаре пролива, определяется как интенсивность теплового излучения. Если условно предположить, что давление в резервуаре подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона, то его величину можно определить по формуле

$$P_2 = \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1}, \quad (3)$$

где P_1 – атмосферное давление, кПа; T_1 – температура окружающей среды, °С; T_2 – температура после нагрева, составляет, °С:

С учетом условия прочности по гипотезе О. Мора максимальное давление в резервуаре равно

$$p = \frac{[\sigma_p] \cdot 2t}{d}, \quad (4)$$

где d – диаметр резервуара, м; t – толщина стенки резервуара, равна м; $[\sigma_p]$ – допустимое напряжение на растяжение, МПа.

Если рассчитанное давление превышает допустимое значение, происходит разрушение резервуара и существует вероятность возникновения эффекта BLEVE.

Поскольку поведение паров нефтепродуктов сложно сравнить с поведением идеального газа, описываемым уравнением Менделеева – Клапейрона, то возможность возникновения эффекта BLEVE можно оценить, сопоставив время достижения нефтепродуктом внутри резервуара температуры кипения и время воздействия теплового потока на резервуар с учетом интенсивности теплового излучения.

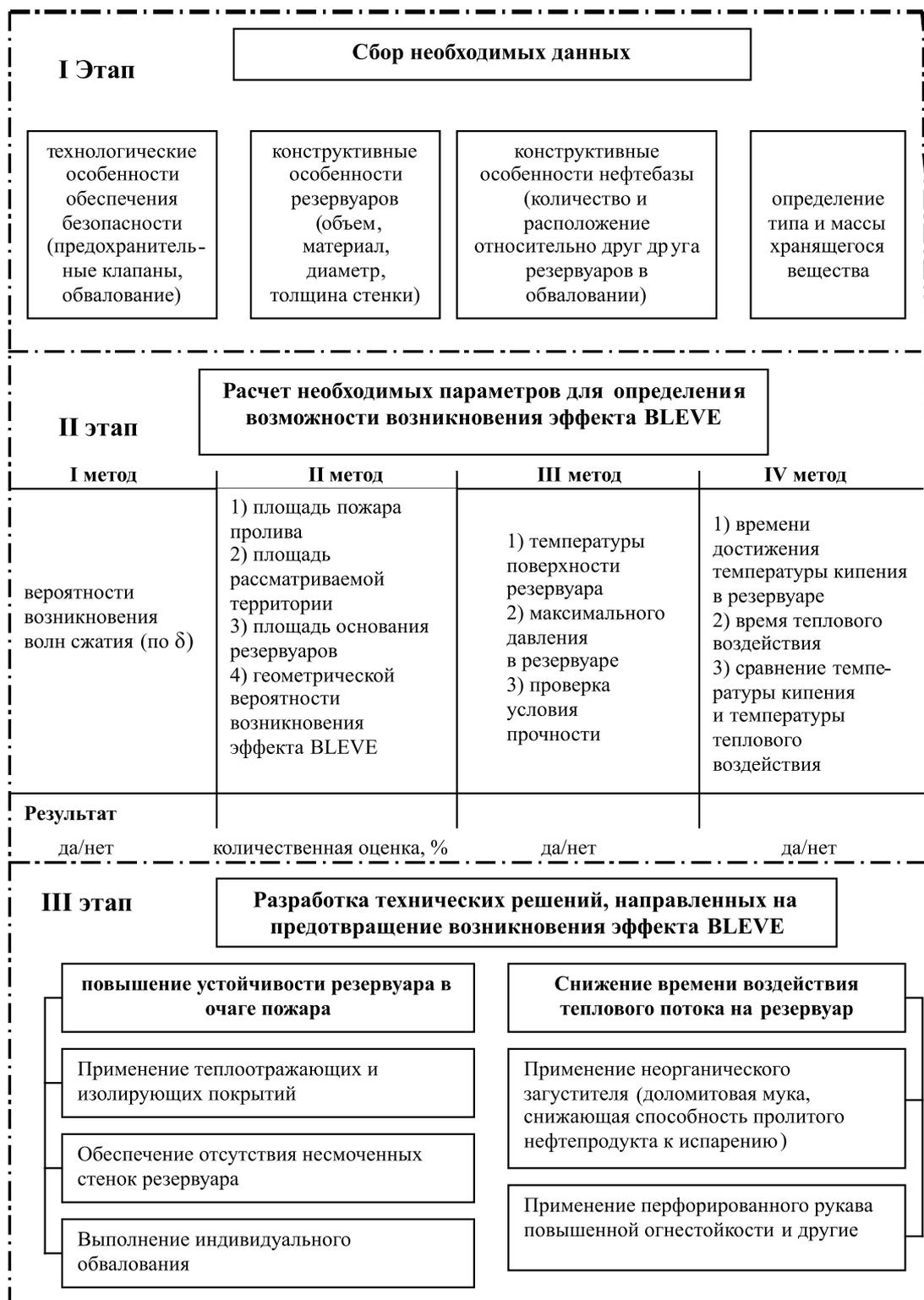


Рис. 4. Алгоритм оценки возможности возникновения эффекта BLEVE

Для оценки продолжительности нагрева нефтепродукта в резервуаре необходимо рассчитать количество энергии, затрачиваемой на приращение температуры нефтепро-

дукта до значения кипения. Оценка времени нагрева содержимого резервуара до температуры кипения проводится на основании расчётного значения интенсивности тепло-

вого излучения с учётом площади поглощающей поверхности резервуара:

$$t_{\text{кип}} = \frac{mc\Delta t}{qS}, \quad (5)$$

где q – интенсивность теплового излучения, воздействующая на резервуар, Вт/м²; m_1 – количество нефтепродукта в резервуаре, кг; Δt – изменение температуры, °С.

Если время достижения нефтепродуктом температуры кипения меньше времени воздействия теплового излучения пожара, то существует вероятность возникновения эффекта BLEVE.

Таким образом, обоснованный выбор подходов к оценке вероятности возникновения эффекта BLEVE можно представить в виде алгоритма (рис. 4).

Таким образом, существующие методы системного анализа и алгоритмы принятия решений позволяют учесть многие факторы влияния, визуально отобразить взаимосвязь причин и вариацию последствий различных ЧС, что повысит своевременность реагирования на изменение состояния безопасности. При анализе возможности возникновения эффекта BLEVE необходимо применение обоснованного выбора метода и/или нескольких методов оценки комплексного учета всех факторов влияния.

Список литературы

1. Богданов В.С., Буренин В.А., Токарев Д.В. Анализ опасностей нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств методом построения «деревьев отказов» // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2002. – № 2. – С. 9–18.
2. Годовой отчет о деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2014 году.
3. Дёмин В.Ф. Научно-методические аспекты риска // Атомная энергия. – 1999. – № 1. – С. 67–75.
4. Екимов В.К. Системные характеристики технических средств, обеспечивающих безопасность эксплуатации автодорожных развязок тоннельного типа // Технологии гражданской безопасности. – 2006. – № 3. – С. 129–134.
5. Елизарьев А.Н., Габдулхаков Р.Р., Ахтямов Р.Г. Методика оперативной оценки риска возникновения чрезвычайной ситуации на объектах нефтепродуктообеспечения в зоне проявления карстовых процессов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – № 2. – С. 15–23.
6. Касьяненко А.А., Михайличенко К.Ю. Анализ риска аварий техногенных систем: – М.: Изд-во РУДН, 2008. – 182 с.
7. Перегудов Ф.И. Введение в системный анализ: учебное пособие для вузов / Ф.И. Перегудов, Ф.П. Тарасенко. – М.: Высшая школа, 1989. – 367 с.
8. Санжапов Б.Х., Кузнецова Т.В. Анализ экологической безопасности городской среды на основе использования потенциальных нечетких отношений // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Строительная информатика. – 2014. – № 1. – С. 24–32.
9. Системный анализ и моделирование процессов в техносфере: учеб. пособие / В.В. Анисимов, И.П. Степанова. – Комсомольск-на-Амуре: ГОУВПО «КнАГТУ». 2006. – 160 с.
10. Юрьева Е. А. Количественный метод оценки риска аварий на опасных производственных объектах нефтегазового комплекса // Ученые записки РГСУ. – 2009. – № 5. – С. 93–98.

УДК 551.57:556.1

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ГЛОБАЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ О ВЛАГОСОДЕРЖАНИИ АТМОСФЕРЫ**Аль-Тамими М.А., Чукин В.В.***ФГБОУ ВО «Российский государственный гидрометеорологический университет»,
Санкт-Петербург, e-mail: muthannaabd@yahoo.com*

Круговорот воды в природе играет большую роль в жизни на планете и тесно связан с обменом энергией между оболочками Земли, что в конечном счете определяет климат. Существуют различные методы дистанционного зондирования водяного пара в атмосфере, однако только спутниковые методы позволяют получить оценки глобального распределения влагосодержания атмосферы. Предлагаемая нами статистическая модель основана на использовании спутниковых данных о влагосодержании атмосферы для оценки глобального испарения. Проведенные расчеты показывают, что относительная ошибка оценки скорости испарения с помощью данной модели не превосходит 1,8%. Поскольку процесс испарения является важным звеном гидрологического цикла и при этом его скорость не измеряется корректно существующими методами зондирования атмосферы, то полученный метод крайне важен для понимания гидрологического цикла и изучения процессов в климатической системе.

Ключевые слова: гидрологический цикл, параметризация, испарение, осадки, влагосодержание атмосферы**PARAMETERIZATION OF GLOBAL EVAPORATION RATE BASED ON SATELLITE DATA OF PRECIPITABLE WATER VAPOR****Al-Tameemi M.A., Chukin V.V.***Russian State Hydrometeorological University, Saint-Petersburg, e-mail: muthannaabd@yahoo.com*

The hydrological cycle plays a key role in life on the our planet. It is closely related with exchanges of energy between Earth's surface and the atmosphere, which ultimately determines the climate. There are various remote sensing methods to estimate atmospheric water vapor, but satellite methods only allow to get estimates global distribution of perceptible water vapor in the atmosphere. we propose a novel statistical model based on using satellite data of the perceptible water vapor in the atmosphere to estimate global evaporation. The calculations show that the relative estimation error of the evaporation rate using the model does not exceed 1,8%. Since the evaporation process is an important part of the hydrological cycle and thus it's rate is not measured properly by existing methods for sounding the atmosphere, the resulting method is very important for understanding the hydrological cycle and for studying the processes of the climate system.

Keywords: water cycle, parameterization, evaporation, precipitation, precipitable water vapor

Гидрологический цикл описывает непрерывное движение воды в природе. Вода необходима для существования жизни на Земле и помогает объединить вместе сушу, океаны и атмосферу в одну интегрированную систему. Циркуляция воды тесно связана с обменом энергией между оболочками Земли, что определяет климат планеты и вызывает значительную изменчивость климата, поскольку изменения климата влияют на качество жизни как раз преимущественно путем изменений гидрологического цикла, который играет важную роль в энергетическом балансе: водяной пар является наиболее важным парниковым газом в атмосфере – значительная часть теплового излучения планеты поглощается атмосферой и переизлучается обратно, существенно увеличивая температуру системы.

Методы дистанционного зондирования водяного пара в атмосфере

Более 99% атмосферной влаги находится в парообразном состоянии.

Водяной пар является важной частью энергетики атмосферы, которая управляет развитием погодообразующих процессов в малых временных масштабах и влияет на климат планеты на больших временных интервалах. Молекулы водяного пара являются важнейшим газовым компонентом атмосферы. В первую очередь они являются главным парниковым газом, который поглощает больше, чем углекислый газ. Перенос водяного пара и связанного с ним скрытого тепла конденсации обеспечивает около 50% переноса тепла от тропиков к полюсам.

Влагосодержание атмосферы является мерой массового содержания водяного пара в вертикальном столбе атмосферы единичного сечения. Этот параметр является интегралом по высоте от вертикального профиля парциального давления водяного пара, которое в свою очередь пропорционально концентрации молекул водяного пара.

Измерения метеорологических станциями

Существует несколько приборов для измерения влажности атмосферного воздуха, такие как гигрометр и психрометр, который измеряет температуру сухого и смоченного термометров. Психрометр изготавливается путем обертывания резервуара термометра влажным материалом с последующим его обдувом, что приводит к понижению температуры в результате испарения воды с материала. Если воздух сухой, испарение будет сильным и температура упадет сильнее, по сравнению с влажным воздухом. Следовательно, разница температур сухого и смоченного термометров может быть использована как индикатор влажности воздуха [2].

Радиозондирование атмосферы

Последние 80 лет радиозонды были главным источником информации о вертикальном профиле атмосферных параметров, используемых при прогнозировании погоды и в климатических исследованиях. В процессе подъема радиозонда оболочкой, наполненной газом, измеряются температура и влажность воздуха, атмосферное давление, скорость и направление ветра от земной поверхности до нижней стратосферы и передаются по радиоканалу на наземную приемную станцию для дальнейшей обработки. Довольно полный обзор радиозондов дан в работе [7]. Радиозонды изготавливаются различными производителями и используют различные типы датчиков влажности воздуха, такие как пленочные датчики, литий-хлоридные датчики, углеродные гигристоры и тонкопленочные конденсаторы [8]. Измерения этими датчиками достаточно точны при высоких температурах воздуха и значительном содержании водяного пара. Принцип действия датчиков, как правило, основан на изменении их электрического сопротивления, емкости или размера [11]. Подобные измерения обладают наибольшей точностью информации о вертикальном распределении влажности воздуха, но измерения проводятся крайне редко, 1–2 раза в сутки.

Лидарные измерения влажности воздуха

Дистанционные измерения водяного пара с помощью лидара основаны на эффекте рассеяния и поглощения электромагнитного излучения газами, жидкими и твердыми аэрозолями. Этот метод применим при размещении лидара, как на земной поверхности, так и на самолетах и спутниках.

Излучаемый лазером импульс на длине волны λ распространяясь в атмосфере рассеивается на молекулах и его часть возвращается к телескопу. Расстояние до рассеивающих молекул определяется по известной скорости света и времени распространения сигнала. Другой метод лидарного зондирования основан на использовании Рамановского рассеяния, названного в честь Ч.В. Рамана, который первым провел параллель между взаимодействием X-лучей с электронами и неупругим рассеянием света на молекулах. При таком взаимодействии длина волны рассеянного света смещается на значение, которое зависит от разницы энергий между вибрационными и/или ротационными уровнями молекулы [8]. Лидарный метод применим только в безоблачной атмосфере, в то время как примерно 65% земного шара покрыто облаками, то есть метод применим в среднем только в 1/3 времени проведения наблюдений.

Спутниковый метод радиопросвечивания атмосферы

Метод радиопросвечивания использует микроволновые радиосигналы, излучаемые передатчиками спутников глобальной навигационной спутниковой системы (ГНСС). Система ГНСС изначально создана для определения положения приемного устройства в пространстве по известному положению спутников. В настоящее время группировка ГНСС состоит из 23 спутников ГЛОНАСС и 31 спутника GPS. Каждый навигационный спутник излучает сигналы на двух частотах в диапазоне L1 и L2 [5].

При распространении радиосигналов через атмосферу от передатчиков спутников ГНСС до приемников на земной поверхности, они задерживаются и их траектории искривляются как ионизированной ионосферой, так и нейтральной тропосферой. Ионосферные эффекты могут быть в значительной степени устранены путем использования двухчастотных приемных устройств. Так называемая гидростатическая часть тропосферной задержки довольно точно оценивается по данным о приземном атмосферном давлении. Однако, «влажная» часть тропосферной задержки, которая зависит от интегрального содержания водяного пара в атмосфере, может быть оценена из результатов обработки навигационных данных и использована для мониторинга влагосодержания атмосферы [1]. Достоинством метода является его высокое временное разрешение, но при этом

измерения влагосодержания атмосферы проводятся только над пунктом установки приемника и требуется использование сети приемников для получения пространственного распределения содержания водяного пара.

Другим методом, использующим радиосигналы ГНСС, является лимбовый метод зондирования, который предполагает прохождение радиосигнала от ГНСС спутника до низкоорбитального спутника через слой атмосферы. Принцип зондирования основан на явлении искривления траектории распространения сигнала и его замедления в атмосфере. Атмосферная задержка определяется по известному положению передающего и принимающего спутников. По мере прохождения сигнала через атмосферу он искривляется в результате влияния вертикального профиля показателя преломления, который зависит как от температуры, так и от влажности воздуха [12]. Проведение последовательных зондирований при разных расстояниях от траектории распространения сигнала до земной поверхности позволяет оценить профиль влажности воздуха, осредненный по горизонтали на несколько сотен километров. Достоинством метода является возможность проведения измерений над океанами, где крайне мало метеорологической информации, однако места зондирования профиля влажности распределены по земному шару неупорядоченно.

Спутниковый метод измерения в ИК области спектра

Этот метод используется для измерения водяного пара в средней тропосфере и выше и основан на излучении электромагнитных волн молекулами на длине волны 6,7 мкм. На борту большинства метеорологических спутников установлены инфракрасные радиометры водяного пара и существует значительное количество методов, основанных на этих данных, позволяющих оценивать влажность атмосферы. Однако в большинстве случаев измерения содержания водяного пара по ИК радиации невозможны при наличии облаков [8]. На борту геостационарных спутников METEOSAT установлен радиометр SEVIRI с двумя каналами на длинах волн 6,2 и 7,3 мкм. Спутники NOAA и MetOp также имеют прибор HIRS, регистрирующий излучение на длинах волн 6,7–8,2 мкм. Геостационарные спутники GOES и GMS-5 располагают прибором VAS, который осуществляет измерения на длинах волн 6,7 и 7,3 мкм [3].

Спутниковый метод микроволнового зондирования атмосферы

Оценка влагосодержания атмосферы может быть осуществлена по данным микроволновых сенсоров, которые позволяют получать информацию при любой погоде [4]. Этот метод основан на эффекте поглощения водяным паром электромагнитных волн в диапазоне частот от 20 до 200 ГГц, который связан вращательным переходом молекулы воды на 22,235 ГГц и более сильным переходом на 183,31 ГГц. Кроме того, в этой области спектра наблюдается поглощение в «крыльях» полос поглощения водяным паром в ИК области спектра [13]. Существует большое количество типов микроволновых приборов, устанавливаемых на спутниках, таких как SSM/I на спутниках DMSP, AMSR-E на спутнике Aqua и AMSU-A, AMSU-B на NOAA [9].

Результаты исследований по параметризации скорости испарения

Традиционные непосредственные измерения скорости испарения, в силу ограниченной доступности установок и низкого пространственного разрешения, не могут быть использованы для мониторинга процесса испарения в глобальном масштабе. Для получения глобальной метеорологической информации повсеместно привлекаются спутниковые данные, но, к сожалению, скорость испарения – это такой климатический параметр, который не определяется приборами метеорологических спутников, поскольку он напрямую не взаимодействует с электромагнитными волнами и поэтому не может быть измерен из космоса. С другой стороны, в последние десятилетия вырос интерес как к крупномасштабным гидрологическим процессам, так и к дистанционным методам определения параметров окружающей среды. Это привело к появлению исследований по оценке испарения в глобальном масштабе путем использования наземных и спутниковых данных.

На кафедре экспериментальной физики атмосферы Российского государственного гидрометеорологического университета нами разработан подход для определения глобального испарения, который основан на использовании данных о влагосодержании атмосферы, определяемом по данным спутниковых измерений.

Известно, что интенсивность осадков и скорость испарения – это два основных параметра гидрологического цикла. Испарение может привести к появлению

обратных связей в крупномасштабных процессах водообмена и повлиять на динамику атмосферы. Нами ранее получено эмпирическое соотношение между скоростью испарения и влагосодержанием атмосферы:

$$E = c \cdot PWV,$$

здесь E – скорость испарения; PWV – влагосодержание атмосферы; c – эмпирический коэффициент, определяемый как отношение между количеством выпавших за год осадков к среднему за год влагосодержанию атмосферы. Это соотношение предполагает использование среднегодовых глобальных значений как скорости испарения, так и влагосодержания атмосферы. При выводе соотношения использовано предположение о равенстве значений испарения и осадков за год, осредненных по всему земному шару, так как иное привело бы к изменению глобального влагосодержания атмосферы, что подтверждается результатами осуществленного численного моделирования климата с помощью модели Planet Simulator.

Для определения значения эмпирического коэффициента c модели были использованы среднемесячные значения данных глобального распределения влагосодержания атмосферы проекта ISCCP [6] и глобального распределения количества осадков проекта GPCP [10] за период с 1983 по 2003 гг. в узлах сетки $2,5 \times 2,5^\circ$. Временные ряды данных были разделены на две выборки: с 1983 по 1993 г. (выборка 1) и с 1993 по 2003 г. (выборка 2). Сначала использовалась первая выборка в качестве обучающей, а вторая – в качестве контрольной, а затем наоборот. В результате использования глобальных данных об осадках и влагосодержании атмосферы были определены коэффициенты c эмпирической модели для двух периодов: 1983–1993 и 1993–2003 для каждой точки сетки размером 144×72 .

Осредненное по всему земному шару значение коэффициента c за период с 1983 по 1993 г. оказалось равным 0,137, а за период с 1993 по 2003 г. равно 0,139. Таким образом, далее можно считать среднее глобальное значение коэффициента c не зависящим от времени и равным 0,138.

Обсуждение результатов верификации эмпирической модели оценки глобального испарения

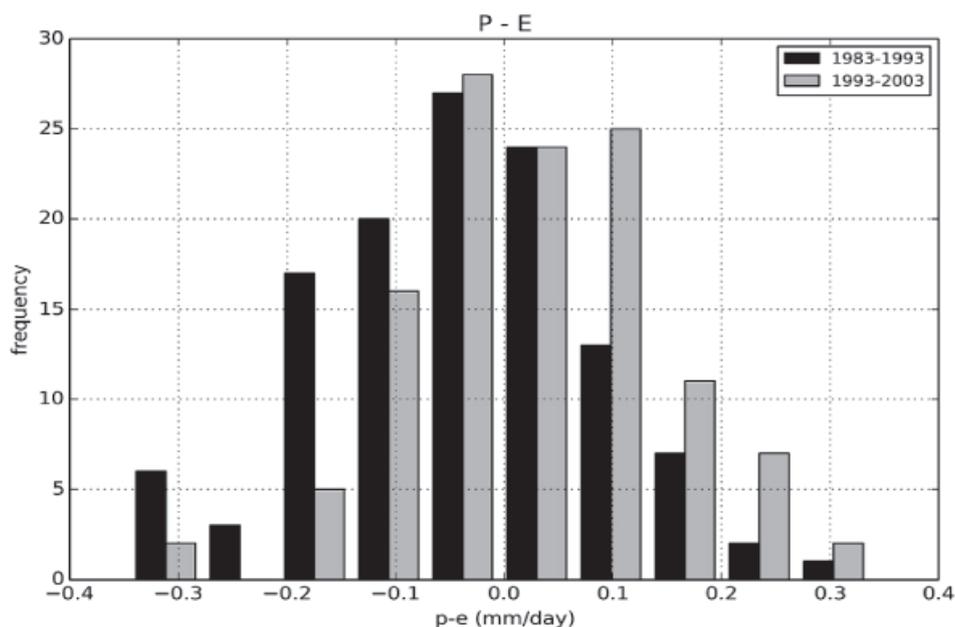
При определении глобальной скорости испарения с помощью предложенной модели для периода с 1983 по 1993 гг. нами было использовано значение коэффициента c модели, определенного по выборке № 2, а при расчетах испарения в период с 1993 по 2003 гг. – значения коэффициента c , рассчитанные по данным выборки № 1. Этот подход использовался для того, чтобы избежать повторного использования данных о влагосодержании атмосферы.

Статистическая модель связи влагосодержания атмосферы со скоростью испарения была проверена на основе спутниковых данных. Результаты расчетов скорости глобального испарения на основе данных о влагосодержании атмосферы сопоставлены с данными о количестве осадков для двух периодов: 1983–1993 и 1993–2003 гг.

Результаты сопоставления, представленные в таблице, показывают, что относительная ошибка оценки испарения не превосходит 1,8%. На рисунке представлена гистограмма распределения абсолютных ошибок оценок разности скорости испарения и интенсивности осадков ($P-E$), которая показывает незначительные различия параметров распределения (среднего значения и среднеквадратического отклонения) за периоды 1983–1993 и 1993–2003 гг.

Результаты верификации статистической модели

Выборка	Период	C	E	P	P-E
1	1983–1993	0,137	2,725	2,678	$-0,047 \pm 0,285$
2	1993–2003	0,139	2,646	2,685	$0,039 \pm 0,292$



Ошибки оценки глобального испарения по спутниковым данным о влагосодержании атмосферы

Заключение

Существуют различные методы использования спутниковых данных для оценки скорости испарения. Эти методы дают различные оценки испарения, что обусловлено в первую очередь различиями в самих методах, основанных на уравнении баланса энергии и эмпирических формулах, учитывающих скорость ветра, температуру и атмосферное давление. Предлагаемая нами статистическая модель основана на использовании спутниковых данных только о влагосодержании атмосферы для оценки глобального испарения. Относительная ошибка оценки скорости испарения с помощью модели не превосходит 1,8%. Поскольку процесс испарения является важным звеном гидрологического цикла и при этом его скорость не измеряется корректно существующими методами зондирования атмосферы, то полученный метод оценки скорости испарения крайне важен для понимания гидрологического цикла и изучения процессов в климатической системе, таких, например, как изменения климата.

Список литературы

1. Bevis M., et al. GPS meteorology: Remote sensing of atmospheric water vapor using the Global Positioning System // Journal of Geophysical Research. – 1992. – Vol.97, № D14. – P. 15787–15801.

2. Brock F.V., Richardson S.J. Meteorological measurement systems. – Oxford University Press, 2001.

3. Cooperative Institute for Meteorological Satellite Studies: site. – URL: <http://cimss.ssec.wisc.edu> (дата обращения: 13.01.2016).

4. Elgered G., Rönnäng B.O., Askne J.I.H. Measurements of atmospheric water vapor with microwave radiometry // Radio Science. – 1982. – Vol. 17, № 5. – P. 1258–1264.

5. Grewal M.S., Andrews A., Bartone C.G. Global navigation satellite systems, inertial navigation, and integration. – John Wiley & Sons, 2013.

6. International Cloud Climatology Project: site. – URL: <http://isccp.giss.nasa.gov> (дата обращения: 13.01.2016).

7. Jarraud M. Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation // WMO. – № 8. – Geneva: World Meteorological Organisation, 2008.

8. Kampfner N. Monitoring Atmospheric Water Vapour: Ground-Based Remote Sensing and In-situ Methods // International Space Science Institute, Bern (Switzerland), ISSI Scientific Reports Series. – 2012. – Vol. 10.

9. Kelkar R. R. Satellite Meteorology. – Hyderabad: BS Publications, 2007.

10. NOAA Earth System Research Laboratory: site. – URL: <http://www.esrl.noaa.gov> (дата обращения: 13.01.2016).

11. Raschke E. Radiation and water in the climate system – remote measurements. NATO ASI Series // Series I: Global Environmental Change. – 1996. – Vol. 45.

12. Ware R., et al. GPS sounding of the atmosphere from low Earth orbit: Preliminary results // Bulletin of the American Meteorological Society. – 1996. – Vol.77, № 1. – P. 19–40.

13. Westwater E.R., et al. Principles of Surface-based Microwave and Millimeter wave Radiometric Remote Sensing of the Troposphere // Quaderni della Società Italiana di Elettromagnetismo. – 2005. – Vol.1, № 3. – P. 50–90.

УДК 911.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ И ИХ ДЕГРАДАЦИЯ НА ТЕРРИТОРИИ БАСЕЙНА РЕКИ СЕЛЕНГИ

^{1,2}Белозерцева И.А., ³Екимовская О.А., ⁴Энхтайван Д.

¹ФАНО ФГБУН «Институт географии им В.Б. Сочавы» СО РАН,
Иркутск, e-mail: belozia@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», Иркутск;

³ФАНО России ФГБУН «Байкальский институт природопользования» СО РАН,
Улан-Удэ, e-mail: oafe@mail.ru;

⁴Институт географии Академии наук Монголии, Улан-Батор, e-mail: taivan_geog@yahoo.com

Проанализированы основные показатели, отражающие экономико-географические особенности сельскохозяйственного землепользования в бассейне реки Селенги: структура сельскохозяйственных угодий, уровень сельскохозяйственной освоенности, динамика площади и эффективность использования пашни, структура посевов, обеспеченность естественными кормовыми угодьями. Выявлена зависимость между расстоянием от столицы Республики Бурятия и интенсивностью использования пашни. Выявлены основные направления трансформации системы сельскохозяйственного землепользования в монгольской и российской частях бассейна. Составлена карта деградации сельскохозяйственных угодий. Установлены показатели трансформации пастбищ и пашен. При интенсивном использовании пастбищ происходит трансформация структуры растительного покрова и снижение его продуктивности, механическое разрушение дернины и уплотнение верхнего горизонта почв. Преобладающая часть пастбищ бассейна оз. Байкал, испытывающих умеренное антропогенное воздействие, относится к категории слабо- и средненарушенных.

Ключевые слова: сельскохозяйственные угодья, особенности использования, деградация пастбищ, бассейновый подход

AGRICULTURAL LAND USE AND LAND DEGRADATION IN THE SELENGA RIVER BASIN

^{1,2}Belozertseva I.A., ³Ekimovskaya O.A., ⁴Enkhtayvan D.

¹V.B. Sochava Institute of Geography SB RAS, Irkutsk, e-mail: belozia@mail.ru;

²Irkutsk State University, Irkutsk;

³Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, e-mail: oafe@mail.ru;

⁴Institute of geography of an academy of sciences of Mongolia,

Ulaanbaator, e-mail: taivan_geog@yahoo.com

The paper analyzes the main indicators that reflect economic and geographic characteristics of the agricultural land use in the Selenga River Basin: the structure of agricultural land, the level of agricultural development, the dynamics of the area and the efficient use of the arable land, crop patterns, the availability of natural grazing land. The dependence between the distance from the capital of the Republic of Buryatia and the intensity of the use of the arable land is identified. The basic directions of transformation of agricultural land use in the Mongolian and Russian parts of the basin are reflected. A map of agricultural grounds degradation is constructed. The indicators of the pastures and arable lands transformations were identified. During their intensive use there is a transformation of structure of a vegetative cover and decrease in its productivity, mechanical destruction of a root layer and condensation of the top horizon of soils. The majority of the Baikal Lake basin pastures which experience moderate anthropogenic influence are classified as low-affected and average-affected.

Keywords: agricultural land, land use aspects, pasture degradation, basin approach

Характеристика сельскохозяйственного землепользования

Бассейн реки Селенги представляет собой единую трансграничную геосистему, интенсивно используемую в сельском хозяйстве. Природно-территориальные комплексы бассейна объединяют разветвленная гидрологическая сеть, геохимические потоки веществ, воздушные потоки, экзогенные процессы и многовековые агрохозяйственные связи. О значении сельскохозяйственных угодий в аграрном производстве свидетельствуют следующие показатели:

в Республике Бурятия на долю районов, входящих в водосборную площадь, приходится 73,7% валовой продукции сельского хозяйства, 83,1% сельскохозяйственных угодий, в том числе 86,4% пашни. В районах, входящих в монгольскую часть бассейна Селенги, производят 37,3% сельскохозяйственной продукции. Здесь сосредоточено 32,2% естественных кормовых угодий и 35,1% пашни Монголии.

Наиболее высокая сельскохозяйственная освоенность характерна для Селенгинского среднегорья, а также для нижнего течения

Селенги. Сельскохозяйственные угодья расположены здесь сплошным ареалом и достигают 59% общей площади землепользования. Пахотные угодья приурочены к широким речным долинам, степным и лесостепным межгорным котловинам. Доля пашни в структуре сельскохозяйственных угодий варьирует от 57% в нижнем течении до 8% в верхней части бассейна. Сезонные пастбища занимают в степях и лесостепях безлесные междуречья, верхние части склонов впадин, остепнённые террасы, местами высокогорные луга. Под пастбища используются речные долины, межгорные котловины и предгорья. Для верхнего течения Селенги характерно абсолютное преобладание пастбищ в структуре сельскохозяйственных угодий. В юго-западных и восточных сухостепных аймаках Монголии, расположенных в предгорьях Хэнтэя и Хангая, на долю пастбищ приходится до 92% сельскохозяйственной площади. Высокая насыщенность земельного фонда естественными кормовыми угодьями, засушливость климата, исторические традиции и трудовые навыки населения обусловили животноводческую специализацию сельского хозяйства.

Южные степные районы Селенгинского среднегорья являются основными производителями товарного зерна в Республике Бурятия. Большая часть зерновых площадей сконцентрирована в коллективных предприятиях. В нижнем течении Селенги, на территории Монголии, пахотные угодья распределены между землепользователями разных форм собственности равномерно. Возделыванием зерновых занимаются как коллективные, так и фермерские хозяйства. На их долю приходится соответственно 45 и 55% посевной площади.

В период аграрных преобразований на всей территории бассейна произошло резкое сокращение сельскохозяйственной освоенности. На территории Монголии сельскохозяйственная освоенность восстановилась за счёт активного участия в земельной реформе аратских хозяйств, получивших земельные наделы в собственность. Абсолютные размеры пахотных угодий в южной части бассейна варьируют от 0,6 до 105,8 тыс. га. Высокая амплитуда колебаний абсолютных размеров посевных площадей обусловлена характером гидрографической сети, особенностями рельефа и характером увлажнения. Наибольшими размерами пахотных угодий отличаются речные долины Селенги и Орхона. Площадь пашни в отрогах Хэнтэя в засушливые годы значительно сокращается, в более влажный период восстанавливается. Площадь естественных кормовых угодий, менее подверженных влиянию природно-климатических условий, остаётся сравнительно стабильной.

Площадь пашни и амплитуда её колебаний в районах Республики Бурятия не так значительны (табл. 1). По оценкам специалистов-практиков, 10–12% паров в общей площади пахотных угодий можно считать средней нормой. В 2014 году доля паров и залежи достигала 56,6%, а в отдельных районах – 81,8–84,8% площади пашни. В наибольшей степени потеряли в посевной площади хозяйства пригородных районов, расположенные вблизи столицы Республики Бурятия – г. Улан-Удэ. Резкое сокращение дотаций на растениеводство привело к практически полному сокращению мелиоративных работ и обусловило прекращение возделывания зерновых в сухостепной зоне.

Таблица 1

Использование пашни в коллективных хозяйствах Республики Бурятия

Районы	Площадь пашни, тыс. га	Посевная площадь, тыс. га	Отношение площади пашни к посевной площади
Бичурский	37,4	17,4	2,1
Джидинский	70,8	35,1	2,0
Еравнинский	38,3	20,3	1,9
Заиграевский	19,0	6,3	3,0
Закаменский	8,4	6,2	1,4
Кабанский	38,5	18,0	2,1
Кяхтинский	36,2	9,2	4,0
Мухоршибирский	68,9	32,7	2,1
Прибайкальский	6,4	4,4	1,5
Селенгинский	32,6	4,4	7,3
Тарбагатайский	25,7	12,3	2,1
Хоринский	12,9	11,4	1,1

Таблица 2

Обеспеченность районов пастбищными и сенокосными угодьями

Районы	Общая площадь, га		Количество условных голов скота (УГС)	В том числе приходится на 1 УГС, га	
	Сенокосов	Пастбищ		Сенокосов	Пастбищ
Бичурский	9983	28574	6313	1,581	4,526
Джидинский	12231	124010	17216	0,710	7,203
Еравнинский	14639	111038	11154	1,312	9,954
Заиграевский	6635	16433	6104	1,087	2,692
Закаменский	8498	16600	5662	1,501	2,932
Иволгинский	4097	12839	1673	2,445	7,674
Кабанский	3658	2016	7992	0,458	0,252
Кижингинский	3810	6792	1965	1,939	3,456
Кяхтинский	8301	56395	8724	0,952	6,464
Мухоршибирский	10934	77197	13915	0,786	5,548
Прибайкальский	6400	8100	3972	1,611	2,039
Селенгинский	16785	100031	7003	2,397	14,284
Тарбагатайский	4277	24853	5271	0,811	4,715
Хоринский	14222	66725	7954	1,788	8,389

Посевные площади и урожайность зерновых в аймаках Монголии значительно выше, чем в районах Республики Бурятия. Почти в половине (45,6%) аймаков среднемноголетняя урожайность более 14 ц/га. В районах Республики Бурятия только 3 из 14 (21%) достигают таких показателей. Особенности использования естественных кормовых угодий раскрывают данные о площади пастбищ и сенокосов, приходящихся на 1 условную голову скота (табл. 2).

Численность скота в Монголии значительно превосходит поголовье стада на территории Республики Бурятия, поэтому обеспеченность естественными кормовыми угодьями в монгольских аймаках ниже (табл. 3).

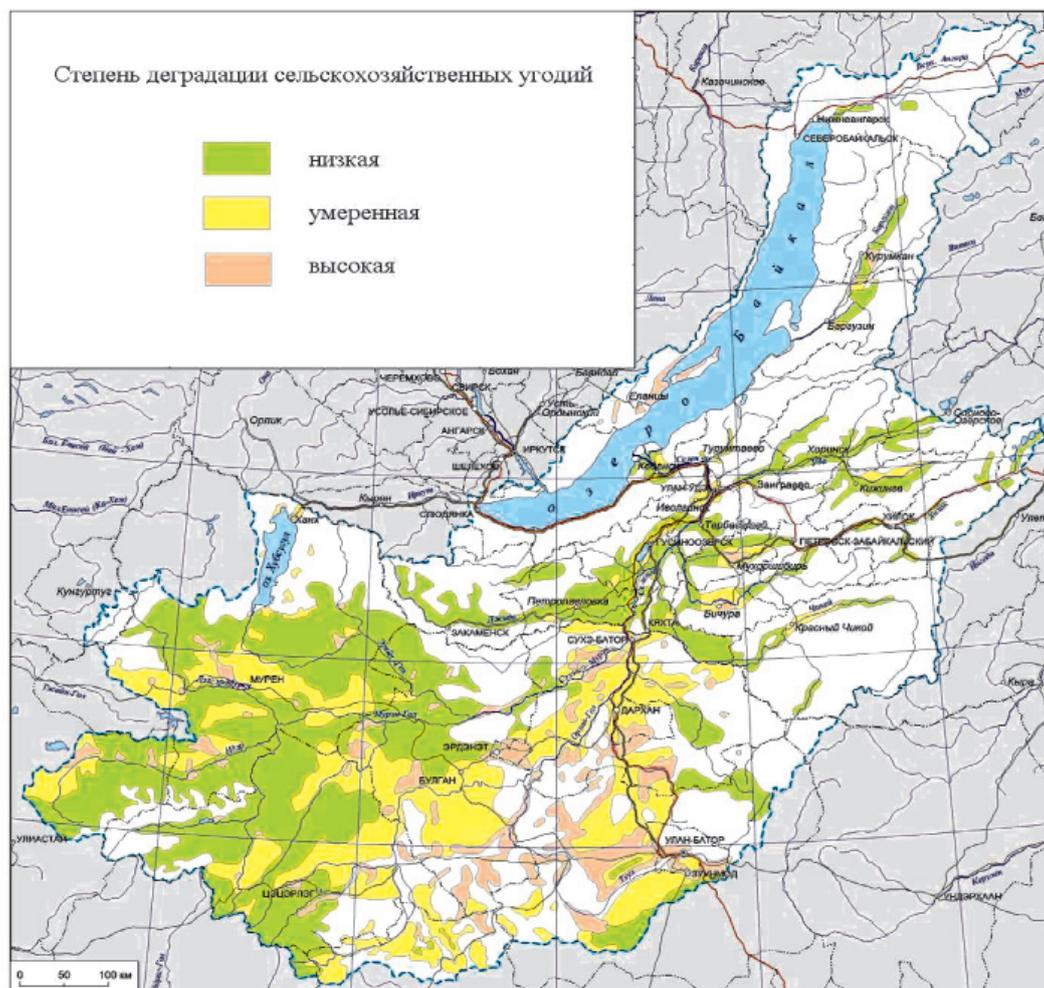
Трансформация земель сельскохозяйственных угодий

Естественные пастбища, являясь на рассматриваемой территории основным видом землепользования, занимают в его структуре в среднем более 80% и представлены степными, лугово-степными и луговыми растительными сообществами на черноземах, каштановых, лугово-каштановых и луговых почвах. По сравнению с монгольской территорией, на российской меньше скота с преобладанием крупного рогатого, менее приспособленного к зимней тебеневке и длительным перемещениям по территории. Небольшой удельный вес в составе скота приходится на мелкий рогатый и лошадей, при отсутствии верблюдов.

Таблица 3

Обеспеченность аймаков естественными кормовыми угодьями

Аймаки	Площадь естественных кормовых угодий, тыс. га	Количество УГС	Приходится на 1 УГС естественных кормовых угодий, га
Архангай	3793,4	2 912519	1,323
Булган	2633,0	2 008110	0,137
Баянхонгор	6100,2	2976003	2,05
Дархан Уул	194,2	230406	0,871
Завхан	6994,2	2 999903	2,311
Сэлэнгэ	1771,5	1 030201	1,725
Орхон	41,1	210090	0,195
Тов	5434,5	2 626660	2,069
Увэрхангай	5746,2	2 623304	2,190
Ховсгол	4435,7	3 425211	1,295
Хэнтий	5404,1	2 183223	2,475



Деградация сельскохозяйственных угодий бассейна оз. Байкал

Основой содержания карты «Деградация сельскохозяйственных угодий» (рисунок) послужили многолетние почвенные и мониторинговые исследования авторов [1, 3 и др.], опубликованные данные в статистических бюллетенях и докладах Министерств природных ресурсов России и Монголии, а также учреждений исследовательских организаций и вузов [2, 4–8 и др.]. В результате специального анализа и оценки состояния сельскохозяйственных угодий на карте выделены три категории степени их деградации – низкая, умеренная, высокая (табл. 4). Преобладающая часть пастбищ, испытывающих умеренное антропогенное воздействие, относится к категории слабо- и средненарушенных.

По результатам исследований при традиционно сложившемся ведении скотоводческого хозяйства экосистемы находятся в относительно стабильном состоянии. Степень их нарушения соответствует численности скота. При оптимальном выпасе (до 2 голов/га)

на пастбищах отмечается слабая степень нарушения почвенного покрова, что проявляется в уменьшении продуктивности подземной растительной массы до 1,6 раз и уплотнении почвы в пределах нормы (для почв степных ландшафтов до 1,1 г/см³).

Средняя степень нарушения ландшафта (пастбищная нагрузка 2–4 голов/га) характеризуется уплотнением почвы до 1,21 г/см³, уменьшением массы корней растений до 4,7 раз. На таких участках территории необходимо снижение поголовья скота или прекращение выпаса. При интенсивном выпасе (более 4 голов/га) и, соответственно, сильной степени нарушения ландшафта установлено уменьшение продуктивности корней до 22 раз, уплотнение почвы до 1,46 г/см³ и разрушение дернового горизонта почвы. Для восстановления почвенного покрова рекомендуется частичный запрет на использование таких земель под пастбища и строгий контроль проведения природоохранных мероприятий.

Таблица 4

Степень деградации сельскохозяйственных угодий

Степень деградации сельскохозяйственных угодий	Диагностические признаки деградации пастбищ	Диагностические признаки деградации почв пашен	Эродированность почв пахотных и пастбищных угодий, % от площади с/х земель
Низкая	Незначительные изменения жизненного состояния растительного покрова, отмечается уменьшение продуктивности растительной массы (до 1,6 раз), небольшое уплотнение почвы в пределах нормы (для почв степных ландшафтов в естественном состоянии до 1,1 г/см ³).	В почвенном профиле сохраняются все генетические горизонты почв	< 10
Умеренная	Изменение роли и соотношений доминирующих видов травостоя. Возрастает значение рудеральных и корнеотпрысковых видов. Становится заметным явное угнетение ценных кормовых растений и отсутствие у них генеративных побегов. Происходит уплотнение почвы (до 1,21 г/см ³), уменьшается продуктивность растительных сообществ (до 4,7 раза).	Под пахотным слоем сохраняются нижележащие генетические горизонты верхней части профиля (агро-почвы: агро-чернозёмы и др.)	10–25
Высокая	Разреженность травостоя, изменение флористического состава сообществ со сменой эдификаторов и созидикаторов. При дальнейшем использовании таких ландшафтов под пастбища возможна смена коренного сообщества. Уменьшение продуктивности растительной массы (до 14 раз), уплотнение (до 1,46 г/см ³) и разрушение дернового горизонта почвы.	Глубокопреобразованные почвы, в профиле которых под пахотным слоем залегают трансформированные генетические горизонты или породы (агрозёмы)	> 25

Изучение проблем землепользования показало, что в данном регионе доминируют умеренно нарушенные пастбищные угодья. Практически неизменные геосистемы находятся в условиях довольно больших высот и малонаселенных районах и сомонах, где выпас скота ограничен. Вблизи населенных пунктов, в местах временных стоянок и водопоев пастбища сильно нарушены.

В условиях сложной геоморфологической структуры территории, при неоднородном гранулометрическом составе и нередко маломощном профиле почв среди процессов их деградации доминирует линейная и плоскостная эрозия. Исходя из интенсивности развития водноэрозионных и дефляционных процессов и, соответственно, разной нарушенности почвенного профиля, а также по результатам оценки площадного развития всех типов эрозионных процессов, на карте штриховкой показаны три степени деградации земель: слабая, средняя, сильная. Они определялись по доле основных категорий эродированных почв в процентах от площади сельскохозяйственных земель. В Байкальском регионе в разной степени

эродированы 24% освоенных земель, на территории Республики Бурятия – до 42%, в Ольхонском районе – 47%, а в некоторых районах Монголии – более 60%.

В Монголии сенокосопригодные земли занимают небольшие площади в поймах речных долин, межгорных понижениях с аллювиальными луговыми и лугово-болотными почвами, лугово- и темно-каштановыми, черноземами. Более половины общего фонда этих земель в настоящее время не используется. Зимой на степных участках наблюдается малая мощность снежного покрова, и скот добывает растительный корм из-под снега.

К потенциально пахотнопригодным почвам на исследуемой территории можно отнести чернозёмы, лугово-черноземные, темно-каштановые, каштановые, лугово-каштановые и луговые. Большая часть пашен, которых очень мало на территории Монголии, а в России они заброшены, находится в зоне неустойчивого богарного земледелия. Распашка почв стимулирует развитие деградационных процессов: потерю гумуса, вынос мелкозема, усиление

опесчанности пахотного слоя, снижение емкости поглощения, разрушение почвенной структуры, увеличение площади выходов на поверхность карбонатного горизонта за счет его припахивания. Отмеченные и другие обстоятельства ведут к потере плодородия пахотных почв и превращению их в песчаные бесплодные земли. Большая часть почвенного покрова Монголии нуждается в орошении. Однако при этом происходит интенсивная промывка маломощных почв легкого гранулометрического состава с выносом минеральных, органических соединений и мелкозема. В этом случае оптимизация почв требует выполнения комплекса агрохимических и агротехнических мероприятий, защиты от дефляции. Переполив суглинистых почв ведет к ухудшению их температурного режима, усилению мерзлотных явлений и развитию процессов засоления.

Сложившаяся почвенно-экологическая ситуация на исследованной трансграничной территории в связи с природопользованием в котловинах байкальского типа свидетельствует о потенциальных возможностях развития здесь традиционного скотоводческого хозяйства

Заключение

Производственные показатели развития зернового хозяйства и интенсивность использования пахотных угодий в монгольской части бассейна выше, чем в российской части бассейна. Это выражается в быстром восстановлении посевных площадей после засухи, отсутствии заброшенных пахотных участков, высокой урожайности зерновых. На увеличение эффективности растениеводства в Монголии положительно влияет сложившаяся система собственности на земельные ресурсы. Частные аратские хозяйства отличаются более высокой производительностью труда.

Для российской и монгольской частей бассейна реки Селенги характерна асимметрия, асинхронность развития структур сельскохозяйственного природопользования. В Монголии сохраняются традиционные номадные технологии выпаса скота, широкое распространение получила частная собственность на земельные ресурсы. В то же время структура стада формируется в соответствии с рыночными условиями. В Республике Бурятия распространена система стойлово-пастбищного содержания скота, земельные ресурсы продолжают оставаться в коллективных предприятиях.

В развитии отраслей сельского хозяйства большое значение имеют федеральные и республиканские программы.

Для повышения продуктивности стойлово-пастбищного животноводства необходимо усиление полевого и лугопастбищного кормопроизводства. Это требует восстановления системы мелиорации и удобрения сенокосов, строительства новых долгодетных культурных пастбищ.

Для районов Республики Бурятия характерно снижение агропроизводственного потенциала в пригородной зоне. Это выражается в уменьшении интенсивности сельскохозяйственного землепользования коллективных хозяйств, их полном распаде в отдельных пригородных районах, сокращении посевных площадей.

Изучение проблем землепользования показало, что перевыпас скота приводит к снижению продуктивности подземной и наземной биомассы, уплотнению почв и разрушению их дернового горизонта. Выявлено, что в данном регионе доминируют умеренно нарушенные пастбищные угодья. Доля сильно измененных территорий от общей площади, используемой под выпас, незначительна. При дальнейшем рациональном ведении хозяйства с нормированной нагрузкой пастбищные земли могут сохранять свой первоначальный вид и продуктивность.

Список литературы

1. Белозерцева И.А. Экологические проблемы трансформации почв и использования земель на приграничной территории России и Монголии // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 70–78.
2. Государственный доклад «О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2006–2014 году». – Иркутск, 2007–2015. URL: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1258> (дата обращения: 18.02.2016).
3. Екимовская О.А. Экономико-географические особенности развития многоукладного сельского хозяйства Республики Бурятия // География и природные ресурсы. – 2009. – № 4. – С. 117–124.
4. Уртнасан М., Любарский Е.Л., Шийрэв-Адьяа С. Изменения растительности деградированных пастбищ (на примере сомона ААлтанбулаг Центрального аймака Монголии) // Вестник Бурятского государственного университета. – Улан-Удэ. – 2013. Вып. 4. Биология, география. – С. 123–127.
5. Энх-Амгалан А. Некоторые вопросы состояния пастбищных экосистем // Зууны мэдээ. – 2000. – № 34.
6. Bulletin of statistics. National Statistical office of Mongolia. Национальный Статистический офис Монголии. Ulaanbaatar. 2006–2014. URL: <http://www.1212.mn/> (дата обращения: 18.02.2016).
7. Degradation of ecosystems // Atlas «Ecosystems of Mongolia», The editor-in-chief E.A. Vostocova, P.D. Gunin. – Moscow. – 2005. – 44 p.
8. Мэдээллийн сан – databases // Байгаль орчны мэдээллийн сан. Министерство природных ресурсов Монголии. База данных. URL: <http://eic.mn/> (дата обращения: 18.02.2016).

УДК 620.92:502.333

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РЕГИОНА СРЕДСТВАМИ ГИС (НА ПРИМЕРЕ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ)

Волкова Е.С., Мельник М.А.

*Институт мониторинга климатических и экологических систем
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, e-mail: eevolko@yandex.ru*

Исследование направлено на создание информационно-аналитической базы по возобновляемым природным ресурсам на основе ГИС-технологий для оценки возможности включения этих ресурсов в региональную энергетическую систему на примере энергодефицитного субъекта РФ – Томской области. Оценка плотности пространственного распределения возобновляемых источников энергии с учетом их экономической рентабельности проведена с использованием набора методик, учитывающих особенности расчетов для каждого такого источника. Предлагаемые методологические подходы позволили провести пространственную оценку исследуемого региона по степени обеспеченности возобновляемыми энергоресурсами, обозначить перспективы развития альтернативной энергетики, расширить диапазон и эффективность использования вовлекаемых в оборот возобновляемых, малоиспользуемых и неиспользуемых природных энергоресурсов. На примере модельного региона представлен опыт создания ГИС-проекта для оценки возобновляемых источников энергии. Проанализирована целесообразность внедрения возобновляемых источников энергии в структуру энергопотребления Томской области. Обоснованы выводы о рациональности использования ГИС-технологий для всесторонней количественной оценки и комплексного регионального анализа возможностей получения дополнительной энергии.

Ключевые слова: возобновляемые природные ресурсы, ГИС-технологии, альтернативная энергетика, энергетический потенциал территории

ENERGY CHARACTERISTIC OF RENEWABLE NATURAL RESOURCES OF THE REGION BY GIS (FOR EXAMPLE OF TOMSK OBLAST)

Volkova E.S., Melnik M.A.

*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the RAS,
Tomsk, e-mail: eevolko@yandex.ru*

The main objective of the study is to create an information and analytical database of renewable natural resources to assess the possibility of using these data in the regional energy system using GIS-technology techniques on the example of Tomsk Oblast, one of energy deficient regions of RF. Density assessment for the spatial distribution of renewable energy sources, taking into account their economic viability, was conducted specific to each energy source. The proposed methodology has allowed us to perform special assessment of the studied territory by the degree of availability of renewable energy resources; define the prospects for the development of alternative energy production; provide more effective usage of just being involved renewable, rarely used and still unused natural energy resources. On the example of the pilot region, the article presents an experience of creating a GIS-based project for the assessment of renewable sources of energy for the region. Feasibility of the inclusion of renewable energy resources into the energy consumption structure of Tomsk oblast was analyzed. Conclusions were drawn that it is feasible to use GIS-technologies for comprehensive quantitative assessment and integrated regional analysis of additional energy production possibilities.

Keywords: renewable natural resources, GIS-technologies, region's energy potential, alternative energy production, the energy potential of the territory

Одним из перспективных направлений развития энергетики в современных условиях дефицита энергоносителей является более активное использование возобновляемых природных ресурсов. Под возобновляемыми природными ресурсами понимаются способные к восстановлению элементы природы, часть совокупности природных условий и важнейшие компоненты природной среды, использование которых для удовлетворения разнообразных потребностей общества и общественного производства не приводит к видимому истощению их в будущем [8].

Многие страны уже сегодня большую часть энергии и тепла получают от установок, работающих на альтернативных источниках: солнечной и ветровой энергии, энергии текучих вод, на биотопливе. По материалам исследований, приведенным в Renewables 2010 Global Status Report, в более чем 80 странах проводится политика стимулирования использования возобновляемых источников энергии. В некоторых случаях они обеспечивают до 70% выработки электроэнергии в национальных энергосетях [9]. По данным западных экспертов, при использовании в качестве

топлива биомассы можно покрыть 6–10% от общего количества энергетических потребностей промышленно развитых стран [10].

Для Российской Федерации с ее большим потенциалом возобновляемых источников энергии и возрастающими энергетическими потребностями общества задача комплексной оценки этих ресурсов весьма актуальна. При этом важной составляющей становится анализ природно-ресурсного потенциала отдельного субъекта РФ, поскольку каждый регион имеет свой специфический набор возобновляемых ресурсов, способный создавать дополнительный объем энергии. Решение такой актуальной для развития экономики задачи предлагается рассмотреть на примере энергодефицитного региона – Томской области, которая относится к категории субъектов РФ, где собственных источников энергии недостаточно, несмотря на добычу местного углеводородного сырья. Областные электрические сети осуществляют транзитные поставки электроэнергии для внутреннего потребителя от внешних источников, почти 70% электроэнергии закупается на федеральном рынке. К децентрализованной зоне области относится 30% территории, где энергоснабжение осуществляется от дизельных электростанций. Основные недостатки работы этих станций состоят в их технологическом износе и высокой стоимости доставки для них горючего. Поскольку для таких отдаленных территорий экономически нерентабельно развивать централизованную сеть энергоснабжения, то основным путем повышения энергоэффективности является использование энергоустановок, работающих на местных возобновляемых энергоресурсах [3].

В настоящее время Томская область показывает пример активного внедрения возобновляемых источников энергии в региональный энергобаланс. Органами государственной власти Томской области отмечается, что приоритет при реконструкции и вводе в эксплуатацию новых локальных энергоустановок будет отдаваться именно таким источникам [6].

Основная цель исследования заключается в создании информационно-аналитической базы по возобновляемым природным ресурсам с их энергетической характеристикой для оценки возможности включения этих ресурсов в региональную энергетическую систему на примере энергодефицитного субъекта РФ – Томской области. В перспективе для многих регионов

РФ обостряется проблема истощаемости невозобновляемых природных ресурсов, поэтому знание и оценка всех возможных альтернативных источников энергии представляют большую актуальность как в теоретическом, так и в научно-практическом плане.

Материалы и методы исследования

В лаборатории самоорганизации геосистем ИМКЭС СО РАН исследования, направленные на изучение энергетического потенциала территории, ведутся с 2000 года [7]. Коллективом авторов на примере Томской области апробирован ряд методик, позволяющих рассчитывать скорость аккумуляции солнечной энергии древесной растительностью по приросту фитомассы, ветропотенциал, гидропотенциал малых рек, скорость накопления солнечной энергии в различных типах почв, потенциальные суммарные биоэнергетические ресурсы, получаемые из отходов сельского хозяйства, в результате утилизации твердых бытовых отходов (ТБО) и переработки осадка сточных вод (ОСВ). Существенным преимуществом предлагаемых методик является возможность перевода массовых и объемных единиц в их энергетические эквиваленты. Так, например, для расчетов показателей потенциальных гелиоресурсов, доступных для практического использования учитывались суммы прямой и суммарной радиации, их изменчивость в разные временные интервалы в условиях ясного и пасмурного неба; продолжительность солнечного сияния, его изменчивость; непрерывная продолжительность солнечного сияния выше указанного уровня; число дней без солнца; повторяемость облачности разных градаций [5]. Энергетическая продуктивность и удельный энергетический запас лесов в разрезе лесничеств рассчитаны с учетом значений теплотворной способности древесины основных лесобразующих пород, показателей среднего запаса и прироста насаждений, данных о породной структуре лесов [4]. Методики расчета биоэнергии [1], получаемой из отходов животноводства, растениеводства, ОСВ, ТБО, включают в себя определение и вывод многофакторных показателей, специфичных для каждого вида альтернативных биоресурсов. Например, энергопотенциал отходов животноводства рассчитывался с использованием данных о возрастной структуре и численности поголовья скота в хозяйствах различных категорий, а также с учетом средних норм выхода и энергосодержания биогаза. Энергетические возможности отходов возделывания основных зерновых культур региона оценивались на основе данных о валовом сборе зерна, показателях процентного соотношения соломы, показателях содержания сухого органического вещества в соломе каждой зерновой культуры, а также нормы выхода и энергосодержания биогаза. Потенциальная биоэнергия от утилизации ТБО рассчитывалась, исходя из данных о численности населения, средней нормы накопления отходов городскими или сельскими жителями и значения теплоты сгорания ТБО. Методика расчета энергетических возможностей использования такого вида биомассы, как осадки сточных вод, основывалась на данных очистных сооружений, а именно на показателях пропуска сточных вод, объемов образования илов, норм выхода и энергосодержания биогаза.

Использование данных методик в совокупности с применением средств программного обеспечения – геоинформационных систем – позволяет на более высоком современном уровне провести совокупную оценку возобновляемых источников энергии в региональном масштабе в энергетических показателях.

Фактографический материал – основа для формирования информационно-аналитической базы – собирается из разных источников, это могут быть статистические сборники, картографические источники, отчеты Росстата и др. Например, показатели эксплуатационных запасов древесины, видового и возрастного состава древостоя могут быть получены из отчетов Департамента лесного хозяйства; показатели по скорости ветра и по величине солнечной активности из данных Гидрометцентра России и т.п.

Результаты исследования и их обсуждение

В качестве ГИС-технологий для сбора, хранения и обработки информации по возобновляемым энергоресурсам был выбран программный продукт ArcGIS. Преимущество использования универсального ГИС пакета ArcGIS в решении данной проблематики состоит в возможности создания обширной информационной базы, сочетающей цифровые, картографические и количественные характеристики возобновляемого природно-ресурсного потенциала исследуемого региона. ГИС-пакет позволяет с помощью базовых функций и дополнительных модулей хранить, интегрировать и редактировать обширную базу геоданных, проводить пространственный анализ раз-

ных видов возобновляемых ресурсов, при этом быстро и наглядно интерпретировать, визуализировать полученные результаты.

Для комплексной оценки возобновляемых природных ресурсов Томской области на многофункциональной платформе ArcGIS 10.3. был создан региональный ГИС-проект (рис. 1). Его формирование предусматривает последовательный алгоритм действий, которые должны обеспечить достижение поставленной цели – создать унифицированную систему сбора, классификации, хранения, обработки и отображения пространственно-временных данных, характеризующих возобновляемые ресурсы региона. Данный алгоритм применим с некоторой детализацией и для других субъектов РФ.

Начальный этап подразумевает сбор необходимого статистического и картографического материала по выделенным показателям в рамках каждого вида возобновляемого ресурса. Для Томской области возобновляемый природно-ресурсный потенциал складывается из следующих составляющих: солнечная энергия, энергия почвогумуса, ветровой энергopotенциал, малая гидроэнергетика, энергopotенциал запасов торфа, геотермальная энергия, древесно-растительные энергоресурсы, энергия отходов лесопромышленного (ЛПК) и аграрно-промышленного (АПК) комплексов, энергия, извлекаемая из твердых бытовых отходов и отходов сточных вод.

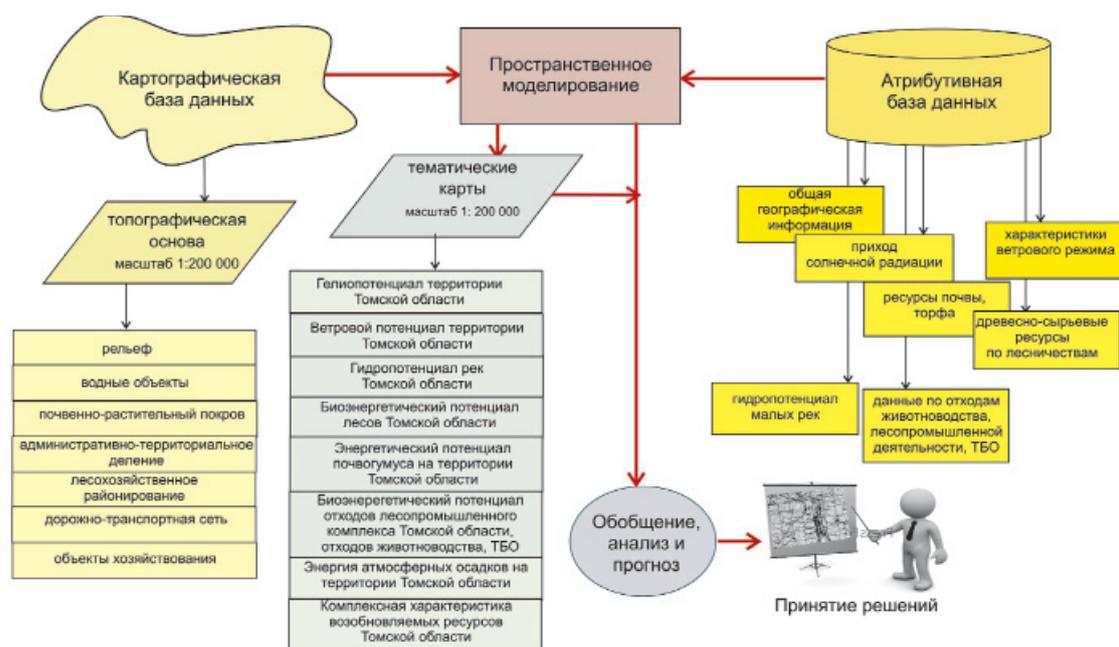


Рис. 1. Структурная схема ГИС-проекта «Возобновляемые природные ресурсы Томской области»

Следующий шаг – создание цифровой картографической основы, т.е. формирование базовых пространственных геоданных. Здесь предпочтительней использовать топографические карты масштаба не мельче 1:100000, детально отображающие абсолютные высотные отметки, изогипсы, отметки урезов рек. Чем больше таких данных, тем точнее оценка. Кроме этого необходим широкий набор тематических пространственных данных, которые для каждого конкретного региона будут различаться. В состав некоторых могут входить следующие слои: почвенно-растительный покров, гидрологическая сеть, лесничества, населенные пункты, дорожно-транспортная сеть, административные районы и т.п. Для дальнейшей оценки все пространственные данные должны быть приведены к единой системе координат с учетом проекций, искажений и уровня генерализации. Оценка ресурсов, связанных с гидрометеорологическими показателями (скорость ветра, суммарная солнечная радиация, расход воды), проводится по сети гидропостов и метеостанций.

Информация заносится в атрибутивные таблицы слоев, включающих количественную характеристику пространственных объектов. Так, например, при оценке гидропотенциала необходимыми показателями являются: длина реки, порядок реки, уклон от истока к устью, площадь водосборного бассейна, расход воды на гидрологическом посту и т.д. Для пространственной характеристики ресурсно-сырьевого потенциала отходов лесопромышленной деятельности и возможностей его использования в базу данных по этому виду ресурсов заносятся такие показатели, как отходы лесозаготовки, отходы лесопереработки, объемная рабочая теплотворная способность древесных отходов, отдаленные и труднодоступные населенные пункты, численность населения, предприятия ЛПК. Особенности и структура сформированной базы данных позволяют добавлять и изменять количественные показатели в достаточно оперативном режиме.

Далее на основе выбранных методик информация обрабатывается в среде ArcGIS. Причем выбор встроенных модулей определяется поставленной задачей в зависимости от специфики применяемой методики. Например, оценка пространственного перераспределения солнечной энергии по территории выполняется построением цифровой модели рельефа (ЦМР) путем создания TIN в модуле 3D Analyst с последующей обработкой данной ЦМР инструментами моду-

ля Spatial Analyst. Подобные инструменты позволяют в оперативном режиме моделировать речные бассейны [2] и в дальнейшем определять подходящие места для строительства малых русловых ГЭС. Для проведения регионального анализа вариативности показателя ветропотенциала по метеостанциям его значения интерполировались с использованием Spatial Analyst.

Важным этапом проводимой оценки является процедура визуализации, которая предполагает создание серии тематических карт, отражающих как отдельные виды возобновляемых ресурсов, так и общую интегральную картину. Результатом визуализации становится комплексное районирование территории по степени обеспеченности запасами возобновляемых природных ресурсов в энергетических эквивалентах, что позволяет выделить территории с наибольшей плотностью потенциальных источников энергии.

На рис. 2 в качестве примера представлена одна из серии тематических карт – карта пространственного распределения и структуры валового потенциала альтернативной биоэнергии. Потенциал рассчитан, исходя из нормативов накопления и образования отходов, а также с учетом фактических данных о хозяйствах и производствах всех категорий жилищно-коммунального, аграрного и лесного сектора. Комплексный анализ плотности альтернативных биоэнергетических ресурсов показал пространственную неоднородность и дискретность отраслевых компонентов, слагающих энергопотенциал региона. С целью принятия решений по хозяйственному использованию альтернативной биоэнергии ГИС-система позволяет получать локальную характеристику территории. Критерием целесообразности внедрения альтернативных биоэнергетических установок является стабильность поставок необходимых объемов сырья, что может быть обеспечено только в условиях непрерывного функционирования производства. Так, отходы ЛПК могут рассматриваться в качестве энергоресурса главным образом, в Верхнекетском районе, где хорошо развиты лесоперерабатывающая и лесозаготовительная отрасли. Отходы АПК могут быть использованы только локально, преимущественно для собственных нужд крупных животноводческих и птицеводческих предприятий области. Твердые бытовые отходы и отходы сточных вод формируют более концентрированный поток биоресурсов, сосредоточенный главным образом вокруг

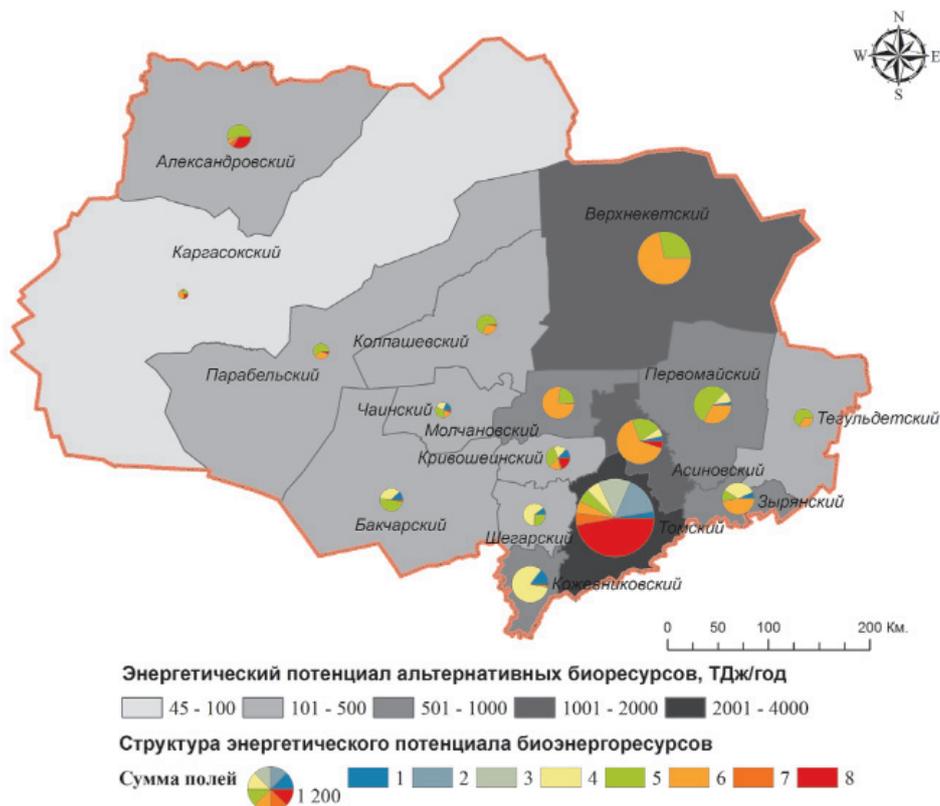


Рис. 2. Пространственное распределение и структура энергетического потенциала альтернативных биоресурсов Томской области:
альтернативные биоресурсы: 1 – отходы скотоводства; 2 – отходы свиноводства; 3 – отходы птицеводства; 4 – отходы растениеводства; 5 – отходы лесозаготовительной деятельности, 6 – отходы лесопереработки; 7 – ОСВ; 8 – ТБО

крупных населенных пунктов. Рентабельность использования ТБО и ОСВ в энергетическом секторе региона обусловлена не только ресурсным аспектом, но и сопутствующей утилизацией отходов и, как следствие, снижением экологической нагрузки на урбанизированную территорию.

Дополнительное преимущество применения ГИС-технологий состоит в том, что составление карты не становится конечным этапом, а может продолжаться и дополняться новыми элементами.

Наконец, важный завершающий этап – комплексная количественная оценка и пространственный анализ возобновляемой природно-ресурсной базы региона предусматривает рекомендации для хозяйственного использования полученных результатов. Почти все выделенные природные потоки имеют разную степень концентрации в зависимости от территориальных особенностей. Для хозяйственного освоения возобновляемого энергетического потенциала необходимо учитывать локальные характеристики района, по-

скольку каждый энергоресурс имеет наибольшую экономическую рентабельность в определенных природных и социально-экономических условиях. Так, для оценки возможности внедрения лесных биоресурсов в энергопотребление региона данные по энергетическому потенциалу лесов необходимо рассматривать и анализировать совместно со сведениями об альтернативных древесных биоресурсах (об объемах отходов ЛПК), а также с учетом месторасположения и размеров энергопотребления отдаленных и труднодоступных населенных пунктов. В качестве примера использования возможностей ГИС на рисунке 3 представлен результат комплексной оценки лесных энергетических ресурсов. С помощью инструментов программного пакета ArcGIS были учтены особенности структуры и пространственного распределения биоэнергетического потенциала лесов, а также выявлены территории, где существуют предпосылки для ориентации энергопотребления на древесное биотопливо.

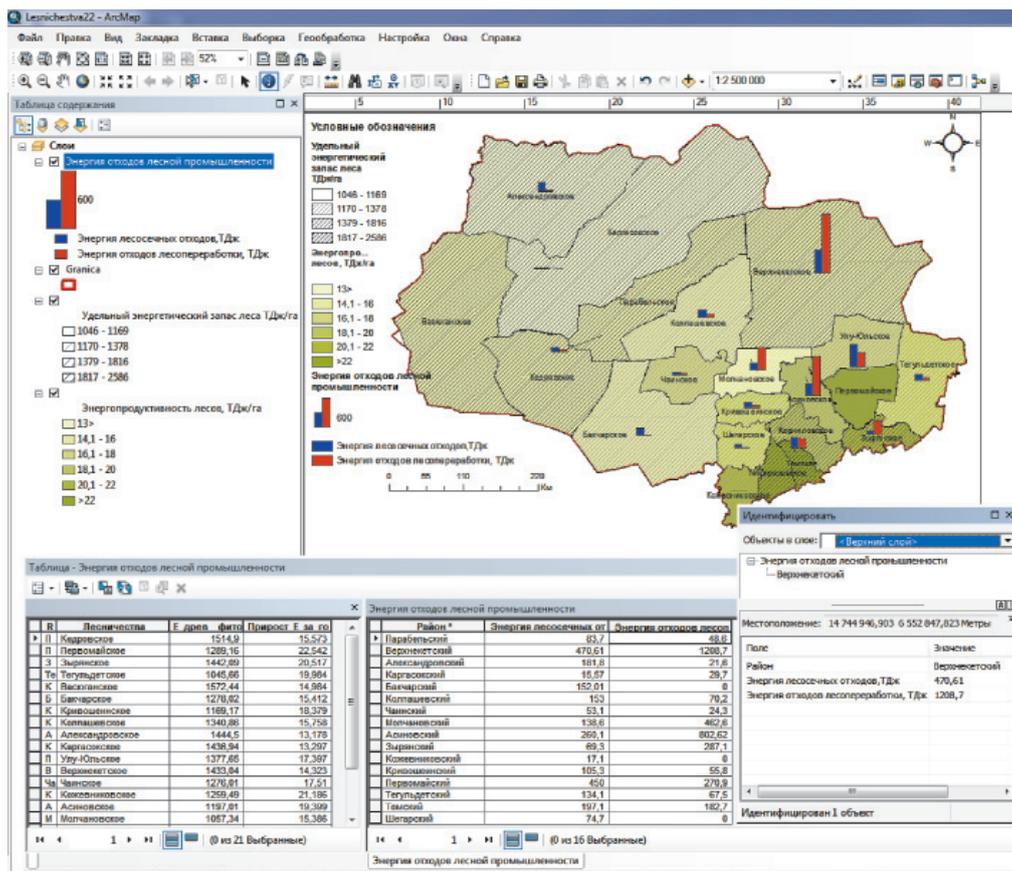


Рис. 3. Пример комплексной оценки биоэнергетических ресурсов леса Томской области в среде ArcGIS

Заключение

Таким образом, предлагаемый алгоритм оценки возобновляемых природно-энергетических ресурсов региона в среде ГИС-технологий, показанный на примере Томской области, позволяет выявлять региональные особенности энергопотенциала и выделять районы его перспективного использования. Данная программная среда обладает значительной мобильностью в работе с большими пространственными базами геоданных. Оперативно, на современном уровне позволяет хранить, систематизировать, изменять и визуализировать информацию, проводить многофакторный анализ по разным критериям, а также находить закономерности в имеющихся данных посредством их визуализации на географических картах. Подобный комплексный подход может выступать основой при принятии решений в стратегии планирования оптимального использования возобновляемой энергии региона.

Список литературы

1. Волкова Е.С., Мельник М.А., Фузелла Т.Ш. Оценка альтернативных биоэнергетических ресурсов в контексте концепции устойчивого развития региона // Национальные интересы. приоритеты и безопасность. – 2015, ноябрь. – № 43(328). – С. 27–40.

2. Кашавцева А.Ю., Шипулин В.Д. Моделирование речных бассейнов средствами ArcGIS 9.3 // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «География». – 2011. – Т. 24(63), № 3. – С. 85–92.

3. Литвак В.В., Лукутин Б.В., Яворский М.И. Энергетическая география Томской области. – Томск: Изд-во «Дельтаплан», 2005. – 80 с.

4. Мельник М.А., Волкова Е.С. Территориальные особенности биоэнергетического потенциала лесных ресурсов Томской области // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5; URL: www.science-education.ru/119-15157 (дата обращения: 29.10.15).

5. Невидимова О.Г., Янкович Е.П. Климатические условия развития геиоэнергетики на территории Западной Сибири // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: www.science-education.ru/125-20163 (дата обращения: 29.10.15).

6. Перспективы использования ВИЭ в Томской области. – URL: <http://nacsp.ru/novosti-energetiki/alternativnaya-energetika>.

7. Трансформация энергетических характеристик геосистем в условиях глобальных климатических изменений (на примере модельных геосистем в характерных географических зонах Сибири): отчет о НИР (заключ.) ИМЭС СО РАН; рук. А.В. Поздняков. – Томск, 2012. – 75 с. – № ГР. 01201051562.

8. Экономическая и социальная география: Основы науки: учеб. для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Гуманит изд. центр ВЛАДОС, 2003. – 400 с.

9. Renewables 2012 / Global Status Report. – 2012. – P. 172. – URL: www.theengineer.co.uk/Journals/2012/06/11/r/o/f/Renewables-2012-GLOBAL-STATUS-REPORT.pdf (дата обращения: 29.10.2015).

10. Yearbook of Energy Statistics, 2009 [Electronic resource]. – United Nations. – P. 632. – URL: www.slideshare.net/undesa/2009-energy-statistics-yearbook (дата обращения: 29.10.15).

УДК 528.022:629.071:681.5.08

КОМПЛЕКС ДЛЯ ПРОВЕРКИ СКВАЖИННЫХ ИНКЛИНОМЕТРОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ GPS/ГЛОНАСС-ТЕХНОЛОГИЙ

¹Гормаков А.Н., ²Андронов А.А.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, e-mail: gormakov@tpu.ru;

²ООО «НПФ «Автоматика», Томск, e-mail: andronic@sibmail.com

В статье рассматривается возможность использования GPS/ГЛОНАСС-технологий для создания комплекса проверки скважинных инклинометров непосредственно на месторождении. Приведен обзор точных геодезических GPS-приемников. Предложен комплекс и методика проверки скважинных инклинометров на месторождении. Проведена оценка погрешности определения азимута, которая может быть достигнута с использованием точных GPS/ГЛОНАСС-приемников. Погрешность определения азимута современными забойными инклинометрами лежит в пределах $\pm 2^\circ$. При размещении двух геодезических GPS/ГЛОНАСС-приемников на базовом расстоянии 2...3 метра максимальная погрешность определения азимута может быть в пределах 6...10'. Такой точности достаточно для достоверной проверки работоспособности забойных инклинометров в условиях месторождения. Приведено краткое описание предлагаемого варианта конструкции устройства. Базовый вариант конструкции устройства обеспечивает трансформацию при проверках забойного инклинометра по азимутальным и зенитным углам.

Ключевые слова: скважинный инклинометр, проверка, GPS/ГЛОНАСС-технологии, GPS-компас, комплекс для проверки

THE DOWNHOLE INCLINOMETERS CALIBRATION COMPLEX ON THE DEPOSIT WITH GPS/GLONASS-TECHNOLOGY APPLICATION

¹Gormakov A.N., ²Andronov A.A.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: gormakov@tpu.ru;

²OOO NPF «Automatic», Tomsk, e-mail: andronic@sibmail.com

The possibility of GPS/GLONASS-technologies application for designing the downhole inclinometers calibration complex directly on the deposit is presented. The precise geodetic GPS-receivers overview is given. The complex and method of downhole inclinometers calibration on the deposit are suggested. The azimuth error is evaluated. The accuracy of azimuth with precision GPS/GLONASS-receivers with azimuth error of modern downhole inclinometers within $\pm 2^\circ$ is shown. The azimuth error can be 6...10' if geodetic two GPS/GLONASS-receivers are placed on the 2...3 meters base distance. The above accuracy is enough for reliable checking capacity on the deposit. Also the brief description of the device design is given. The base type of device design provides the transformation for the downhole inclinometers verification on azimuth and zenith angles.

Keywords: downhole inclinometer, calibration, GPS/GLONASS-technologies, GPS-compass, calibration complex

При бурении нефтяных и газовых скважин получение достоверной информации о траектории скважины имеет первостепенное значение. Точность проводки скважин по заданной траектории в большой степени зависит от метрологических параметров забойной инклинометрической аппаратуры. Для того чтобы показания инклинометрической аппаратуры были достоверны на протяжении всего времени эксплуатации, инклинометры подвергаются периодической проверке и поверке. Поверка скважинных инклинометров производится на стационарных метрологических установках в лабораториях и базах геофизических предприятий. Поверка инклинометров сопровождается продолжительным снятием прибора с процесса эксплуатации, что влечет за собой необходимость использования дополнительных инклинометров. Проверка

инклинометров непосредственно на месторождении позволила бы существенно сократить финансовые потери.

Достижения спутниковой навигации с использованием точных геодезических GPS/ГЛОНАСС-приемников позволяют разработать новые устройства для поверки инклинометров в условиях нефтяных и газовых месторождений. Разрабатываемые модели установок позволяют реализовать эталонную систему азимутальных углов, незначительно уступающих по точности существующим лабораторным метрологическим установкам пространственной ориентации скважинных инклинометров. Разработана методика начальной азимутальной выставки гироинклинометра с помощью GPS-компаса [3]. В работах [1, 2] рассмотрен принцип проверки скважинных инклинометров с помощью GPS-компаса

Целью работы является оценка возможности создания комплекса для проверки скважинных инклинометров на месторождении с использованием GPS/ГЛОНАСС-технологий.

Характеристики современных геодезических GPS-приемников

Геодезические GPS-приемники специально созданы для точного определения координат точечных объектов. GPS приемники бывают следующих модификаций: одночастотные, двухчастотные и многочастотные. Одночастотные используют для межевания земель и проведения подсчета площади участков больших размеров,

Метод решения задачи

Сущность метода заключается в том, что на краях устройства 1 для проверки инклинометра 2 (рис. 1) на определенном расстоянии Б друг от друга, называемом базой, установлены два геодезических GPS/ГЛОНАСС-приемника 3 и 4 [1, 2, 3]. С помощью систем спутниковой навигации определяются координаты местоположения приемников в плане. Проверяемый инклинометр 3 крепится с устройством 1 для проверки таким образом, чтобы продольная ось устройства и ось инклинометра были параллельны. На корпусе устройства установлен цифровой наклонмер 5.

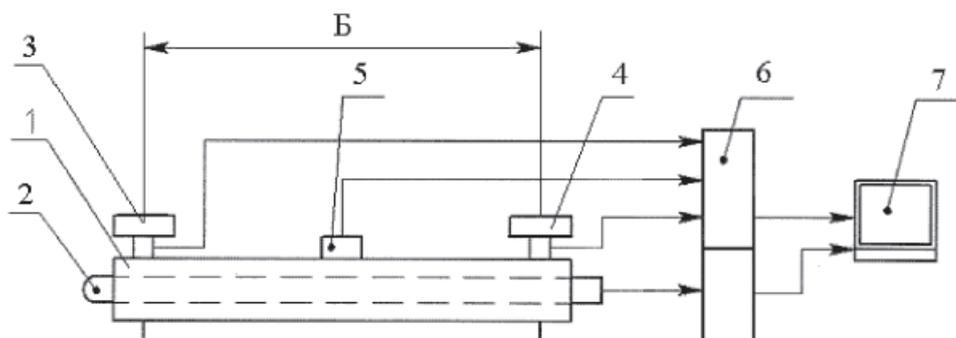


Рис. 1. Принципиальная схема комплекса для проверки инклинометров:
1 – устройство; 2 – инклинометр; 3, 4 – геодезические GPS-приемники; 5 – цифровой наклонмер;
6 – блок сопряжения; 7 – компьютер

двухчастотные – для создания сетей сгущения опорных геодезических и межевых сетей, проведения съемок линейных объектов и топографических съемок. Многочастотные приемники производят все вышеперечисленные виды работ, а также имеют возможность получения координат в реальном времени (в поле) [7]. GPS-приемник состоит из следующих частей: антенны, принимающего устройства и полевого контроллера. Во всех GPS-приемниках высокая степень защиты от падений (с высоты до 1,5 м), пыли и влаги. Также технические характеристики приемника позволяют эксплуатировать прибор в экстремальных условиях: температуры от -30 до $+65$ °С. В настоящее время существуют GPS/ГЛОНАСС-приемники, обладающие достаточной точностью для выполнения данной задачи (например, Topcon Hyper GDD) [5]. Наименьшая погрешность определения координат приемника в режиме работы «Статика» составляет в плане ± 3 мм, а по высоте ± 5 мм.

После определения координат местоположения геодезических приемников 3, 4 и угла наклона наклонмера 5 информация с них поступает на блок сопряжения 6 и далее на персональный компьютер 7, где происходит вычисление азимутального, зенитного углов, сравнение и вывод информации на монитор персонального компьютера 7, сохранение полученных данных.

Особенности применения GPS/ГЛОНАСС-приемников в статическом режиме

Статика – это классический метод измерений, хорошо подходящий для всех типов базовых линий (коротких, средних, длинных). По крайней мере два приёмника должны быть установлены на точках, одновременно работать на обоих концах базовой линии в течение определённого периода времени. Эти два приёмника отслеживают четыре и более спутника, имеют один и тот же интервал в записи данных (5–30 секунд). Продолжительность сеанса измерений

может быть от нескольких минут до нескольких часов. Оптимальная продолжительность измерений зависит от опыта геодезиста, а также от следующих факторов: длины измеряемой базовой линии; числа видимых спутников; качества спутниковой геометрии (DOP); местоположения антенны; уровня ионосферной активности; типа используемого приёмника; точностных требований заказчика.

Для решения поставленной задачи будут использоваться двухчастотные приёмники, так как они имеют два значительных преимущества. Во-первых, двухчастотные приёмники могут оценить и ликвидировать большую долю ионосферного влияния на сигнал спутника, предоставив более высокую точность по отношению к одночастотным приёмникам на более длинных базовых линиях и в условиях ионосферных бурь. Во-вторых, при одинаковом уровне точности продолжительность сеанса измерений у двухчастотных приёмников короче, чем у одночастотных.

Способность приёмников определять координаты местоположения в плане дает возможность реализовать по координатам азимутальный угол.

Оценка погрешности метода

На рис. 2 представлена схема оценки погрешности определения азимутального угла. Рассмотрим случай максимально возможной ошибки определения азимута. Это произойдет, когда погрешность определения координат местоположения приёмников I и II будет наибольшей и расхождения координат будут направлены в противоположные стороны от номинального расположения приёмников. Поля допусков на каждую координату, определенную приёмником I и II, представлены в форме круга.

Максимальная погрешность определения азимутального угла вычисляется по формуле

$$\alpha \cong \arctg\left(\frac{n}{B/2}\right). \quad (1)$$

Результаты расчетов максимальной погрешности определения истинного азимута для разных длин баз приведены в таблице.

Результаты расчета максимальной погрешности определения истинного азимута

Длина базы B, м	Погрешность приёмника n, м	Погрешность определения истинного азимута α , угл. мин
1,000	0,003	20,626
2,000	0,003	10,313
3,000	0,003	6,875

Расчет погрешности азимутального угла методом max-min показал, что при длине базы 2 м она составляет 10,3'. Если учесть, что в большинстве случаев рассеивание значений погрешности определения координаты приёмника соответствует нормальному закону распределения, то предельные значения погрешности будут иметь место лишь в незначительном количестве измерений. Также нужно учитывать, что при одновременной работе двух приёмников их ошибки, обусловленные в основном уровнем ионосферной активности, будут практически одинаковыми. Эти результаты показывают возможность использования метода для проверки скважинных инклинометров непосредственно на месторождении.

Для перевода географических координат в угол азимута существует несколько методов [6]:

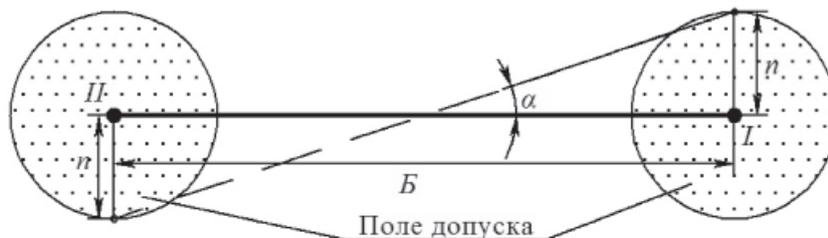


Рис. 2. Схема оценки погрешности азимутального угла:
B – расстояние между приёмниками – база; *n* – погрешность приёмника;
I, II – номинальные значения координат приёмников;
α – погрешность определения азимутального угла

1. Сферическая теорема косинусов

$$\Delta\sigma = \arccos(\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Delta\lambda), \quad (2)$$

где $\varphi_1, \lambda_1; \varphi_2, \lambda_2$ – широта и долгота двух точек в радианах; $\Delta\lambda$ – разница координат по долготе; $\Delta\sigma$ – угловая разница (азимут).

2. Формула гаверсинусов.

Используется, чтобы избежать проблем с небольшими расстояниями

$$\Delta\sigma = 2 \arcsin \left(\sqrt{\sin^2 \left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} \right) + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \sin^2 \left(\frac{\Delta\lambda}{2} \right)} \right). \quad (3)$$

3. Модификация для антиподов

Предыдущая формула подвержена проблеме точек-антиподов, чтобы ее решить используется следующая ее модификация:

$$\Delta\sigma = \arctan \left(\frac{\sqrt{(\cos \varphi_2 \sin \Delta\lambda)^2 + (\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Delta\lambda)^2}}{\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Delta\lambda} \right). \quad (4)$$

Наиболее достоверные результаты даёт расчёт по формуле (4).

В настоящее время применение GPS/ГЛОНАСС-приемников целесообразно только для нахождения азимутальных углов. Определение зенитных углов поверяемого инклинометра данным методом невозможно из-за недопустимо больших погрешностей. Использование системы с применением геодезических GPS/ГЛОНАСС-приемников и более усовершенствованной системы навигации позволит в будущем значительно уменьшить затраты на процедуры проверки инклинометрической аппаратуры и повысить эффективность буровых работ.

Один из вариантов реализации идеи проверки инклинометров в условиях месторождения [4] поясняется чертежами, на которых изображено: на рис. 3 – устройство при проверке скважинных инклинометров по азимутальным углам; на рис. 4 – устройство при проверке скважинных инклинометров по зенитным углам.

Устройство для проверки скважинных инклинометров по азимутальным углам содержит металлический корпус 1 с размещенными внутри опорными призмами 2 (рис. 3). На призмы установлен проверяемый инклинометр 3. Над призмами в корпусе 1 размещены поджимные винты 4. На корпус 1 установлены два геодезических приемника 5 и цифровой наклономер 6. В нижней части корпуса 1 по краям установлены две оси 7, в каждой из которых имеется по две регулируемые опоры 8 (рис. 3).

При проверке поверяемый инклинометр 3 помещают внутрь корпуса 1 на опорные призмы 2 и поджимают винтами 4. Продольная ось устройства и ось инклинометра расположены параллельно. При проверке инклинометра по азимутальному углу устройство выставляется в плоскость горизонта с помощью регулируемых опор 8 и наклономера 6. С помощью спутниковых навигационных систем определяются координаты местоположения приемников.

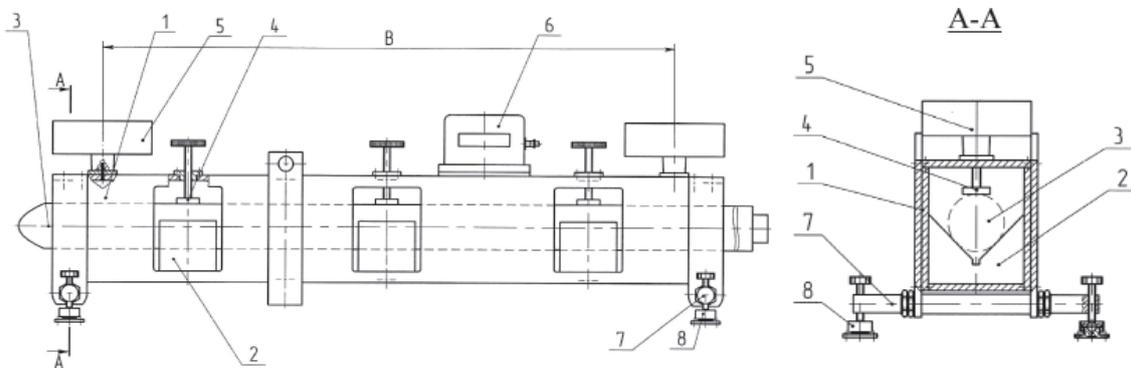


Рис. 3. Устройство при проверке скважинных инклинометров по азимутальным углам: 1 – корпус устройства; 2 – опорная призма; 3 – проверяемый инклинометр; 4 – поджимной винт; 5 – геодезический GPS-приемник; 6 – цифровой наклономер; 7 – ось; 8 – опора регулируемая

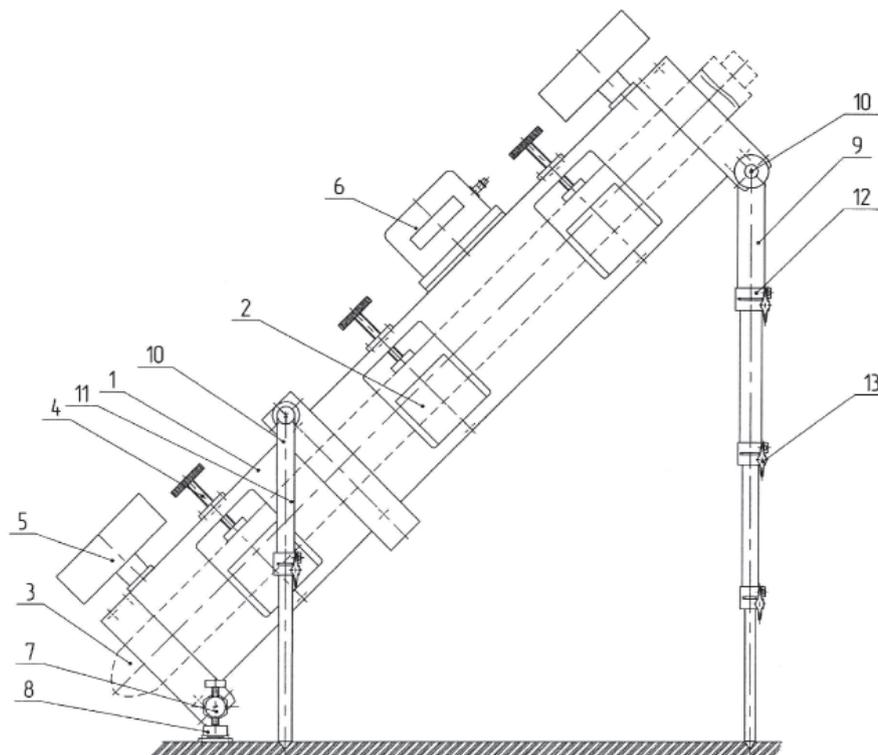


Рис. 4. Устройство при проверке скважинных инклинометров по зенитным углам: 9 – телескопическая опора; 10 – шарнир; 11 – дополнительная телескопическая опора; 12 – хомут; 13 – винт

В устройстве для проверки скважинных инклинометров по зенитным углам вместо одной из осей 7 установлена телескопическая опора 9 с шарниром 10 (рис. 4). На корпусе устройства установлены две дополнительные телескопические опоры 11. На телескопических опорах 9, 11 установлены хомуты 12 с винтами 13.

Проверку по зенитному углу осуществляют с помощью цифрового наклономера 6. Для проверки инклинометра при различных значениях зенитных углов (в диапазоне от 0° до 90°) изменяют угол наклона устройства, изменяя длину телескопической опоры 9 с последующей фиксацией и введением в контакт с основанием двух дополнительных телескопических опор 11. Фиксация секций телескопических опор 9, 11 по длине осуществляется хомутами 12 путем зажима винтов 13.

Заключение

В настоящее время применение GPS/ГЛОНАСС-приемников целесообразно только для нахождения азимутальных углов. Определение зенитных углов поверяемого инклинометра данным методом невозможно из-за недопустимо больших погрешностей. Использование системы с применением геодезических GPS/ГЛОНАСС-приемников и более усовершенствованной системы навигации позволит в будущем значительно уменьшить затраты на процедуры проверки

инклинометрической аппаратуры и повысить эффективность буровых работ.

Предлагаемое устройство оснащено двумя GPS/ГЛОНАСС-приемниками и цифровым наклономером, что позволяет использовать прибор не только для начальной азимутальной выставки гироинклинометров, но и для проверки инклинометров по азимутальному и зенитному углам.

Список литературы

1. Андронов А.А., Гормаков А.Н. О возможности использования ГЛОНАСС/GPS-технологий для проверки скважинных инклинометров // Информационные спутниковые системы имени академика М.Ф. Решетнева: материалы научно-технической конференции молодых специалистов ОАО, посвященной 50 летию полета в космос Ю.А. Гагарина. – Железнодорожск 2011. – С. 3–5.
2. Андронов А.А., Гормаков А.Н. Проверка скважинных систем ориентации с использованием ГЛОНАСС/GPS-технологий // Труды III общероссийского студенческого научного форума 2011 (электронная конференция) <http://rae/forum/2011/52/1527>.
3. Первовский В.С., Биндер Я.И. Азимутальная выставка гироинклинометров для скважин произвольной ориентации с использованием GPS-компыаса // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского Государственного университета информационных технологий, механики и оптики – сентябрь-октябрь 2009. – № 57. – С. 41–46.
4. Патент РФ 2532439. Комплекс для проверки скважинных инклинометров на месторождении / Гормаков А.Н., Андронов А.А. Опубликовано: 10.11.2014 Бюл. № 31.
5. Краткое руководство пользователя GPS приемником Hiper GGD [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.geomir.ru/MANUALS/TopconHiper.pdf (дата обращения 7.01.2016).
6. Вычисление расстояний и начального азимута между двумя точками на сфере [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gis-lab.info/qa/great-circles.html> (дата обращения 7.01.2016).
7. GPS приёмники. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.geo-spektr.ru/gps-GNSS-priyomniki/> (дата обращения 7.01.2016).

УДК 614.849

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЧС,
ВЫЗВАННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ****Кияшко И.Ю., Кияшко Л.Ю., Елизарьев А.Н., Манякова Г.М.,
Габдулхаков Р.Р., Мартынова О.Г.***ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет»,
Уфа, e-mail: kly_leonid@mail.ru*

В статье предложен подход к оценке экологического риска загрязнения водных объектов при возможном размещении объектов складирования отходов на территории водоохраных зон или в зонах незащищенных пород зон аэрации. Рассмотрены предпосылки возникновения ЧС при размещении объектов складирования отходов на территории водосборных бассейнов в штатном и аварийном режимах эксплуатации. Разработаны комплексные показатели для совершенствования системы мониторинга объектов складирования отходов в пределах речных бассейнов. Апробация проведена для Республики Башкортостан, территория которой ранжирована по величине предложенного в статье показателя экологического риска с помощью геоинформационных технологий. Предложен алгоритм принятия решений при управлении размещением проектируемых и существующих объектов складирования твердых бытовых отходов, представляющих угрозу возникновения экологических ЧС, вызванных загрязнением водных объектов свалочным фильтратом.

Ключевые слова: мониторинг, риск, индикаторы, свалочный фильтрат, отходы, зона аэрации, дерево отказов, ГИС, геометрическая вероятность

**MODELING OF THE ECOLOGICAL EMERGENCIES CAUSED
BY POLLUTION OF WATER OBJECTS****Kiyashko I.Y., Kiyashko L.Y., Elizarev A.N., Manyakova G.M.,
Gabdulkhakov R.R., Martynova O.G.***Ufa State Aviation Technical University, Ufa, e-mail: kly_leonid@mail.ru*

This article proposes an approach to assessing the environmental risk of water pollution, with the possible placing of objects of waste disposal on the territory of water protection zones or in areas not protected rocks of the aeration zone. The preconditions of a disaster when placing objects of waste disposal on the territory of watersheds in normal and emergency operating conditions. Develop comprehensive indicators for the improvement of facilities for monitoring the system of waste disposal in the river basins. Testing carried out for the Republic of Bashkortostan, the area which is ranked highest in the proposed article indicator of environmental risk by using geoinformation technologies. An algorithm for decision-making in the management of designed and existing objects of storage of solid waste, posing a threat of environmental disaster caused by water pollution landfill filtrate.

Keywords: monitoring, risk, indicators, landfill filtrate, waste, aeration zone, tree of refusals, GIS, geometrical probability

Развитие системы переработки отходов в России находится на начальном этапе, поэтому основной способ утилизации ТБО сегодня – захоронение на полигонах. Проблема образования ТБО сопровождается интенсивным загрязнением окружающей среды при выделении биогаза и жидкого фильтрата из тела объекта складирования. Если интенсивность выделения биогаза незначительная и загрязняющее вещество своевременно рассеивается, то проблема образования фильтрата осложняется целым рядом неопределенностей: пространственная, временная и качественная неравномерность формирования фильтрата представляет угрозу водным объектам в штатном и аварийном режимах эксплуатации полигона (объекта складирования отходов).

Степень влияния фильтрата на водные объекты определяется гидрологическим

режимом водотока-реципиента, а ее оценка предполагает обработку и использование значительного массива данных о природно-климатических условиях территории (динамика и характер выпадения осадков), объеме образования и химическом составе свалочного фильтрата, показателях водного и гидрохимического режима водотоков-реципиентов [5, 6]. В этой связи целесообразно агрегировать получаемую при мониторинге экологическую информацию (используя методы свертки экологической информации) и представлять ее в виде комплексных показателей – индикаторов и индексов с целью пространственной обработки.

В качестве индикаторов принимаются показатели, выводимые из первичных данных, т.е. данных, которые нельзя использовать для интерпретации степени устойчивости экологической системы к негативному

воздействию. Среди методов свертки экологической информации широкое применение нашел метод, основанный на применении понятия риска и агрегирующий информацию о вероятности и ущербе от возникновения события (негативного воздействия фильтрата на водные объекты) [10], однако единого подхода к его оценке нет. В этой связи для принятия и выполнения управленческих решений по снижению опасности для водных объектов в результате эксплуатации объектов складирования отходов необходима разработка методических основ управления экологическими рисками [7].

В качестве критерия нагруженности территории речных бассейнов объектами складирования отходов предложено: в штатном режиме определять индекс нагруженности территории речного бассейна D [4], а в аварийном – экологический риск R (экологические ЧС при залповом попадании фильтрата в водные объекты) загрязнения водных объектов при размещении объектов складирования отходов на территории водоохраных зон либо в зоне незащищенных пород зон аэрации.

Водоохранная зона, в соответствии с Водным кодексом РФ, является особо охраняемой природной территорией, на которой запрещено размещение объектов складирования. Тем не менее практика показывает, что в пределах водоохраных зон некоторых рек размещены объекты складирования ТБО. Размещение объекта складирования отходов на территории водоохраных зон либо в зоне незащищенных пород зоны аэрации будет свидетельствовать о риске ЧС, вызванной залповым поступлением свалочного фильтрата в водный объект

с минимальной степенью фильтрации через геологические породы и сохранением высоких концентраций загрязняющих веществ. Величину риска, как правило, рассчитывают [1, 8, 9] по формуле

$$R = Y \cdot P, \quad (1)$$

где R – величина риска загрязнения водных объектов; Y – величина экологического ущерба водным объектам, руб.; P – вероятность размещения объекта складирования отходов на уязвимой территории, %.

Экологический риск в соответствии с формулой (1) определяется вероятностью размещения объекта складирования отходов на уязвимой территории речного бассейна (в пределах речной водоохраной зоны и/или на территории незащищенных пород зоны аэрации), а также величиной экологического ущерба, причиняемого водному объекту при поступлении в него фильтрата. Для определения вероятности размещения объектов складирования отходов на уязвимой территории используются подходы расчета геометрической вероятности (рис. 1) [3].

Величину ущерба предложено оценивать в соответствии с Методикой исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства (утв. приказом Минприроды РФ от 13 апреля 2009 г. № 87).

Для расчета вероятности размещения объекта складирования отходов на уязвимой территории речного бассейна построено «дерево отказов» (рис. 2), которое представляет собой многоуровневую графологическую структуру причинных взаимосвязей, анализируемых событий и причин.

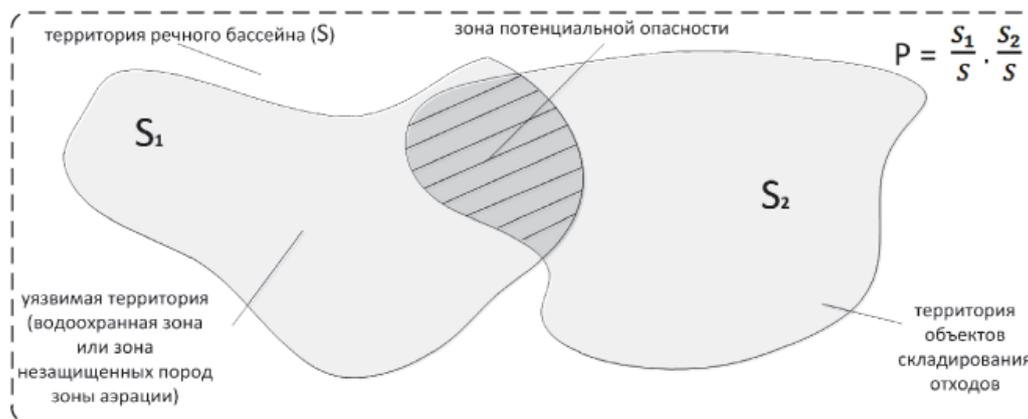


Рис. 1. Оценка геометрической вероятности

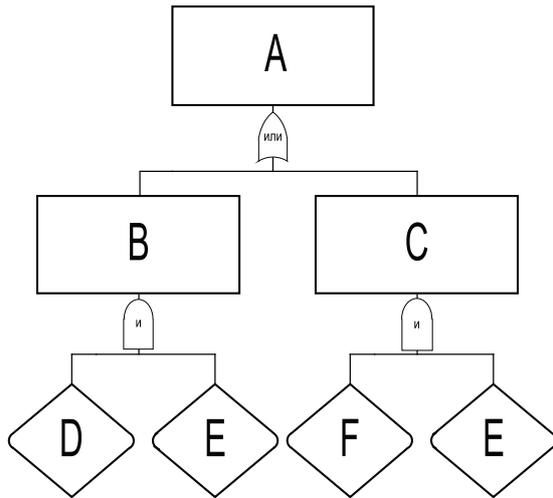


Рис. 2. Графическая модель взаимосвязи причин экологических ЧС, вызванных поступлением свалочного фильтрата в водный объект:
A – экологическая ЧС, вызванная поступлением свалочного фильтрата в водный объект с минимальной степенью фильтрации через геологические породы (головное событие);
B – размещение объекта складирования отходов в водоохранной зоне;
C – размещение объекта складирования отходов на незащищенных породах зоны аэрации;
D – пересечение водоохранной зоны с территорией речного бассейна;
E – размещение объекта складирования отходов на территории речного бассейна;
F – пересечение территории незащищенных пород зоны аэрации с территорией речного бассейна

Вероятность пересечения речной водоохранной зоны с территорией водосборного бассейна предложено определять по формуле

$$P_D = \frac{S_{в.з.}}{S_{реч.б.}}, \quad (2)$$

где $S_{в.з.}$ – площадь водоохранной зоны, м²; $S_{реч.б.}$ – площадь речного бассейна, м².

Вероятность размещения объекта складирования отходов на территории речного бассейна предложено определять по формуле

$$P_E = \frac{S_{о.с.}}{S_{реч.б.}}, \quad (3)$$

где $S_{о.с.}$ – площадь, занимаемая объектами складирования ТБО на территории водосборного бассейна, м².

Вероятность пересечения территории незащищенных пород зоны аэрации с тер-

риторией водосборного бассейна предложено определять по формуле

$$P_F = \frac{S_{з.а.}}{S_{реч.б.}}, \quad (4)$$

где $S_{з.а.}$ – площадь, занимаемая незащищенными породами зоны аэрации, м².

С учетом операторов «и» и «или», согласно [9], вероятность головного события определяется по следующей формуле:

$$P_A = 1 - ((1 - P_B) \cdot (1 - P_C)) = \\ = 1 - ((1 - P_D \cdot P_E) \cdot (1 - P_F \cdot P_E)). \quad (5)$$

Для оценки применимости предложенного подхода проведены расчеты экологического риска (R) ЧС, вызванных возможным загрязнением водных объектов при эксплуатации объектов складирования отходов на территории РБ на основе определения значений ущерба и расчета значений вероятностей P_A, P_B, P_C с помощью ГИС.

С целью графической интерпретации полученных результатов проведено ранжирование речных бассейнов территории РБ по величине экологического риска R . Количество классов ранжирования определено на основе методики [2]. Результаты ранжирования представлены на рис. 4, а.

Минимальная величина экологического риска R наблюдается на территории бассейна р. М. Ик (0,4), максимальное – на территории р. Белой (1 489,3). По-видимому, максимальная величина экологического риска на территории р. Белой связана с высокой плотностью размещения объектов складирования ТБО на территории водоохранной зоны реки или на территории незащищенных пород зоны аэрации.

Для управления экологическим риском R разработан алгоритм принятия решений при анализе размещения проектируемых и существующих объектов складирования ТБО. Данный алгоритм заключается в оценке соответствия расположения объекта складирования ТБО экологическим критериям, предъявляемым к территории их размещения, нарушение которых несет угрозу возникновения экологических ЧС. Согласно нормативным документам (Водный кодекс РФ и СП 2.1.7.1038-01), в случае, если территория размещения объекта складирования ТБО соответствует экологическим критериям, объект складирования может быть спроектирован без организации комплекса природоохранных мероприятий. Схема реализации предложенного алгоритма приведена на рис. 3.



Рис. 3. Схема реализации алгоритма принятия решений при управлении размещением проектируемых и существующих объектов складирования ТБО:

- 1 – уклон местности менее 10%; 2 – расстояние до населенного пункта более 500 м;
 3 – защищенность пород зоны аэрации (уровень грунтовых вод более 2 м, коэффициент фильтрации подстилающих пород менее 10–7 и т.д.);
 4 – расположение объекта не в водоохранной зоне реки;
 5 – расположение объекта не на территории ООПТ

Согласно предложенному алгоритму (рис. 3) при соответствии территории размещения объекта складирования ТБО установленным в нормативных документах экологическим критериям проведение природоохранных мероприятий не требуется. В случае невыполнения условий 4 и/или 5 (размещение объекта в водоохранной зоне реки и/или на территории ООПТ) необходима ликвидация объекта (согласно Водному кодексу РФ). В случае, если не выполняются условия 1...3, решение об управлении объектом складирования принимается с учетом степени нагруженности территории его размещения.

Для анализа соответствия территории предъявляемым экологическим критериям проведено ранжирование территории РБ на три зоны с помощью ГИС (рис. 4, б).

Для апробации алгоритма принятия решений при управлении размещением проектируемых и существующих объектов складирования ТБО проведен анализ размещения объектов складирования ТБО Республики Башкортостан в зонах I, II, III (рис. 4, б). Анализ позволил выявить необходимость принятия решений при управлении объектами складирования ТБО, размещенными на территории речных бассейнов РБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-05-09022 а).

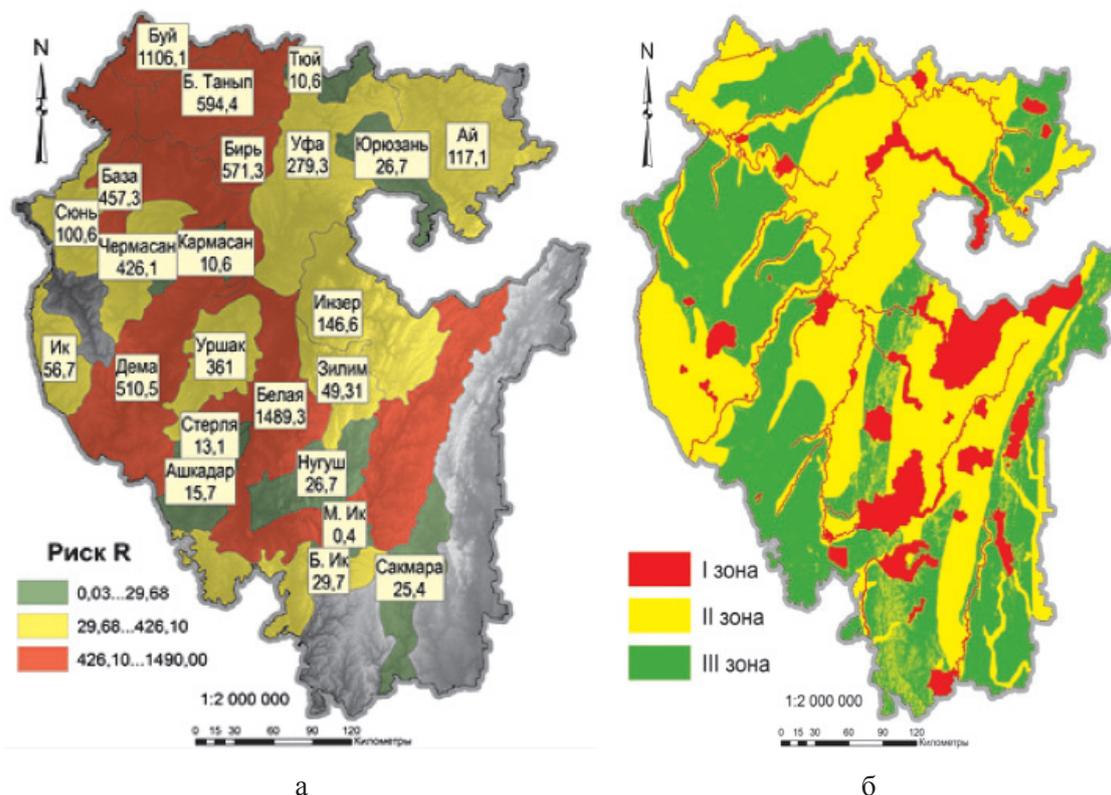


Рис. 4. а – ранжирование речных бассейнов территории РБ по экологическому риску ЧС, вызванных загрязнением водных объектов; б – ранжирование территории РБ по степени соответствия экологическим критериям размещения объектов складирования ТБО; I зона – несоответствие критериям 4 и 5 (размещение объектов складирования не допускается); II зона – несоответствие критериям 1...3; III зона – соответствие всем критериям (объекты складирования могут быть размещены без организации комплекса природоохранных мероприятий)

Список литературы

1. Гаврилов В.В., Романовский Н.Н., Сергеев Д.О., Уткина И.А. Концепция оценки экологического риска // Геоэкология. – 1994. – № 4. – С. 20–24.
 2. Гвоздев В.Е., Колоденкова А.Е. Построение классификационных шкал с учетом статистических особенностей данных. – Уфа: УГАТУ, 2005. – 17 с.
 3. Елизарьев А.Н., Габдулхаков Р.Р., Ахтямов Р.Г. Методика оперативной оценки риска возникновения чрезвычайной ситуации на объектах нефтепродуктообеспечения в зоне проявления карстовых процессов / А.Н. Елизарьев, Р.Р. Габдулхаков, Р.Г. Ахтямов // Нефтегазовое дело. – 2012. – т. 10. – № 1. – С. 124–131.
 4. Кияшко И.Ю. Геоэкологическая оценка влияния складирования отходов на водные объекты: дис. ... канд. географ. наук по специальности 25.00.36 «Геоэкология». – Казань, 2011. – 232 с.
 5. Красногорская Н.Н., Елизарьев А.Н., Кияшко И.Ю., Фашевская Т.Б. Оценка влияния свалочного фильтрата на водные объекты. Количественный аспект // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 10. – С. 20–27.

6. Красногорская Н.Н., Елизарьев А.Н., Кияшко И.Ю., Фашевская Т.Б. Разработка методики комплексной оценки загрязненности фильтрационных стоков захоронений отходов // Вестник ИРГТУ. – 2010. – № 2. – С. 6–11.
 7. Красногорская Н.Н., Фашевская Т.Б., Елизарьев А.Н. Экологическое квотирование водопотребления крупным промышленным центром и стимулирование реформинга водоемких технологий в России // Безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 12. – С. 21–28.
 8. Красногорская Н.Н., Фашевская Т.Б., Елизарьев А.Н., Рогозина Т.А. Концептуальные основы оценки экологического риска деградации речных экосистем при осуществлении водопользования // Безопасность жизнедеятельности. – 2006. – № 11. – С. 23–28.
 9. Лисьева Н.М. Методика изучения и оценки естественных ресурсов подземных вод и их загрязнения некондиционными водами (на примере восточной части Камско-Вятского артезианского бассейна): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – СПб., 2009. – 20 с.
 10. Яйли Е.А., Музалевский А.А. Риск: анализ, оценка, управление. – СПб.: Изд. РГМУ, 2005. – 232 с.

ВИРТУАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И МНОГОМЕРНЫЕ ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Косиков А.Г., Ушакова Л.А.

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Москва, e-mail: anatolygk@gmail.com, la.ushakova@mail.ru*

В статье рассматриваются методы виртуального моделирования в многомерных пространственно-временных (3D растровых, временных) моделях окружающей среды как варианта тематических признаков пространств. Обсуждается представление пространственной информации в многомерных пространственно-временных моделях, в которых выделяются многомерные географические модели. Рассмотрены подходы и методы виртуального моделирования для формирования статических и динамических виртуальных геоизображений многомерных географических моделей. Приведены примеры визуализации экспериментальных моделей Земли и Арктики. Рассмотрен процесс виртуального моделирования в реальном времени с использованием виртуальных аудио-видео переменных и различные подходы к виртуальному моделированию значительных по пространственному охвату многомерных пространственно-временных моделей окружающей среды для компьютерных систем различной производительности. Обсуждаются перспективы виртуального моделирования на базе новейших аппаратных средств воспроизведения.

Ключевые слова: виртуальное моделирование, многомерные пространственно-временные модели окружающей среды, виртуальные геоизображения, картографический дизайн, объемная визуализация

VIRTUAL MODELLING AND MULTIDIMENSIONAL GEOGRAPHICAL MODELS

Kosikov A.G., Ushakova L.A.

*Moscow State University n.a. M.V. Lomonosov, Moscow,
e-mail: anatolygk@gmail.com, la.ushakova@mail.ru*

The article discusses methods for virtual modelling in multidimensional space-time (3D raster, time) environmental models. The authors focus attention on the approach to the representation of 3D and 4D spatial information in multidimensional, volumetric, space-time digital model, each cell describes the state of the real space elementary volume at a time. This model is seen by them as the basis for an automated, self organizing, modeling computational process. The article presents a common algorithm for the generation of multidimensional space-time environmental model virtual geoimages and provides some examples for the Earth and its polar areas models, built as a part of the authors experimental work. The article describes the features of the real time virtual modeling with the use of virtual audio and video variables in a program-controlled environment and proposes some different approaches to the large multidimensional models visualization. The authors note the progress of 3D volumetric visualization methods and devices, and conclude what the global multidimensional space-time environmental virtual model development will require to create intelligent volumetric visualizing virtual geoimages.

Keywords: volumetric visualization, multidimensional space-time environmental models, virtual modelling, map design, virtual geoimages

Виртуальное моделирование позволяет выполнять построение различных тематических признаков пространств [1] и воспроизводить их изменение во времени, а также способно передавать и перемещение наблюдателя внутри этих виртуальных пространств, отображая изменения свойств объектов реального пространства-времени. В качестве таких *тематических признаков пространств* можно рассматривать **многомерные пространственно-временные модели**, представляющие множественную информацию в элементарных пространственно-фиксированных и временно-определённых объёмных ячейках. Пробразами таких моделей можно считать **воксельные** модели [6], представляющие статичную информацию в элементарных ячейках объёма (вокселях, voxels) [7], и **доксельные** модели, представляющие изменя-

ющуюся во времени информацию в своих объёмно-временных ячейках (докселях, doxels) [8]. В числе многомерных пространственно-временных моделей можно выделить **многомерные географические модели**, представляющие в элементарных ячейках пространства-времени свойства географической среды.

Среди множества подходов к представлению пространственной информации в данном случае рассматривается подход, при котором многомерная, объёмная на логическом уровне, 3D растровая, временная цифровая модель каждой своей элементарной ячейкой (докселем) описывает состояние всякого заданного элементарного объёма реального пространства в заданные моменты времени. В цифровой записи такой модели каждой её элементарной ячейке соответствует цифровой код, составленный

из множества ссылок, указывающих на конкретные значения свойств элементарного объёма реального пространства в заданные моменты времени. На начальном этапе такая модель формируется в виде статичной цифровой записи, описывающей временные состояния объёмных ячеек пространства. Эта запись и становится основой для построения автоматизированного, настраиваемого и самонастраивающегося, развивающегося моделирующего вычислительного процесса, непрерывно её уточняющего, детализирующего и расширяющего [4]. Модель формируется посредством проецирования пространственно-координированных географических данных в логически объёмное, трёхмерное пространство модели. Каждой отдельной модели соответствует своя детализированная структура данных, описываемых элементарной ячейкой модели свойств географической среды.

Виртуальное моделирование в многомерных моделях

Характер представления данных в многомерной ячеистой модели создаёт особые условия для виртуального моделирования, т.е. создания и использования виртуальных геоизображений и виртуальной окружающей среды [1]. Многомерная пространственно-временная модель выступает при этом в качестве упорядоченной по 4D пространственно-временным ячейкам базы данных для виртуального моделирования, в том числе моделирования в реальном времени. В общем случае, как при создании одиночной модели, так и при виртуальном моделировании в реальном времени, при создании двухмерного изображения трёхмерной сцены реализуется определённый пространственно-временной атрибутивный запрос, генерирующий выборку из модели конкретных пространственно-временных ячеек и значений требуемых свойств (признаков), ассоциированных с данными ячейками. Эта выборка может визуализироваться на лету и может быть сохранена в производную, упрощённую, виртуальную модель, подлежащую визуализации в дальнейшем.

Виртуальное моделирование в многомерных моделях предполагает наличие программно-управляемой среды, в которой, посредством особого интерфейса, в формируемых виртуальных сценах обеспечивается интерактивное взаимодействие пользователя с моделируемым пространством и его отдельными объектами, их зрительное, слу-

ховое и осязательное восприятие, а также управление свойствами их отображения. Это взаимодействие осуществляется с применением виртуальных аудио-видео переменных, определяющих графические, анимационные, объёмные, звуковые и прочие эффекты окружающей среды, с помощью которых формируется отображаемое виртуальное геоизображение [1]. Этот интерфейс может включать и инструменты интерактивного редактирования моделей.

Процесс виртуального моделирования в реальном времени на базе значительных по пространственному охвату многомерных моделей высокого пространственного и временного разрешения требует от компьютерных систем высочайшей производительности. Поскольку на современных компьютерах этот процесс может занимать значительное время, то в зависимости от целей виртуального моделирования и определяемых ими свойств отображения результатов этого моделирования может быть рассмотрено несколько подходов.

Первый подход предполагает предварительное создание набора двумерных изображений «облёта» модели, снятых по заданной траектории с различных задаваемых ракурсов и позиций условного наблюдателя. Это обеспечивает при просмотре возможность быстрого, управляемого пользователем, перемещения между 3D виртуальными сценами. Недостаток этого подхода состоит в ограниченности возможностей перемещения внутри виртуальной модели числом отснятых 3D сцен и исходными условиями их формирования.

Другой возможный подход состоит в формировании и сохранении дочерней виртуальной 3D модели, производной от исходной многомерной пространственно-временной модели. В этом случае в окне визуализации выполняется просмотр сохранённой виртуальной модели, и перемещение между виртуальными 3D сценами может осуществляться в произвольном порядке по любой выбранной траектории и с любого ракурса, так как 3D сцены в этом случае формируются «на лету». При этом подходе возможно изменение *виртуальных аудио-видео переменных* и параметров воспроизведения виртуальной 3D сцены в реальном времени. Однако возможности варьирования вариантов визуализации модели в данном случае ограничены пределами конкретной выборки из исходной многомерной пространственно-временной модели в воспроизводимую виртуальную

3D модель. Настройке поддаются только свойства отображения выбранных значений характеристик окружающей среды, а также пространственная протяжённость и временной охват в пределах выбранной части исходной модели.

Более универсальный подход предполагает виртуальное моделирование при генерации моделей из исходной многомерной пространственно-временной модели в реальном времени и их воспроизведение «на лету». В этом случае пользователь может не только настраивать свойства воспроизведения виртуальной модели и *виртуальные аудио-видео переменные*, но и изменять пространственно-временной атрибутивный запрос на формирование текущей воспроизводимой виртуальной 3D модели в реальном времени. При этом подходе возможен не только просмотр виртуальных изображений исходной многомерной модели, но и возможность её прямого редактирования.

Центром геоинформационных технологий кафедры картографии и геоинформатики географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова разрабатывается общая концепция создания, функционирования и использования многомерных пространственно-временных моделей окружающей среды. В обоснование концепции проводятся работы по созданию и развитию методов, алгоритмов и программных инструментов построения, пространственного анализа и объёмной визуализации моделей описанного типа, включая: проецирование и геометрические преобразования в пространстве моделей различных видов географических данных (ЦМР, ДДЗ, данных баз временных пространственных данных и пр.), выполнение операций над моделями (пространственных, логических, арифметических, условных и пр.), выполнение видов пространственного и статистического анализа модели, визуализацию многомерных моделей и пр. Экспериментальными приложениями данных исследований являются построения многомерных, пространственно-временных моделей Земли и её полярных территорий с высоким разрешением. В качестве исходных географических данных для построения этих моделей используются цифровые модели поверхностей, данные дистанционного зондирования Земли, а также разнообразные наборы тематических географических данных площадной, линейной и точечной локализации, в том числе наборы временных данных. В этих приложениях отрабатываются методы и алгоритмы создания информационно-

ёмких, наглядных и легких для восприятия виртуальных геоизображений, отображающие закодированные в многомерной модели свойства объектов или явлений географической среды с использованием приёмов картографического дизайна [5].

На рис. 1 представлено виртуальное геоизображение, полученное как вариант визуализации многомерной модели Земли в форме *виртуального глобуса* [2], который можно вращать в окне визуализации в произвольном направлении для просмотра модели с различных ракурсов. Оно сформировано посредством визуализации выборки 3D растровых ячеек экспериментальной модели Земли, коды которых соответствуют заданным кодам поверхностей суши, океана и дна океана, а также кодам некоторых условных форм областей объёма Земли.

Поверхности суши и дна океана в данном изображении окрашены соответственно уровням высоты и глубины в заданные оттенки цветов гипсометрической и батиметрической шкал, а ядро и некоторые, условно определённые полости в строении Земли выделены оттенками красного цвета. При визуализации, по пространственному запросу, выполнен фигурный «срез» модели заданной формы, проходящий через центр Земли, для показа её внутреннего строения. Остальные реальные и условные закодированные слои внутреннего строения Земли оставлены прозрачными, и в разрезе видна только часть срезанных условных слоёв строения и «ядра» Земли. Также отображены закодированные на уровне поверхности суши контуры материков и границы государств, отчётливо заметные на месте среза модели, и сетка географических координат.

Визуализация виртуальных моделей

Процесс виртуального моделирования в многомерной пространственно-временной модели может быть одномоментным и иметь результатом статичное цифровое геоизображение, но может быть и длительным, в том числе интерактивным, процессом при воспроизведении последовательностей геоизображений в окне визуализации. При визуализации многомерных моделей в виде статичных геоизображений, как и при воспроизведении динамических виртуальных геоизображений модели, в окне визуализации должны параллельно отображаться графические элементы, определяющие пространственную, в том числе географическую, и временную привязку, ориентацию и масштаб геоизображения, а также временной отчёт.

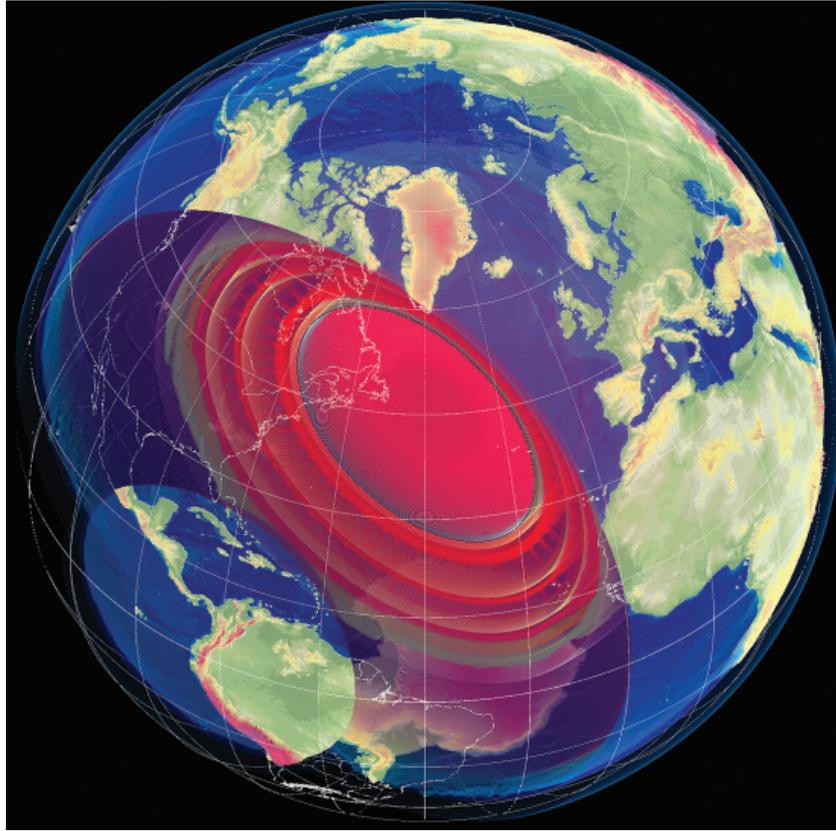


Рис. 1. Вариант визуализации пространственно-временной модели Земли

Одиночным двумерным геоизображением модели может быть отдельная виртуальная сцена или снимок модели, снятые с заданного ракурса. Такое геоизображение может быть получено в результате выполнения условного атрибутивного запроса, которым должно определяться, будет ли отображаться та или иная ячейка 3D растра в итоговой сцене, какое из значений свойств будет принимать участие в формировании изображения и каким образом это значение будет отображаться на изображении. На основе полученной по запросу выборки, с учётом заданных параметров ви-

зуализации, а также условий общей освещённости сцены и дополнительных эффектов, может быть выполнена операция перебора всех выбранных ячеек, находящихся на линии взгляда условного наблюдателя с заданного ракурсом сцены местоположения в логическом 3D пространстве модели для формирования итогового значения цвета элемента растра итогового двумерного изображения. На рис. 2 представлен пример геоизображения, полученный таким способом визуализации для многомерной пространственно-временной модели Арктики.

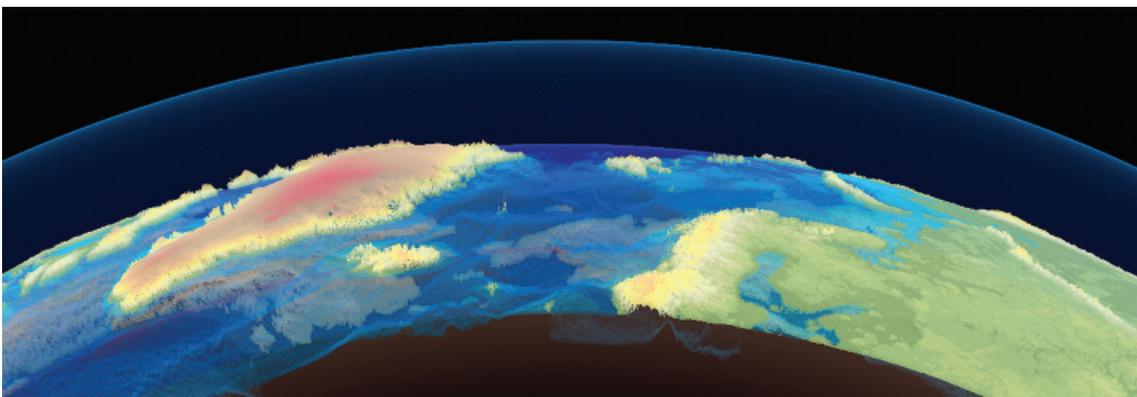


Рис. 2. Вариант визуализации модели Арктики

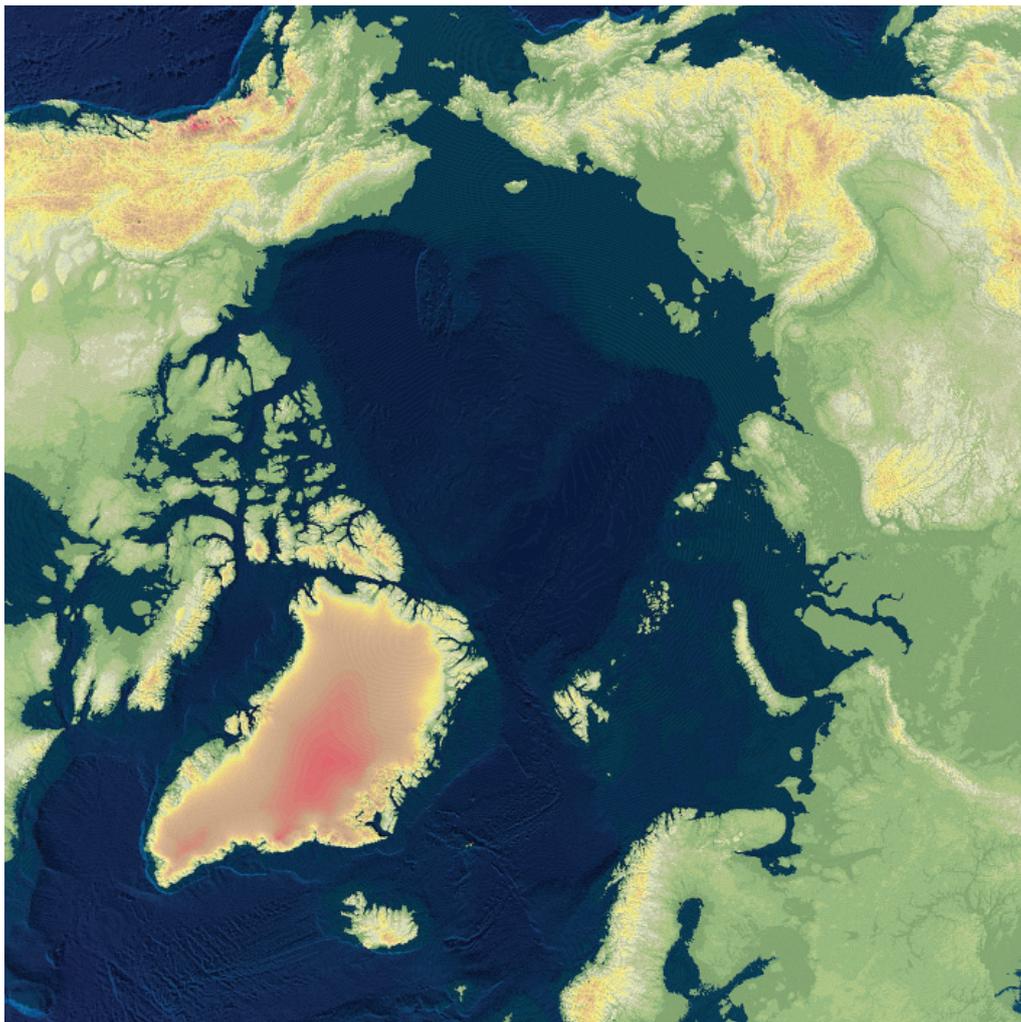


Рис. 3. Геоизображение модели Арктики с точки над Северным полюсом

Итоговое изображение, таким образом, формируется как бы «просвечиванием» пространства модели. Посредством выполнения пространственно-атрибутивного запроса к многомерной модели могут быть получены 3D изображения фрагментов модели задаваемой формы, 3D изображения со срезами модели задаваемой формы, 3D и 2D изображения задаваемой формы поверхностей, 2D изображения срезов, 2D карты, снимки и другие варианты двумерных и трехмерных геоизображений модели.

На рис. 3 представлен вариант виртуального геоизображения модели Арктики, полученный с точки взгляда, расположенной над Северным полюсом Земли.

При визуализации многомерной пространственно-временной модели, помимо её собственных данных, могут также использоваться векторные и растровые

геоданные из иных источников пространственной информации. В процессе визуализации формируется совмещённое, гибридное геоизображение, в создании которого могут участвовать 2D и 3D растры и поверхности; 2D и 3D площадные, линейные и точечные векторные покрытия; временные данные; космические и аэрофотоснимки. Изображение этих данных должно генерироваться одновременно с изображением данных многомерной модели в единой системе координат итоговой 3D виртуальной сцены. Использование цвета, прозрачности, вспомогательных эффектов и прочих элементов картографического и художественного дизайна при отображении всех указанных компонентов 3D виртуальной сцены должно обеспечивать читаемость и наглядность сложного, комбинированного изображения.

Особые перспективы для виртуального моделирования, визуализации и построения интеллектуального интерфейса виртуальных моделей окружающей среды открываются с появлением аппаратных средств объёмного воспроизведения, способных отображать информацию не на плоскости, а в объёмах реального пространства, и воспроизводить воспринимаемое объёмным изображением.

Разработка методов и алгоритмов виртуального моделирования с целью получения новых видов интеллектуальных геоизображений объёмного воспроизведения, подобно цифровому зеркалу, отражающих пространство, время и свойства окружающей среды, уже в скором времени должна установить новую планку для уровня информативности и степени выразительности дизайна виртуальных геоизображений.

Список литературы

1. Берлянт А.М. Виртуальные геоизображения. – М.: Научный мир, 2001. – 54 с.
2. Берлянт А. М. Глобусы. – М.: ГЕОС, 2006. – 79 с.
3. Берлянт А. М. Теория геоизображений. – М.: ГЕОС, 2006. – 261 с.
4. Косиков А. Идеальные модели реальности для географических исследований // Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. – 2014. – № 5. – С. 81–87.
5. Ушакова Л., Косиков А. Картографический дизайн многомерных географических моделей // Геодезия и картография. – 2014. – № 12. – С. 29–37.
6. Volume Graphics / A. Kaufman, D. Cohen, R. Yagel // IEEE Computer. – July 1993. – Vol. 26, № 7. – P. 51–64.
7. Towards Real Time Volume Rendering / R. Yagel // Proceedings of GRAPHICON 1996 Saint-Petersburg, Russia. – July 1996. – Vol. 1, P. 230–241.
8. Ray Casting Architectures for Volume Visualization / H. Ray, H. Pfister, D. Silver, and T. Cook // IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics. – September 1999. – Vol. 5, № 3. – P. 210–223.

УДК 911.2

СОТВОРЧЕСТВО ЧЕЛОВЕКА С ПРИРОДОЙ: ПРОБЛЕМЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОГРАФИИ XX–XXI ВЕКОВ

¹Напрасников А.Т., ²Дмитриева В.Т., ¹Напрасникова Е.В.

¹*Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, Иркутск, e-mail: napev@irigs.irk.ru;*

²*Московский государственный педагогический университет, Москва, e-mail: dvtmgpu@yandex.ru*

На теоретических основах современной физической географии проанализирована ее роль в формировании прикладных аспектов. Отражены дискуссионные вопросы географического познания. Показана роль учения академика В.Б. Сочавы о геосистемах, особенно в сфере сотворчества человека с природой, которое в реальном времени приобретает более совершенные формы. Выявлены однозначные контакты на историческом пути их развития, в основном соответствующие целевым задачам человечества в области рационального природопользования. Этому соответствует интенсивность физико-географического процесса, который отражает реализацию теоретических и практических знаний географии при оптимальном использовании ландшафтов, в анализе их пространственно-временной изменчивости и познании основ природопользования. Выполнен анализ взаимодействия человека с природой на конкретных примерах от древнейших времен и до наших дней.

Ключевые слова: геосистемы, физико-географический процесс, сотворчество человека с природой, водный и тепловой баланс, природопользование

MAN-NATURE CO-CREATIVE WORK: PROBLEM IN APPLIED GEOGRAPHY OF THE 20–21ST CENTURIES

¹Naprasnikov A.T., ²Dmitrieva V.T., ¹Naprasnikova E.V.

¹*V.B. Sochava Institute of Geography SB RAS, Irkutsk, e-mail: napev@irigs.irk.ru;*

²*Moscow City Teachers Training University, Moscow, e-mail: dvtmgpu@yandex.ru*

On theoretical grounds of modern physical geography, its role in the formation of application aspects is analyzed. Disputable issues related to geographical understanding are highlighted. Emphasis is placed on the contribution made by Academician V.B. Sochava's theory of geosystems, especially with regard to man-nature cocreation which, in real time, is acquiring far more sophisticated forms. The study has revealed unambiguous contacts on the historical path of their development, largely matching the goals of mankind in the realm of rational nature management. This is also true of the intensity of the physical-geographical process which reflects implementation of theoretical and practical knowledge of geography in optimal use of landscapes, in the analysis of their spatiotemporal variability, and in an understanding of the foundations of nature management. An analysis is made of the man-nature interaction by using a case study approach covering the time interval since ancient times till the present.

Keywords: geosystems, physical-geographical process, man-nature co-creative work, water and heat balance, nature management

Актуальность и своевременность проблемы становится очевидной, когда экологические и экономические процессы оказываются для человечества равноценными. Это важно, когда страна переходит к рыночным отношениям, наступает глобальное потепление и прослеживается неопределенность в будущем развитии природных и хозяйственных систем.

В данной обзорно-аналитической статье поставлены основные задачи: 1 – выполнить краткий анализ географических взглядов в период их нового становления и реализации в XX–XXI веке; 2 – раскрыть сущность сотворчества человека с природой.

Проблемы географического познания

В XX веке в СССР сформировались школы видных отечественных ученых противоположных взглядов в кибернети-

ке, биологии, агрономии и других науках. Физическая география не явилась исключением. Это было обусловлено в основном отсутствием ряда еще не разработанных теоретических положений и политико-хозяйственными причинами

В середине XX столетия проявились противоречия во взглядах ведущих географов А.А. Григорьева, М.И. Будыко [8, 9, 10] и Д.Л. Арманда [1]. Несмотря на то, что основные позиции их практически совпадали, первый выдвинул концепцию познания физико-географического процесса. Второй подчеркивал наличие отрывочных знаний о географии, считая, что общая теория еще не разработана и следует обобщать, то, что уже известно.

В общем, вывод верный. Однако Д.Л. Арманд [1] взял на себя смелость оценки теоретических взглядов А.А. Григорьева

в разных вариациях. Внимание акцентировалось на том, что физико-географический процесс практически не познаваемый, так как представляет собой бесчисленное множество проявлений, которое невозможно суммировать.

В настоящее время эти противоречия сгладились. Видный отечественный ученый Ю.Г. Пузаченко [19] отметил, что: «физическая география к 1990-м годам, сформировала довольно четкие феноменологические представления об иерархической организации территории, о статической связи компонентов ландшафта, о соотношениях характерного пространства и времени процессов».

Существенное значение в развитии географии имело разработанное академиком В.Б. Сочава учение о геосистемах [20]. Это был прорыв, который открыл единый, фундаментальный путь к познанию пространственно-временных свойств естественных и природно-технических ландшафтов. В этой связи главной задачей природопользования стала концепция создания устойчивых природно-технических систем и агроландшафтов, обеспечивающих максимальную продуктивность.

Следует отметить, что противостояние научных мировоззрений осуществило критическую переработку и их объединение в единый блок современного географического познания. Таким образом, противоречивые географические воззрения и проблемы XX века, как бы не совместимые, обеспечили целенаправленное их решение в начале XXI века.

Анализ географических подходов к обоснованию сотворчества человека и природы

В конце прошлого столетия на основе учения о геосистемах была обоснована одна из концепций физической географии – сотворчество человека с природой. Впоследствии она была предана забвению, что явилось определенным тормозом в развитии познания теоретических и практических основ современной географии.

Главной в концепции сотворчества является логика установления их качественных и количественных свойств и определений. Так, анализируемое сотворчество отражает физико-географический процесс, который стимулируется и управляется человеком в нужном для него направлении с условием сохранения ландшафта и улучшения качества окружающей среды. Объектом

целенаправленного сотворчества выступает ландшафт, субъектом – человек, сообщество, этнос или государство.

Известно, что общество и природа развиваются по разным законам. Общественный процесс представляет собой всю историческую действительность человечества, природный – отражает эволюцию географической оболочки, ее последовательные изменения.

Кажущуюся несовместимость эволюции природы и общества возможно преодолеть посредством «принципа дополнительности» Н. Бора [3], который в географии был обоснован Б.М. Ишмуратовым [13]. Данный принцип исходит из допущения взаимно исключающих противоположных высказываний о каком-либо объекте и считает их одинаково истинными лишь в совокупности (дополнении друг другу), отражающими целостность и сложную природу материальной действительности».

Впервые о сотворчестве человека с природой сказал А.И. Воейков [7]. Воздействие человека на природу рассматривалось оценочно, под углом зрения возможного сохранения «гармонии». На конкретном примере использования орошения он утверждал, что такую работу человек применяет «в смысле наиболее гармоническом, т.е. при условиях, где нет противоречия между временными выгодами человека и выгодами целого общества».

В.Б. Сочава [21] предложил новый взгляд на проблему данного сотворчества, дополняя его географическим и экологическим содержанием. В настоящее время ландшафты видоизменяются преимущественно в отрицательном для человека отношении: наблюдается ухудшение среды и истощение ресурсов. Призывая к сотворчеству с природой, ученый понимал «усилия человека (систему мероприятий), направленных на повышение потенциальных сил природы, на активизацию природных процессов (повышение их интенсивности), повышение продуктивности (количественное и качественное) геосистем и коэффициента полезного использования энергетических возможностей земного пространства». Приводятся конкретные примеры подобного сотворчества в Нидерландах: «где плотины, дамбы, каналы образуют с прочими компонентами ландшафтной сферы геосистемы, обязанные сотворчеству человека с природой, в их числе луга, сады, огороды,

цветочное хозяйство на месте бывшего дна морских заливов». Эти «геосистемы сотворчества», управляемые человеком, толерантны и поддерживают природные компоненты систем на необходимом эколого-экономическом уровне равновесия. Отмечалось, что сотворчество с природой неравнозначно ее преобразованию, хотя их цели и задачи нередко совпадают. Здесь мы приближаемся к географическому осмысливанию мелиоративных систем (орошаемых, осушаемых, культуртехнических) как результата сотворчества человека с природой, которые со временем их познания и совершенствования будут принимать все более безупречные формы рационального природопользования.

В учении о геосистемах В.Б. Сочава отмечал, что содержание физической географии изменялось неоднократно с эволюцией наук о Земле и Космосе и прогрессирующим развитием общей идеологии и что гибкость научных концепций – показатель их жизнеспособности. При этом доказана необходимость строить сотворчество с позиций пространственно-временного анализа географических процессов, что показано в работе В.А. Снытко [22].

Развитие идей В.Б. Сочавы прослеживается в оригинальной концепции Н.Н. Моисеева [15], в которой он пришел к новому пониманию принципов коэволюции человека и природы как совместного развития, определяющего способ существования человека в мире. Человечество – часть биосферы, и реализация данного принципа является необходимым условием для обеспечения его будущего. Поскольку экологической нишей человечества является вся биосфера, понятие «устойчивое развитие» он трактует как совместную, скоординированную эволюцию (коэволюцию) человека и биосферы. Это подтверждается современным временем перехода к рыночным отношениям, а также наступающим глобальным потеплением. Они уже видоизменяют структуру и режимы природных и хозяйственных зон, типы хозяйственной деятельности, современные состояния которых возможно сместятся к северу. Следует только выявить совместную тенденцию коэволюции природы и общества. Эти отношения имеют экономические и экологические основы.

Н.Н. Моисеев справедливо отмечает что Россия – самая холодная страна и ни

с какой другой страной в этом отношении не сравнима [16]. Для того чтобы поддерживать один и тот же уровень жизни по сравнению с Западной Европой, нам нужны большие энергетические затраты. Соответственно, необходимы и иные подходы к количественной оценке сотворчества человека и природы. Также автор подчеркивает, что «антропогенное качество» окружающей среды следует относить к числу экологических природных характеристик, свойственных каждой территории.

В конце XX и начале XXI веков плеяда отечественных ученых – И.П. Герасимов, В.Н. Сукачев, В.А. Ковда, В.М. Котляков, М.А. Глазовская, а также многие другие – в своих многочисленных трудах совершенствовали теорию и практику сотворчества человека и природы. Особенно показательными являются исследования А.Г. Исаченко [12]. Им подробно проанализировано взаимодействие человека с ландшафтом, с параметрами и режимами географической оболочки. Впервые сделан вывод о многообразии форм взаимодействия человека с окружающей средой.

В рамках настоящей статьи трудно перечислить многочисленных экологов, внесших существенный вклад в оценку взаимодействия человека и природы. Их научные выкладки освещены в обобщающей монографии Э.И. Колчинского [14]. Общий вывод этого научного издания сводится к оценке показателей начала эры ноогенеза. Эволюция будет продолжаться под прямым контролем человека в форме окультуривания и одомашнивания диких животных. Практические успехи в управлении эволюцией видов, ландшафтов и обществ послужат лучшей проверкой знаний в изучении особенностей их оптимального взаимодействия. По мнению А.В. Яблокова [23], направленное изменение свободноживущих видов является одним из таких путей, он подчеркивал, что процесс доместикиции растений и животных продолжается.

В настоящее время переход к рыночным отношениям и наступающее глобальное потепление, видоизменяют структуру и режимы природных и хозяйственных территорий, типы хозяйственной деятельности, современные состояния которых, возможно, сместятся к северу.

Мы не раскрываем проблему глобального потепления и его влияние на ландшафты и жизнь людей. Она довольно

дискуссионная, а ее вероятностный ход проанализирован в многочисленных изданиях. Мы лишь подчеркнем, что следует говорить не только о роли ландшафтов, отдельных местоположениях земной поверхности, превращаемых в пастбища, деревни, города, дороги, лесопосадки. Подобная тенденция замены структуры ландшафта не решает экологических проблем. Естественный ландшафт через планетарный круговорот воды обеспечивает главенствующую роль существования человечества. Трансформация и интенсивная трата природных ресурсов (нефти, газа, угля, лесов, почв) неосознанно затрагивают проблемы окружающей среды будущих поколений.

Исходя из изложенного, сотворчество человека и природы возможно выразить тезисом: следует призывать природу с ее ресурсами на помощь в совместном формировании геосистем, которые должны развиваться в основном по природному сценарию, с сохранением интегрально-экологических режимов самой природы, экономного хозяйствования человека с целью получения максимальной прибыли и сохранения окружающей среды. Однако подобное сотворчество невозможно без базовых знаний о развитии географических процессов, особенно в условиях интенсивной хозяйственной деятельности человека.

Процессы взаимодействия между компонентами ландшафта с изменением и обменом вещества и энергии между его разными формами движения привлекали ученых еще в древности. Были разные определения и мнения о них. Впервые А.А. Григорьев [10] так определил концепцию одного из видов географического процесса: «максимальная интенсивность внешнего физико-географического процесса суши при любом данном количестве тепла и влаги возможна лишь для оптимального их соотношения, которое создается в том случае, если количество атмосферных осадков несколько превышает величину испарения влаги». Исчерпывающая географо-математическая модель физико-географического процесса была обоснована только в конце XX столетия трудами А.А. Григорьева и М.И. Будыко [9], В.С. Мезенцева [13]. Ими решена теоретическая проблема взаимообусловленности теплового и водного балансов. Было доказано, что определяющим и ограничивающим фактором в развитии физи-

ко-географического процесса является тепло. Последующий анализ сущности физико-географического процесса был подтвержден видными отечественными географами В.С. Преображенским, Т.Д. Александровой и Т.П. Куприяновой [18]. Под физико-географическим процессом они понимают последовательное протекание природных явлений в географической оболочке и ландшафтах, сопровождающееся передачей или обменом вещества, энергии и информации. Их изучение раскрывается с помощью метаболизма, круговорота и трофических связей и, в общем, ведет к отражению сложных процессов взаимодействия между компонентами ландшафта, объединяемых понятием ландшафтообразования. С позиций теоретической географии физико-географический процесс обеспечивает поиск способов и закономерностей развития отдельных составляющих географической оболочки, и ее в целом, а с практической – эколого-экономическую рационализацию природопользования.

Не полностью позитивно оценивая физико-географический процесс и вместе с этим признавая, Д.Л. Арманд [1, 2] отмечал необходимость его осмысления с точки зрения благоприятного развития органического мира, а также в целях изыскания способов управления природными процессами и решения ряда технических задач.

В начале XXI века споры о сотворчестве человека с природой и физико-географическом процессе не прекратились, но точки схождения уже наметились.

Историко-географические параллели в обосновании сотворчества человека и природы

Анализ взаимодействия человека с природой от древнейших времен и до наших дней показал, что в период продвижения в северные районы и на острова Тихого океана племена тропиков осваивали еще не заселенные территории, ландшафты которых были богаты крупными животными и нетронутыми первичными лесами. Шло уничтожение вначале крупных животных, затем более мелких, далее леса и почвы. В ряде случаев они обрекали себя на вымирание или были вынуждены искать новые территории с жизненно необходимыми ресурсами. Подобный анализ выполнил видный зарубежный ученый Д. Даймонд [11]. Его основной вывод:

гибель лесов и почв в прошлом является главным коллапсом действующих обществ и цивилизаций того времени. Существует множество исторических примеров синхронного проявления одних и тех же природных и хозяйственных процессов в разных местоположениях планеты, не связанных между собой. Это и каменное мульчирование, произрастание и обработка риса в Евразии и Америке и очаги происхождения однородных по содержанию зерновых культур.

Имеется исторический опыт подобного подтверждения в жарком экваториальном поясе. Д. Даймонд [11] изучал природу Новой Гвинеи, практически расположенной вблизи экватора. Отмечено, что в начале XX века ученые не могли достичь центральной части острова. Они наняли самолет, и им представился в центре острова вместо дремучих джунглей рукотворный ландшафт, преобразенный трудом миллионов людей. Широкие открытые долины с редкими рощицами были поделены на аккуратно распланированные огороды, разделенные между собой канавами для полива и стока воды (крутые склоны покрыты террасами, как на островах Ява или Японии). Новогвинейцы не имели письменности, не знали металла, инструменты изготавливали из камня, дерева, кости. Деревья рубили каменными топорами, возделывали поля и прорывали каналы деревянными мотыгами. Однако эта примитивность оказалась обманчивой. Посадки осуществляли на склонах с вертикальными осушительными каналами. Атмосферных осадков здесь выпадает около 2000–4000 мм в год, а испариться может лишь 1200–1500. Европейцы им посоветовали проводить каналы вдоль склона, по горизонтали, как обычно делается в Северном полушарии с малым количеством атмосферных осадков (300–800 мм/год). Они это сделали. Однако во время ливней каналы переполнялись водой, разрушались и смыли плодородный слой почвы. Это явилось прямым доказательством необходимого непосредственного сброса излишних дождевых вод в реки.

Данный пример показателен в восприятии сущности сотворчества человека с природой и реальности физико-географического процесса. При росте коэффициента увлажнения до эквивалентно-оптимального соотношения тепла и влаги, равного единице, влажность почв растет

до наименьшей влагоемкости, суммарное испарение и биологическая продуктивность культурных растений увеличиваются до максимальных значений. Это грань, за которой при последующем росте атмосферных осадков увлажнение почв и ландшафтов переходит из стадии недостаточного в стадию постоянного динамического переувлажнения. На равнинах воды накапливаются на ландшафтной поверхности или формируют озера, а на склонах скатываются «лишние» воды в реки и не участвуют во влагообороте. Следовательно, заранее количество атмосферных осадков, превышающее испаряемость, надо относить к речному стоку. Другой пример. Д. Даймонд убедительно обосновывает новый взгляд на историю человеческой цивилизации, на причины расцвета и гибели древних культур – острова Пасхи, поселения викингов в Гренландии, индейцев сайя в Америке, а также доказывает, что многие современные общества, прежде всего Китай и Северная Америка, стоят на распутье и в ближайшем будущем должны решить для себя, хотят ли они существовать далее или готовы погибнуть [11].

В древние времена следовало массовое вымирание гигантских сумчатых и других крупных животных за каждым заселением людей там, где их до этого не было: Австралия, Южная Америка, Мадагаскар, Острова Средиземноморья, Гавайи, Новая Зеландия и множество тихоокеанских островов. Люди прошлого не были плохими хозяевами своей земли, но они не знали законов сотворчества природы и общества.

В конце первого и начале второго тысячелетия викинги обнаружили в Гренландии ненарушенную природу, пригодную для пастбищ, где еще никогда не вырубали лес и не пасли скот. Разрушение окружающей среды началось с уничтожения естественного растительного покрова, исчезновение от эрозии верхнего плодородного слоя почвы (дерна). Начали выжигать лес под пастбища, вырубать оставшуюся часть деревьев для строительства. Пасущийся на вырубках скот мешал естественному восстановлению лесов. Воздействие на естественную растительность было таково, что вскоре жители Гренландии начали ощущать нехватку древесины. В настоящее время в Гренландии проживает приблизительно 65 семейных ферм, специализирующихся на разведении овец.

Результатом этого стал ряд уже описанных фактов – полное стравливание пастбищ и деградация почв.

Заселение Исландии началось около 870 года н.э. До появления викингов в Исландии территория была покрыта местными видами деревьев и растений, сейчас она представляет собой безжизненную пустыню без признаков человеческой деятельности.

В Японии к 800 году были сведены леса в бассейне р. Кинаи. К 1550 году на четверти территории Японии леса были вырублены. Споры из-за леса возникли между деревнями и феодалами. Стоило удалить со склонов лес, как начиналась почвенная эрозия, участились наводнения. С учетом отрицательного влияния рубок леса на жизнь людей к 1700 году была тщательно разработана система управления лесными ресурсами. В настоящее время 80 % территории Японии покрыты лесом, большая часть населения проживает на равнинах, где расположены сельскохозяйственные угодья. Японцы называют свои острова «зеленым архипелагом».

Техника ведения лесного хозяйства зародилась в Германии в 1500 годах, затем распространилась по всей Европе. Япония одновременно и независимо от Германии также развивала управляемое государством лесное хозяйство.

Экологию Австралии определила добыча невозобновляемых природных ресурсов – угля, железа, золота и других металлов. В меньшей степени повлияло использование возобновляемых ресурсов – леса, рыбы, почв. При существующем в настоящее время уровне эксплуатации лесные и рыбные запасы Австралии иссякнут намного быстрее, чем угольные и железорудные ресурсы [11]. Когда были вырублены леса, а выпас скота снизил продуктивность пастбищ, население обнаружило, что деревья и травы восстанавливаются медленно, земля не плодородна и экономически нерентабельная. Население покидало эти земли. Австралия неплодородный континент, так как, почвы геологически старые, питательные вещества вымыты в течение миллионов лет и не обеспечивают высокую биологическую продуктивность. По темпам вырубки леса Австралию превосходят только Бразилия, Индонезия, Конго и Боливия. Вторая причина потери плодородия почв – стравливание

пастбищ животными. Исключая Антарктиду, Австралия является континентом с минимальным покрытием леса – около 20 %. Вырубка старых лесов в Австралии продолжается и является примером истребления ресурсов. Экспортная древесина в виде опилок отправляется в Японию для изготовления древесины.

Огромными лесными ресурсами, являющимися «легкими планеты», располагает Россия. Экологические нарушения характерны лишь для локальных территорий, их возможно нейтрализовать и обеспечить ей статус экологической державы.

Истории известно много решений, заслуживающих внимания. Это действия японца Токугавы, остановившего обезлесение острова; Балагера, который решительно поддерживал природоохранные меры Доминиканской республики, правителей острова Тикопия, которые уничтожили всех свиней с целью защиты острова от экологической угрозы.

В общем, подобное сотворчество предполагает целевое достижение максимальной биологической продукции, оптимальных режимов, необходимых человеку. Оно невозможно без базовых знаний о развитии физико-географических процессов, особенно в условиях интенсивной хозяйственной деятельности.

Заключение

В начале XXI века завершилось противостояние теоретических и практических взглядов в постижении сотворчества человека с природой на основах физико-географического процесса, который рассматривается в эволюционном плане. Данный процесс выразился в четких количественных и качественных параметрах в решении проблем прикладной географии.

Вместе с этим практическая деятельность человека требует глобальных подходов к поиску оптимального функционирования природы и общества. Космическое тепло и планетарная влага посредством сферической поверхности Земли оказались как регулятором, так и фактором ограничения ландшафтно-хозяйственного развития, основой формирования оптимального сотворчества человека с природой.

Цивилизацию, которую не разрушают, а созидают, В.И. Вернадский [5] назвал ноосферой – сферой разума. При этом разум воспринимается как активная и преобразующая сила.

Анализируемое нами сотворчество человека с природой в полной мере отражает начало «перехода» биосферы в ноосферу. Наступает время, когда для дальнейшего существования человека как части биосферы необходимым условием станет его разумное направляющее воздействие.

Список литературы

1. Арманд Д.Л. О некоторых теоретических положениях физической географии в связи с критическим разбором взглядов академика А.А. Григорьев // Изв. АН СССР. – Сер. геогр. – 1951. – № 3. – С. 57–73.
2. Арманд Д.Л. Наука о ландшафте. М.: Мысль, 1975. – 287 с.
3. Бор Н. Избранные научные труды. – Т. 2. – М.: Наука, 1971. – С. 526–532.
4. Вернадский В.И. Биосфера // Избр. тр. по биогеохимии. – М.: Мысль, 1967. – Т. 5. – 376 с.
5. Вильямс В.Р. Избранные произведения: в 2-х т. – М.: Наука, 1955. – Т. 1. – 790 с.
6. Воейков А.И. Воздействие человека на природу // Воздействие человека на природу. – М.: Наука, 1963. – 252 с.
7. Григорьев А.А. Основы теории физико-географического процесса // Тр. второго Всес. геогр. съезда. – М., 1949. – Т. 1. – С. 249–257.
8. Григорьев А.А., Будыко М.И. О периодическом законе географической зональности. – «ДАН СССР». – 1956. – Т. 110. – № 1. – С. 129–132.
9. Григорьев А.А. Закономерности строения и развития географической среды // Избр. теоретические работы. – М.: Наука, 1966. – 382 с.
10. Даймонд Д.Ж. Коллапс. Почему одни общества выживают, а другие умирают (пер. с англ.). – М.: АСТ: «Астрель: Полиграфиздат», 2010. – 762 с.
11. Исаченко А.Г. Экологическая география России. – СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2001. – 328 с.
12. Ишмуратов Б.М. Принцип дополнительности и актуальные проблемы современной географии // Принцип дополнительности и материалистическая диалектика. – М.: Наука, 1976. – С. 298–311.
13. Колчинский Э.И. Эволюция биосферы. – Л.: Наука, 1990. – 236 с.
14. Моисеев Н.Н. Козволюция человека и биосферы: кибернетические аспекты // Природа, 1984. – № 1. – С. 59–67.
15. Моисеев Н.Н. Агония России. Есть ли у неё будущее? – М.: Экспресс, 1996. – 78 с.
16. Мезенцев В.С. Метод гидролого-климатических расчетов и опыт его применения для районирования Западно-Сибирской равнины по признакам увлажнения и теплообеспеченности // Тр. Омского с.-х. ин та. – 1957. – Т. XXVШ. – 121 с.
17. Преображенский В.С., Т.Д. Александрова, Т.П. Куприянова. Основы ландшафтного анализа. – М.: Наука, 1988. – 192 с.
18. Пузаченко Ю.Г. Методологические основы измерения сложности ландшафта // Изв. РАН – Сер. геогр. – 1995. – № 4. – С. 30–50.
19. Сочава В.Б. Учение о геосистемах. (Материалы к VI съезду географического общества СССР. – Новосибирск: Наука, 1975. – 37 с.
20. Сочава В.Б. Введение в учение о геосистемах. – Новосибирск, Наука, 1978. – 320 с.
21. Снытко В.А. О пространственно-временных моделях природных режимов геосистем // Доклады Ин-та географии Сибири и Д В. – 1974 – Вып. 45. – С. 12–19.
22. Яблоков А.В. Управляемая эволюция как путь сохранения разнообразия жизни // Диалектика в науках о природе и человеке. Кн. 2: Эволюция материи и ее структурные уровни. – М., 1983. – С. 302–311.

УДК 622.276

СОЗДАНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВЕРХНЕЮРСКИХ КОЛЛЕКТОРОВ В ПРЕДЕЛАХ НИЖНЕВАРТОВСКОГО СВОДА

Синцов И.А., Ковалев И.А., Евдокимова А.С., Фахртдинова Г.М.

ФГБОУ ВО «Тюменский государственный нефтегазовый университет»,

Тюмень, e-mail: ivan_sintsov@mail.ru

Проведен обширный статистический анализ, охватывающий 26 месторождений, расположенных в пределах Нижневартовского свода Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Определены основные параметры, необходимые для создания универсальной гидродинамической модели верхнеюрских коллекторов Нижневартовского свода, – тип залежи, геометрические характеристики, проницаемость, пористость, вязкость и плотность нефти и воды, давления насыщения нефти газом, газовый фактор, сжимаемость нефти, воды и породы, глубина, начальное пластовое давление, температура, эффективные толщины. Обоснованы параметры добывающих и нагнетательных скважин, такие как скин-фактор, забойное давление. На основе большого объема керновых исследований и истории разработки обоснованы относительные фазовые проницаемости. Построение модели проводилось в программном продукте Tempest More. Создание универсальных гидродинамических моделей позволяет обосновывать основные стратегические решения по разработке коллекторов со схожими геолого-физическими характеристиками.

Ключевые слова: верхнеюрские отложения, Западная Сибирь, Нижневартовский свод, разработка месторождений, универсальная гидродинамическая модель

CREATION OF UPPER JURASSIC UNIVERSAL HYDRODYNAMIC MODEL FOR NIZHNEVARTOVSK ARCH

Sintsov I.A., Kovalev I.A., Evdokimova A.S., Fakhrtdinova G.M.

Federal Budget Educational Institution of Higher Education «Tyumen State Oil and Gas University»,

Tyumen, e-mail: ivan_sintsov@mail.ru

An extensive statistical analysis, covering 26 fields located within the Nizhnevartovsk Arch West Siberian oil and gas province. The main parameters needed to create a universal hydrodynamic model of the Upper Jurassic reservoir Nizhnevartovsk arch – type deposits, geometric characteristics, permeability, porosity, viscosity and density of oil and water, oil saturation pressure, gas factor, the compressibility of the oil, water and rocks, the depth, the initial formation pressure, temperature, effective thickness. The parameters of production and injection wells, such as skin factor, the bottomhole pressure. On the basis of a large amount of core research and development history proved relative permeabilities. Model building was carried out in a software product Tempest More. Creating a universal hydrodynamic models to substantiate the major strategic decisions for the development of reservoirs with similar geological and physical characteristics.

Keywords: Upper Jurassic, Western Siberia, Nizhnevartovsk arch, field development, universal hydrodynamic model

Верхнеюрские коллекторы Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции и Нижневартовского свода в частности являются одним из интереснейших объектов для изучения [1, 2, 5]. Во-первых, данные коллекторы распространены практически на всей территории Западной Сибири. Во-вторых, в пределах Нижневартовского и Сургутского сводов имеется большое количество месторождений, на которых установлена нефтеносность данных отложений. В настоящее время запасы верхнеюрских отложений активно вовлекаются в разработку, хотя до недавнего времени они считались трудноизвлекаемыми. Развитие технологий гидроразрыва пласта и горизонтального бурения позволило экономически эффективно разрабатывать верхнеюрские отложения [3, 4].

Для поиска эффективных решений по разработке верхнеюрских коллекторов необходимо иметь общее представление о геолого-физических параметрах отложений данного возраста. В связи с этим предлагается создание адекватной геолого-гидродинамической модели, отражающей основные геологические особенности продуктивных нефтяных пластов данной группы. Аналитические решения не позволяют учесть совокупность всех факторов, влияющих на эффективность добычи нефти, однако это можно сделать с использованием гидродинамического симулятора. Таким образом, для построения модели был выбран программный комплекс Tempest More 7.0 фирмы Roxar, который зарекомендовал себя при выполнении множества научно-исследовательских работ нефтегазовой направленности.

Для построения схематичной геолого-гидродинамической модели необходимо знать следующие параметры: геометрические характеристики участка разработки, глубина залегания, тип залежи, тип коллектора, общая толщина, эффективная нефтенасыщенная толщина, коэффициент пористости, коэффициент нефтенасыщенности, коэффициент проницаемости, коэффициент песчаности, расчлененность, пластовые температура и давление, вязкость нефти и воды в пластовых условиях, плотность воды и нефти в пластовых и поверхностных условиях, объемный коэффициент нефти, давление насыщения нефти газом, газовый фактор, сжимаемость нефти, воды и породы, а также зависимости относительной проницаемости нефти и воды от водонасыщенности. Помимо этого, полезной будет информация о величине депрессий и забойных давлений, устанавливаемых при разработке, скин-факторе, характеризующем добывающие и нагнетательные скважины.

Для получения вышеназванных геолого-физических характеристик были использованы данные фактических верхнеюрских пластов (ЮВ_1^1 и ЮВ_1^2) Нижневартовского свода по 26 месторождениям, таким как Аганское, Ай-Еганское, Аригольское, Ачимовское, Вахское, Восточно-Охтеурское, Ининское, Кетовское, Ключевое, Локозовское, Луговое, Максимкинское, Мегинское, Мыхпайское, Нижневартовское, Ново-Покурское, Орехово-Ермаковское, Островное, Покамасовское, Северо-Ореховское, Северо-Островное, Северо-Покурское, Тайлаковское, Узунское, Южное, Южно-Островное, Южно-Покамасовское, Южно-Рославльское. Для усреднения параметров был использован метод взвешивания по величине геологических запасов:

$$a = \frac{\sum a_i \cdot \text{НГЗ}_i}{\sum \text{НГЗ}_i},$$

где a – осредненный параметр по всем месторождениям; a_i – осредняемый параметр пласта i -го месторождения; НГЗ_i – геологические запасы пласта i -го месторождения, тыс.т.

Рассмотрим основные геолого-физические параметры более детально.

Тип залежи и коллектора, геометрические характеристики. Юрские отложения в Западной Сибири представлены только терригенным поровым коллектором. По типу залежи коллекторы характеризуются как пластовые сводовые, при этом нередко встречаются литологические нарушения,

представленные зонами выклинивания аргиллитами. В большинстве случаев литологические нарушения носят локальный характер и существенно не влияют на процесс разработки, в связи с этим рекомендуется в модели использовать аналог пластовой сводовой залежи, то есть ширина и длина залежи должны быть существенно выше ее толщины. Ширина и длина элемента пласта в модели будут определяться количеством элементов разработки и расстоянием между скважинами, поэтому данный вопрос будет рассмотрен позднее. Толщина пласта также будет получена в результате осреднения соответствующих параметров. Также важным отличием пластовых сводовых залежей является наличие как чисто нефтяных (ЧНЗ), так и водонефтяных зон (ВНЗ). Это говорит о том, что все формируемые элементы разработки необходимо будет рассматривать для этих двух случаев.

Глубина залегания, начальное пластовое давление, начальная пластовая температура. Среди параметров глубины была рассмотрена средняя глубина залегания кровли по пластам рассматриваемых месторождений. Данный параметр в абсолютных отметках изменяется от -2141 до -2838 м, при этом средневзвешенное значение составляет -2584 м. Для условий юрских отложений характерно соответствие начального пластового давления гидростатическому. Учитывая среднюю альтитуду месторождений Западной Сибири (50 м), несложно определить, что пластовое давление для такой глубины должно быть на уровне 26,3 МПа. Это практически соответствует средневзвешенной величине пластового давления по данным замеров, которое составляет 26,5 МПа, изменяясь в пределах от 21,7 МПа до 30,0 МПа. Таким образом, в модели рекомендуется использовать округленное значение **глубины кровли 2600 м**, при этом в модели нет необходимости задавать пластовое давление, если оно соответствует гидростатическому. **Начальная пластовая температура** изменяется от 70 до 100 °С, средневзвешенное значение – 91 °С.

Общая и эффективная нефтенасыщенная толщины, песчаность, расчлененность. Эти четыре параметра рассматриваются комплексно, поскольку они непосредственно связаны друг с другом. Средние значения толщин зависят в первую очередь от размеров самих пластов на каждом из месторождений. Общие толщины изменяются от 1,6 до 29,0 м, средневзвешенное значение – 13,2 м. Нефтенасыщенные толщины

изменяются от 1,1 до 9,4 м, средневзвешенное значение – 5,5 м. Таким образом, уже по этим параметрам можно определить минимальный коэффициент песчаности без учета водонасыщенной части, разделив эффективную нефтенасыщенную толщину на общую. В результате получим минимальную величину песчаности 0,42. Действительный коэффициент песчаности с учетом водонасыщенной части должен быть выше этой величины. Средние значения данного параметра по пластам изменяются от 0,39 до 1,0, средневзвешенное значение – 0,64 д.ед. Таким образом, для модели рекомендуется использовать следующие параметры с округлением до 0,5 м (толщина ячеек по вертикали): **эффективная нефтенасыщенная толщина – 5,5 м, общая толщина – 8,5 м** для ЧНЗ, песчаность в этом случае составит 0,65 д.ед. Для случая с ВНЗ дополнительно к нефтенасыщенному слою будет добавлен водонасыщенный слой эффективной толщиной 4,5 м. Поскольку расчлененность показывает количество нефтенасыщенных пропластков, разделенных глинистыми перемычками, то, учитывая имеющийся коэффициент песчаности, данный параметр не может быть принят менее 2, при этом общую толщину глинистых перемычек можно определить вычитанием из общей толщины нефтенасыщенной. Коэффициент расчлененности изменяется от 1,0 до 6,3, средневзвешенное значение составляет 3,2. Исходя из этого, принимаем значение **расчлененности, равное 3**, что будет означать наличие двух глинистых перемычек в нефтяной части, каждая из которых будет характеризоваться толщиной 1,5 м.

Пористость. От этого параметра преимущественно зависит объем геологических запасов нефти. Коэффициент пористости по юрским пластам изменяется от 14,8 до 20,0%, средневзвешенное значение – 16,9%. Рекомендуется использовать это значение для моделирования.

Проницаемость. Данный параметр является основным при характеристике коллекторских свойств пласта. Стоит отметить, что на всех месторождениях определены по данным геофизических исследований (ГИС) с привлечением керновых исследований, при этом не привлекались данные гидродинамических исследований (ГДИС). Проницаемость по пластам месторождений изменяется от 2,5 до $93,8 \cdot 10^{-3}$ мкм², средневзвешенное значение – $25,5 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Вязкость нефти и воды в пластовых условиях. Параметр вязкости имеет прямое отношение к способности жидкости фильтроваться через породу, поэтому для создания модели необходимы значения этих параметров в пластовых условиях. **Вязкость нефти в пластовых условиях** изменяется от 0,4 до 4,7 мПа·с, средневзвешенное значение – 1,3 мПа·с. **Вязкость воды в пластовых условиях** изменяется от 0,3 до 0,42 мПа·с, средневзвешенное значение – 0,35 мПа·с.

Плотность нефти и воды в поверхностных условиях. Данные показатели нужны для перевода показателей добычи из объемных значений в массовые. Плотность нефти в поверхностных условиях изменяется от 816 до 882 кг/м³, средневзвешенное значение – 843 кг/м³. Плотность воды в поверхностных условиях изменяется от 1004 до 1030 кг/м³, средневзвешенное значение – 1014 кг/м³. Стоит отметить, что в данном случае приведены значения плотности пластовой минерализованной воды, однако основная роль в обводнении добывающих скважин приходится на закачиваемую воду, плотность которой составляет, как правило, 1000 кг/м³. Рекомендуется использовать следующие значения плотности – **843 и 1000 кг/м³ для нефти и воды соответственно.**

Давления насыщения нефти газом, газовый фактор. Давление насыщения по месторождениям варьируется от 6,3 до 17,6 МПа, средневзвешенное значение – 11,0 МПа. Значение данного показателя определяет объем содержания газа в нефти. Для рассмотренных месторождений газовый фактор изменяется в пределах от 26 до 193 т/м³, средневзвешенное значение – 75 т/м³.

Сжимаемость нефти, воды и породы. Наименьшей сжимаемостью характеризуется скелет горной породы, значения изменяются от 0,05 до $4,80 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹, средневзвешенное значение – $1,73 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹. Также слабосжимаемой является пластовая вода, значения сжимаемости находятся в пределах от 0,5 до $6,7 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹, средневзвешенное значение – $5,3 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹. Наиболее сжимаемым флюидом является пластовая нефть по причине содержания в ней растворенного газа, значения параметра варьируются в пределах от 11,3 до $21,0 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹, средневзвешенное значение – $14,3 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹.

К технологическим параметрам, которые не имеют отношения к созданию геологической модели, но оказывают

непосредственное влияние на процесс разработки, можно отнести **величину депрессии добывающих и репрессии нагнетательных скважин**, определяемые создаваемым забойным давлением, а также **скин-фактор**.

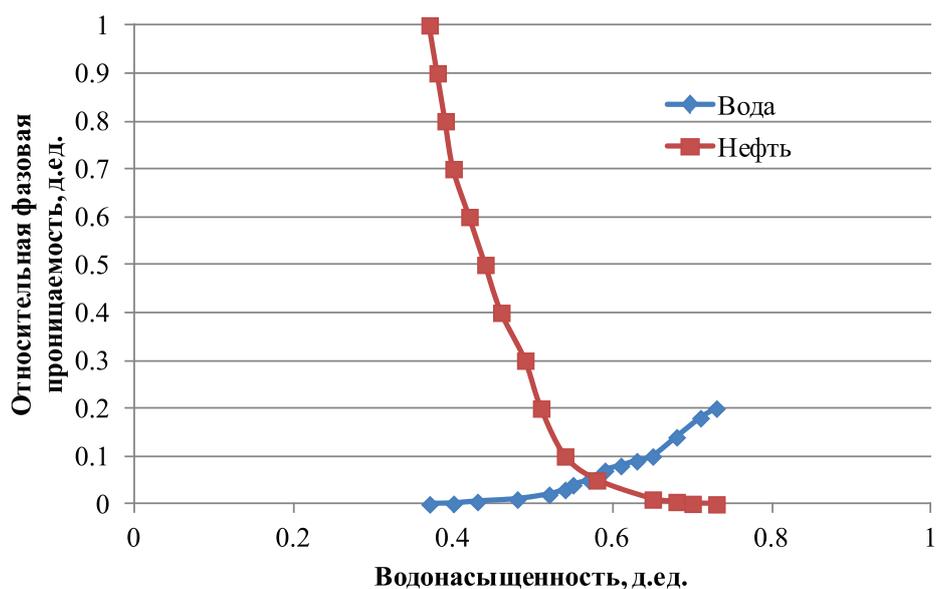
Параметры депрессии и репрессии колеблются в большом диапазоне, однако в большинстве случаев для разработки верхнеюрских пластов создается депрессия на уровне 8–15 МПа и репрессия на уровне 15–20 МПа. Максимальный уровень депрессии определяется разницей пластового давления и давления насыщения, при этом рекомендуется снижать забойное давление на величину не менее чем 1,2 давления насыщения. Для рассматриваемой геолого-гидродинамической модели максимальный уровень депрессии составляет порядка 13,0 МПа. Стоит отметить, что значения репрессий существенно выше значений депрессий, что связано с фактом существенного превышения добывающего фонда над нагнетательным и необходимостью компенсации отборов. Окончательные значения забойных давлений добывающих и нагнетательных скважин планируется использовать по результатам настройки модели из условий стопроцентной компенсации отборов закачкой.

По десяти месторождениям были осреднены значения скин-факторов по добывающим и нагнетательным скважинам по результатам гидродинамических исследований. По добывающему фонду

значения изменяются от $-1,5$ до $+4,1$, средневзвешенное значение $+1,3$. Необходимо отметить, что одним из наиболее распространенных методов интенсификации на верхнеюрских пластах является гидроразрыв пласта, из-за чего снижается реальное значение скин-фактора. Для нагнетательных скважин скин-фактор изменяется от $-4,6$ до $+2,3$, средневзвешенное значение $-2,8$. Тенденция, когда рассматриваемый параметр по нагнетательным скважинам ниже, чем по добывающим, отмечается на всех месторождениях, при этом значения скин-фактора свидетельствуют о значительной стимуляции призабойной зоны. Это объясняется тем, что в процессе разработки под действием высоких давлений закачки происходит авторазрыв породы, что позволяет существенно повысить приемистость нагнетательных скважин и, соответственно, обеспечить компенсацию отборов.

Зависимости относительных фазовых проницаемостей от водонасыщенности

Для построения зависимости были использованы данные графиков модифицированных фазовых проницаемостей по каждому из месторождений. Стоит отметить, что модифицированные фазовые проницаемости характеризуют в целом не только все керновые исследования, но и фактическую работу всей пластовой системы, поскольку их модификация проводится преимущественно для настройки истории работы скважин.



Усредненные значения относительных фазовых проницаемостей

Усреднением массивов относительных фазовых проницаемостей для нефти и воды были получены кривые, которые рекомендуется использовать для моделирования (рисунок).

Согласно усредненным значениям фазовых проницаемостей коэффициент начальной нефтенасыщенности составил 0,63, остаточной нефтенасыщенности – 0,27. Зная эти значения, можно посчитать теоретический коэффициент вытеснения по формуле

$$K_{\text{выт}} = \frac{K_{\text{нн}} - K_{\text{он}}}{K_{\text{нн}}}, \quad (2)$$

где $K_{\text{выт}}$ – коэффициент вытеснения, д.ед.; $K_{\text{нн}}$ – коэффициент начальной нефтенасыщенности, д.ед.; $K_{\text{он}}$ – коэффициент остаточной нефтенасыщенности, д.ед.

Подставляя значения нефтенасыщенности, получим коэффициент вытеснения, равный 0,57. Данный коэффициент также был независимо определен как средневзвешенное значение по 26 месторождениям и составил 0,52, что очень близко к полученному ранее значению.

Выводы

1. Проведен обширный статистический анализ, охватывающий 26 месторождений, расположенных в пределах Нижневартов-

ского свода Западно-Сибирской нефтегазодной провинции.

2. Определены основные параметры, необходимые для создания универсальной гидродинамической модели верхнеюрских коллекторов Нижневартовского свода.

3. Создание универсальных гидродинамических моделей позволяет обосновывать основные стратегические решения по разработке коллекторов со схожими геолого-физическими характеристиками.

Список литературы

1. Кузнецова Я.В. Методика моделирования нефтенасыщенности пластов, залегающих под нефтематеринскими породами, на примере верхнеюрских отложений Западной Сибири // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2014. – № 5. – С. 10–14.
2. Курчиков А.Р. Литолого-фациальная характеристика верхнеюрских отложений Западной Сибири / А.Р. Курчиков, В.И. Кислухин, И.В. Кислухин, В.Н. Бородкин, А.С. Недосекин // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2012. – № 6. – С. 4–10.
3. Синцов И.А. Сравнение эффективности применения гидроразрыва пласта и бурения горизонтальных скважин для условий верхнеюрских пластов Нижневартовского свода / И.А. Синцов, А.А. Александров, И.А. Ковалев // Нефтепромысловое дело. – 2014. – № 4. – С. 41–44.
4. Синцов И.А. Анализ влияния интенсивности системы заводнения на нефтеотдачу верхнеюрских коллекторов / И.А. Синцов, А.С. Евдокимова, И.А. Ковалев // Территория Нефтегаз. – 2014. – № 11. – С. 60–63.
5. Шпуров И.В., Шиманский В.В. Геолого-технологическое моделирование средне-верхнеюрских отложений Западной Сибири с целью поиска и разработки месторождений углеводородов. – СПб.: Недра, 2012. – 160 с.

УДК 330.322:50 256 (571.6)

ОЦЕНКА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В РЕГИОНАХ РЕСУРСНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

^{1,2}Степанько Н.Г., ¹Степанько А.А.

¹*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, e-mail: stepanko@tig.dvo.ru;*

²*Морской государственный университет имени адмирала Г.И. Невельского, Владивосток, e-mail: sngreg25@mail.ru*

Общее состояние окружающей среды на Дальнем Востоке характеризуется несбалансированностью производственно-природных отношений практически во всех регионах, то есть нарушением соответствия развития и размещения материального производства, расселения населения и экологической емкости территорий. Поэтому оценка существующего природопользования, его видов и направлений является важной составляющей для выработки эколого-экономически сбалансированной стратегии устойчивого природопользования на Российском Дальнем Востоке и его будущем развитии. В работе предложен подход и результаты оценки экологической ситуации в регионах Российского Дальнего Востока в существующих экономических условиях. Рассчитан показатель экологического состояния регионов, учитывающий основные для Дальнего Востока составляющие воздействия – загрязнение воздуха и водных ресурсов, и на его основе составлена картосхема ограничения хозяйственной деятельности в разрезе субъектов Российского Дальнего Востока.

Ключевые слова: Российский Дальний Восток (РДВ), регионы ресурсной ориентации, производственно-природные отношения, сельскохозяйственное землепользование, агропотенциал, устойчивое природопользование

ESTIMATION OF ECOLOGICAL-ECONOMIC SITUATION IN THE REGIONS OF RESOURCE ORIENTATION

^{1,2}Stepanko N.G., ¹Stepanko A.A.

¹*Pacific Institute of Geography Far Eastern Branch Russian Academy of Science,*

Vladivostok, e-mail: stepanko@tig.dvo.ru

²*Maritime State University named after Admiral G.I. Nevelskoy, Vladivostok, e-mail: sngreg25@mail.ru*

The general state of the environment in the Far East is characterized by the imbalance of production and natural relations in almost all regions, those, compliance violation of development and placement of material production, the resettlement of the population and the ecological capacity of territories. Therefore, the evaluation of the existing natural resources, its species and areas is an important component for the development of ecological and economically balanced strategy for sustainable environmental management in the Russian Far East and its future development. The paper presents the approach and results of the evaluation of the environmental situation in the regions of the Russian Far East in the current economic climate. Designed indicator of ecological condition of the region, taking into account the main components for the Far East influence – air pollution and water resources, and on its basis is made Schematic map of restrictions on economic activity in the context of the Russian Far East regions.

Keywords: the Russian Far East (RFE), the regions of resources orientation, industrial and natural links, agricultural use of land, agro-potential, sustainable nature management

Дальнейшее развитие России во многом зависит от эффективного использования природного потенциала Российского Дальнего Востока (РДВ) – региона, где сосредоточены колоссальные природные богатства, производственные, технологические и научные ресурсы. Комплексное социально-экономическое развитие Дальнего Востока – важнейший государственный приоритет, имеющий общенациональное значение.

В то же время одним из главных сдерживающих развитие факторов является сложившаяся структура народного хозяйства. В настоящее время, как и в предыдущие годы, РДВ остается регионом ресурсной ориентации. Несмотря на произошедшие перестроения в территориаль-

но-хозяйственных структурах, экономика субъектов РДВ ориентирована на добычу и использование ресурсного потенциала. Следствием этого является сохранение направлений и форм существующего много лет природопользования, сложившихся производственно-природных отношений и, как следствие, экологическое состояние регионов РДВ. Для регионов ресурсной ориентации основными направлениями воздействия производства на окружающую среду являются водопользование, загрязнение атмосферы, а также трансформация землепользования.

Вид использования земли определяется в зависимости от ряда факторов, среди которых, прежде всего, следует выделить роль и место региона в межрайонном разделении

труда и, как следствие из этого, его территориальную специализацию. При этом необходимо также учитывать и природные условия, которые лимитируют использование земли как ресурса сельскохозяйственного производства.

Материалы и методы исследования

Методологической основой разработок являются представления об устойчивом развитии, устойчивом природопользовании. Под устойчивым развитием территории многими учеными понимается такое развитие экономики, которое обеспечивает сбалансированное решение задач социально-экономического развития на перспективу и сохранение благоприятного состояния окружающей среды, природно-ресурсного потенциала в целях удовлетворения жизненных потребностей населения [1–4 и др.]. Устойчивое природопользование – это использование компонентов природного разнообразия, которое не приводит к его истощению, т.е. включает практическую деятельность, связанную либо с непосредственным использованием природных ресурсов и условий территориальных комплексов, либо с воздействием на них, которое заключается не только в вовлечении этих ресурсов и условий в экономически эффективное производство, но и предусматривает их восстановление и преобразование. Следовательно, оценку влияния территориально-производственной структуры на природную среду или производственно-природные отношения можно разбить на четыре этапа:

- 1) оценка ресурсопотребления;
- 2) оценка экологичности природопользования (загрязнение воды, воздуха, нарушение земель);
- 3) определение соотношения в системе «нарушение/восстановлено»;
- 4) интегральная оценка экологического состояния территории как результата существующего природопользования.

Мезоуровень, т.е. региональный уровень, является базовым для исследований, т.к. позволяет сформировать информацию о природно-ресурсном потенциале, его использовании, формах и направлениях воздействия на территориальные природно-ресурсные системы [5]. В Экологической доктрине Российской Федерации (2002 г.) в качестве приоритетных мер регулирования природопользования указывается на необходимость совершенствования механизма и усиления роли экологической экспертизы и оценки воздействия на окружающую среду. Природные ресурсы, определяющие основные виды хозяйственной деятельности в регионах Российского Дальнего Востока (РДВ), в основном используются соразмерно значению их относительного ПРП [11]. Следовательно, основную долю в создавшейся неблагоприятной экологической обстановке составляет воздействие производства.

С точки зрения оптимизации производственно-природных отношений и оценки экологического состояния территории его показателями могут быть: нарушенность земель, загрязнение воздуха и воды, а также усредненный показатель ($K_{\text{сп}}$) воздействия производства на окружающую среду [8], который может принимать значения от 0 до 1 (чем выше значение $K_{\text{сп}}$, тем нерациональнее природопользование). Методической базой исследования является предложенная ранее ресурсная концепция оценки производственно-

природных отношений, которая актуальна для регионов ресурсной ориентации, в которой за основу берутся показатели изменения ресурсного потенциала как за счет непосредственного изъятия, так и за счет выведения отходов [7]. Предыдущие исследования показали, что основную долю в формировании экологического состояния территории составляет антропогенное воздействие как промышленного, так и сельскохозяйственного производства [9]. Промышленное производство в регионах РДВ представлено в основном, добывающими и перерабатывающими предприятиями. Это воздействие уместно (и доступно) оценивать через такие интегрированные показатели, как степень нарушения земель ($K_3 = S_{\text{наруш.земель}}/S_{\text{земель}}$), степень загрязнения воды ($K_в = V_{\text{загрязн.сточн.вод}}/V_{\text{сточн.вод}}$), степень загрязнения воздуха ($K_{\text{возд}} = V_{\text{загрязн.атмосф.выбросов}}/V_{\text{атм.выбросов}}$), а средний показатель ($K_{\text{сп}}$) рассматривать как один из факторов, ограничивающих хозяйственное развитие территорий при существующих параметрах эколого-экономического и технологического хозяйствования. Объективность такого подхода подтверждается исследованиями других ученых. Например, Д.В. Широкий считает, что «...в идеале для экологически устойчивого развития необходимо, чтобы темпы прироста антропогенной нагрузки были равны нулю», что предполагает равенство уровней антропогенного воздействия и мероприятий по его снижению [12].

Большое количество и разнообразие минерально-сырьевых и лесных ресурсов при недостаточно развитой перерабатывающей промышленности определяет пока что основную специализацию Дальнего Востока на добыче сырья. Такое положение находит отражение и в организации землепользования и в основном играет определяющую роль в распределении земель между различными категориями землепользователей.

Структурные изменения, которые происходили в производственной сфере в период 90-х, наложили свой отпечаток на распределение земель. Сравнивая динамику функциональной структуры землепользования по каждой административной единице Дальнего Востока, можно сделать вывод, что наряду со сходством структуры видов использования земель южных регионов наблюдается их сходство и в динамических процессах. Северные территории Дальнего Востока также имеют свои сходства, как по структуре землепользования, так и в изменении структуры использования земель, которая произошла в реформенный период [10].

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования, расчеты и проведенный на их основе анализ показали, что основную долю в создавшейся неблагоприятной экологической обстановке в регионах РДВ, сложившейся в результате существующих производственно-природных отношений в промышленном производстве, составляют добывающий и обрабатывающий сектора. Это предположение подтверждается проведенными исследованиями эколого-экономического состояния субъектов РДВ. Среди регионов имеются различия как по отдельным составляющим, так и по усредненному

показателю экологического состояния, но для всей территории РДВ оно определяется загрязнением воды и воздуха. Анализ показателя рациональности землепользования (K_3) дает основание утверждать, что землепользование на большей части территории РДВ рационально, темпы и площади восстановления и рекультивации земель соответствуют темпам нарушения. В худшей ситуации находится землепользование в Магаданской и Амурской областях и на Сахалине. Промежуточное положение занимает Приморский край. В этих регионах на охрану и восстановление земельных ресурсов выделяется недостаточно средств.

Эколого-экономическая ситуация в регионах РДВ в целом оценивалась через показатель экологического состояния ($ЭС = K_{cp}$), рассчитанный по формуле [6]

$$ЭС = 1/n (K_3 + K_в + K_{возд} + K_n),$$

который может рассматриваться как один из факторов, ограничивающих хозяйственное развитие территорий при существующих параметрах эколого-экономического и технологического хозяйствования. Оценивая эколого-экономическую ситуацию в регионах РДВ, можно сказать, что соотношение в системе «нарушено – восстановлено» осталась прежним: увеличение ВРП, инвестиций в основной капитал не привело к увеличению инвестиций на охрану окружающей среды и рациональное природопользование во всех регионах РДВ (например, рис. 1, 2). Соотношение представленных показателей сохранилось и в последующие годы. Экологическое состояние территории как одно из ограничений хозяйственного развития по суммарному загрязнению, приходящемуся на одного человека в год, можно классифицировать следующим образом: «без ограни-

чений» (БО), «частично ограничено» (ЧО) и «ограничено» (О). Примененная градация определена ориентировочно и возможна ее дальнейшая корректировка. Показателями, участвующими в оценке экологического состояния территорий регионов юга Дальнего Востока и влияющими на общее состояние окружающей среды, являются: загрязнение воздуха на одного человека; загрязнение воды на одного человека; суммарное загрязнение на одного человека. Проведенный анализ полученных результатов позволил получить картину экологического состояния в регионах Дальнего Востока в разрезе административных единиц по выделенным параметрам (рис. 3).

В настоящее время, как и в предыдущие годы, а также и в перспективе регионы Российского Дальнего Востока остаются регионами ресурсной ориентации [9]. Несмотря на происшедшие перемены в территориально-хозяйственных структурах, экономика субъектов РДВ ориентирована на добычу и использование ресурсного потенциала. В промышленности регионов РДВ отмечается рост добывающих отраслей при сокращении доли обрабатывающих. Следствием этого является сохранение направлений и форм существующего много лет природопользования, сложившихся производственно-природных отношений и усиление техногенного воздействия.

Специфическая специализация районов Дальнего Востока накладывает также отпечаток и на интенсивность освоения территории. За освоенную территорию принимается площадь земель, вовлеченных в хозяйственный оборот, а также территории, природа которых трансформирована хозяйственной деятельностью. На Дальнем Востоке к этим

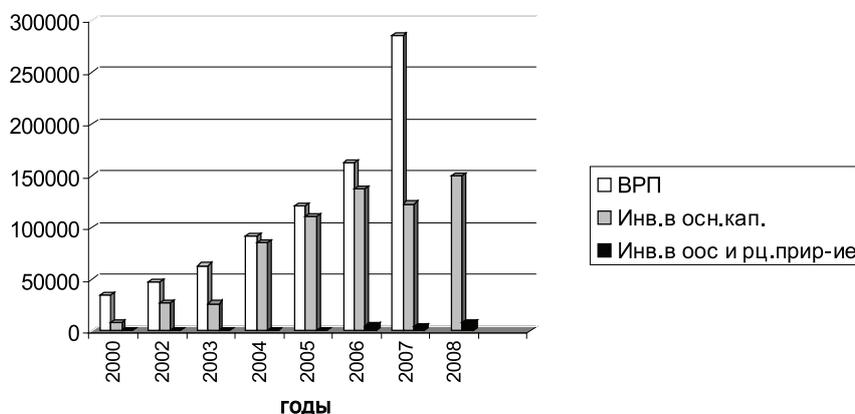


Рис. 1. Динамика некоторых показателей эколого-экономической деятельности в Сахалинской области

территориям относятся все сельскохозяйственные угодья, приусадебные земли, земли садов и огородов, мелиоративные земли, земли под вырубками и гарями, земли лесопитомников, земли под торфоразработками, каналами, коллекторами и канавами, под дорогами, прогонами и оврагами, земли, некультивируемые после выработки торфа и полезных ископаемых.

Для Магаданской, Камчатской, Сахалинской и Амурской областей освоенность территорий рассчитывалась с учетом наличия оленьих пастбищ, что существенно увеличивает этот показатель. Наиболее высокая доля вовлеченных и используемых в хозяйстве земельных ресурсов, по нашим расчетам, приходится на Приморский и Хабаровский края, Амурскую и Сахалинскую области.

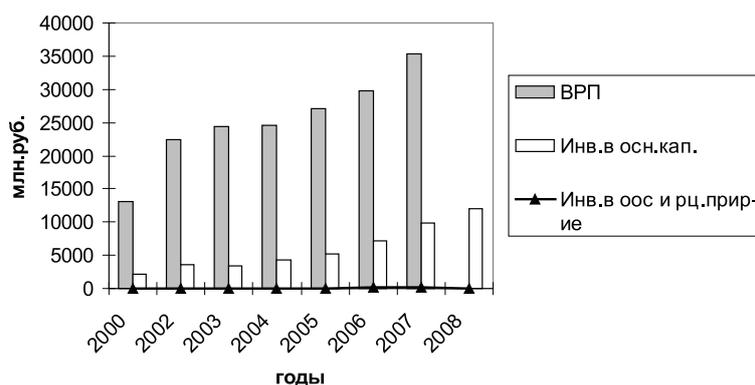


Рис. 2. Динамика некоторых показателей эколого-экономической деятельности в Магаданской области

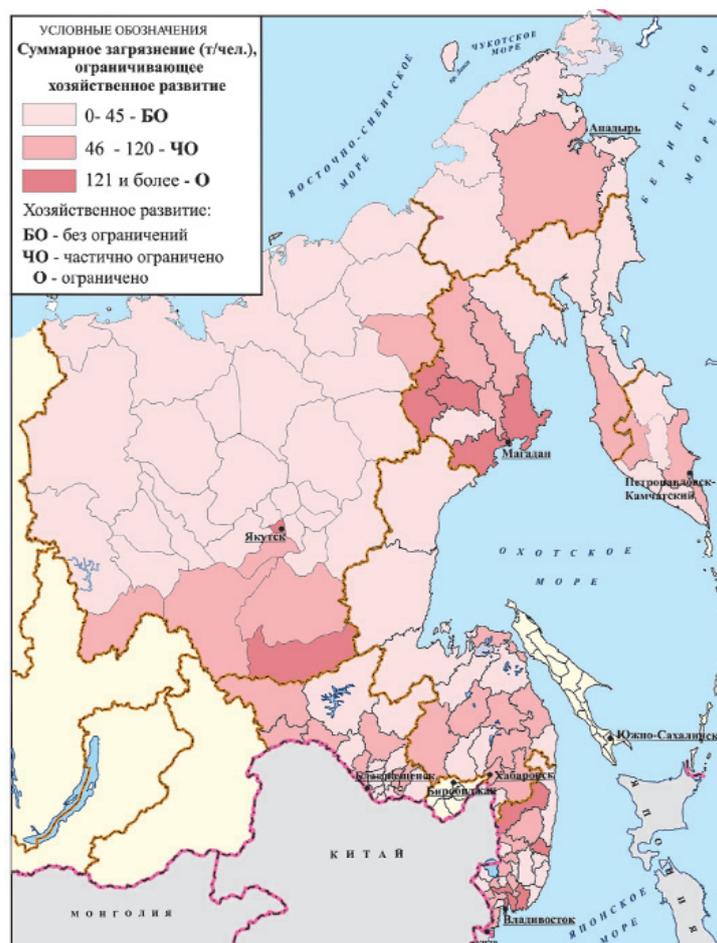


Рис. 3. Суммарное загрязнение в регионах Дальнего Востока

Рационализация использования земельных ресурсов сельскохозяйственного назначения должна сыграть определенную роль в увеличении объемов производства продовольствия на месте и тем самым повлиять на рынок сельскохозяйственной продукции в регионе. Особенно это становится актуально сейчас, когда во главу угла поставлена задача импортозамещения. На Дальнем Востоке возможности расширения площадей, используемых в сельском хозяйстве, весьма ограничены. Освоение новых земель под сельскохозяйственные угодья здесь может осуществляться лишь при проведении высокочатратных мелиоративных мероприятий. К настоящему моменту в большинстве дальневосточных регионов в результате кризисных ситуаций произошло повсеместное сокращение как посевных площадей, так и сельскохозяйственных угодий в целом. Введение заброшенных ранее площадей в сельскохозяйственный оборот позволит частично снять проблему с сельскохозяйственными землями, хотя и эти мероприятия потребуют соответствующих финансовых вложений [10].

Отличительной чертой дальневосточного региона является его значительное превосходство по площади в сравнении с другими районами страны. Земельный фонд региона составляет 308,6 млн га.

Заключение

Поскольку производственная структура в рассматриваемых регионах существенно не изменится в обозримой перспективе (для этого в регионах РДВ имеется достаточный природно-ресурсный потенциал), экологическое состояние, как результат существующей хозяйственной деятельности, на значительных территориях неудовлетворительное, а достижение экологического оптимума невозможно (затраты на природоохранную деятельность должны быть такими, чтобы ущерба не возникало вообще), основным направлением в оптимизации эколого-экономических отношений должно быть увеличение и реализация

целевых программ и инвестиционных проектов, направленных на рационализацию природопользования и охрану окружающей среды, необходимые на исследуемый период объемы и структура инвестиций в ООС и современная система технологических процессов производства, очистки и утилизации отходов.

Работа выполнена при поддержке грантов в рамках Программы Президиума РАН «Дальний Восток», № 15-1-6-060, № 15-1-6-039.

Список литературы

1. Александрович И.М., Шеулин А.С. Устойчивое инновационное развитие как экологический императив // Устойчивое развитие. Наука и Практика. – 2003. – № 3.
2. Глазырина И.П., Седербаум П. Экологическая экономика как наука об экологической политике // Экономика природопользования. – 2005. – № 1. – С. 4–15.
3. Коптюг В.А., Матросов В.М., Левашев В.К., Демьяненко Ю.Г. Устойчивое развитие цивилизации и место в ней России. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 68 с.
4. Моисеев Н.Н. «Устойчивое развитие» или «стратегия переходного периода» // План действий. – М., 1995. – С. 3–4.
5. Региональное природопользование: методы изучения, оценки, управления: учебное пособие / под ред. П.Я. Бакланова, В.П. Каракина. – М.: Логос, 2002. – 160 с.
6. Семкин Б.И., Соболева Т.А. Темпы изменения общей численности населения городов Приморского края // География и природные ресурсы. – 2005. – № 4. – С. 118–124.
7. Степанько Н.Г. Методика оценки воздействия промышленного производства на природную среду. Препринт. – Владивосток: ДВО АН СССР, 1988. – 24 с.
8. Степанько Н.Г. Рациональное природопользование и экологическая устойчивость территории // Вестник ТГУ. – 2013. – № 368. – С. 173–177.
9. Степанько Н.Г. Инвестиционное увеличение техногенной нагрузки в регионах Российского Дальнего Востока // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 (часть 19). – С. 4220–4224.
10. Степанько А.А. Динамика освоения сельскохозяйственных земель в процессе сельскохозяйственного природопользования. Региональные проблемы России // Труды XII съезда Русского географического общества. – Т. 3. – СПб., 2005. – С. 225–229.
11. Ткаченко Г.Г. Роль территориального природно-ресурсного каркаса в оценке использования природно-ресурсного потенциала Приморского края // Материалы XIII Дальневосточной конференции по заповедному делу. – Благовещенск: АФ БСИ ДВО РАН; БГПУ, 2007. – Т. 2. – С. 171–176.
12. Широкий Д.В. Закон рационального природопользования как метод определения устойчивого развития региона // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону (материалы XII региональной научно-технической конференции). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – Т. 3. – С. 247.

УДК 631.4:504.5

ОЦЕНКА ФИТОТОКСИЧНОСТИ И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВ ГОРОДСКИХ ЛАНДШАФТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ (НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА СУДОГДА)

Чеснокова С.М., Савельев О.В., Губская С.В.

ГОУ ВО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых»,
Владимир, e-mail: olegator86@bk.ru

Приведены результаты оценки валового содержания тяжелых металлов (ТМ) в почвах г. Судогда Владимирской области рентгенофлуоресцентным методом, установлены приоритетные загрязнители почв (Zn, Cr, Pb, V, Ni, Cu). Уровень загрязнения почв ТМ оценивался по суммарному показателю загрязнения почв (Zc). По величине Zc проведена градация почв города по уровню загрязнения, категории загрязнения и оценка экологической обстановки в городе. По значениям Zc уровень загрязнения почв во всех исследованных районах города низкий, а экологическая обстановка в городе относительно удовлетворительная. Нами проведена оценка актуальной и гидролитической кислотности почв. Актуальная кислотность почв города изменяется от 6,5 до 7,1 единиц pH, гидролитическая кислотность – от 2,82 до 5,50 мг-экв/100 г почвы, что свидетельствует о достаточно высокой подвижности ТМ в почвах и их токсичности для педабиотов. Фитотоксичность почв определяли по ингибированию прорастания семян кресс-салата и горчицы белой по величине коэффициента ингибирования (K_{ing}). По величине коэффициента ингибирования проведена градация уровня деградации почв. Большая часть проб почв города относится к слабодegradированным, почвы в центре города – среднедеградированным, а в зоне влияния завода «Красный химик» – сильнодеградированные. Изучены целлюлозолитическая, каталазная и уреазная активности почв, а также зависимости между биологическими показателями почв и уровнем загрязнения почв тяжелыми металлами. Обнаружена хорошая корреляционная зависимость между фитотоксичностью, целлюлозолитической активностью и Zc (коэффициенты корреляции соответственно равны 0,86 (горчица белая), 0,80 (кресс-салат) и –0,70.

Ключевые слова: тяжелые металлы, фитотоксичность, кислотность, ферментативная активность, корреляционные зависимости

PHYTOTOXICITY ASSESSMENT AND ENZYMATIC ACTIVITY OF SOILS URBAN LANDSCAPE POLLUTED BY HEAVY METALS (ON THE EXAMPLE OF SUDOGDA)

Chesnokova S.M., Savelev O.V., Gubskaya S.V.

Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs,
Vladimir, e-mail: olegator86@bk.ru.

The results of the evaluation of the total content of heavy metals (HM) in the soils of the Vladimir region Sudogda rengenofluorescentnym method set priority pollutants soils (Zn, Cr, Pb, V, Ni, Cu). The level of soil contamination TM estimated the total index of soil pollution (Zc). The magnitude Zc held graduation city in terms of soil contamination, pollution category and assessment of the environmental situation in the city. As values of Zc pollution level of soil in all investigated areas of the city is low and the environmental situation in the city is relatively satisfactory. We assess current and hydrolytic soil acidity. Current soil acidity city varies from 6,5 to 7,1 units of pH, hydrolytic acidity – from 2,82 to 5,50 mgekv/100 g soil, which indicates relatively high mobility in soils and TM of their toxicity pedabiontov. Phytotoxicity of soil was determined by the inhibition of seed germination of cress and mustard white-largest factor inhibiting (K_{ing}). Largest factor inhibiting held gradation level of soil degradation. The majority of soil samples are slabodegradirovannym city, the soil in the city center – srednedegradirovannym, and in the zone of the plant «Red Chemist» – severely degraded. Studied cellulolytic, catalase and urease activity of soils, as well as the relationship between the biological indicators of soil and the level of soil contamination with heavy metals. It showed good correlation between phytotoxicity, cellulolytic activity and Zc (correlation coefficients are, respectively, 0,86 (white mustard), 0,80 (watercress) and –0,70).

Keywords: heavy metals, phytotoxicity, acidity, enzymatic activity, correlations

В последние десятилетия одной из острейших проблем промышленных городов стало загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ), что приводит к снижению продуктивности городских насаждений и вторичному загрязнению воздуха, особенно в зоне дыхания человека, вследствие ветровой эрозии почв, а также к деградации микробиоценоза почв [2] и токсификации почв [10]. В отличие от органических за-

грязнителей ТМ не разрушаются микроорганизмами, а аккумулируются в верхних горизонтах почвы и длительно сохраняются в ней. Периоды полувыведения ТМ сильно варьируют для различных элементов достаточно продолжительны: для Zn – от 70 до 510 лет; для Cd – от 13 до 110 лет; для Cu – от 310 до 1500 лет; для Pb – от 740 до 3900 лет [5]. При таком длительном воздействии ТМ происходят нарушения

в структуре комплекса почвенных микроорганизмов и в их функционировании, что находит свое отражение в изменении уровня ферментативной активности почвы [3]. Под ферментативной активностью почвы понимают способность почвы проявлять каталитическое воздействие на процессы превращения экзогенных и эндогенных органических и минеральных соединений благодаря имеющимся в ней ферментам.

Цель работы – оценка уровня загрязнения почв г. Судогда тяжелыми металлами, их фитотоксичности и ферментативной активности, а также выявление корреляционных зависимостей между интегральными показателями загрязнения почв ТМ и биологическими параметрами почв (фитотоксичность и ферментативная активность).

Объекты и методы исследования

Объекты исследования – почвы г. Судогда – административного центра Судогодского района Владимирской области. Пробы почв отбирали в районах с различной антропогенной нагрузкой согласно общепринятой методике отбора проб для проведения почвенного мониторинга в течение августа-сентября 2015 года на глубине 0–20 см методом «конверта» в пяти повторностях [4]. Измерение валового содержания ТМ в пробах почв проводили рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре серии «Спектроскан Макс G» [6].

Для оценки ферментативной активности почв определяли: каталазную активность перманганатометрическим методом Джонсона и Темпле [7]; целлюлолитическую активность по степени разложения хлопчатобумажного полотна, экспонированного в почвенных образцах в чашках Петри в течение 30 дней при 30 °C [8]; уреазную активность – по Т.В. Аристовской и М.В. Чугуновой [1].

Фитотоксичность почв устанавливали по ингибированию прорастания семян кресс-салата (*Lepidium sativum*) и горчицы белой (*Sinapis alba*) по величине коэффициента ингибирования (K_{ing}) [10]. Коэффициент ингибирования определяли по соотношению числа проросших семян в контроле (Nk) к числу проросших семян в опыте (No): $K_{ing} = Nk/No$.

Обработка полученных результатов проведения с применением пакета прикладных программ Microsoft Exel и Statistica 8,0.

Результаты исследования и их обсуждение

Пробы почв для анализа отбирались в 54 точках города с различной антропогенной нагрузкой. Установлено, что приоритетными загрязнителями почв города являются Zn, Sr, Cr, Pb, Ni, Cu, что обусловлено характером промышленного производства и влиянием автотранспорта. В табл. 1 представлены данные по содержанию приоритетных ТМ в почвах г. Судогда.

Таблица 1
Содержание ТМ в почвах г. Судогда

Металл	Концентрация металлов, мг/кг		
	Минимальная	Максимальная	Средняя
Zn	44,64	180,11	120,87
Sr	84,84	122,29	107,21
Cr	61,35	128,49	86,24
Pb	39,3	178,01	75,29
V	32,24	91,14	59,32
Ni	21,63	88,69	40,58
Cu	1,54	80,48	39,29
Co	0,97	14,77	6,37

В городе обнаружены три полиметалльные геохимические аномалии: центр города, районы железнодорожного и автовокзала и зона влияния завода «Красный химик».

Для характеристики аддитивного превышения фонового уровня группой ассоциирующих элементов и уровня техногенного загрязнения использовали суммарный показатель загрязнения (Z_c) (Саэт, 1990).

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_i - (n-1),$$

где K_i – коэффициент концентрирования, равный C_i/C_{ϕ} ; n – число учитываемых металлов с $K_i > 1,5$.

Величина Z_c в почвах города изменяется от 5,94 до 10,06. В табл. 2 представлены результаты оценки уровня и категории загрязнения почв в городе по величине суммарного показателя загрязнения. По этому показателю все почвы города характеризуются низким уровнем загрязнения, а экологическая обстановка в городе относительно удовлетворительная.

Так как подвижность и токсичность ТМ зависит от кислотно-щелочного режима почв, в то же время они изменяют ее кислотность, для выявления влияния ТМ на кислотность почв нами определены актуальная и гидролитическая кислотности (рис. 1 и 2) и фитотоксичность почв (табл. 3).

Установлено, что незначительное увеличение кислотности по сравнению с контролем ($pH = 6,7$, $H_r = 3,88$ мг-экв/100 г) произошло в местах с наиболее высокой концентрацией тяжелых металлов.

Для характеристики влияния ТМ на продуктивность и микробиоценоз почв нами определялись фитотоксичность, целлюлолитическая, каталазная и уреазная активности почв.

Таблица 2

Характеристика уровня и категории загрязнения почв г. Судогда по величине суммарного показателя загрязнения

Район города	Z_c	Уровень загрязнения	Категория загрязнения	Оценка экологической обстановки
Трасса Р-72 (Пункт № 1)	6,73	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Трасса Р-72 (Пункт № 13)	6,51	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Трасса Р-72 (Пункт № 24)	8,95	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Трасса Р-72 (Пункт № 32)	9,41	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Трасса Р-72 (Пункт № 39)	6,18	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Зона влияния завода «Красный химик»	10,06	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Зона влияния автовокзала	9,96	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Судогодская средняя школа № 1	5,74	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Детский сад № 4	6,5	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Детский сад № 7	6,7	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Судогодская ЦРБ	8,52	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Ул. Северная	7,73	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Молокозавод	5,94	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Центр города (сквер)	9,32	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Садик № 1	8,36	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Садик № 2	8,51	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная
Садик № 3	7,72	Низкий	Допустимая	Относительно удовлетворительная

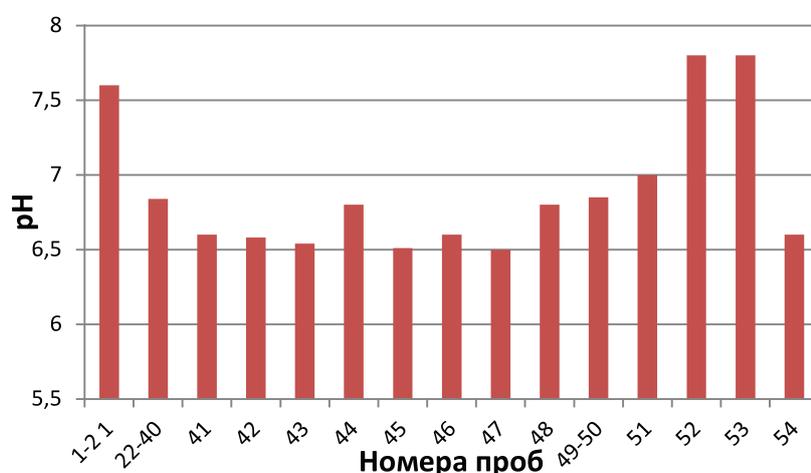


Рис. 1. Уровень актуальной кислотности (pH) почв

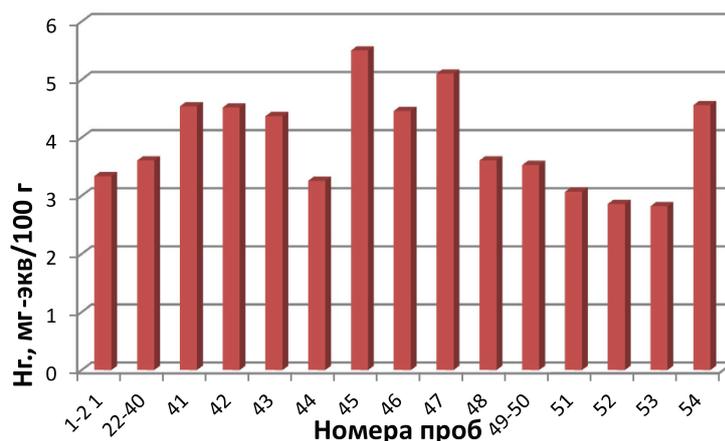


Рис. 2. Уровень гидролитической кислотности почв

Таблица 3

Коэффициенты ингибирования прорастания семян в пробах почв г. Судогда

№ п/п	Места отбора проб почвы	Коэффициент ингибирования	
		Горчица белая (<i>Sinapis alba</i>)	Кресс-салат (<i>Lepidium sativum</i>)
1–21	Трасса Р-72 выезд из Судогды (ул. Ошмарина)	1,31	1,12
22–40	Трасса Р-72 Владимир – Муром	1,42	1,42
41	Молочный завод	1,12	1,12
42	Садик № 4	1,13	1,15
43	Садик № 7	1,15	1,18
44	Зона влияния завода «Красный химик»	1,76	1,70
45	Центр города, сквер «Поляна сказок»	1,39	1,34
46	Садик № 1	1,30	1,26
47	Садик № 2	1,32	1,34
48	Садик № 3	1,29	1,12
49–50	Зона влияния автовокзала	1,55	1,30
51	Судогдская средняя школа № 1	1,11	1,12
52	ЦРБ	1,32	1,31
53	Ул. Северная	1,27	1,23
54	Ул. Механизаторов	1,31	1,10

Фитотоксичность и уровень деградации оценивали по величине коэффициента ингибирования (K_{ing}) прорастания семян кресс-салата (*Lepidium sativum*) и горчицы белой (*Sinapis alba*) (табл. 3).

Чем больше коэффициент ингибирования, тем токсичнее почва для растений и выше уровень ее деградации. Коэффициент ингибирования в пробах варьировал от 1,10 до 1,76. В большей части исследованных проб почвы коэффициент ингибирования изменялся в пределах 1,10–1,3, что характерно для слабодеградированных почв, а в пробах № 22–40 (зона влияния автотранспорта) $K_{ing} = 1,42$, что соответствует среднедеградированным почвам [10]. Наиболее высокий уровень деградации обнаружен у почв с наиболее высокой антропогенной нагрузкой (зона влияния завода «Красный

химик»), где $K_{ing} = 1,70–1,76$. Из табл. 3 также следует, что горчица белая является более чувствительным тест-организмом для оценки токсичности исследованных почв, чем кресс-салат.

В табл. 4 представлены результаты определения каталазной и уреазной активности проб почв. Как следует из таблицы, каталазная активность почв находится практически на одном уровне (0,23–0,27 см³ 0,1 М KMnO₄ на 1 г почвы за 20 мин). В зонах с наибольшим уровнем загрязнения почв ТМ наблюдается незначительная стимуляция каталазной активности. Уреазная активность варьируется в более широких пределах от 0,052 до 1,54 мг NH₃ на 10 г почвы в сутки. Наиболее высокие значения уреазной активности характерны также для зон с наибольшим уровнем загрязнения почв ТМ.

Таблица 4

Уровень каталазной и уреазной активности почв г. Судогда

№ п/п	Места отбора проб почвы	Каталазная активность, см ³ , 0,1 М КМnO ₄ на 1 г почвы за 20 мин	Уреазная активность, мг, NH ₃ на 10 г почвы в сутки
1–21	Трасса Р-72 выезд из Судогды (ул. Ошмарина)	0,23	0,082
22–40	Трасса Р-72 Владимир – Муром	0,27	0,118
41	Молочный завод	0,23	0,052
42	Садик № 4	0,24	0,058
43	Садик № 7	0,24	0,057
44	Зона влияния завода «Красный химик»	0,26	0,154
45	Центр города, сквер «Поляна сказок»	0,27	0,148
46	Садик № 1	0,25	0,148
47	Садик № 2	0,25	0,150
48	Садик № 3	0,27	0,149
49–50	Зона влияния автовокзала	0,25	0,120
51	Судогодская средняя школа № 1	0,24	0,110
52	ЦРБ	0,26	0,112
53	Ул. Северная	0,25	0,115
54	Ул. Механизаторов	0,25	0,116

Целлюлозолитическая активность исследованных почв низкая и изменяется от 7 до 30%, что может быть обусловлено снижением содержания и ослаблением активности пула целлюлозолитических микроорганизмов в почвах под влиянием ТМ (табл. 5). Полученные значения целлюлозолитической активности исследованных проб свидетельствуют о сильной степени подавления жизнедеятельности целлюлозолитических микроорганизмов под влиянием содержащихся в ней ТМ. Только 5% исследованных проб почвы имеют среднюю степень деградации, 4% – очень сильную, остальные – сильную. Почвы с очень сильной степенью деградации расположены

в местах с наиболее высоким уровнем загрязнения ТМ.

Таким образом, наиболее чувствительным показателем деградации изученных почв явились фитотоксичность и целлюлозолитическая активность.

Изучение корреляционных зависимостей между уровнем загрязнения почв ТМ (по величине Z_c) и биологическими показателями показало, что наиболее тесная связь (хорошая корреляция) обнаружена между уровнем загрязнения почв ТМ и фитотоксичностью ($r = 0,80$ и $0,86$), а также целлюлозолитической активностью ($r = -0,70$). Зависимость каталазной активности от Z_c слабая ($r = 0,22$), а уреазной активности – удовлетворительная ($r = 0,45$).

Таблица 5

Уровень целлюлозолитической активности г. Судогда

№ п/п	Места отбора проб почвы	Целлюлозолитическая активность, %	Степень деградации почв
1–21	Трасса Р-72 выезд из Судогды (ул. Ошмарина)	25	сильная
22–40	Трасса Р-72 Владимир – Муром	26	сильная
41	Молочный завод	30	средняя
42	Садик № 4	30	средняя
43	Садик № 7	28	сильная
44	Зона влияния завода «Красный химик»	7	очень сильная
45	Центр города, сквер «Поляна сказок»	9	очень сильная
46	Садик № 1	21	сильная
47	Садик № 2	23	сильная
48	Садик № 3	20	сильная
49–50	Зона влияния автовокзала	10	сильная
51	Судогодская средняя школа № 1	29	сильная
52	ЦРБ	10	сильная
53	Ул. Северная	30	средняя
54	Ул. Механизаторов	18	сильная

Заключение

Приоритетными загрязнителями почв г. Судогда являются Zn, Sr, Cr, Pb, Ni, Cu. Проведена оценка уровня загрязнения почв ТМ и экологической обстановки в городе по суммарному показателю загрязнения (Z_c). По значениям Z_c уровень загрязнения почв во всех исследованных районах города низкий, а экологическая обстановка в городе относительно удовлетворительная. Изучены корреляционные зависимости между биологическими параметрами почв и суммарному показателю загрязнения почв ТМ. Обнаружены хорошие корреляционные зависимости между фитотоксичностью и Z_c ($r = 0,86$ (горчица белая), $r = 0,80$ (кресс-салат)) и между Z_c и целлюлозолитической активностью ($r = -0,70$). Наиболее чувствительным индикатором загрязнения почв ТМ для исследованных почв является фитотоксичность, определенная с использованием горчицы белой, и целлюлозолитическая активность.

Список литературы

1. Аристовская Т.В., Чугунова М.В. Экспресс-метод определения биологической активности почв // Почвоведение. – 1989. – № 1. – С. 142–147.
2. Бармин А.Н., Синцов А.В. Современные проблемы городских почв // Геология, география и глобальная энергия. – 2007. – № 2. – С. 26–29.
3. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Ферментативная индикация загрязнения почв тяжелыми металлами // Агрехимия. – 2006. – № 11. – С. 84–95.
4. ГОСТ 17.4.3.01-83 СГ СЭВ 3347-82: Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. – М., 1983.
5. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях (пер. с англ.). – М.: Мир, 1989. – 439 с.
6. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа (Свидетельство Госстандарта РФ № 2420/53-2004).
7. Практикум по агрохимии: учебное пособие / под ред. академика РАСХН В.Н. Минеева. – 2-е изд. пер. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – С. 69.
8. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии / Ин-т биологии Уфим. НЦ. – М.: Наука, 2005. – С. 100–101.
9. Хазиев Ф.Х. Системно-экологический анализ ферментативной активности почв. – М.: Наука, 1982. – 204 с.
10. Чеснокова С.М., Трифонова Т.А., Дюков В.В. Интегральная оценка состояния окружающей среды в г. Владимире методами биоиндикации и биотестирования // Сборник материалов юбилейной науч.-практической конференции. – Владимир: Изд-во Владимирского гос. ун-та, 2001. – С. 65–70.

УДК 665.6/.7

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ НА РАЗВИТИЕ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ РОГОЗА ШИРОКОЛИСТНОГО

Шулаев Н.С., Пряничникова В.В., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р.

Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Стерлитамак, e-mail: str@rusoil.net

Настоящая статья посвящена исследованию токсичных свойств нефти. Рассмотрено влияние загрязнения почв нефтью на влаголюбивые высшие растения на примере рогоза широколистного *Typha latifolia*. Проведены эксперименты по изучению воздействия различных концентраций нефти в почве на такие параметры, как всхожесть семян, количество жизнеспособных проростков через 1,5 месяца после посадки и их длина. Проведена статистическая обработка данных. При малых концентрациях нефть оказывает стимулирующее воздействие на всхожесть и дальнейшее развитие проростков, при значительном загрязнении проявляется угнетающее действие. Анализ полученной информации позволил определить концентрацию нефти, при которой проявляются эффекты стимулирования и угнетения развития растений. Результаты исследования позволяют предложить использование рогоза широколистного при реализации различных технологий рекультивации нефтезагрязненных земель.

Ключевые слова: рогоз широколистный, нефть, загрязнение, почва, всхожесть, токсические свойства, угнетение, рекультивация

THE RESEARCH OF OIL CONTAMINATED SOIL EFFECT ON HIGHER PLANTS GERMINATION IN TERMS OF TYPHA LATIFOLIA

Shulaev N.S., Pryanichnikova V.V., Bykovskiy N.A., Kadyrov R.R.

The Branch of Federal State Budget Educational Institution of Higher Vocational Education
«Ufa State Petroleum Technological University», Sterlitamak, e-mail: str@rusoil.net

This article is devoted to the research of toxic properties of oil. The effect of oil contaminated soil on the moisture-loving plants in terms of *Typha latifolia* was investigated. The experiments on the effects of different concentrations of oil in the soil on such parameters as the germination of seeds, number and length of viable seedlings in 1.5 months after germination were conducted. Statistical analysis of the data was done. Low concentrations of oil has a stimulating effect on germination and seedling further development, high level of pollution causes inhibition of plant growth. Analysis of the information obtained allowed to determine the oil concentration in which the effects of plant growth stimulation and inhibition were detected. The research results demonstrate the possibility of the use of *Typha latifolia* in various technologies of oil contaminated soil remediation realization.

Keywords: *Typha latifolia*, oil, contamination, soil, germination, toxic properties, inhibition of growth, remediation

Поведение нефти и нефтепродуктов при попадании в почву – многофакторный процесс, при котором время разложения загрязнителей будет изменяться в зависимости от концентрации загрязнения, состава, температуры, влажности, почвенной структуры, населяющих почву микроорганизмов и произрастающей растительности. При тщательном подборе соответствующих конкретной ситуации параметров можно активизировать процессы разложения без применения сложных физических и химических воздействий на среду. Это особенно важно, потому что при восстановительных работах может происходить дополнительное, вторичное загрязнение почв и, как правило, нарушение существующих и без того ослабленных экосистем. Поэтому для эффективного проведения рекультивации нефтезагрязненных земель необходимы исследования по изучению

влияния нефти и нефтепродуктов на растения с целью их дальнейшего использования в качестве фитомелиорантов.

В естественных условиях, после предварительного сбора разлитой нефти при низкой степени остаточного загрязнения грунтов, самопроизвольное заселение пионерных видов растений, наиболее устойчивых к нефтяному загрязнению, начинается уже к окончанию первого года рекультивации, даже без предварительного рыхления почв. При средней степени загрязнения зарастание участка травами происходит обычно в течение 3–7 лет, при высокой – до 100 лет [4]. В некоторых случаях восстановление не может дойти до стадии естественных сообществ, а наблюдается процесс их деградации. Что приводит к активному распространению синантропной растительности [6].

Воздействие нефтяного загрязнения на растительные сообщества может приводить либо к угнетению, либо к стимулированию развития. Последнее возможно при небольших концентрациях загрязняющих веществ и определенных почвенных условиях в отношении лишь некоторых видов растений.

Наиболее устойчивыми являются растения с разветвленной корневой системой, преимущественно некоторые виды злаков, бобовые, а также некоторые виды корневищных. К ним относится рогоз широколистный. И если первые широко используются в составе травосмесей при посеве на загрязненных почвах, то рогоз произрастает в естественных условиях по берегам водных объектов, в том числе загрязненных нефтепродуктами.

Нефть, как правило, оказывает неблагоприятное воздействие на растения, вызывая нарушения роста и обмена веществ, задержку цветения и плодоношения, снижая способность к фотосинтезу. Это подтверждают результаты экспериментов с использованием различных биологических тест-объектов [7].

Одним из определяющих факторов токсичности является компонентный состав нефти. Известно, что наибольшей токсичностью обладают легкие фракции нефти. Опасные свойства ароматических соединений повышаются от бензола к толуолу, ксилолам и третметилбензолам. Некоторые алифатические и ароматические углеводороды могут поглощаться высшими растениями и вовлекаться в обмен веществ с последующей трансформацией и выработкой энергии [3]. Нефтепродукты могут содержать также различные соли и тяжелые металлы, которые помимо углеводородов отрицательно влияют на растения.

Пропитка нефтью почвенных слоев приводит к активным изменениям химического состава, свойств и структуры почвы, особенно гумусового горизонта. Это обусловлено увеличением в нем углеводородов, что ухудшает свойство почв как питательного субстрата для растений. Кроме того, гидрофобные частицы нефтепродуктов затрудняют поступление влаги к корням растений. Продукты трансформации нефти резко изменяют состав почвенного гумуса, сначала за счет липидных и кислых компонентов, затем – за счет увеличения нерастворимого углеродного остатка. В почвенном профиле идет изменение окислительно-восстановительных условий, увеличение подвижности гумусовых компонентов и ряда микроэлементов [2].

Часто загрязнению почв нефтью и нефтепродуктами сопутствует механическое нарушение ландшафта. Подобное может происходить при создании амбарных выемок шламохранилищ, работе тяжелой техники во время строительных и ремонтных работ, при авариях на трубопроводах и т.д.

Известно, что произрастание некоторых растений на нефтезагрязненных почвах способствует их более быстрому восстановлению [2].

Таким образом, определение видов растений, наиболее соответствующих комплексу условий, сложившихся при загрязнении почв нефтепродуктами (степени загрязнения, климатическим фактором, увлажнению и т.д.), и исследование возможности их использования для рекультивации нефтезагрязненных земель представляет собой особую важность.

В представленной работе приводятся результаты изучения устойчивости рогоза широколистного к различным по концентрациям загрязнениям нефтью.

Рогоз широколистный (*Typha latifolia*) [5] – земноводное многолетнее травянистое растение, характеризующееся мощной корневой системой. Он может выдерживать затопления, холодостоек и не требователен к почвенным условиям, встречается на всей территории России. Растет по берегам болот и водоемов, образуя обширные, но самоизреживающиеся заросли, в кюветах, канавах, карьерах, по обочинам дорог.

Исследование проводилось на основе методики «Рост и развитие растений на почве, загрязненной нефтью» [1].

Для анализа готовилась навеска почвы (выщелоченный чернозем) массой 130 г, которая помещалась в пластмассовый контейнер вместимостью 250 мл, заливалась 50 мл воды и перемешивалась.

При изучении влияния различных концентраций нефти на развитие растений, в каждый контейнер с почвой добавляли сырую нефть в количестве: 1, 5, 10, 20 и 30 мл, нефть отбирали пипеткой. Добавленную в контейнер нефть тщательно перемешивали с почвой. Для контроля использовалась почва, не загрязненная нефтью. Для опытов готовилось по 4 пробы для каждой дозы нефти.

Семена рогоза широколистного высевали по 30 штук в каждый контейнер ровно через сутки после подготовки почвы. После этого производили полив водой так, чтобы над поверхностью почвы всегда был слой воды примерно 0,5 см.

Опыты проводились при температуре 18 °С с апреля до середины июня, т.к. несмотря на поддерживаемые уровни температуры и освещения семена рогоза не прорастают в зимний период в лабораторных условиях.

Для проведения исследований использовалась нефть Ишимбайской группы месторождений ОАО «Башнефть», физико-химические свойства которой приведены в таблице.

Физико-химические свойства нефти

Наименование показателя	Значение
Фракционный состав (по температуре начала кипения), %:	
– до 120 °С	8,0
– до 200 °С	4,5
– до 300 °С	13,5
Вязкость кинематическая, сСт:	
– при 0 °С	73,83
– при 20 °С	21,13
– при 40 °С	10,72
Содержание в сырой нефти, % мас.:	
– Сера	2,95
– Парафины	3,1
– Смолы	14,6
– Механические примеси	0,0076
Плотность, г/см ³	0,880

Нами были исследованы такие параметры, как всхожесть семян, количество жизнеспособных проростков и их длина через 1,5 месяца после посадки. Полученные данные подвергались статистической обработке (определялись зависимости, аппроксимирующие их, а так же рассчитывались коэффициенты корреляции между изучавшимися параметрами и содержанием нефти в почве).

На рис. 1 приведена зависимость всхожести семян от содержания нефти в почве.

Наблюдается экспоненциальная зависимость всхожести семян рогоза от содержания нефти в пробе почвы, которая описывается уравнением

$$y = 85,585e^{-0,011x}. \quad (1)$$

Согласно произведенным расчетам величина достоверности аппроксимации составляет 0,9987. Значение всхожести семян в контрольной пробе составило 36,65%. При концентрации нефти в почве менее 77 г/кг проявляется стимулирующий эффект. Наибольшее значение всхожести 82,45% наблюдается при содержании нефти в почве 6,8 г/кг. Далее величина всхожести убывает и при значениях содержания нефти в почве более 77 г/кг проявляется угнетающее действие.

Зависимость процентного содержания оставшихся жизнеспособных ростков от количества нефти в грунте приведена на рис. 2.

Через 1,5 месяца после прорастания семян происходит частичная гибель ростков, что может быть вызвано не только присутствием в почве нефтепродуктов, но и нехваткой других ресурсов почвы, таких как питательные вещества, нехватка света (в течение месяца наблюдалась дождливая облачная погода).

Содержание жизнеспособных ростков в контрольной пробе составило 14,13%. В пробах с концентрацией нефти до 67,7 г/кг жизнеспособность превышает контрольное значение, то есть стимулирующий эффект сохраняется. Максимальное содержание жизнеспособных ростков 59,65% наблюдается в пробах с концентрацией нефти 6,8 г/кг. Далее величина жизнеспособности снижается, и при содержании нефти 67,7 г/кг и более проявляется угнетающее действие.

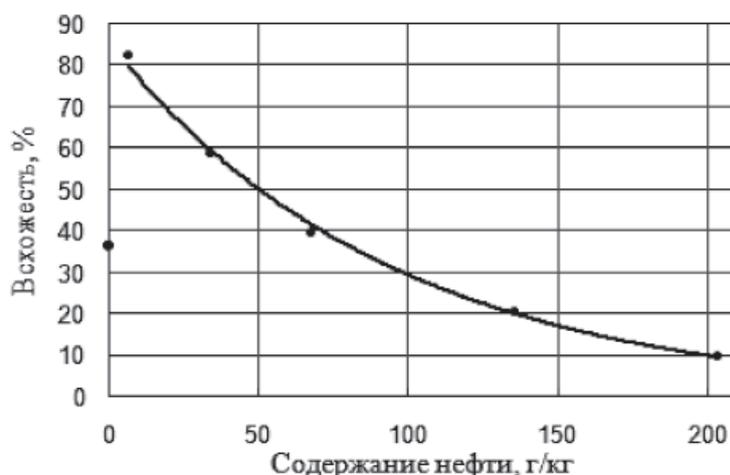


Рис. 1. Зависимость всхожести семян от содержания нефти

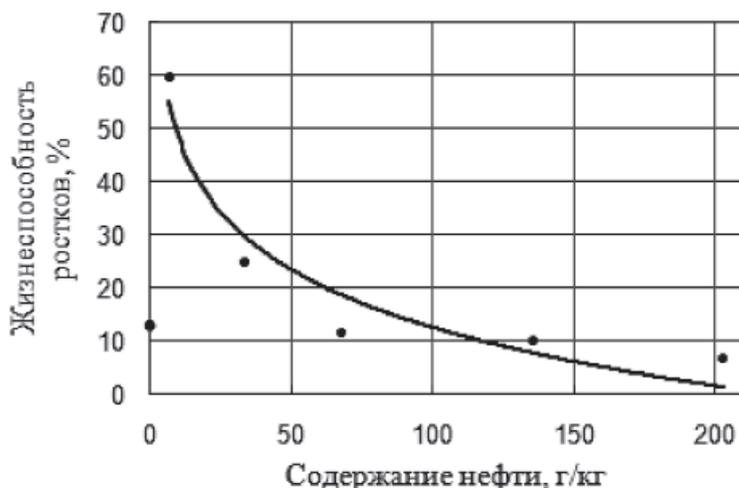


Рис. 2. Зависимость количества жизнеспособных ростков от содержания нефти

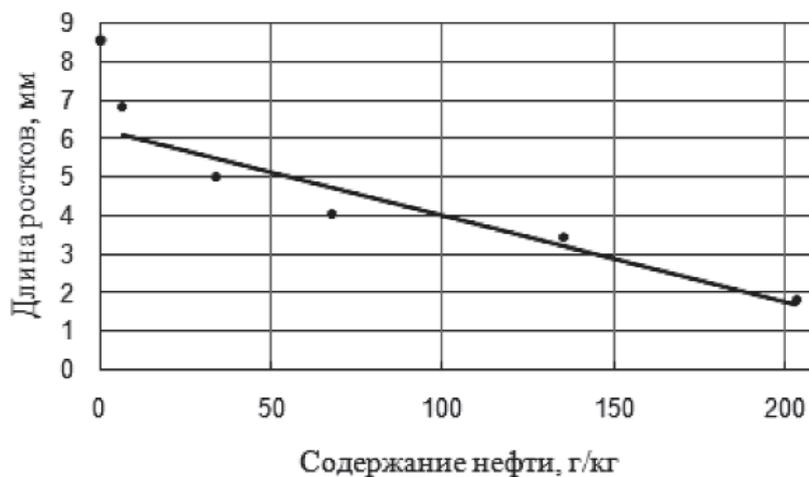


Рис. 3. Зависимость средней длины ростков от содержания нефти

В данном случае прослеживается логарифмическая зависимость, описываемая уравнением

$$y = -15,71 \cdot \ln x + 85,33. \quad (2)$$

Величина достоверности аппроксимации составляет 0,9330.

Для каждой концентрации нефти определено среднее значение длины ростков. Зависимость средней длины ростков от содержания нефти в почве представлена на рис. 3.

Данная линейная зависимость описывается уравнением

$$y = -0,1515x + 6,2245. \quad (3)$$

Величина достоверности аппроксимации составляет 0,9077. Средняя длина ростков в контрольной пробе равна 8,6 мм. При

этом ростки во всех пробах с загрязненной почвой отстают от контрольных. Наиболее близка к контролю проба с концентрацией нефти 6,8 г/кг, в которой длина ростков составляет 6,8 мм.

Проведенные исследования показали, что существует достоверная зависимость всхожести семян, количества жизнеспособных ростков и длины ростков рогоза широколистного от содержания нефтепродуктов в почве. Нефть в количестве до 67,7 г/кг оказывает стимулирующий эффект на рогоз широколистный, а при большем содержании нефти проявляется его ослабление.

Полученные данные указывают на то, что рогоз широколистный может с успехом использоваться при проведении фито-рекультивации нефтезагрязненных земель с повышенным увлажнением. Это является особенно актуальным для пониженных

ландшафтов и глинистых почв. Однако при использовании рогаза широколистного на сильно загрязненных участках необходимо проводить их предварительную очистку до оптимального для растения содержания (около 67,7 г/кг) [8, 9].

Список литературы

1. Дедков В.П., Гребенников А.С., Туркин Н.И. Рост и развитие растений на почве, загрязненной нефтью [Электронный ресурс]. – URL: http://www.f-mx.ru/biologiya/rost_i_gazvitie_rastenij_na_pochve.html (дата обращения 13.06.2015).
2. Другов Ю.С., Родин А.И. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. – М.: Нефтехим, 2007. – 330 с.
3. Зильберман М.В. Биотестирование почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами / М.В. Зильберман, Е.А. Порошина, Е.В. Зырянова // ФГУ УралНИИ «Экология», – Пермь: 2005. – 111 с.
4. Миркин Б.М. Экология Башкортостана / Б.М. Миркин, Л.Г. Наумова, У.Г. Ибатуллин: учеб. для средних профессиональных учебных заведений. – 2-е изд., дополн. – Уфа: Табигат, 2005. – 239 с.
5. Нидон К. и др. Растения и животные. Руководство для натуралиста / К. Нидон, И. Петерман, П. Шеффель – М.: Мир, 1991. – 263 с., ил.
6. Пряничникова В.В. Исследование состояния растительных сообществ вокруг нефтешламовых амбаров // Науки о Земле на современном этапе: материалы V Междунар. науч.-практ. конф. – М.: Изд-во «Спутник+», 2012. – С. 101–104.
7. Пряничникова В.В., Бикбулатов И.Х., Бахонина Е.И. Рекультивация нефтешламовых амбаров с использованием геомембранной пленки и нефтезагрязненных почв // Башкирский химический журнал. – 2013. – № 1. – С. 22–28.
8. Пряничникова В.В., Бикбулатов И.Х., Кадыров Р.Р. Применение методики фитотестирования с использованием AVENA SATIVA для анализа токсичности грунтов вокруг земляных нефтешламовых амбаров // Сб. науч. тр. SWorld. – Одесса: 2014. – Т. 7. – № 4. – С. 49–53.
9. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А. Электрохимическая очистка грунта, загрязненного при разливах нефти // Научные исследования и образовательные практики в XXI веке: состояние и перспективы развития: сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-практ. конф. – Смоленск: ООО «НОВАЛЕНСО», 2015. – С. 139–141.