Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Вятский государственный университет»

ОБЩЕСТВО. НАУКА. ИННОВАЦИИ
(НПК-2018)

Сборник статей

**XVIII Всероссийская
научно-практическая конференция
2–28 апреля 2018 г.**

**Киров
2018**

УДК 061.3:001.789(082)
ББК 60.52:60.561.8(082)
О-285

Печатается по рекомендации Научного совета
Вятского государственного университета

О-285 Общество. Наука. Инновации (НПК-2018). [Электронный ресурс] : сб. ст. : XVIII Всерос. науч.-практ. конф., 2–28 апр. 2018 г. в 3 т. – Киров : [Изд-во ВятГУ], 2018. – 3 т. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).
ISBN 978-5-98228-163-0

УДК 061.3:001.789(082)
ББК 60.52:60.561.8(082)

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Вятский государственный университет»

ОБЩЕСТВО. НАУКА. ИННОВАЦИИ (НПК-2018)

Сборник статей

**XVIII Всероссийская
научно-практическая конференция
2–28 апреля 2018 г.**

**Том 1
Биологические и химические науки**

**Киров
2018**

УДК 061.3:001.789(082)
ББК 60.52:60.561.8(082)
О-285

*Печатается по рекомендации Научного совета
Вятского государственного университета*

О-285 Общество. Наука. Инновации (НПК-2018) [Электронный ресурс] : сб. ст. : XVIII Всерос. науч.-практ. конф., 2–28 апр. 2018 г. В 3 т. Т.1. Биологические и химические науки. – Киров : [Изд-во ВятГУ], 2018. – 381 с. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

ISBN 978-5-98228-164-7 (Т.1.)
ISBN 978-5-98228-163-0

УДК 061.3:001.789(082)
ББК 60.52:60.561.8(082)

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Мониторинг альгофлоры в районе объекта «Марадыковский» после прекращения его функционирования

Безденежных К. А.[a], Кондакова Л. В.[b]
Аспирантка кафедры экологии и природопользования [a]
Доктор биологических наук, профессор кафедры экологии и природопользования [b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a,b]
E-mail: karina.bezdenezhnykh@mail.ru[a], usr11521@vyatsu.ru[b]

Аннотация: приведены результаты альгологических исследований луговых фитоценозов в районе объекта «Марадыковский» после прекращения его функционирования. Видовой состав и таксономическая структура сообществ почвенных водорослей являются индикационными показателями состояния почвенной среды. В почвах луговых фитоценозов в районе исследования было выявлено 77 видов почвенных водорослей и цианобактерий. Преобладающими отделами по числу видов являлись зелёные водоросли (37,5%) и цианобактерии (29,7%), что соответствует зональному типу почв. Согласно количественному анализу альгофлоры, в почвах луговых фитоценозов, преобладают зелёные водоросли, их численность варьирует от 133 до 307 тыс. клеток на 1 г. сухой почвы. Доминируют *Chlamydomonas gloeogata, Chlorococcum infusionum*. Численность цианобактерий составляет от 1,9 до 56,4 тыс. кл. /г., преобладают представители из *родов Phormidium, Cylindrospermum, Nostoc.*

Ключевые слова: почвенные водоросли, альгофлора, луговые фитоценозы.

Введение

Почвенные водоросли и цианобактерии (ЦБ) являются неотъемлемой частью почвенной микрофлоры, принимающими участие в почвенных процессах и влияющие на другие компоненты почвы и почвенный эдафон [Голлербах, Штина, 228 с.]. Почвенные водоросли и цианобактерии, развиваясь в толще почвы и на ее поверхности, оказывают влияние на её физико-химические свойства: происходят изменения pH, значительно улучшается аэрация почвы, пленки водорослей на поверхности почвы могут нести важное противоэрозионное значение, а так же влияют на водный режим почвы в целом [Bourrelly, 512 с.; Голлербах, Штина, 228 с.]. Как автотрофные организмы, водоросли синтезируют дополнительные количества органического вещества, а в некоторых случаях являются единственным источником его поступления в почву [Голлербах, Штина, 228 с.]. Развитие почвенных водорослей и ЦБ оказывает опосредованное влияние на почвенный эдафон и высшие растения через продукты жизнедеятельности водорослей: витамины, ауксины, внеклеточные ферменты [Вассер и др., 608 с.]. Так, достоверно установлено, что почвенные водоросли обеспечивают потребности растений в азоте на 4,3 – 15% [Панкратова, 39 с.].

Почвенные водоросли играют значительную роль в определении экологического состояния почв и широко используются при биоиндикации техногенно-нарушенных земель. Качественный состав и структура альгофлоры, соотношение жизненных форм почвенных водорослей и цианобактерий являются индикационными показателями, характеризующими состояние почв – её плодородия, физическо-химических характеристик, изменение режима увлажнения, деградация почвенного слоя при сельскохозяйственном использовании и различных техногенных нагрузках [Кабиров, 73с.; Штина, 1450 с.; Домрачева, 336 с.; Кузяхметов, 286 с.].

Для оценки последствий функционирования объекта уничтожения химического оружия, в рамках продолжения мониторинговых исследований территории района, актуальным является изучение видового состава и динамики почвенной альгофлоры луговых фитоценозов.

Целью исследования являлось выявление видового разнообразия и численности почвенных водорослей и цианобактерий луговых экосистем после функционирования объекта «Марадыковский».

Объекты методы исследования

Материалом для работы послужили почвенные образцы, отобранные в августе 2016 года в луговых фитоценозах на участках системы комплексного экологического мониторинга района объекта «Марадыковский», расположенных на разном удалении от объекта. Исследуемые луговые экосистемы находятся на территории Оричевского района Кировской области, который входит в состав подзоны южной тайги. В качестве контрольной территории был выбран участок суходольного луга, находящийся от объекта на расстоянии 9,81 км. в юго-восточном направлении. Всего на территории исследования было отобрано 11 почвенных образцов в луговых фитоценозах (Табл. 1). Средние образцы почв отбирались с глубины 0-5 см. Среднюю пробу составляли из 5–10 образцов объемом 5х5х5 см. Смешанный образец тщательно перемешивали и доводили до воздушно-сухого состояния. Изучение видового состава альгофлоры проводили микроскопированием с постановкой чашечных культур со стеклами обрастания [Штина, Голлербах, 146 с.]. Количественный анализ альгофлоры проводили методом прямого микроскопирования [Домрачева, 336 с.].

Таблица 1

Характеристика луговых фитоценозов района исследования

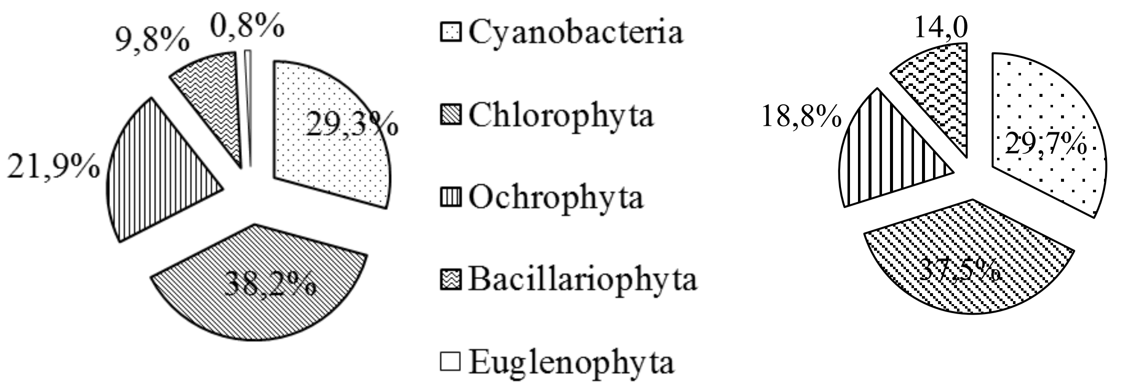
№ участка		Расстояние от объекта, км.	Направление от объекта	Ассоциация	Тип почвы
Суходольные луга	10	1,50	В	разнотравный	Дерново-подзолистая супесчаная
	35	2,69	С-В	разнотравно-осоковый	Дерново-подзолистая супесчаная
	39	2,69	В	разнотравно-злаковый	Дерново-подзолистая среднесуглинистая
	41	2,69	Ю-В	разнотравно-злаковый	Дерново-подзолистая легкосуглинистая
	57	3,88	С-В	разнотравно-злаковый	Дерново-слабоподзолистая иллювиально-железистая
	60	3,88	Ю-В	разнотравно-злаковый	Дерново-подзолистая супесчаная

	103	8,63	Ю-В	разнотравно-злаковый	Дерново-среднеподзолистая среднесуглинистая
	111	9,81	Ю-В	разнотравный	Дерново-слабоподзолистая легкосуглинистая
Пойменные луга	54	3,88	С	разнотравный	Аллювиальная дерновая среднесуглинистая
	66	3,88	З	таволговый	Аллювиально дерновая легкосуглинистая
	79	5,06	З	злаковый	Аллювиально дерновая легкосуглинистая

Результаты исследования. Различными альгологическими исследования, установлено, что в почве преимущественно развиваются водоросли четырех отделов: Chlorophyta, Xanthophyta, Bacillariophyta и Cyanophyta. Значительно реже встречаются водоросли отделов Pyrrophyta и Euglenophyta. Одни из основных реакций почвенных водорослей на разные виды техногенных воздействий – угнетение и выпадение из таксономической структуры отдельных групп водорослей, смена одних видов другими или же их полное отсутствие [Штина, с. 1461].

Ранее альгологический мониторинг в районе объекта «Марадыковский» проводился до начала его функционирования. В луговых экосистемах было отмечено 123 вида почвенных водорослей и цианобактерий, процентное соотношение по отделам составляло: Cyanobacteria – 29,3%, Chlorophyta – 38,2%, Ochrophyta –21,9% и Bacillariophyta – 9,8%, Euglenophyta – 0,8% [Кондакова, 34 с.].

В почвах луговых экосистем в районе объекта «Марадыковский» в почвенных образцах 2016 года было выявлено 77 видов почвенных водорослей и цианобактерий. Анализ альгофлоры показал, что таксономическая структура альгосинузий не нарушена и представлена 4 основными отделами: Cyanobacteria (29,7%, 25 видов), Chlorophyta (37,5%, 29 видов), Ochrophyta (18,8 %, 14 видов) и Bacillariophyta (14,0%, 9 видов). По видовому разнообразию преобладают зелёные водоросли и ЦБ, что характерно для почв региона (Рис.1).



А) Б)

Рисунок 1. Таксономическая структура альгофлоры луговых экосистем на участках мониторинга в районе объекта «Марадыковский»: А) до начала функционирования, 2004 г.; Б) после прекращения функционирования, 2016 г.

Наибольшее видовое разнообразие выявлено на участке №57 (31 вид), наименьшее число видов на участке №103 (14 видов). На контрольном участке № 111 доминировали представители отдела Cyanobacteria (12 видов), видовое разнообразие остальных трех отделов было невелико (от 2 до 5 видов).

В почвах луговых экосистем объекта «Марадыковский» состав доминирующего комплекса микрофототрофов представлен следующими видами: *Chlamydomonas gloeogama, Chlorococcum infusionum* (Chlorophyta); *Phormidium Jadinianum, Ph. formosum Cylindrospermum michailovscoense, Nostoc linckia,* *Leptolyngbya angustissima* (Cyanobacteria); *Characiopsis minima, Pleurochloris commutata* (Ochrophyta) и *Hantzschia amphioxys, Pinnularia borealis, Nitzschia palea* (Bacillariophyta).

Таблица 2

Численность почвенных водорослей и цианобактерий в районе объекта «Марадыковский» тыс. кл./г. почвы

До начала функционирования объекта «Марадыковский», в 2004 -2005 гг. Л.И. Домрачевой проводились количественные исследования альгофлоры лугов на участках мониторинга [Кондакова, Домрачева, с. 96], имеющих различный тип почвы и различные растительные ассоциации. На суходольных лугах максимальная численность водорослей – свыше 600 тыс. клеток/г у зелёных водорослей и 500-700 тыс. клеток/г у диатомовых была выявлена для дерново-

№ пробного участка		Cyanobacteria	Chlorophyta +Ochrophyta	Bacillariophyta	Всего
Суходольные луга	10	16,4±3,0	158,2±10,7	61,1±3,0	235,7±16,7
	35	15,4±0,6	196,6±13,4	47,9±3,4	259,9±17,4
	39	41,1±2,3	201,1±18,3	104,2±6,0	346,4±26,6
	41	1,9±0,1	207,7±5,2	85,1±5,0	294,7±10,3
	57	7,6±1,3	133,3±4,4	156,8±7,9	297,7±13,6
	60	37,9±3,6	257,7±8,0	89,4±3,9	385,0±15,5
	103	56,4±4,2	205,2±8,6	113,5±10,7	375,1±23,5
	111	24,1±3,1	201,2±3,3	146,5±9,4	371,8±15,8
Пойменные луга	54	16,2±2,3	307,2±10,7	52,0±3,3	375,4±16,3
	66	10,7±1,4	144,1±4,9	78,6±5,4	233,4±11,7
	79	22,6±2,4	210,9±1,2	145,6±8,6	379,1±12,2

подзолистых супесчаных и дерново-пойменных почв. В почвах пойменных лугов максимальная численность водорослей достигала свыше 2 млн. клеток/г, что объясняется более высокой степенью увлажненности, по сравнению с суходольными лугами. Количественный учет водорослей методом прямой микроскопии луговых фитоценозов в районе объекта «Марадыковский» в 2016 году представлен в таблице 2.

Численность почвенных водорослей и ЦБ в средних образцах почвы находится в пределах от 1,9 до 307,2 тыс. клеток/г почвы. Общая численность водорослей и ЦБ на период исследования составляла 233-385тыс.кл./г. почвы, преобладали зелёные водоросли – 133-307 тыс. кл./г. почвы. Численность диатомовых водорослей составляла 48-157 тыс. кл./г. почвы, численность цианобактерий на исследуемых территориях составляла 1,9-56,4 тыс. кл./г. почвы. Наибольшая численность водорослей и ЦБ была выявлена на участке № 60 (385тыс.кл./г), наименьшая численность – на участке № 66 (233,4±11,7).

Таким образом, в исследуемых почвах луговых фитоценозов на участках мониторинга территорий санитарно-защитной зоны и зоны защитных мероприятий объекта «Марадыковский» было выявлено 77 видов водорослей и цианобактерий. Совокупность альгофлоры луговых фитоценозов формируется 4 основными отделами почвенных водорослей, в том числе, ЦБ – 29,7%, Chlorophyta – 37,5%, Ochrophyta – 18,8% и Bacillariophyta – 14,0%. Доминирующими родами альгофлоры исследуемых территорий являются *Chlamydomonas*, *Chlorococcum, Characiopsis, Phormidium, Cylindrospermum, Nostoc, Pinnularia, Hantzscha, Nitzschia.* Количественные показатели альгофлоры исследуемых луговых фитоценозов колеблются в пределах от 1,9 до 307,2 тыс. клеток в 1 г воздушно-сухой почвы.

Список литературы

1. Голлербах М.М., Штина Э.А. Почвенные водоросли. – Л.: Наука, 1969. 228 с.

2. Bourrelly P. Les algues d'eau douce. Les Algues bleues et rouges. Les Eugleniens, Peridiniens et Cryptomonadines. – Paris: N. Boubéer & Cie, 1970. 512 p.

3. Вассер С.П., Кондратьева Н.В., Масюк Н.П. Водоросли. Справочник – Киев: Наукова думка, 1989. 608 с.

4. Панкратова Е.М. Роль азотфиксирующих синезеленых водорослей (цианобактерий) в накоплении азота и повышения плодородия почвы: Автореф. дис. д.б.н. – Л., 1981. 39 с.

5. Кабиров Р.Р. Альгоиндикация с использованием почвенных водорослей (методологические аспекты)// Альгология, 1993. Т.3. С. 73 – 85.

6. Штина, Э.А. Альгологический мониторинг почв/ Э.А. Штина, Г.Н. Зенова, Н.А. Манучарова// Почвоведение, 1998. № 12. С. 1449 – 1461.

7. Домрачева, Л. И. «Цветение» почвы и закономерности его развития / Л. И. Домрачева. – Сыктывкар, 2005. 336 с.

8. Кузяхметов, Г. Г. Водоросли зональных почв степи и лесостепи / Г. Г. Кузяхметов; под ред. Б. М. Миркина. – Уфа: РИО БашГУ, 2006. 286 с.

9. Штина Э.А., Голлербах *М.М.* Экология почвенных водорослей. М.: Наука, 1976. 144 с.

10. Кондакова Л.В. Альго-цианобактериальная флора и особенности ее развития в антропогенно нарушенных почвах (на примере почв южной тайги Европейской части России): Автореф. дисс... доктора биол. наук. Сыктывкар. 2012. 34 с.

11. Кондакова Л.В., Домрачева Л.И. Флора Вятского края. Часть 2. Водоросли (Видовой состав, специфика водных и почвенных биоценозов). – Киров: ОАО «Кировская областная типография»; 2007. – 192 с.

Оценка сил межмолекулярного взаимодействия липополисахарида *Yersinia pseudotuberculosis* с комплементарными антителами с использованием атомно-силовой микроскопии

Белозёров В. С.[a], Ананченко Б. А.[b], Конышев И. В.[c]
магистрант, инженер НОЦ "Нанотехнологии" ВятГУ[a]
ассистент кафедры неорганической и физической химии[b]
кандидат биологических наук, инженер-исследователь НОЦ "Нанотехнологии" ВятГУ[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: belozerovvs@mail.ru[a], boris.f5112@gmail.com[b],konyshevil@yandex.ru[c]

Аннотация: Изучение взаимодействия единичных биологических молекул является одним из перспективных направлений исследований в области медицины, биологии и биотехнологии. Межмолекулярные взаимодействия могут иметь различную природу: антиген–антитело, лиганд–рецептор и др. В настоящее время биофизические механизмы взаимодействия антител с антигенами являются малоизученным. Использование таких методов как атомно-силовая микроскопия (АСМ), оптическая ловушка, магнитная ловушка, позволяет изучать процессы, протекающие в живых организмах на молекулярном уровне.

В статье представлены результаты отработки способа оценки сил межмолекулярного взаимодействия между липополисахаридом (ЛПС) Yersinia pseudotuberculosis и комплементарными антителами методом атомно-силовой микроскопии.

Цель работы состояла в количественной оценке сил взаимодействия между липополисахаридом и двумя типами антител (специфическими и гетерологичными) с использованием АСМ.

В результате проведенных исследований была определена сила взаимодействия между липополисахаридом и двумя типами антител. Метод может быть использован для количественной оценки силы межмолекулярного взаимодействия в системах «антиген–антитело», «бактериофаг–рецептор» и др.

Ключевые слова: антиген, силовая спектроскопия, бионанотехнологии.

В настоящее время для изучения свойств единичных молекул и оценки силовых характеристик их взаимодействия наиболее часто используются несколько основных биофизических подходов: атомно-силовая микроскопия, метод оптического пинцета и метод магнитной ловушки [1].

Из представленных методов силовой спектроскопии, атомно-силовой микроскоп является наиболее распространённым методом для изучения биологических молекул. Минимальное деструктивное воздействие на образец и автоматизация процесса получения данных, позволяет за относительно небольшой промежуток времени получить большой объём информации о свойствах образца.

Жёсткость кантилеверов, используемых в атомно-силовой микроскопии, варьирует от 10 до 10^5 пН·нм$^{-1}$ и позволяет определять силовые характеристики межмолекулярных взаимодействий в широком диапазоне – 10-10^4 пН.

Основными функциональными частями атомно-силового микроскопа являются неподвижный кантилевер, подвижный сканер с образцом, оптическая система, регистрирующая сигнал. Принципиальная схема устройства АСМ показана на Рис. 1.

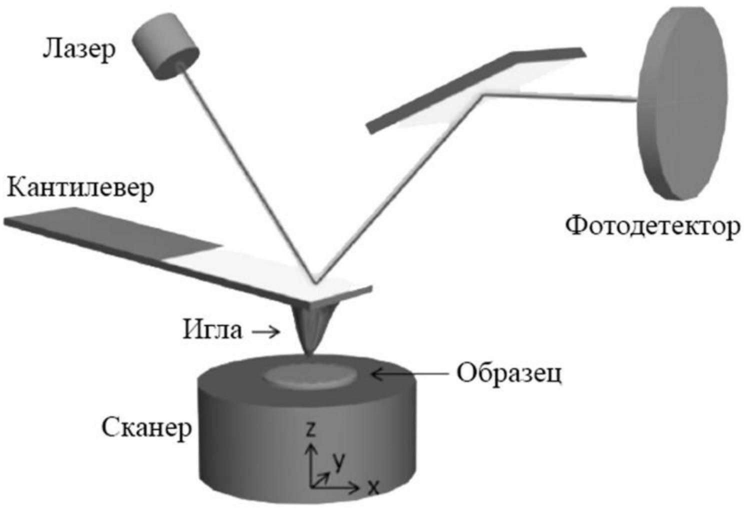


Рисунок 1. Принципиальная схема устройства атомно-силового микроскопа [2].

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между кантилевером (зондом) и поверхностью исследуемого образца. Лазерный луч отражается от кантилевера и попадает на фотодетектор. Взаимодействие зонда с поверхностью образца приводит к изгибу консоли кантилевера, что приводит к изменению регистрируемого сигнала.

Целью данной работы являлась отработка метода изучения сил межмолекулярного взаимодействия между липополисахаридом *Yersinia* *pseudotuberculosis* и комплементарными к нему антителами с использованием атомно-силовой микроскопии.

Для определения сил взаимодействия использовался кантилевер PNP-DB. Игла данного кантилевера (зонд) имеет радиус закругления ~20нм, что позволяет расположить на её конце несколько отдельных молекул.

В качестве экспериментальной пары антиген-антитело были использованы препарат липополисахарида (ЛПС), выделенный из культуры бактериальных клеток *Yersinia pseudotuberculosis*, выращенной при +10°C, и специфические к его О-боковым цепям антитела (МКАт-2). Контролем являлись гетерологичные антитела к белковому эпитопу наружной мембраны возбудителя (МКАт-7).

На подготовительном этапе препарат ЛПС помещали в ультразвуковую ванну на 30 минут для образования низкомолекулярных фрагментов. Далее препараты липополисахарида и антител центрифугировали при 13000g в течение 15 мин для избавления от высокомолекулярных образований. После центрифугирования ЛПС пропускали через фильтр с диаметром пор 0,24 мкм.

На этапе модификации проводили аминирование кантилевера и слюды с использованием APTES ((3-Аминопропил)триэтоксисилан). Образовавшиеся на кантилевере аминогруппы ковалентно связывали с бифункционализированным полиэтиленгликолем (Acetal-PEG-NHS) через сукцинимидные группы (NHS-), свободный конец которого, на следующем этапе, связывали с липополисахаридом [3]. Антитела ковалентно связывали с аминогруппами на слюде по известной методике [4]. Измерения силы взаимодействия на атомно-силовом микроскопе велись в контактном режиме. Все измерения проводились в фосфатном буферном растворе.

На Рис. 2 представлена хронограмма силы межмолекулярного взаимодействия в системе «ЛПС+МКАт-2».

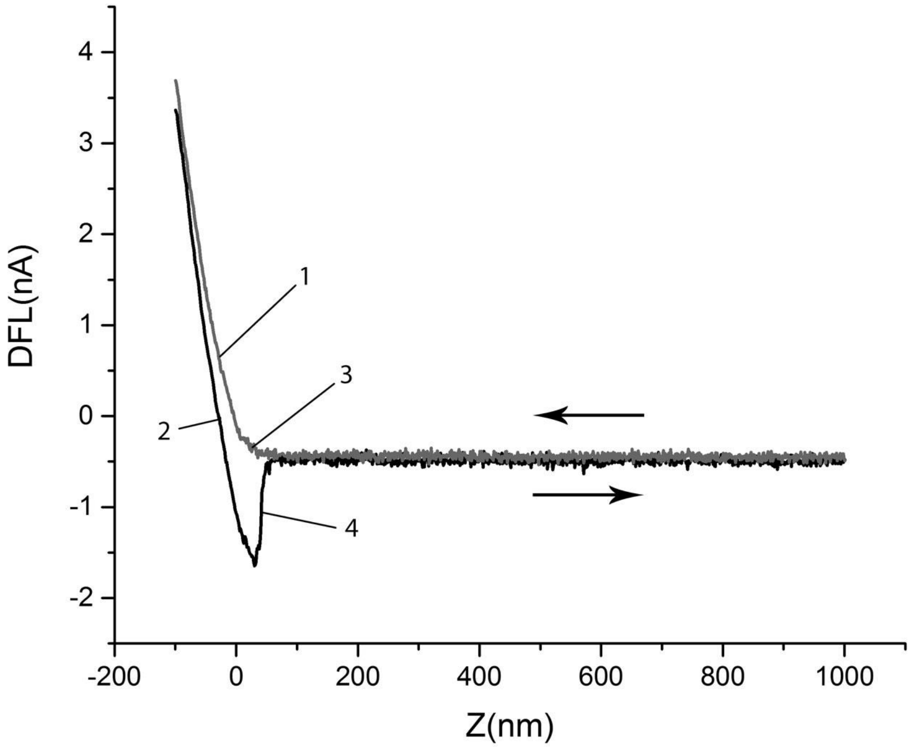


Рисунок 2. Зависимость сигнала (DFL) на фотодетекторе от расстояния, пройденного сканером (комментарии в тексте).

Сканер с образцом подводился к кантилеверу в автоматическом режиме до момента контакта кантилевера со слюдой (3), затем сканер двигался ещё на 50-100 нм до достижения сигнала DFL, равного 3-5 нА. После выдерживания 5-секундного контакта сканер отводился. На Рис. 2 показаны хронограммы подведения (1) и отведения (2). Резкое изменение сигнала (4) при отведении указывает на разрыв связей между молекулами. Далее производился программный пересчёт сигнала DFL в пН. Результаты представлены в виде средних силы отрыва, площади между кривыми подведения и отведения, а также в виде гистограмм распределения сил отрыва (взаимодействия) и аппроксимирующих кривых силы отрыва (Табл. 1, Рис. 3).

Таблица 1

Количественная характеристика взаимодействия липополисахарида с моноклональными антителами

Оцениваемые показатели	Значение показателей для микросфер...	
	ЛПС − МКАт-2	ЛПС − МКАт-7
Сила взаимодействия, нН	1.450±0.848	0.872±0.429
Площадь под кривой	256.9±100.9	72.2±37.4

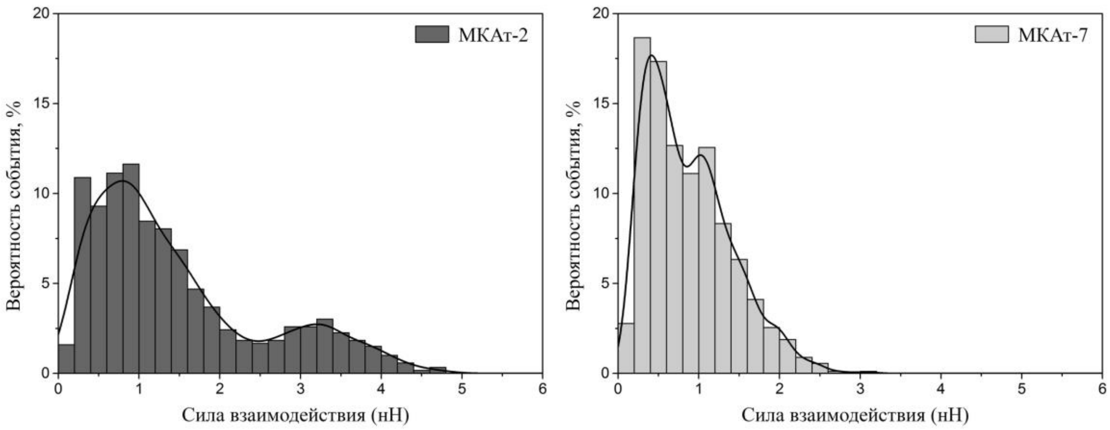


Рисунок 3. Гистограммы распределения сил взаимодействия.

При сравнении взаимодействия ЛПС со специфическими антителами МКАт-2 и неспецифическими МКАт-7 наблюдаются достоверные различия ($p \leq 0.01$) в средних значениях силы разрыва, характеризующих два типа сравниваемых взаимодействий, и соответствующих площадей между кривыми подведения и отведения.

В результате проведенных исследований был отработан метод количественной оценки сил межмолекулярного взаимодействия с использованием атомно-силовой микроскопии. Определена сила взаимодействия между липополисахаридом и двумя типами антител (комплементарных и гетерологичных). Данный метод может использоваться для исследований межмолекулярных взаимодействий антиген−антитело, лиганд−рецептор, бактериофаг−бактерия и др.

Список литературы

1. Neuman K. C., Nagy A. Single-molecule force spectroscopy: optical tweezers, magnetic tweezers and atomic force microscopy // Nat. Methods. 2008. Vol. 5. P. 491–505.

2. Zeng G., Duan Y., Besenbacher F., Dong M. Nanomechanics of Amyloid Materials Studied by Atomic Force Microscopy // InTech. 2012. P. 153–174.

3. Gruber H. Functionalization of AFM tips with Acetal Linkers - JKU. Linz, 2013. P. 10. URL: https://www.jku.at/biophysics/content/e54633/e54706/e201881/ (дата обращения 15.02.2018).

4. Carbodiimide crosslinker chemistry. URL: https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/carbodiimide-crosslinker-chemistry.html#2 (date of the application 15.02.2018).

Оценка высвобождения месалазина при деструкции пектиновых гидрогелей в условиях гастроэнтеральной среды *in vitro*

Волкова М.В.[a], Хасаншина З.Р.[b], Марков П.А.[c]
[a,b]магистрант 1 курса ВятГУ, кафедра биотехнологии
[c]к.б.н., с.н.с. ЦП «Фармацевтическая биотехнология»
Вятский государственный университет, Центр превосходства «Фармацевтическая биотехнология», Киров, Российская Федерация
E-mail: biotech.volkova@list.ru

Аннотация: Цель исследования заключается в изучении устойчивости к деструкции гидрогелей из пектинов различных растений и его влиянии на высвобождение модельного лекарственного средства – 5-аминосалициловой кислоты. Полученные пектиновые гранулы были охарактеризованы по общей площади и отношению сторон отдельных микросфер до и после инкубации в средах, имитирующих желудочно-кишечный тракт, а также по изменению массы исследуемой навески. Соотношение сторон составляет 1,098-1,381, что указывает на близкую к сфере форму сухих гелей. Установлено увеличение общей площади пектиновых гранул и массы после инкубации в SGF, что свидетельствует о разрушении гидрогелей. На основании промежуточных результатов были выбраны пектины пижмы и борщевика для изучения динамики высвобождения месалазина. Количественное определение 5-аминосалициловой кислоты осуществлено с помощью высокоэффективной жидкостной тандемной хромато-масс-спектромерии (ВЭЖХ-МС/МС). Установлено, что пектиновые гранулы, которые устойчивы к деструкции в среде SGF, лучше удерживают лекарственное средство.

Ключевые слова: гастроэнтеральная среда, набухание, месалазин, пектиновые гранулы, хромато-масс-спектрометрия

Введение

Одной из актуальных задач современной медицины является снижение риска воспалительных заболеваний, в том числе воспалительных заболеваний кишечника. Пектины широко используются в фармацевтической промышленности как биоразлагаемые и биосовместимые, нетоксичные материалы. Они легко образуют гели, что позволяет использовать их при создании средств адресной доставки лекарственных средств (drug delivery system, DDS). Показано, что фармацевтические препараты при помощи простых процедур могут быть включены в пектиновые матрицы с высокой эффективностью загрузки [Gunter, с. 550]. Разработка носителей на основе пектина для контролируемого высвобождения биологически активных компонентов позволит повысить эффективность применения лекарственных средств для лечения воспалительных заболеваний кишечника, доставляя биологически активные молекулы непосредственно к месту воспаления. Внедрение данной инновационной лекарственной формы продлит действие и увеличит биодоступность имеющихся на рынке лекарств, а также будет способствовать появлению препаратов с улучшенными фармакокинетическими и фармакологическими свойствами [Соснов, с. 12].

Одним из препятствий использования пектиновых гидрогелей для доставки лекарственных средств в толстый кишечник является их деструкция в верхних отделах пищеварительного тракта и, как следствие, преждевременное высвобождение лекарства.

Цель исследования – выявить пектиновые полисахариды, гели из которых устойчивы к деструкции в растворах, имитирующих физико-химические условия гастроэнтеральной среды человека.

Методы исследования

В исследовании использованы гелевые гранулы, полученные из 2% и 4% растворов пектинов: яблочного AU701 (Herbstreith&Fox, Германия); сабельника CP, бадана BC, пижмы TVC и борщевика HS (ФГБУН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Россия) и борщевика БЛ-1 №14 (ФГБОУ ВО Вятский государственный университет, Россия). В качестве модельного лекарственного средства применялась 5-аминосалициловая кислота (5-ASA, месалазин) с молекулярной массой 153 а.е.м.

Для приготовления гранул 40 или 80 мг каждого пектина растворяли в 2 мл воды и получали 2% или 4% раствор соответственно. Для приготовления пектиновых гидрогелей, содержащих лекарство, сначала 40 или 80 мг месалазина растворяли в 2 мл воды, затем в полученный раствор вносили 40 или 80 мг пектина. Желирование пектинов проводили методом ионотропного гелеобразования с использованием 1 и 2 М растворов хлорида кальция. Образующиеся гелевые гранулы оставляли в растворе на 5 минут, затем извлекали и высушивали под вакуумом при 60°С в течение 1 часа. В названии образцов пектиновых гидрогелей указывается пектин, из которого они получены, его концентрация и молярность раствора хлорида кальция, используемого при желировании. Например, HS 4% 1М – гранулы, полученные из 4% раствора пектина борщевика с использованием 1М раствора хлорида кальция.

Двадцать отдельных исходных гранул каждого пектина были охарактеризованы по общей площади и отношению сторон (самый длинный диаметр (длина) / самый короткий диаметр (ширина)) с помощью программы ImageJ 1.49.

Инкубацию пектиновых гидрогелей осуществляли в растворах имитирующих среду желудка (simulated gastric fluid, SGF) и среду 12-перстной кишки (simulated intestinal fluid, SIF). Десять гранул каждого пектина сначала инкубировали при 37°С в среде SGF в течение 2 часов, затем в среде SIF – 4 часа. Интенсивность деструкции оценивали по изменению массы и размеров гранул после каждой стадии инкубации.

Содержание в гранулах и количество высвободившегося месалазина исследовалось с помощью высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (хромато-масс-спектрометр LCMS-8040 с системой трех квадруполей и электрораспылительным источником ионов, Shimadzu, Япония). Для хроматографического разделения компонентов пробы использовалась колонка «Dr.Maish Reprosil-Pur Basic C18» 100x2 мм с размером зерен неподвижной фазы 3 мкм. Хроматографирование проводили при 40°С в изократическом режиме при скорости подвижной фазы (0,1% водный раствор муравьиной кислоты) 0,25 мл/мин в течение 5,5 мин. Объем вводимой пробы – 3 мкл. Детектирование осуществлялось в режиме регистрации множественных переходов MRM(+) с использованием переходов молекулярных ионов 154,00 / 136,00, 154,00 / 108,10 и 154,00 / 80,10 для 5-ASA. Энергия в соударительной ячейке – 16, 22 и 30 эВ для каждого перехода соответственно. Температура нагревательного блока 400°С, температура линии десольватации 250°С. Скорость распылительного газа (азот) – 3 л/мин, осушающего газа (азот) – 15 л/мин. Инертный газ – аргон

(99,9%), давление инертного газа 230 кПа. Время регистрации для каждого перехода 100 мсек.

Экстракция 5-аминосалициловой кислоты из пектиновых гранул и инкубационных сред, имитирующих гастроэнтеральную среду, проводилась в две стадии. Сначала экстракция насыщенным раствором сульфата натрия, подкисленного серной кислотой, в течение 16-18 часов. Образцы гранул для этого предварительно растираются. Затем экстракция ацетонитрилом в течение 10 минут с последующим центрифугированием. После отбирался слой ацетонитрила, фильтровался и анализировался.

Пять исходных гранул каждого пектина, содержащих лекарственное средство, были отобраны для определения количественного содержания месалазина. По полученному значению рассчитывалось примерное содержание 5-аминосалициловой кислоты в навеске гранул, взятой для инкубирования в гастроэнтеральной среде. Исходя из этого, высчитывался процент высвободившегося месалазина в среды, имитирующие ЖКТ.

Результаты

Пектиновые гидрогели при сушке стали плотными и маленькими микросферами. Гранулы CP 2% в результате сушки разрушились. Соотношение сторон составляет 1,098-1,381, что указывает на близкую к сфере форму сухих гелей. После инкубации в среде SGF гранулы AU 2%, AU 4%, CP 4% и HS 2% разрушились. Установлено, что масса гранул HS 4% увеличивается в 4-6 раз, BC 2% и BC 4% - в 3- 8 раз, а TVC 2% и TVC 4% - в 2 раза. Соотношение сторон и общая площадь исходных гранул после инкубации в SGF показаны в Табл.1. Наблюдается увеличение общей площади пектиновых гидрогелей в 2-4 раза, что, по-видимому, обусловлено их деструкцией. Уменьшение соотношения сторон свидетельствует об увеличении округлости гелей при набухании.

Таблица 1

Характеристика пектиновых гидрогелей

Пектин	Сухие гранулы	Гранулы после инкубирования

			в SGF	
	Соотношение сторон, мм±SD	Общая площадь, мм^2±SD	Соотношение сторон, мм±SD	Общая площадь, мм^2±SD
AU 2% 1M	1,280±0,232	0,846±0,195	гранулы разрушились	
AU 2% 2M	1,352±0,222	1,342±0,309		
AU 4% 1M	1,196±0,136	0,697±0,139	гранулы разрушились	
AU 4% 2M	1,098±0,084	1,149±0,206		
CP 4% 1M	1,284±0,272	1,129±0,366	гранулы разрушились	
CP 4% 2M	1,211±0,151	1,685±0,392		
BC 2% 1M	1,276±0,167	0,895±0,283	1,087±0,072	3,424±0,710
BC 2% 2M	1,171±0,167	1,249±0,324	1,088±0,077	3,274±0,952
BC 4% 1M	1,225±0,171	0,724±0,143	1,088±0,077	3,274±0,952
BC 4% 2M	1,159±0,161	1,114±0,229	1,113±0,083	4,630±1,106
TVC 2% 1M	1,261±0,161	0,958±0,196	1,186±0,139	1,943±0,192
TVC 2% 2M	1,202±0,170	1,748±0,296	1,136±0,085	2,719±0,619
TVC 4% 1M	1,381±0,218	0,861±0,152	1,177±0,112	1,643±0,264

TVC 4% 2M	1,220±0,245	1,393±0,221	1,167±0,119	2,319±0,413
HS 2% 1M	1,252±0,153	0,988±0,220	гранулы разрушились	
HS 2% 2M	1,166±0,153	1,259±0,244		
HS 4% 1M	1,220±0,142	0,766±0,184	1,117±0,086	3,445±0,560
HS 4% 2M	1,125±0,110	1,200±0,214	1,069±0,042	4,544±0,741

После инкубации в среде SIF гранулы TVC 4% разрушились. Установлено, что масса пектиновых гидрогелей HS 4% увеличивается в 1-2 раза, BC 2% и BC 4% - в 1,5 раза, а TVC 2% - в 3 раза по сравнению с массой гранул после SGF. Наблюдается характерное для всех образцов увеличение общей площади гранул с сохранением соотношения сторон (данные не показаны).

На основании полученных результатов были выбраны и приготовлены растворы пектинов с лекарственным средством TVC 2% 2M (с концентрацией месалазина - 20 мг/мл), HS 4% 1M (40 мг/мл), HS 4% 2M (40 мг/мл). Для сравнения использовались растворы коммерческого яблочного пектина AU 4% (40 мг/мл) и БЛ-1 4% 1M (40 мг/мл). Проведена морфологическая характеристика полученных гидрогелей. Выявлено незначительное увеличение размеров гранул с лекарством по сравнению с пектиновыми гидрогелями, не содержащими месалазин.

После каждой стадии инкубации гранул отбиралась проба среды для количественного определения в ней месалазина. Динамика высвобождения 5-ASA из гидрогелей показана на Рис.1.

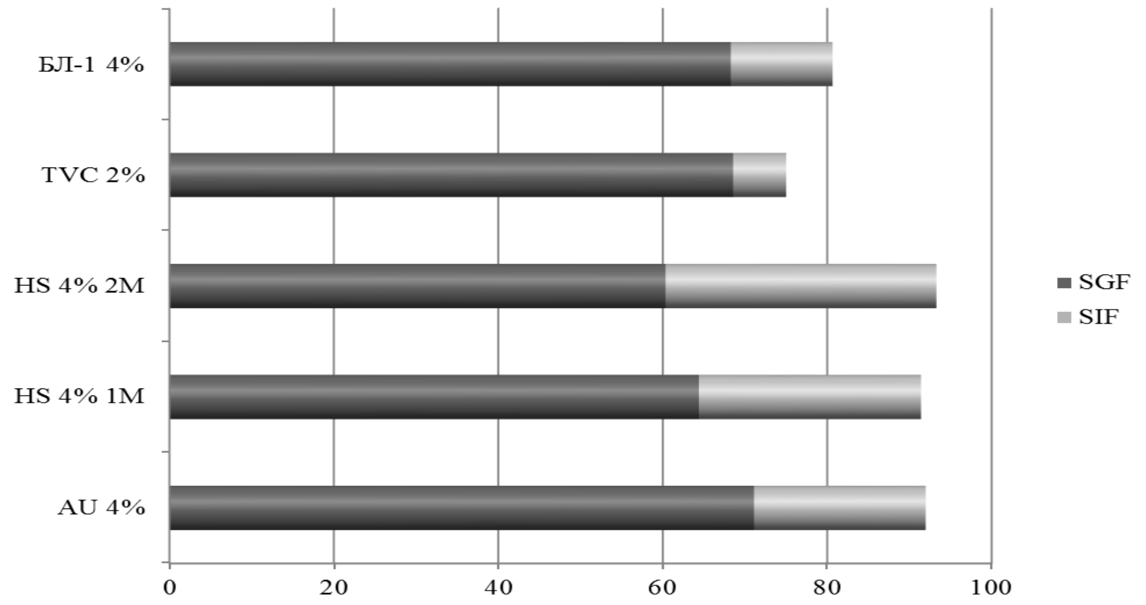


Рисунок 1. Динамика высвобождения месалазина из гидрогелей в условиях гастроэнтеральной среды in vitro.

Гранулы в среде SIF полностью не растворяются, поэтому в них присутствует остаточное содержание лекарственного препарата после инкубирования.

Заключение

Пектины из различных растений отличаются по своим химическим характеристикам, что, по-видимому, обуславливает различную интенсивность деструкции гранул в гастроэнтеральной среде. Значительное набухание пектиновых гидрогелей приводит к наиболее активному высвобождению лекарственного средства на стадии «желудка». Поэтому для использования в технологии DDS представляют интерес пектиновые гранулы, устойчивые к деструкции в кислой среде.

В результате проведенного исследования были выбраны гели, полученные из пектина пижмы TVC и пектинов борщевика HS и БЛ-1. Эти пектиновые гидрогели имеют потенциальное применение в качестве материала-носителя для системы адресной доставки лекарственных препаратов в толстый кишечник.

Список литературы

1. Swelling and morphology of calcium pectinate gel beads obtained from *Silene vulgaris* callus modified pectins / E.A.Gunter et al. // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 103. P. 550-557.
2. Разработка систем доставки лекарственных средств с применением микро- и наночастиц / А.В.Соснов и др. // Качественная клиническая практика. 2008. №2. С. 4-12.

Влияние источника углеводного питания на состав водорастворимых полисахаридов каллусной культуры бодяка полевого *Cirsium arvense* L.

Гордина Е. Н.[a], Злобин А. А.[b], Литвинец С. Г.[c]
ассистент кафедры биотехнологии[a]; к.х.н, доцент кафедры биотехнологии,[b];
к.с.-х.н., проректор по науке и инновациям[c].
gordina_elena@bk.ru[a], biotech.vgu@gmail.com[c].

Аннотация. Культуры клеток и тканей растений благодаря относительно постоянным условиям культивирования, могут быть использованы получения физиологически активных гликанов определенного состава. Биосинтетическую активность каллусных культур, для которых характерен гетеротрофный тип питания, во многом определяет источник углеводного питания.

Цель данной работы – изучить влияние углеводного состава питательной среды на состав резервных и пектиновых полисахаридов каллусной тканьи стебля *Cirsium arvense L*.

Определение моносахаридного состава полисахаридов проводили с помощью спектрофотометрических методов и хромато-масс-спектрометрии. Показано, что использование в составе питательной среды глюкозы приводит к изменению моносахаридного состава резервных и пектиновых полисахаридов каллуса стебля бодяка. Результаты исследования могут быть использованы для наработки рамногалактуронана-I и линейного гомогалактуронана (рамногалактуронана) каллуса бодяка полевого.

Ключевые слова. Моносахаридный состав, резервные и пектиновые полисахариды.

Введение. Культуры клеток и тканей растений благодаря относительно постоянным условиям культивирования, могут быть использованы для изучения закономерностей биосинтеза фитополисахаридов, а также для получения физиологически активных гликанов определенного состава. Источник углеводного питания во многом определяет морфологические и ростовые характеристики каллусных культур, для которых характерен гетеротрофный тип питания [Бутенко, с. 286]. Кроме того, углеводы питательной среды оказывают влияние на способность клеток каллуса накапливать гликаны определенного состава, что может быть использовано для наработки физиологически активных полисахаридов.

Цель данной работы – определение влияние углеводного состава питательной среды на синтез резервных и пектиновых полисахаридов каллусной тканью стебля бодяка полевого *Cirsium arvense L.* и их состав.

Методы исследования. Количественное содержание в полисахаридах остатков гликуроновых кислот, белка и метоксильных групп определяли спектрофотометрически [Usow, с.46].

Идентификацию и количественное определение моносахаридных остатков проводили с помощью хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС) в виде триметилсилильных (ТМС) эфиров моносахаридов [Костенко, с.44] и ацетатов полиолов [York, с.15] после полного гидролиза полисахаридов 2М раствором трифторуксусной кислоты (TFA), содержащей в качестве внутреннего стандарта *мио*-инозит (0,1 мг/мл), при 100 °С в течение 4-5 ч.

Каллус стебля бодяка выращивали в темноте при 26 °С на питательной среде Мурасиге-Скуга (MS) с добавлением витаминов по прописи Стаба, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты – 1,0 мг/л и 6-бензиламинопурина – 0,1 мг/л. Масса эксплантов для пересадки – 50-60 мг. Длительность культивирования – 21 сут.

Для выделения водорастворимых полисахаридов каллусную ткань после однократного замораживания-оттаивания, обрабатывали 0,4 %-ным раствором формалина при 50 °С, а затем последовательно экстрагировали дистиллированной водой при 68 °С (резервные CAcI) и 0,7 %-ным водным раствором оксалата аммония при 68 °С (пектиновые полисахариды CAcII) [Оводов]. Экстракты диализовали и осаждали полисахариды четырехкратным объемом 96 %-ного этанола и лиофильно высушивали.

Спектрофотометрические определения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-mini 1240 (Япония). ГЖХ-МС проводили на газовом хроматографе G2589A (США) с масс-селективным детектором 5973 INERT (США) и капиллярной колонкой HP-5MS (0,25 мм × 30 м, США). Количество вводимой пробы – 1 мкл.

Все водные растворы упаривали при 40-50 ºС на вакуумом роторном испарителе IKA HB 10 basic (Германия). Центрифугирование растворов проводили на центрифуге Sigma 2-16 PK (Германия) в течение 10-15 мин при 3000-9000 об./мин. Для термостатирования проб использовали водяную баню LB-200 (Россия) и термостат Thelco 6559 (США). Диализ растворов проводили с помощью пленок для диализа (Cellu·Sep H1, Бельгия) со средними отсекаемыми молекулярными массами 5-8 кДа. Высушивания растворов проводили с помощью лиофильной сушилки ALPHA 2-4LD plus (Германия).

Стерилизацию питательных сред проводили в автоклаве Tuttnauer 3870 (США). Пересадку каллуса проводили в ламинарном боксе «Ламинар С» (Россия), а культивирование в суховоздушном термостате Binder FED-115 (Германия).

Результаты исследования и их обсуждение. Для определения влияния источника углеродного питания и его концентрации на рост каллусной ткани бодяка и синтез ею водорастворимых полисахаридов использовали питательные среды: MSI с содержанием сахарозы – 30 г/л (контроль); MSII с содержанием сахарозы и глюкозы – по 15 г/л; MSIII с содержанием глюкозы – 30 г/л.

Выход и состав, синтезируемых каллусной культурой резервных CAcI и пектиновых CAcII полисахаридов, определяли через два пассажа растительной ткани на соответствующих питательных средах (Табл.).

Таблица

Характеристика полисахаридов каллусной ткани бодяка полевого

Среда	Фракция	Выход, %	DM, %	Содержание, %							
				Гликуроновые кислоты	Ara	Gal	Rha	Xyl	Man	Glc	Белок
MSI	CAcI	2,1	19	19	11,7	34,4	Сл.	5,6	2,5	14,5	17,0
	CAcII	4,2	12	76	3,1	2,5	1,0	2,6	0,2	0,4	1,2

MSII	CAcI	6,0	36	11	5,2	13,9	0,9	6,8	2,8	13,8	19,5
	CAcII	4,2	12	76	1,0	1,2	0,1	0,2	0,3	0,7	Сл.
MSIII	CAcI	1,6	26	8	11,1	22,9	0,8	5,5	2,5	10,4	23,2
	CAcII	4,5	14	75	0,8	0,6	Сл.	0,2	Сл.	0,6	1,3

Примечания: * – от массы сухого материала; Сл. – следовые количества; Ara – арабиноза; Gal – галактоза; Rha – рамноза; Xyl – ксилоза; Man – манноза; Glc – глюкоза .

Максимальный выход резервных полисахаридов CAcI наблюдается при культивировании каллуса бодяка на среде MSII, содержащей сахарозу и глюкозу. Напротив, на накопление пектиновых полисахаридов в каллусе изменение углеводного состава среды практически не оказывает влияния.

Из гликуроновых кислот в составе CAcI в виде ТМС-производных идентифицированы остатки глюкуроновой и галактуроновой кислот, а в пектиновых полисахаридах CAcII протопектинового комплекса – только остатки галактуроновой кислоты.

В резервных полисахаридах CAcI каллуса бодяка полевого преобладают остатки нейтральных моносахаридов: галактозы, арабинозы, глюкозы, ксилозы и маннозы. В пектиновых полисахаридах CAcII нейтральные моносахариды главным образом представлены остатками арабинозы, галактозы, ксилозы и рамнозы. Низкое содержание в CAcII остатков рамнозы свидетельствует о слабой разветвленности их главных углеводных цепей.

Таким образом, качественный и количественный моносахаридный состав резервных и пектиновых полисахаридов может свидетельствовать о том, что CAcI представлены глюканами, арабинанами и галактанами (арабиногалактанами), а CAcII – линейным гомогалактуронаном (рамногалактуронанаом) и рамногалактуронаном-I.

Минимальное количество остатков гликуроновых кислот (8 %) во фракциях CAcI наблюдается при росте каллуса бодяка на среде MSIII, содержащей в качестве единственного источника углерода глюкозу. На содержание остатков галактуроновой кислоты в пектиновых полисахаридах CAcII источник углеводного питания влияния не оказывает. Степень метилэтерифицирования (DM) остатков галактуроновой кислоты в CAcII также не зависит от концентрации источника углевода в питательной среде. В то же время, максимальные значения DM остатков галактуроновой кислоты CAcI наблюдаются на средах MSII и MSIII, содержащих глюкозу (32 % и 26 % соответственно).

Максимальное количество остатков арабинозы, галактозы и рамнозы в составе CAcII накапливается при росте каллуса бодяка полевого на контрольной среде MSI с сахарозой. На средах MSII и MSIII в клетках каллуса накапливаются менее разветвленные пектиновые полисахариды, содержащие следовые количества остатков рамнозы.

Заключение. В ходе выполнения работы было показано, что внесение в состав питательной среды глюкозы приводит к изменению моносахаридного состава резервных и пектиновых полисахаридов каллуса стебля бодяка. Результаты исследования могут быть использованы для наработки рамногалактуронана-I и линейного гомогалактуронана (рамногалактуронана) для оценки влияния состава и строения пектиновых полисахаридов каллуса бодяка на их физиологическую активность.

Список литературы

1. Бутенко Р.Г. Культура клеток растений и биотехнология. М.: Наука. – 1986. – 286 с.

2. Usov A.T., Bilan M.I., Klochkova N.G. Polysaccharides of Algae. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: isolation of alginate from *Coral-*

lina pilulifera P. et R. (*Rhodophyta, Corallinaceae*). // Bot. marina. –1995. – V. 38. – P. 43-51.

3. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Pholin phenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. V.193. С.265–275.

4. Wood P.J., Siddiqui I.R. Determination of methanol and its application to measurement of pectin ester content and pectin methyl esterase activity // Analyt. Biochem. – 1971. – Vol. 39. – P. 418-428.

5. Костенко В.Г. Хроматографический анализ сахаров, получаемых в процессе переработки растительного сырья / М., ОНТИТЭИмикробиопром. 1984. 44 с.

6. York W.S., Darvill A.G., McNeil M.A., Stevenson T.T., Albersheim P. Isolation and characterization of plant cell walls and cell-wall components // Meth. Enzymol. 1985. V.118. P. 3-40.

7. Оводова Р.Г., Бушнева О.А., Головченко В.В., Попов С.В., Оводов Ю.С. Способ получения из растительного сырья полисахаридов, обладающих иммуностимулирующим действием // Патент РФ №2149642 от 27.05. 00. (приоритет от 9.08.99.), БИ № 15. – 2000.

Влияние азотного питания на состав резервных и пектиновых полисахаридов каллусной культуры *Sorbus aucuparia* L.

Гордина Е. Н.[a], Злобин А. А.[b], Мартинсон Е. А.[c]
ассистент кафедры биотехнологии[a]; к.х.н, доцент кафедры биотехнологии,[b];
к.т.н., заведующий кафедрой биотехнологии[c].
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
gordina_elena@bk.ru[a], biotech.vgu@gmail.com[c].

Аннотация. Культуры тканей растений используют для биосинтеза физиологически активных метаболитов, в том числе полисахаридов, состав и строение которых зависит от условий культивирования.

Цель данной работы – определение влияние концентрации NH_4NO_3 в питательной среде на состав водорастворимых полисахаридов каллусной ткани *Sorbus aucuparia L.*

Моносахаридный состав полисахаридов определяли с помощью хромато-масс-спектрометрии, а строение углеводных цепей – распадом по Смиту и метилированием фрагментов по Хакамори. Показано, что резервные полисахариды каллуса рябины представлены галактанами и арабинанами (арабиногалактанами), а пектиновые полисахариды – линейным галактуронаном (рамногалактуронаном) и рамногалактуронанам-I. Культивирование каллуса на средах с пониженной или повышенной концентрациями NH_4NO_3 приводит к снижению в составе полисахаридов нейтральных моносахаридных остатков.

Ключевые слова: питательная среда, моносахаридный состав, арабиногалактан, галактуронан, рамногалактуронан

Введение. Культуры изолированных клеток и тканей, представленные системами, состоящими из клеток с первичными клеточными стенками, имеют ряд преимуществ перед нативными растениями (отсутствие организменного контроля, независимость от климатических условий, возможность изменения условий культивирования и оптимизации клеточного роста) и являются удобными объектами для изучения биосинтеза полисахаридов и их структуры. Кроме того, изменяя условия культивирования, можно проводить модификацию растительных полисахаридов в процессе их синтеза в клетках для обоснования взаимосвязи физиологической активности с особенностями строения их углеводных цепей.

Для нормального роста культур клеток и тканей растений *in vitro* необходимо наличие в составе питательной среды источников азота. В то же время, влияние форм азота и их концентрации на способность каллусных тканей накапливать отдельные фракции полисахаридов практически не изучено.

Цель данной работы – определение влияние концентрации NH_4NO_3 в питательной среде на состав водорастворимых полисахаридов каллусной ткани стебля рябины *Sorbus aucuparia L.*

Методы исследования. Количественное содержание остатков гликуроновых кислот в полисахаридах определяли реакцией с 3,5-диметилфенолом [Usow, с. 46], белка – по методу Лоури [Lowry, с. 268], содержание метоксильных групп – по методу [Wood, с.421].

Идентификацию и количественное определение моносахаридных остатков проводили с помощью хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС) после гидролиза полисахаридов 2М раствором трифторуксусной кислоты (TFA), содержащей в качестве внутреннего стандарта *мио*-инозит (0,1 мг/мл), при 100 °С в течение 4-5 ч, с последующим переводом их в триметилсилильные (ТМС) эфиры [Костенко, с.44] или ацетаты полиолов [York, с.15].

Метилирование полисахаридов проводили по методу Хакамори [Hakomori, с. 207] с последующим их гидролизом 2М раствором TFA при 100 ºС в течение 5 ч, переводом производных моносахаридов в частично метилированные ацетаты полиолов и определением методом ГЖХ-МС.

Периодатное окисление полисахаридов проводили 0,03 М раствором периодата натрия при 4 °С в темноте до прекращения изменения оптической плотности раствора при 305 нм [Головченко, с. 26], последующим восстанавлением полиальдегида боргидридом натрия в течение 4 ч, раствор диализовали и лиофильно высушивали. Полученный полиспирт гидролизовали 2 %-ным раствором уксусной кислоты при 100 °С в течение 2 ч, раствор упаривали и наносили на колонку (47 х 2 см), заполненную сефадексом G-25. Выход углеводов из колонки контролировали качественной реакцией по методу [Dubois, с. 352]. Фракции, соответствующие отдельным пикам, объединяли, лиофильно высушивали и определяли их состав.

Спектрофотометрические определения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-mini 1240 (Япония). ГЖХ-МС ТМС-эфиров моносахаридов, ацетатов полиолов и частично метилированных ацетатов полиолов проводили на газовом хроматографе G2589A (Agilent Tech., США) с масс-селективным детектором 5973 INERT (Agilent Tech., США) на капиллярной колонке HP-5MS (0,25 мм × 30 м, Hewlett-Packard, США). Количество вводимой пробы – 1 мкл.

Все водные растворы упаривали под вакуумом при 40-50 ºС на роторном испарителе IKA HB 10 basic (Германия). Центрифугирование растворов проводили на центрифуге Sigma 2-16 PK (Германия) в течение 10-15 мин при 3000-9000 об./мин. Для термостатирования проб использовали водяную банеюLB-200 (Россия) и термостат Thelco 6559 (США). Диализ растворов проводили с помощью пленок для диализа (Cellu·Sep H1, Бельгия) со средними отсекаемыми молекулярными массами 1-8 кДа. Для высушивания растворов использовали лиофильную сушилку ALPHA 2-4LD plus (Германия).

Каллусную ткань стебля рябины обыкновенной культивировали в темноте при 26 °С на питательной среде Мурасиге-Скуга (MS) с добавлением витаминов по прописи Стаба и фитогормонов (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты – 2,0 мг/л и 6-бензиламинопурина – 0,1 мг/л). Масса эксплантов для пересадки – 50-60 мг. Длительность культивирования – 21 сут.

Для выделения водорастворимых полисахаридов каллусную ткань разрушали замораживанием-оттаиванием, обрабатывали 0,4 %-ным раствором формалина при 50 °С, а затем последовательно экстрагировали дистиллированной водой при 68 °С (резервные SAcI) и 0,7 %-ным водным раствором оксалата аммония при 68 °С (пектиновые полисахариды SAcII) [Оводов]. Экстракты упаривали, диализовали и осаждали полисахариды четырехкратным объёмом 96 %-ного этанола, растворяли в дистиллированной воде и лиофильно высушивали.

Стерилизацию питательных сред проводили в автоклаве Tuttnauer 3870 (США). Пересадку каллуса проводили в ламинарном боксе «Ламинар С» (Россия), а культивирование в термостате Binder FED-115 (Германия).

Результаты исследования и их обсуждение. Для культивирования каллуса стебля рябины использовали следующие варианты питательной среды Мурасиге-Скуга: MSI (контроль) с содержанием NH_4NO_3 – 1650 мг/л; MSII с содержанием NH_4NO_3 – 825 мг/л; MSIII с содержание NH_4NO_3 – 3300 мг/л.

Выделение полисахаридов проводили через два пассажа каллусной ткани на питательной среде. Данные по содержанию полисахаридов в каллусе и их характеристика приведены в Табл 1.

Таблица 1

Характеристика полисахаридных каллуса

Среда	Фракция	Выход %*	MeO, %	Содержание, %						
				Гликуроновые кислоты	Ara	Gal	Rha	Xyl	Man	Glc
MSI	SAcI	2,6	0,1	9,0	12,4	42,0	1,5	7,6	Сл.	21,6
	SAcII	2,4	0,5	66,0	4,7	4,7	1,9	1,3	0,2	1,7
MSII	SAcI	3,0	0,1	25,0	5,7	11,2	0,7	2,8	0,5	3,7
	SAcII	1,6	0,3	52,9	5,4	4,0	Сл.	0,4	Сл.	Сл.
MSIII	SAcI	1,8	0,1	11,3	7,0	18,4	0,5	5,7	0,6	11,1
	SAcII	1,6	0,3	70,1	5,2	11,0	Сл.	Сл.	Сл.	4,0

Примечания: * – от массы сухого материала; Сл. – следовые количества; Ara – арабиноза; Gal – галактоза; Rha – рамноза; Xyl – ксилоза; Man – манноза; Glc – глюкоза

Как следует из результатов, приведенных в табл. 1, SAcI и SAcII каллуса рябины являются кислыми полисахаридам. В резервных полисахаридах SAcI преобладают остатки галактозы (до 42,8 %) и арабинозы (до 12,4 %), а из гликуроновых кислот в них содержатся остатки глюкуроновой кислоты, что характерно для арабиногалактана II (среда MSI). Главными компонентами пектиновых полисахаридов SAcII являются остатки галактуроновой кислоты – 66,0 % (в составе SAcII в виде ТМС-эфиров идентифицированы также следовые количества остатков глюкуроновой кислоты).

Для сируктурной характеристики полисахаридов каллуса SAcI и SAcII (контрольная среда MSI) использовали метод периодатного окисления. Состав фрагментов полисахаридов SAcIS и SAcIIS после распада резервных и пектиновых полисахаридов каллуса по Смиту приведен в Табл. 2.

Таблица 2

Характеристика фрагментов полисахаридов, полученных при распаде полисахаридов каллуса (среда MSI) по Смиту

Фракция	Выход, %*	Содержание, %							
		Гликуроновые кислоты	Ara	Gal	Rha	Xyl	Man	Glc	Белок
SAcIS	7,3	3	15,2	47,1	0,5	Сл.	Сл.	12,2	14,5
SAcIIS	1,7	39	7,0	21,5	9,1	0,1	Сл.	0,3	15,8

Примечание. * – от количества образца, взятого на окисление; Сл. – см. примечания к табл. 1

Полученные фрагменты, обогащены остатками нейтральных моносахаридов. Фракция SAcIS характеризуется повышенным количеством остатков галактозы, арабинозы и глюкозы, а SAcIIS галактозы, рамнозы и арабинозы. Достаточно высокое содержание в SAcIIS остатков галактуроновой кислоты (39 %) может указывать на то, что в исходных пектиновых полисахаридах они *O*-

ацетилированы или/и являются точками разветвления основных углеводных цепей полисахаридов SAcII.

В результате метилирования фрагмента SAcIS были идентифицированы 1,2-, 1,3 и 1,5-связанные остатки арабинофуранозы, 1,4-связанные остатки глюкопиранозы, 1,4- и 1,6-связанные остатки галактопиранозы, а также терминальные остатки глюкопиранозы, арабинофуранозы и галактопиранозы. В продуктах гидролиза метилированного фрагмента SAIIcS были идентифицированы 1,2-, 1,3 и 1,5-связанные остатки арабинофуранозы, 1,4- и 1,6-связанные остатки галактопиранозы, а также концевые остатки арабинофуранозы и галактопиранозы.

Таким образом, высокое содержание в SAcIS остатков арабинозы, галактозы и глюкозы указывает на то, что они представлены разветвленными арабананами и галактанами (арабиногалактанами). Снижение количества остатков галактуроновой кислоты во фрагментах SAIIcS подтверждает наличие в углеводных цепях SAIIc областей линейного галактуронана. Кроме того, результаты метилирования могут свидетельствовать о том, что разветвленные арабинаны и галактаны (арабиногалактаны) вероятно образуют боковые углеводные цепи SAcII.

При определении влияния концентрации NH_4NO_3 в питательной среде на состав резервных и пектиновых полисахаридов было показано, что максимальное суммарное содержание SAcI и SAcII (5,0 %) в растительных клетках наблюдается при росте каллуса на контрольной среде MSI (Табл. 1). Можно отметить, что концентрация NH_4NO_3 в питательной среде практически не оказывает влияния на накопление в каллусе пектиновых полисахаридов (1,6-2,4 %).

Снижение концентрации NH_4NO_3 (среда MSII) приводит к увеличению в составе SAcI каллуса остатков глюкуроновой кислоты и уменьшению количества остатков галактуроновой кислоты в SAcII. При культивировании каллуса на среде MSIII с более высокой концентрацией соли наблюдается незначительный рост остатков гликуроновых кислот в составе резервных и пектиновых полисахаридов. Кроме того, в SAcI и SAcII каллуса, культивируемого на средах MSII и MSIII, снижается суммарное количество нейтральных моносахаридных остатков по сравнению с контролем (MSI). Низкое содержание остатков рамнозы в составе пектиновых полисахаридов SAcII в каллусе, полученном на среде MSIII, указывает на то, что они представлены главным образом линейным галактуронананом.

Резервные и пектиновые полисахариды каллуса культивируемого на всех питательных средах отличаются низким содержанием метоксильных групп (0,1-0,5 %).

Заключение. Полученные данные могут указывать на то, что резервные полисахариды каллуса рябины представлены галактанами и арабинанами (арабиногалактанами), а пектиновые полисахариды – линейным галактуронаном (рамногалактуронаном) и рамногалактуронанам-I.

Культивирование каллуса на средах с пониженной или повышенной концентрацией NH_4NO_3 приводит к значительному снижению в составе резервных и пектиновых полисахаридов нейтральных моносахаридных остатков.

Результаты работы могут быть использованы для направленного синтеза клетками каллуса резервных полисахаридов определенного состава, а также линейного галактуронана (рамногалактуронана) или разветвленного рамногалактуронана-I.

Список литературы

1. Usov A.T., Bilan M.I., Klochkova N.G. Polysaccharides of Algae. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: isolation of alginate from *Corallina pilulifera* P. et R. (*Rhodophyta, Corallinaceae*). // Bot. marina. –1995. – V. 38. – P. 43-51.

2. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Pholin phenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. V.193. C.265–275.

3. Wood P.J., Siddiqui I.R. Determination of methanol and its application to measurement of pectin ester content and pectin methyl esterase activity // Analyt. Biochem. – 1971. – Vol. 39. – P. 418-428.

4. Костенко В.Г. Хроматографический анализ сахаров, получаемых в процессе переработки растительного сырья / М., ОНТИТЭИмикробиопром. 1984. 44 с.

5. York W.S., Darvill A.G., McNeil M.A., Stevenson T.T., Albersheim P. Isolation and characterization of plant cell walls and cell-wall components // Meth. Enzymol. 1985. V.118. P. 3-40.

6. Hakomori S. A rapid per methylation of glycolipid and polysaccharide catalyzed by methyl sulfoxide //J. Biochem. 1964. Vol. 55, N. 2. p. 205-208.

7. Головченко В.В. Строение лемнана – пектинового полисахарида из ряски малой *Lemna minor* L. // Автореф. дис. канд. хим. наук. – Уфа, 2003. – 26 с.

8. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // Analyt. Chem. – 1956. – Vol. 28. – P. 350-356.

9. Оводова Р.Г., Бушнева О.А., Головченко В.В., Попов С.В., Оводов Ю.С. Способ получения из растительного сырья полисахаридов, обладающих иммуностимулирующим действием // Патент РФ №2149642 от 27.05. 00. (приоритет от 9.08.99.), БИ № 15. – 2000.

10. Бутенко Р.Г. Культура клеток растений и биотехнология. М.: Наука. – 1986. – 286 с.

Липополисахариды Yersinia pseudotuberculosis и Yersinia pestis (обзор литературы)

Дудина Л. Г.[a], Девришов Д.А.[b], Бывалов А. А.[c]
ассистент кафедры биотехнологии[a]
член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, профессор,заведующий кафедрой иммунологии и биотехнологии [b]
доктор медицинских наук, старший научный сотрудник Центра превосходства «Фармацевтическая биотехнология» Института биологии и биотехнологии [c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a,c]
Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Российская Федерация [a,c]
ФГОУ ВО МГАВМиБ - МВА им. К.И. Скрябина [b]
E-mail: necdew@mail.ru[a], davud@agrovet.ru [b], byvalov@nextmail.ru [c]

Аннотация: Липополисахарид (ЛПС) расположен на внешней мембране грамотрицательных бактерий, представителями которых являются и бактерии рода *Yersinia*. Химическое строение ЛПС, а в частности липида А, олигосахарида кора и О-боковых цепей, определяет многообразие его биологических функций. Целью настоящей работы является анализ данных литературных источников, посвященных изучению химического строения ЛПС бактерий *Y. pseudotuberculosis* и *Y. pestis*. В результате охарактеризованы структурные компоненты ЛПС рассматриваемых иерсиний, описаны модификации химического состава ЛПС, происходящие под влиянием изменения температуры культивирования, а также охарактеризовано биологическое значение ЛПС для *Y. pseudotuberculosis* и *Y. pestis*.

Ключевые слова: липополисахарид, олигосахарид кора, липид А, О-боковые цепи, *Y. pseudotuberculosis*, *Y. pestis*

Введение. На внешней поверхности наружной мембраны грамотрицательных бактерий расположен ЛПС. Поверхностная локализация ЛПС определяет то, что он имеет для бактерий важное значение и выполняет ряд биологических функций. *Y. pseudotuberculosis* и *Y. pestis* являются близкородственными бактериями, вызывающими актуальные инфекционные заболевания. Изучение химической структуры ЛПС патогенных иерсиний вносит существенный вклад в понимание механизмов патогенеза соответствующих заболеваний, а также важно для понимания таких процессов, как например взаимодействие со специфическими бактериофагами.

Постановка цели и задач исследования. Целью данной работы является обзор данных литературы, посвященной строению и функциям ЛПС *Y. pseudotuberculosis* и *Y. pestis*.

Результаты исследований, их обсуждение. Липополисахарид, называемый иначе эндотоксином, существует в клетке в комплексе с белками и фосфолипидами и состоит из полисахаридов О-боковых специфических цепей, олигосахарида кора и липида А [Skurnik et al., p. 2521; Goldman et al., p. 1290]. Выход ЛПС при выделении его из бактерии по методу Вестфаля составляет 1-3 % от сухой биомассы [Westphal et al., p. 83].

Y. pseudotuberculosis при температурах ниже 27 °С синтезирует ЛПС с относительно большим количеством О-боковых цепей. В этом случае бактерии образуют гладкие колонии S-типа. При повышении температуры синтез О-антигена снижается и формируются либо колонии R-типа, лишенные О-боковых цепей, либо SR, в составе ЛПС которых присутствует только одна связанная с кором полимерная единица О-боковых цепей [Дентовская, с. 66]. Бактерии *Y. pestis* не способны синтезировать О-антиген, и, соответственно, образуют колонии только R-типа. Строение ЛПС *Y. pseudotuberculosis* серотипа О:1b представлено на рисунке 1.

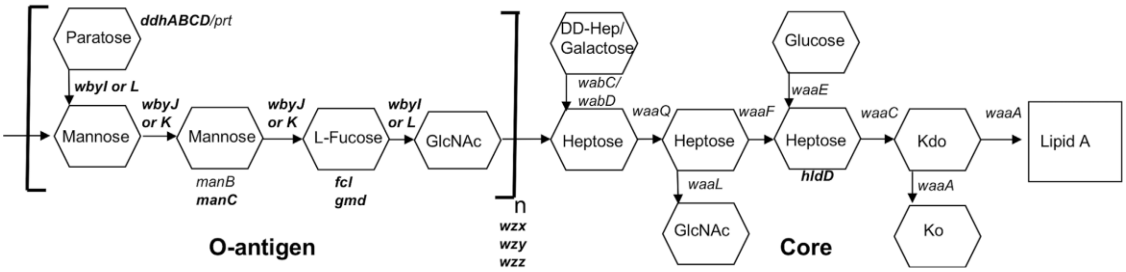


Рисунок 1. Схематическое строение липополисахарида *Y. pseudotuberculosis* серотипа O:1b штамма IP32953 [Erickson D.L. et. al., p. 3]

Липид А встроен в наружный листок внешней мембраны посредством электростатических сил и гидрофобного взаимодействия [Knirel et. al., p. 3]. Липид А, равно как и кор рассматриваемых иерсиний являются высоко консервативными частями молекулы ЛПС. В частности, было установлено, что липополисахариды *Y. pestis* и *Yersinia enterocolitica* (еще одного патогенного представителя рода *Yersinia*, генетически близкого к рассматриваемым бактериям) имеют сходную архитектуру с липидами А других энтеробактерий [Aussel L. et. al., p. 91]. Углеводная основа липида А иерсиний представлена β(1-6)-связанными остатками D-глюкозамина (GlcNI и GlcNII), ацилированными (R)-3-гидроксимиристиновой кислотой (3HO14:0) в положениях 2, 3, 2' и 3 и бифосфорилированными в положениях С-1 и С-4' [Дентовская, с. 67]. Липиды А разных видов иерсиний различаются вторичными ацильными заместителями в положении С-2' [Aussel L. et. al., p. 89].

Содержание различных ацилированных форм липида А патогенных иерсиний в значительной степени варьирует в зависимости от температуры культивирования. Для бактерий *Y. pestis*, выращенных при температуре 21 °С, характерно присутствие в основном гексаацилированного липида А, и в меньшем количестве тетра-, пента- и гептаацилированных форм. Встречаются и данные о триацильных формах липида А [Книрель и др., с. 53; Kawahara et. al., p. 4093]. При температуре культивирования чумного микроба 37 °С липид А в основном тетраацилирован, но может быть также три- и пентаацилированным. В составе липида А может присутствовать дополнительный остаток аминоарабинозы [Kawahara et. al., p. 4095; Rebeil et. al., p. 1365]. *Y. pseudotuberculosis* продуцирует при пониженных температурах тетра-, пента- и гексаацилированные формы, в некоторых из них также присутствует дополнительная аминоарабиноза. При температуре выращивания псевдотуберкулезного микроба 37 °С липид А находится главным образом в пентаацилировананной форме, содержащей пальмитат С16:0 [Knirel et. al., p. 5; Rebeil et. al., p. 1365], но может быть также и тетра- и гексаацилирован.

Строение коровой части липополисахарида различных штаммов *Y. pestis* хорошо изучено [Knirel et. al., p. 1625; Knirel et. al., p. 1731; Knirel et. al., p. 192; Prior et. al., p. 49; Vinogradov et. al., p. 775; Gremyakova et. al., p. 229]. Данных о строении кора псевдотуберкулезного микроба в литературе значительно меньше, и представлено строение R- либо SR-форм ЛПС [Knirel et. al., p. 192; Tomshich et.al., p. 193; Ovodov et. al., p. 21]. В коре ЛПС псевдотуберкулезного и чумного микробов выделяют высококонсервативный пентасахаридный фрагмент, называемый внутренним кором, который характерен для большинства диких штаммов энтеробактерий. В его состав входят три остатка *L-глицеро-D-манно*-гептозы (LD-Hep) и два остатка 3-дезокси-*D-манно*-окт-2-улозоновой кислоты (кетодезоксиоктоновой кислоты, Kdo). Также первый от липида А остаток гептозы LD-HepI несет на себе остаток D-глюкозы, в связи с чем ЛПС рассматриваемых иерсиний относится к несальмонельному типу [Книрель и др., с. 50]. При понижении температуры культивирования остаток Kdo в боковой цепи заменяется остатком *D-глицеро-D-тало*-окт-2-улозоновой кислоты (Ko) [Knirel et. al., p. 1735; Knirel et. al., p. 195]. Между находящимся на восстанавливающем конце остатком Kdo кора и глюкозамином GlcNII липида А имеется гликозидная связь, соединяющая две структурные части ЛПС.

Как такового внешнего кора у ЛПС рассматриваемых бактерий нет, но внутренняя область несет на себе характерные для иерсиний моносахариды и неуглеводные заместители. Так, при температуре 37 °С к наиболее удаленному от липида А остатку гептозы прикрепляется остаток *D-глицеро-D-манно*-гептозы (DD-Hep), а при понижении температуры в этом положении может присутствовать *D*-галактоза [Knirel et. al., p. 1736; Knirel et. al., p. 194]. Штаммы некоторых биоваров *Y. pestis* (caucasica*,* altaica) не способны включать DD-Hep в состав ЛПС, и внешний остаток гептозы у них в большинстве случаев не несет моносахаридного заместителя [Книрель и др., с. 53]. Для бактерий обоих видов характерно присоединение остатка *N*-ацетил-*D*-глюкозамина к центральному остатку гептозы [Knirel et. al., p. 194]. Один из гептозных остатков ЛПС *Y. pestis* может быть частично ацилирован глицином, содержание которого снижается при повышении температуры культивирования [Knirel et. al., p. 1736]. При температуре культивирования 6 °С остатки Ko чумного микроба могут быть нестехиометрически фосфорилированы фосфоэтаноламином [Knirel et. al., p. 1629].

О-боковые цепи ЛПС псевдотуберкулезного микроба являются гетерополимерами, состоящими из повторяющихся олигосахаридных звеньев [Skurnik et al., p. 2523]. На основании различий в структуре О-антигена в настоящее время выделяют 21 серотип псевдотуберкулезного микроба [De Castro et al., p. 346; Skurnik et al., p. 316; Reeves et al., p. 199], некоторые из них разделяются на подгруппы. Генетические и структурные данные по синтезу О-боковых цепей известны для 18 серотипов [De Castro et al., p. 346; Reeves et al., p. 199; Kondakova et al., p. 1383; Skurnik et al., p. 849; Samuelsson et al., p. 1010]. В состав О-антигена *Y. pseudotuberculosis* входят остатки таких моносахаров как абеквоза, 6-деокси-альтрофураноза, аскарилоза, колитоза, дидеоксигексоза, L-фукоза (Fuc), D-галактоза, N-ацетилгалактозамин, D-глюкоза, N-ацетилглюкозамин (GlcNAc), 6-деокси-манно-гептопираноза, D-манноза (Man), паратоза (Par), тивелоза, иерсиниоза [Skurnik et al., p. 318]. О-боковые цепи псевдотуверкулезного микроба примечательны тем, что для большинства сероварантов характерно присутствие редкого иммунодоминантного сахара боковой ветви – 3,6-дидеоксигексозы (DDH) [De Castro et al., p. 346; Reeves et al., p. 199; Samuelsson et al., p. 1010]. Согласно данным M. Skurnik et al. [Skurnik et al., p. 859], повторяющееся звено О-боковых цепей ЛПС серотипа O:1b имеет структуру, представленную на рисунке 2.

Par
↓β1,3
→2)-Man-(β1→4)-Man-(α1→3)-Fuc-(α1→3)-GlcNAc-(α1→

Рисунок 2. Звено О-боковых цепей ЛПС *Y. pseudotuberculosis* серотипа O:1b [Skurnik et al., p. 859]

В работе [Reeves et al., p. 203] указано, что О-антиген *Y. pseudotuberculosis* серотипа O:1b содержит в своем составе боковую ветвь DDH, а также что паратоза находится в фуранозной форме.

В геноме бактерии *Y. pestis* обнаружен кластер генов, более чем на 95 % идентичный таковому, ответственному у *Y. pseudotuberculosis* серотипа O:1b за синтез О-боковых цепей [Skurnik et al., p. 2523]. Из 17 генов, идентифицированных в этом кластере, у чумного микроба 5 инактивированы за счет делеций или инсерций [Skurnik et al., p. 2523]. Среди инактивированных генов находятся ответственные за синтез молекул-предшественников компонентов О-боковых цепей, вследствие чего их сборка становится невозможной.

Иерсинии как и другие энтеробактерии продуцируют так называемый общий энтеробактериальный полисахаридный антиген (или ECA), построенный из трисахаридных повторяющихся звеньев, включающих по одному остатку N-ацетил-*D*-глюкозамина (GlcNAc), 2-ацетамидо-2-дезокси-*D*-маннуроновой кислоты (ManNAcA) и 4-ацетамидо-4-дезокси-*D*-фукозы (Fuc4NAc) [Knirel et. al., p. 53]. Остаток GlcNAc частично О-ацетилирован и частично N-дезацетилирован [Knirel et. al., p. 53]. Различают две формы этого полисахарида – линейную, присоединенную к фосфолипиду или липиду А, и безлипидную циклическую. Для *Y. pestis* определена структура циклической формы [Vinogradov et.al., p. 223].

Спектр биологического действия ЛПС очень широк. Липид А ответствен за большинство физиологических эффектов, вызываемых ЛПС в организме животных и человека, таких как пирогенность, токсичность, реакция Шварцмана [Сомов и др., с. 37]. Благодаря своей уникальной структуре и конформации липид А играет существенную роль в функциях мембраны как барьера проницаемости для гидрофобных молекул и участвует в поддержании целостности мембраны и формы клетки. Возможно также, что благодаря гидрофобному взаимодействию липид А стабилизирует конформацию белков внешней мембраны [Сомов и др., с. 37]. Также за счет липида А ЛПС обладает цитокининдуцирующей активностью, которая уменьшается с уменьшением степени его ацилирования [Книрель и др., с. 56]. ЛПС чумного микроба способствует устойчивости к комплементзависимому лизису и катионным антимикробным белкам, являющимся элементами врожденного иммунитета [Гремякова, с. 75].

Кор ЛПС играет существенную роль в устойчивости бактерии к действию нормальной сыворотки крови. Вероятно, коровая часть способствует правильной укладке белка Ail, играющего ключевую роль в устойчивости к действию сыворотки [Книрель и др., с. 58]. Уменьшение размера кора ЛПС сказывалось в опытах *in vitro* на способности образовывать *Y. pestis* биопленки, и на способности блокировать преджелудок блохи – переносчика возбудителя в природных очагах [Darby et.al., p. 7238].

Возможно, что отсутствие в липополисахариде *Y. pestis* О-антигена способствует увеличению стехиометрической доступности активатора плазминогена Pla к высокомолекулярному субстрату, чем облегчает неконтролируемый протеолиз тканей зараженного млекопитающего и обеспечивает распространение чумного микроба внутри макроорганизма [Книрель и др., с. 59].

О-антиген *Y. pseudotuberculosis* также вносит свой вклад в вирулентность данного микроба. Показано, что лишенные О-боковых цепей мутантные штаммы не способны достигать пейеровых бляшек, а также проникать в эпителиальные клетки так же эффективно, как бактерии дикого типа [Skurnik et al., p. 2527].

Заключение. Таким образом, охарактеризованы липополисахариды *Y. pseudotuberculosis* и *Y. pestis*, их химическая структура и её изменения, происходящие при различных температурах культивирования, а также биологические функции ЛПС.

Список литературы

1. Skurnik M., Bengoechea J.A. The biosynthesis and biological role of lipopolysaccharide O-antigens of pathogenic Yersiniae // Carbohydrate Research. 2003. Vol. 338. P. 2521-2529.

2. Goldman R.C., White D., Leive L. Identification of outer membrane proteins, including known lymphocyte mitogens, as the endotoxin protein of Escherichia coli 0111 // The Journal of Immunology. 1981. Vol. 127. P. 1290-1294.

3. Westphal O., Jann K. Bacterial lipopolysaccharide. Extraction with phenol-water and furtherapplications of the procedure // Methodes Carbohydr. Chem. 1965. Vol. 5. P. 83-91.

4. Дентовская С.В. Молекулярно-генетические механизмы образования и функциональная значимость липополисахарида *Yersinia pestis* : диссертация на соискание ученой степени доктора медицинских наук : 03.02.03., 03.01.04. М., 2012. 311 с.

5. Erickson D.L. et. al. Lipopolysaccharide Biosynthesis Genes of Yersinia pseudotuberculosis Promote Resistance to Antimicrobial Chemokines // PLOS ONE. 2016. P. 1-17. URL : http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/ journal.pone.0157092 (дата обращения 12.02.2018).

6. Knirel Y.A., Valvano M.A. Bacterial Lipopolysaccharides. Structure, Chemical Synthesis, Biogenesis and Interaction with Host Cells. N.Y. : SpringerWienNewYork, 2011. 453 p.

7. Aussel L. et. al. Novel variation of lipid A structures in strains of different Yersinia species // FEBS Letters. 2000. Vol. 465. P. 87-92.

8. Книрель Ю. А., Анисимов А. П. Липополисахарид чумного микроба *Yersinia pestis:* структура, генетика, биологические свойства // Acta naturae. 2012. Т. 4 № 3. С. 49-61.

9. Kawahara K. et. al. Modification of the Structure and Activity of Lipid A in *Yersinia pestis* Lipopolysaccharide by Growth Temperature // Infect. Immun. 2002. Vol. 70, № 8. P. 4092-4098.

10. Rebeil R. et. al. Variation in lipid A structure in the pathogenic yersiniae // Molecular Microbiology. 2004. Vol. 52. P. 1363–1373.

11. Knirel Y.A. et. al. Cold temperature-induced modifications to the composition and structure of the lipopolysaccharide of Yersinia pestis // Carbohydrate Research. 2005. Vol. 340. P. 1625–1630.

12. Knirel Y.A. et. al. Temperature-Dependent Variations and Intraspecies Diversity of the Structure of the Lipopolysaccharide of Yersinia pestis // Biochemistry. 2005. Vol. 44. P. 1731-1743.

13. Knirel Y.A. et. al. New Features of Yersinia Lipopolysaccharide Structures as Revealed by High-Resolution Electrospray Ionization Mass Spectrometry // Advanced Science Letters. 2008. Vol. 1. P. 192–198.

14. Prior J.L. et.al. Characterization of the lipopolysaccharide of Yersinia pestis // Microbial Pathogenesis. 2001. Vol. 30. P. 49–57.

15. Vinogradov E.V. et.al. The core structure of the lipopolysaccharide from the causative agent of plague, Yersinia pestis // Carbohydrate Research. 2002. Vol. 337. P. 775–777.

16. Gremyakova T.A. et.al. The Core Structure of the Lipopolysaccharide of Yersinia pestis Strain KM218 // The Genus Yersinia : N.Y. : Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 229-232.

17. Tomshich et.al. Lipopolysaccharide from *Yersinia pseudotuberculosis,* Type 1 B // Eur. J. Biochein. 1976. Vol. *65, P.* 193-199.

18. Ovodov Yu.S. et.al. Chemical and Immunochemical Studies on Lipopolysaccharides of Some Yersinia Species - A Review of Some Recent Investigations // J. Carbohydrate Chemistry. 1992. Vol. 11. P. 21-35.

19. De Castro C. et.al. The O-specific polysaccharide structure and gene cluster of serotype O:12 of the Yersinia pseudotuberculosis complex, and the identification of a novel L-quinovose biosynthesis gene // Glycobiology. 2013. Vol. 23. № 3. P. 346–353.

20. Skurnik M., Peippo A., Ervel E. Characterization of the O-antigen gene clusters of Yersinia pseudotuberculosis and the cryptic O-antigen gene cluster of Yersinia pestis shows that the plague bacillus is most closely related to and has evolved from Y. pseudotuberculosis serotype O:1b // Molecular Microbiology. 2000. Vol. 37(2). P. 316-330.

21. Reeves P.R., Pacinelli E., Wang L. O Antigen Gene Clusters of *Yersinia pseudotuberculosis* // The Genus Yersinia : N.Y. : Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 199-206.

22. Kondakova A.N. et.al. Structural studies of the O-antigens of Yersinia pseudotuberculosis O:2a and mutants thereof with impaired 6-deoxy-D-manno-heptose biosynthesis pathway // Carbohydrate Research. 2008. Vol. 343. P. 1383–1389.

23. Skurnik M., Zhang L. Molecular genetics and biochemistry of Yersinia lip-opolvsacc haride // APMIS. 1996. Vol. 104. P. 849-872.

24. Samuelsson K., Lindberg B., Brubaker R.R. Structure of O-Specific Side Chains of Lipopolysaccharides from Yersinia pseudotuberculosis // Journal of Bacteriology. 1974. Vol. 117, №. 3. P. 1010-1016.

25. Vinogradov E.V. et.al. The structure of the cyclic enterobacterial common antigen (ECA) from *Yersinia pestis //* Carbohydrate Research. 1994. Vol. 258. P. 223-232.

26. Псевдотуберкулез / Г.П. Сомов и др. М.: Медицина, 2001. 256 с.

27. Гремякова Т. А. Структукрно-функциональная вариабельность антигенов Yersinia pestis и методология конструирования противочумных иммунопрофилактических препаратов : диссертация на соискание ученой степени доктора медицинских наук : 03.00.07. М., 2004.

28. Darby C. et.al. Identification of *gmhA*, a *Yersinia pestis* Gene Required for Flea Blockage, by Using a *Caenorhabditis elegans* Biofilm System // Infection And Immunity. 2005. Vol. 73. P. 7236–7242.

Скорость оседания эритроцитов гепаринизированной венозной крови небеременных и беременных крыс и влияние на нее биологически активных веществ

Душина Е. Э.[a], Циркин В. И.[b], Бышева М. В.[c]
студент Института биологии и биотехнологии [a]
доктор медицинских наук, профессор кафедры биологии и методики обучения биологии, старший научный сотрудник [b]
магистрантИнститута биологии и биотехнологии [c]
Вятский Государственный Университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
Казанский государственный медицинский университет[b]
E-mail: LenochkaDushina@mail.ru

Аннотация: Известно, что эритроциты крысы обладают такими свойствами как агглютинация и осмотическая резистентность, что используется для изучения их хемореактивности. Но изучение скорости оседания эритроцитов крысы не проводилось. Оценивали модифицированным методом Панченкова скорость оседания эритроцитов гепаринизированной венозной крови 10 небеременных (фаза метаэструса) крыс и 4 беременных (5, 7, 7 и 21 D) крыс. Медиана фонового значения скорости оседания эритроцитов у небеременных крыс составила 2мм/час, а у беременных, независимо от срока, 1мм/час. Таким образом, у крыс при беременности, в отличие от человека, скорость оседания эритроцитов не возрастает. Это подтверждает представление о том, что механизмы регуляции сократительной деятельности матки у крыс иные, чем у человека. Показано, что у небеременных крыс окситоцин (10^{-7}-10^{-3}МЕ/мл), адреналин (10^{-6} г/мл), ацетилхолин (10^{-6}г/мл), эстрадиола валерат (10^{-8}-10^{-6} г/мл) и дидрогестерон (10^{-9}-10^{-6} г/мл) не изменяют исследуемый показатель. У беременных крыс окситоцин (10^{-6} МЕ/мл) снижает (до 83,5% от фона), а адреналин (10^{-6}г/мл) повышает (до 175%) скорость оседания эритроцитов. Это указывает на изменение хемореактивности эритроцитов крыс при беременности.

Ключевые слова: эритроциты, скорость оседания, беременность,крысы, адреналин, окситоцин, ацетилхолин, эстрогены, прогестерон.

Введение. Известно, что у женщин при беременности скорость оседания эритроцитов (СОЭ) гепаринизированной венозной крови существенно возрастает с 10-12 до 70 мм/час [Циркин, с.272]. При этом, хемореактивность эритроцитов, судя по изменению СОЭ под влиянием различных биологически активных веществ (БАВ), изменяется, а направленность изменений зависит от вида БАВ и этапа репродуктивного процесса [Душина, с.47]. Так, эритроциты беременных женщин, женщин с угрозой преждевременных родов и рожениц способны снижать СОЭ под влиянием гистамина [Душина, с. 48] или при действии окситоцина в низких концентрациях [Циркин, с.68]. Рассматривая свойства эритроцитов периферической крови (фоновые и их изменения под влиянием БАВ) как отражение состояния системы регуляции сократительной деятельности матки человека,мы полагали, что исследование свойств эритроцитов лабораторных животных, в частности, крысы, также может быть информативным для оценки состояния системы регуляции сократительной деятельности матки у этого животного. Действительно, ранее в опытах с эритроцитами небеременных крыс была показанаих способностьк агглютинации, индуцированной солевым экстрактом фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris* L.), и изменение этой способности под влиянием БАВ, в том числе адреналина [Марьина, с.133; Чистякова, с.199], эстрадиола [Чистякова, с.200], дидрогестерона [Чистякова, с.200], ацетилхолина [Ситникова, с.172]. Этим методом показано, что адреналин влияет на время начала агглютинации эритроцитов небеременных крыс, независимо от фазы цикла, а дидрогестерон и эстрадиола валерат не изменял реакцию на адреналин [Чистякова, с.200]. В то же время ацетилхолин повышалвремя начала агглютинации, что указывало на наличие в эритроцитах холинорецепторов [Ситникова, с.172]. В работе Е.В. Курьяновой и соавт. [Курьянова, с.44] выявлена взаимосвязь между изменением вариабельности сердечного ритма и адренореактивностью эритроцитов крыс-самцов под влиянием адренергических и М-холинергических агонистов и антагонистов. Авторы оценивали фоновую и вызванную адренореактивность по изменению осмотической резистентности эритроцитов в гипотонической среде. В целом, эти работы указывают на возможность исследования хемореактивности эритроцитов крысы при использовании различных методов. Поэтому возник вопрос о возможности оценки хемореактивности эритроцитов по СОЭ. Однако сведений о СОЭ крови небеременных и беременных крыс в журнальных статьях отечественных и зарубежных авторов (анализ библиометрической системы Pubmed) мы не нашли.

С учетом интереса к такому показателю как СОЭ венозной крови, проявляемому в физиологии и медицине, в работе была поставлена *цель*–оценить фоновые значения СОЭ гепаринизированной венозной крови у небеременных крыс (фаза метаэструса) и у беременных крыс (начальные, средние и поздние сроки беременности), а также изменение СОЭ под влиянием БАВ, в том числе у небеременных крыс под влиянием окситоцина, дидрогестерона, эстрадиоала валерата и ацетилхолина, а у беременныхкрыс под влиянием окситоцина, прогестерона и адреналина.

Материал и методы исследования. В серии 1 исследовали гепаринизированную кровь 10 небеременных крыс, находящихся в фазе метаэструса, которую определяли по картине влагалищного мазка [Киршенблат, с.138]. В серии 2 исследовали кровь 4 беременных крыс (5, 7, 7 и 21D), срок гестации которых определяли по размерам плодов [Дыбан, с.505]. Кровь получали с учетом «Правил лабораторной практики в РФ» (приказ МЗ РФ от 2003 г., №267) путем пункции сердца у крыс, находящихся под эфирным наркозом, используя вакуумные пробирки с Na-гепарином (фирма Improve). Ее исследовали спустя 3-4 часа (при хранении при 4°С), СОЭ определяли по методу Панченкова [Кишкун] в нашей модификации, т.е. без использования раствора цитрата натрия [Циркин, с.272]. Окситоцино-, холино-, эстрогено-, прогестероно-и адренозависмую СОЭ оценивали по принципу, предложенному Гусевой Е.В. и соавт. [Гусева, с.18]. Для этого кровь разбавляли (в соотношении 1:10) раствором Кребса (контроль) или раствором Кребса, содержащим исследуемое вещество в определенной концентрации. Для реализации методики на предметное стекло с помощью микродозаторов «Ленпипет» наносили кровь в объеме 200 мкл, затем добавляли раствор Кребса или раствор Кребса с исследуемым веществом в объеме 20 мкл. После перемешивания смесь набирали в капилляр Панченкова до метки «0», устанавливали в штатив в вертикальном положении и через час оценивали СОЭ. В серии 1 использовали окситоцин в концентрациях 10^{-7}-10^{-3} МЕ/мл (5 капилляров), дидрогестерон в концентрациях 10^{-9}-10^{-6} г/мл (4 капилляра), эстрадиола валерат в концентрациях 10^{-9}-10^{-6} г/мл (4 капилляра), ацетилхолина хлорид в концентрации 10^{-6} г/мл и адреналин в концентрации 10^{-6} г/мл (по капилляру), а в серии 2 – по одному капилляру окситоцина (10^{-6} МЕ/мл), дидрогестерона (10^{-6} г/мл) и адреналина (10^{-6} г/мл).В обеих сериях использовали по 2 капилляра с раствором Кребса, что позволяло определить фоновые значения СОЭ. В работе использовали окситоцин (ОАО «Синтез», Курган), ацетилхолина хлорид (Acros ORGANICS, Бельгия), адреналина гидрохлорид (ФГУП «Московский эндокринный завод»), водорастворимый аналог прогестерона дидрогестерон «Дюфастон» (Abbott, Нидерланды), водорастворимый препарат эстрадиола «Прогинова» (эстрадиолавалерат). Раствор Кребса содержал (мМ):NaCl – 136; KCl – 4,7; $CaCl_2$ – 2,52; $MgCl_2$ – 1,2; KH_2PO_4 – 0,6; $NaHCO_3$ – 4,7; глюкозу–11 (pH = 7,4). В работе использовали методы непараметрической статистики. Различия зависимых выборок оценивали по критерию Уилкоксона [Гланц, с. 327], а независимых выборок – по критерию Мана-Уитни [Гланц, с. 338], считая различия статистически значимыми (*) при $p<0,05$. Результатыданных представлены в виде медианы, 25 и 75 центилей.

Результаты иобсуждение. В серии 1 установлено (Табл.1), что у небеременных крыс фоновая СОЭ составила 2 (1;3) мм/час. Все исследованные нами веществане влияли на СОЭ: изменения не превышали 1 мм /час и были статистически незначимы ($p>0,05$, по критерию Уилкоксона).

В серии 2 показано (Табл. 2), что фоновая СОЭ составила 1 (1;1,5) мм/час. Различия с небеременными крысами были статистически значимы ($p<0,05$) по критерию Мана-Уитни. Это свидетельствует отом, что при беременности СОЭ у крыс, в отличие от человека, не возрастает, а даже снижается. Окситоцин (10^{-6} МЕ/мл) статистически значимо ($p<0,05$, по критерию Уилкоксона) снижал СОЭ до 83,5% от фонового значения, аадреналин (10^{-6} г/мл), наоборот, статистически значимо повышал СОЭ до 175%. Прогестерон не изменял СОЭ.

Таким образом, нами впервые показано, что у небеременных крыс фоновые значения СОЭ очень низкие – не превышают 2 мм/час и не меняются под влиянием окситоцина, ацетилхолина, адреналина и прогестерона. Однако это не исключает наличие на поверхности эритроцитов крысы соответствующих рецепторов, о чем говорят результаты исследований фоновой и вызванной агглютинации эритроцитов крыс, индуцированной солевым экстрактов фасоли обыкновенной [Марьина, с.133; Чистякова, с.199; Ситникова, с.172] и оценка изменений осмотической резистентности эритроцитов крыс [Курьянова, с.44].

Впервые показано, что у крыс, в отличие от человека, при беременности СОЭ не возрастает, а снижается, но становится чувствительным к влиянию биологически активных веществ: возрастает под влиянием адреналина и снижается под влиянием окситоцина, что косвенно говорит об изменении хемореактивности эритроцитов крыс при беременности. Хотя природа повышения СОЭ у человека при беременности до настоящего времени не ясна [Циркин, с.274], наши данные говорят о том, что у млекопитающих повышение СОЭ не является обязательным атрибутом беременности. Очевидно, что это отражает видовые особенности системы регуляции сократительной деятельности матки.

Результаты исследования указывают, что метод СОЭ не может использоваться для изучения хемореактивности эритроцитов крыс. Для этих целей можно рекомендовать методы, основанные на изучении изменения времени начала агглютинации [Марьина, с.133;Чистякова, с.200;Ситникова, с.172] или на оценке осмотической резистентности эритроцитов [Циркин, 2011].

Выводы.

1. Для эритроцитов гепаринизированной венозной крови небеременных и беременных крыс характерна низкая скорость оседания: у небеременных (в метаэструсе) она не превышает 2, а у беременных 1 мм/час.

2. Для эритроцитов небеременных крыс характерна ареактивность – скорость оседания не изменяется под влиянием окситоцина, адреналина, ацетилхолина, дидрогестерона и эстрадиола. При беременности хемореактивность появляется – скорость оседания эритроцитов снижается под влиянием окситоцина и возрастаетпри действии адреналина.

Таблица 1

СОЭ гепаринизированной венозной крови небеременныхкрыс(медиана, 25 и 75 центили)при действии биологически активных веществ

Вещество	СОЭ (n=10)	Вещество	СОЭ (n=10)

	мм/час	% к контролю		мм/час	% к контролю
Раствор Кребса (контроль)	2(1;3)	100(100;100)	Дидрогестерон, 10^{-9} г/мл	2(1;2)	100(67;167)
Окситоцин 10^{-7} МЕ/мл	1(1;3)	100 (70;113)	Дидрогестерон, 10^{-8} г/мл	1(1;2)	100(84;300)
Окситоцин 10^{-6} МЕ/мл	2(2;3)	109(100;188)	Дидрогестерон, 10^{-7} г/мл	1(1;2)	100(75;167)
Окситоцин 10^{-5} МЕ/мл	1 (1;4)	98 (70;100)	Дидрогестерон, 10^{-6} г/мл	2 (1;3)	100 (100;200)
Окситоцин 10^{-4} МЕ/мл	1 (1;3)	100 (85;126)	Эстрадиол, 10^{-9} г/мл	2 (2;2)	100 (100;183)
Окситоцин 10^{-3} МЕ/мл	2 (1;3)	100 (85;138)	Эстрадиол, 10^{-8} г/мл	1 (1;2)	100 (75;175)
Адреналин 10^{-6} г/мл	2 (2;3)	100 (100;146)	Эстрадиол, 10^{-7} г/мл	1 (1;2)	100 (75;175)
Ацетилхолин 10^{-6} г/мл	2 (2;6)	120 (102;200)	Эстрадиол, 10^{-6} г/мл	1 (1;2)	100 (63;125)

Примечание: различие с контролем статистически не значимо ($p>0,05$) по критерию Уилкоксона; различия между отдельными концентрациями статистически незначимы ($p>0.05$) по критерию Манна-Уитни.

Таблица 2

СОЭ гепаринизированной венозной крови четырех беременных крыс(медиана, 25 и 75 центили) при действии биологически активных веществ

Единицы измерения	Контроль	Окситоцин, 10^{-6} МЕ/мл	Адреналин, 10^{-6} г/мл	Дидрогестерон, 10^{-6} г/мл
%	100	83,5 (63;100)*	175 (150;200)*	100 (100;100)

мм/час	1 (1;1,5)	0,85 (1;1)*	2 (2;2)*	0,85 (1;1,5)

Примечание: * - различие с контролем статистически значимо ($p<0,05$) по критерию Уилкоксона.

Список литературы

1. Динамика скорости оседания эритроцитов гепаринизированной венозной крови беременных женщин и рожениц в зависимости от срока гестации / В.И. Циркин и др. // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: материалы XV Всерос. науч-практ. конф. с междунар. участием, 4–6 декабря 2017 г. Книга 1.Киров, 2017. С. 271–275.

2. Душина Е.Э. и др. Гистаминореактивность эритроцитов беременных женщин и рожениц, определяемая по скорости оседания эритроцитов, и влияние на нее дидрогестерона //Медицинский альманах. 2017. №6. С. 45–48

3. Циркин В.И. и др. Фоновые и БАВ-вызванные изменения функционального состояния эритроцитов у женщин как индикаторы угрозы преждевременных родов (часть 3) // Журнал медико-биологических исследований. 2017. №3. С. 56–69.

4. Адренореактивность эритроцитов небеременных крыс, оцениваемая по изменению времени начала агглютинации под влиянием адреналина и адреноблокаторов / А.В.Марьина, Л.В.Чистякова, М.В. Бышева // Вопросы фундаментальной и прикладной физиологии в исследованиях студентов вузов: материалы VIII Всерос. молодежной науч. конф., 19 мая 2016 г. Киров, 2016. С. 129–133

5. Влияние адреналина, прогестерона и эстрогена на скорость агглютинации эритроцитов, индуцируемой фитогемагглютинином, у небеременных крыс / Л.В.Чистякова, М.В. Бышева, А.В. Марьина // Вопросы фундаментальной и прикладной физиологии в исследованиях студентов вузов: материалы VIII Всерос. молодежной науч. конф., 19 мая 2016 г. Киров, 2016. С.196-200.

6. Влияние ацетилхолина, прогестерона и эстрогена на скорость агглютинации эритроцитов небеременных крыс, индуцируемой фитогемагглютинином /

Е.Ю. Ситникова, В.А. Харина, А.В. Марьина // Вопросы фундаментальной и прикладной физиологии в исследованиях студентов вузов: материалы VIII Всерос. молодежной науч. конф., 19 мая 2016 г. Киров, 2016. С.169–173.

7. Курьянова Е.В. и др. Влияние стимуляции нейромедиаторных систем на вариабельность сердечного ритма и адренореактивность эритроцитов крови нелинейных крыс // Бюллетень экспериментальной медицины и биологии. 2017. Т. 163, № 1. С. 40–45.

8. Киршенблат Я.Д. Практикум по эндокринологии: учебное пособие. М., 1969. 256 с.

9. Дыбан А.П., Пучков В.Ф., Баранов В.С. Лабораторные млекопитающие: мышь (Mus musculus), крыса (Rattus norvegicu), кролик (Oryctolagus cuniculus), хомячок (Cricetus grisous). М. : Наука, 1975. 579 с .

10. Кишкун А.А. Клиническая лабораторная диагностика: учебное пособие. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010. 976 с.

11. Гусева Е.В., Дворянский С.А., Циркин В. И. β-Адренореактивность эритроцитов женщин при нормальных и осложненных родах // Акушерство и гинекология. 1998. №.4. С. 17–22.

12. Гланц С. Медико-биологическая статистика. Пер. с англ. - М. : Практика, 1999. 459 с.

13. Способ оценки осмотической резистентности эритроцитов: пат. 2419792 Рос. Федерация: МПКG01N33/48 /В.И. Циркин, А.В. Крысова, А.А. Куншин; заявитель и патентообладательКиров. гос. гуманитар. ун-т. Заявл.07.12.2009, опубл. 27.05.2011, Бюл. № 15.

Возобновление сосны обыкновенной при чересполосных рубках в ООПТ «Медведский бор»

Зыкин А. Е. [а]**, Лелекова Е. В.** [б]**, Коновалова И. А.** [c]
соискатель кафедры БиМОБ[а]
к.б.н., ст. науч. сотр. центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[б]
науч. сотр. центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: LelekovaEV1980@mail.ru[а,б], S-dulcamara@yandex.ru[c]

Аннотация. В работе представлены результаты исследований по оценке возможности применения чересполосных рубок при естественном возобновлении сосны обыкновенной – *Pinus silvestris* L. – на особо охраняемой природной территории «Медведский бор». Выявлена эффективность естественного возобновления подроста сосны и изучено его состояние согласно разработанным методикам [Зыкин и др., с. 39, Савиных, с. 231]. Определены общая и реальная жизненность особей подроста. Установлено пятикратное превышение нормы в ходе его естественного возобновления, по сравнению с искусственным. Энергия естественного возобновления в 80 раз превышает число особей, необходимых для нормального существования соснового леса. Считаем, что чересполосные рубки – один из возможных способов лесохозяйственной деятельности при естественном возобновлении сосны на территории Медведского бора с сохранением его экосистемных функций.

Ключевые слова: подрост, годовой прирост, реальная жизненность, лесовосстановление, естественное возобновление.

Введение. В настоящее время особое внимание уделяется мероприятиям по лесовосстановлению. Естественное возобновление видов-эдификаторов леса, в том числе и сосны обыкновенной – *Pinus silvestris* L., имеет первостепенное значение в связи со средообразующими свойствами этих растений и высоким качеством древесины. Именно это растение образует сосновые леса в ООПТ «Медведский бор» Нолинского района Кировской области. Для сохранения этой уникальной территории необходимо своевременное содействие естественному возобновлению и самоподдержанию этих лесов, для чего используются специальные лесохозяйственные мероприятия, в том числе – чересполосные рубки.

Изучение естественного восстановления сосняков Медведского бора началось в 2010 г. с разработки методики оценки жизненности подроста и анализа состояния его в местах чересполосных рубок. С 2013 г. работы продолжились уже согласно разработанных методик [Зыкин и др., с. 39; Князев и др., с. 155; Ершова и др., с. 158; Пересторонина и др., с. 82]. Цель данного исследования – мониторинг состояния подроста сосны на участках с проведенными чересполосными рубками для оценки возможности и эффективности семенного воспроизведения сосняков ООПТ «Медведский бор». Для этого решали следующие задачи: анализ жизненности, возрастного состава подроста сосны обыкновенной, оценка эффективности естественного возобновления сосны в Медведском бору.

Материал и методика. Полевые исследования проведены в сентябре 2017 г. на участках, арендуемых ООО «Нолинская лесопромышленная компания»: зарастающей просеке с подростом сосны разного возраста, расположенной на месте проведенных в 2007 г. чересполосных рубок. Было заложено и обследовано 45 пробных площадок размерами 2х2 м в пяти кварталах. В работе обсуждаются данные по одной модельной площадке – типичной среди обследованных пробных площадок. Она располагается в 31 выделе 111 квартала (координаты – 57^{0}21.177` с ш и 50$^{0}$06.143` в д.). Высота над уровнем моря 103 м. Поверхность площадки ровная, с небольшими возвышениями из мхов. Тип вырубки по составу травяно-кустарничкового яруса – вейниково–бруснично–зеленомошниковая, с преобладанием в моховом ярусе *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. (77%), в травяно-кустарничковом – *Calamagrostis epigejos* (L.) Roth. (10%) и *Vaccinium vitis-idaea* L. (25%). Рядом расположены бруснично–зеленомошниковая, вейниково–зеленомошниковая, и иван-чаево–вейниково–зеленомошниковая ассоциации. Возобновление подроста сосны равномерное на всей территории. Преобладают 10-13 летние особи.

Краткие геоботанические описания проводили по общепринятым методикам [Шенников, 447 с.; Ипатов, 93 с.].

К подросту относили особи с диаметром ствола менее 10 см. Характеризовали их согласно по ранее разработанной методике [Зыкин и др., с. 39; Савиных, с. 231]: в природе определяли возраст (В), высоту (Н), наличие перевершинивания (П), угол отхождения боковых побегов от главной оси (У), длину годового прироста в последний вегетационный период (ГП), наличие пожелтевшей хвои у 3–4-летних годовых приростов последних лет (Х). Данные заносили в таблицу (табл. 1). При камеральной обработке определяли среднее значение годового прироста (ГПср: высота, поделенная на абсолютный возраст), общую и реальную жизненность (ОЖ и Σ соответственно) в баллах. При этом, хорошая жизненность оценивалась баллом 1 (перевершинивания нет, ГП – более 5 см, У – острый, пожелтевшей хвои нет), удовлетворительная – 2 (П – одно, ГП 3-5 см, У – острый, Пожелтевшей хвои нет), неудовлетворительная – 3 (П – несколько, ГП менее 3 см, У – тупой, пожелтевшей хвои нет, или на годичных приростах 3 года).

Общая жизненность отражает особенности развития растения в текущий год без учета его возрастных особенностей. Реальная жизненность характеризует состояние растения в данный момент онтогенеза с учетом общей жизненности, среднего значения годового прироста (ГПср); длины прироста последнего года в соответствии с возрастом (ГПВ); наличию и числу перевершиниваний.

Среднее значение годового прироста сосны различно для разных возрастных периодов, поэтому оценка жизненности по баллам была сделана по трем возрастным периодам (Табл. 1).

Таблица 1

Возрастные периоды и величина годового прироста *Pinus silvestris*

Оценка жизненности, баллы	Первый период, см (до 5 лет)	Второй период, см (5–20 лет)	Третий период, см (более 20 лет)
1	≥ 5	≥ 9	≥ 40
2	3–5	5–9	10–40
3	< 3	< 5	< 10

Сложением баллов по этим показателям и ОЖ получаем реальную жизненность особи (Σ). При этом, лучшей считается та, значения которой наименьшие.

Результаты исследования. Среди подроста *P. silvestris* на модельной площадке отмечено 13 особей. В пересчете на 1 га, это составляет 32,5 тыс. особей 3-12 летнего возраста. Возраст особей на площадке – 3–12 лет. При этом отмечено: по одной особи 3-х, 9-ти и 12-ти лет; 6 особей 10-ти лет, 4 – 11-ти лет (Рис. 1а). Преобладают 10–11 летние растения. Ни у одного из вышеописанных растений нет пожелтевшей хвои на побегах, сформировавшихся в последние 3–4 года; приросты текущего года значительные: до 45 см; минимальный – 4 см, средний – 29 см. Средние годовые приросты хорошие: в среднем – 14 см; максимальный – 21 см; минимальный – 4 см. У большинства из них угол отхождения боковых побегов острый. Перевершинивание отмечено лишь у 4 особей из 13, что существенно снижает реальную жизненность этих молодых растений и хозяйственную ценность древесины в будущем.

Реальная жизненность подроста определена в данный момент онтогенеза с учетом всех вышеперечисленных показателей (Таб. 2).

Таблица 2

Жизненность особей *P. silvestris* в составе подроста

№ п/п	Основные параметры растений							Реальная жизненность, баллы				
	В, лет	Н, м	П	У	ГП, см	ГПср, см	Х	П	ГПВ	ГПср	ОЖ	Σ
1	3	0,11	–	–	4	4	–	1	2	2	1	6
2	9	0,98	2	острый	15	11	–	3	1	1	3	8
3	10	1,24	–	острый	21	12	–	1	1	1	1	4

4	10	1,12	1	ту-пой	15	11	–	2	1	1	2	6
5	10	1,35	–	ост рый	19	14	–	1	1	1	1	4
6	10	2,11	–	ост рый	36	21	–	1	1	1	1	4
7	10	1,44	–	ост рый	19	14	–	1	1	1	1	4
8	10	1,06	2	ост рый	18	11	–	3	1	1	3	8
9	11	1,60	2	ост рый	26	15	–	3	1	1	3	8
10	11	2,30	–	ост рый	45	21	–	1	1	1	1	4
11	11	1,38	–	ту-пой	23	13	–	1	1	1	1	4
12	11	1,82	–	ост рый	34	17	–	1	1	1	1	4
13	12	1,57	–	ост рый	23	13	–	1	1	1	1	4

Среди всех особей подроста 8 экземпляров с наилучшей реальной жизненностью – в 4 балла; 2 – с жизненностью в 6 баллов (Рис. 1б). Таким образом, большинство растений модельной площадки – с максимально наилучшим показателем реальной жизненности. При пересчете на 1 га это составляет 25 тыс. растений с хорошей жизненностью. Именно они при правильных лесовосстановительных и санитарных мероприятиях разовьются в будущем в полноценные взрослые деревья.

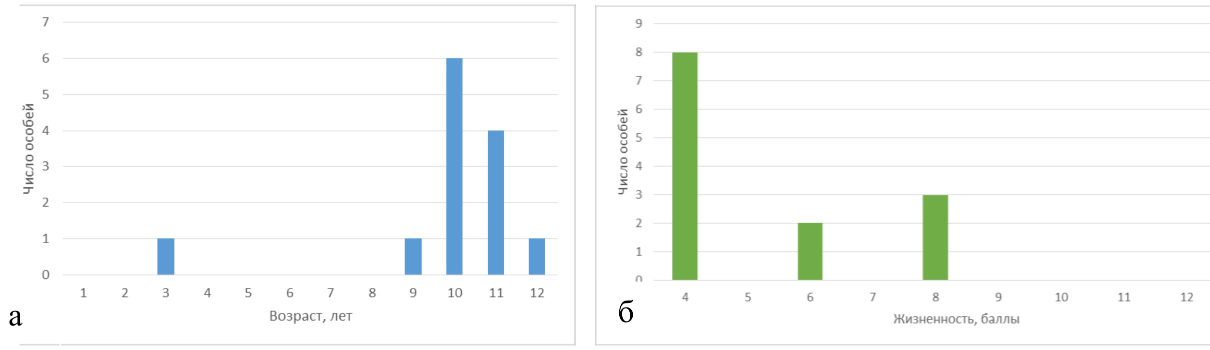


Рисунок. 1. Подрост *P. silvestris*: а – возраст; б – реальная жизненность.

У трех особей на площадке жизненность оценена в 8 баллов. Растений с худшей реальной жизненностью (12 баллов) не отмечено. Снижение этого показателя происходит вследствие неоднократных перевершиниваний и сокращения размеров годичных приростов. Этому может способствовать высокая плотность насаждения, что обеспечивает естественный отбор на ранних стадиях онтогенеза особей.

Согласно Правил лесовосстановления, утвержденных Министерством природных ресурсов РФ, на сухих почвах, каковыми являются почвы на территории ООПТ, необходимо высаживать не менее 4 тыс. саженцев сосны (Лесной план Кировской области, 284 с.). Эта цифра в значительной степени преувеличена из-за естественного отмирания молодых растений. Результаты наших исследований показали пятикратное превышение нормы возобновления подроста в ходе естественного возобновления по сравнению с искусственным.

Для нормального существования лесных экосистем (сосняков), согласно лесотаксационных показателей, необходимо лишь 250 деревьев на 1 га [Мартынов и др., 432 с.]. При сопоставлении этого показателя с нашими данными, энергия естественного возобновления в 80 раз превышает число особей, необходимых для нормального существования соснового леса. Естественное возобновление древостоя обеспечивается даже за один год обильного семеношения. Таким образом, при чересполосных рубках возобновление древостоя целевой породы – сосны – в ООПТ «Медведский бор» может обеспечиваться путем естественного возобновления.

Заключение. В ходе работы была проведена оценка возможности чересполосных рубок для восстановления сосны и изучено состояние ее подроста при этом типе лесохозяйственной деятельности. Выяснена эффективность естественного возобновления сосны. Результаты работы подтверждают данные о том, что при этом типе лесохозяйственной деятельности энергия естественного возобновления и жизненность подроста сосны остаются стабильно высокими.

Принимая во внимание, что окружающая травяно-кустарничковая растительность и микрорельеф не играют значимой роли в естественном возобновлении сосны [Князев и др., с. 157], чересполосные рубки – один из возможных способов лесохозяйственной деятельности для естественного возобновления сосны на территории Медведского бора с сохранением его экосистемных функций.

Список литературы.

1. 1. Естественное возобновление сосны обыкновенной в ООПТ «Медведский бор» / А. Е. Зыкин и др. // Бизнес. наука. Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы Всероссийской науч.-практич. конф. с междунар. участием, 18–20 апреля 2013 г. Киров, 2013. С. 39-41.

2. Савиных Н. П., Зыкин А. Е. Оценка состояния фитоценоза по жизненности особей у подроста эдификаторов // Актуальные проблемы регионального экологического мониторинга: теория, методика, практика: сб. материалов Всерос. науч. школы, Киров, 16-18 ноября 2004 г. Киров, 2004. С. 231-233.

3. Возобновление *Pinus silvestris* L. в зависимости от типа ассоциаций / Е. В. Князев и др. // Механизмы устойчивости и адаптации биологических систем к природным и техногенным факторам: сб. материалов Всероссийской науч. конф., 22-25 апреля 2015 г., Киров, 2015. С. 155-157.

4. Сравнительный анализ естественного и искусственного возобновления *Pinus silvestris* L. в ООПТ «Медведский бор» / А. В. Ершова и др. // Механизмы устойчивости и адаптации биологических систем к природным и техногенным факторам: сб. материалов Всероссийской науч. конф., 22-25 апреля 2015 г., Киров, 2015. С. 158-159.

5. Динамика биоразнообразия лесов на охраняемых территориях (на примере памятника природы «Медведский бор») / О. Н. Пересторонина и др. // Сохранение лесных экосистем: проблемы и пути их решения: Материалы Всероссийской науч.-практич. конф. 15-19 мая 2017 г. Киров, 2017. С. 82–88.

6. Шенников А. П. Введение в геоботанику. Л., 1964. 447 с.

7. Ипатов В. С. Описание фитоценоза. Методические рекомендации. СПб., 1998. 93 с.

8. Лесной план Кировской области: Т. 1. Киров, 2008. 284 с.

9. Основы лесного хозяйства и таксация / А. Н. Мартынов и др. СПб: Лань, 2012. 432 с.

Выделение культур отдельных видов базидиомицетов – перспективных эктомикоризообразователей хвойных деревьев

Зыкина С. Ю.[a], Дудина Ю. И.[b], Богачева Н. В.[c]
магистрант, студентка кафедры микробиологии[a]
бакалавр, студентка кафедры микробиологии[b]
доктор медицинских наук, профессор кафедры микробиологии[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: zykina.svetl@yandex.ru[a], J.I.Rose@yandex.ru[b], bogacheva70@mail.ru[c]

Аннотация. Статья рекомендована для микробиологов и биологов, занимающихся изучением особенностей культивирования и идентификации мицелия, а также возможности его использования для увеличения эффективности приживаемости сеянцев хвойных растений. В статье обоснована актуальность получения мицелиальных культур для разработки препаратов, используемых для искусственной микоризации хвойных деревьев. Экспериментально отработана методика выделения мицелия базидиомицетов из плодовых тел, его культивирования на сусло-агаре и идентификации по культурально-морфологическим свойствам. По результатам работы получен мицелий трех видов базидиомицетов – перспективных микоризообразователей хвойных деревьев – *Tricholoma equestre*, *Lactarius rufus*, *Suillus bovinus*.

Ключевые слова: мицелий базидиомицетов, эктомикориза, микоризообразователи хвойных деревьев, *Tricholoma equestre*, *Lactarius rufus*, *Suillus bovinus*.

Микориза является достаточно распространенным типом мутуалистических растительно-грибных взаимодействий. Известны два основных типа микориз: эндотрофные (внутреннего питания) и эктотрофные (наружного питания). В микоризах первого типа гифы гриба проникают внутрь клеток первичной коры корня, где они могут расти, используя питательные вещества из сока растения – хозяина, или могут перевариваться его клетками. В микоризах второго типа происходит формирование плотного чехла, состоящего из гиф гриба, вокруг окончаний корней высшего растения, ответвления гиф при этом проникают между клетками коровой паренхимы растения-хозяина, образуя так называемую сеть Гартига [Дьяков, Сергеев, с. 164].

Эктотрофная микориза свойственна подавляющему большинству древесных пород и имеет огромное значение для экологии хвойных. В естественных условиях минеральное и водное питание деревьев осуществляется только в симбиозе с эктомикоризными грибами, поэтому сеянцы с успешным микоризообразованием лучше выживают после пересадки [Веселкин, с. 12]. В современном мире большое количество вырубок привело к тому, что одной из главных задач лесного хозяйства стала разработка новых способов совершенствования выращивания посадочного материала. Одним из вариантов является увеличение эффективности приживаемости сеянцев путем искусственной микоризации мицелием [Геронина, с. 51].

Цель исследования: выделить мицелий базидиомицетов – перспективных микоризообразователей хвойных растений и изучить его культурально-морфологические свойства.

Задачи исследования: получить in vitro мицелиальные культуры базидиомицетов из плодовых тел, изучить их культурально-морфологические свойства, провести микроскопическое исследование выделенных культур.

Методы исследований. Выделение мицелия проводили из следующих видов базидиомицетов: *Tricholoma equestre*, *Lactarius rufus*, *Suillus bovinus*. Плодовые тела выше перечисленных базидиомицетов промыли в проточной, а затем в стерильной воде, после чего обработали 95 % этиловым спиртом. Для получения мицелиальной культуры плодовое тело гриба надрезали прокаленным скальпелем в нижней части ножки вдоль волокон, после чего расщепляли в направлении разреза вместе со шляпкой. Из стерильного и наиболее толстого участка, а именно – места перехода ножки в шляпку, вырезали кусочек ткани гриба длиной несколько миллиметров и помещали на сусло-агар, приготовленный путем добавления 20 г агара к пивному суслу 8° по Баллингу, pH среды 5,8 ед. pH, разлитый в чашки Петри. Для того, чтобы избежать перекрестного загрязнения, в центр каждой чашки помещали только один кусочек приготовленного материала. Инкубирование проводили в течение 14 суток при температуре 24°С [Вайшля, Ведерникова, с. 58-59].

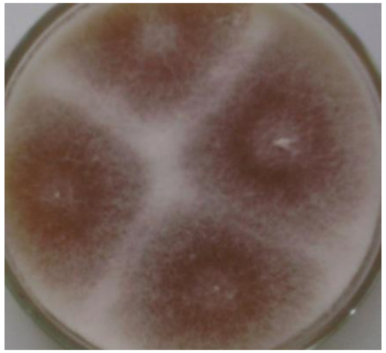
Культуральные свойства мицелиальных культур оценивали по следующим признакам: характер роста (опушение, край колонии), воздушный мицелий (наличие, цвет), цвет субстратного мицелия, цвет обратной стороны колонии.

Для изучения морфологии мицелиальных культур из них приготовили препараты по следующей методике: на вымытое, высушенное и обезжиренное предметное стекло наносили каплю воды и помещали в нее кусочек мицелия, после чего накрывали покровным стеклом. Исследование проводили с использованием иммерсионной микроскопии, увеличение х1500.

Результаты исследований. Культурально-морфологические признаки выделенных мицелиальных культур представлены в таблице 1.

Таблица 1

Культурально-морфологические признаки выделенных мицелиальных культур

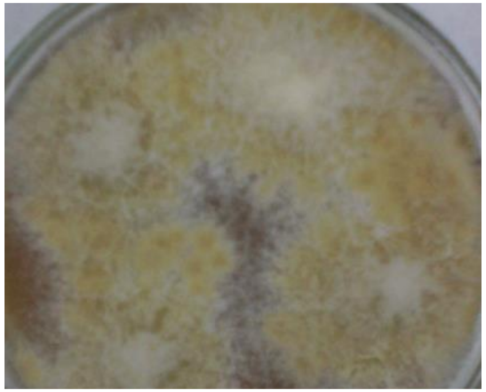
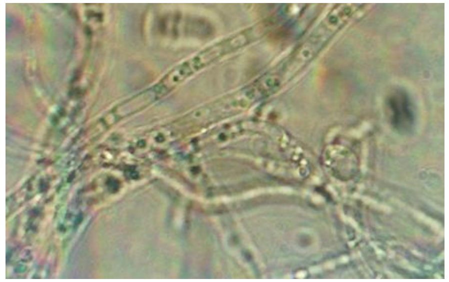
Название базидиомицета	Внешний вид базидиомицета	Рост мицелия базидиомицета на сусло-агаре	Культуральные признаки мицелия	Морфология мицелия
Tricholoma equestre			Опушение наиболее выражено по периферии колонии, край колонии ровный, преобладает воздушный мицелий белого цвета, субстратный мицелий белый, цвет обратной стороны колонии белый	

Lactarius rufus			Опушение присутствует, край колонии ровный, воздушный и субстратный мицелий белого цвета, цвет обратной стороны колонии белый	

Продолжение таблицы 1

Культурально-морфологические признаки выделенных мицелиальных культур

Название базидиомицета	Внешний вид базидиомицета	Рост мицелия базидиомицета на сусло-агаре	Культуральные признаки мицелия	Морфология мицелия

Suillus bovinus			Опушение присутствует, край колонии неровный, воздушный мицелий белого цвета, субстратный мицелий желтого цвета, цвет обратной стороны колонии желтовато-белый	

Заключение. В результате культивирования на сусло-агаре трех видов базидиомицетов *Tricholoma equestre*, *Lactarius rufus*, *Suillus bovinus* получены мицелиальные культуры, перспективные в качестве микоризообразователей хвойных деревьев.

Список литературы

1. Дьяков Ю. Т., Сергеев Ю. В. Микология сегодня. Том 1. М.: Национальная академия микологии, 2007. 376 с.
2. Веселкин Д. В. Функциональное значение микоризообразования у однолетних сеянцев сосны и ели в лесных питомниках // Вестник ОГУ. 2006. №4. С. 12 – 18.
3. Геронина Е. А. Перспективы использования искусственной микоризации при выращивании сеянцев с закрытой корневой системой // Труды Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства. 2014. №4. С. 49 – 58.
4. Вайшля О. Б., Ведерникова А. А. Культивирование in vitro, идентификация и биохимический состав некоторых видов Homobasidiomycetidae, образующих эктомикоризу с хвойными // Хвойные бореальной зоны. 2009. XXVI, №1. С. 58 – 61.

Влияние факторов внешней среды на вариабельность продолжительности менструального цикла

Кадочникова Н. И.[a], Сазанова М. Л.[b]
кандидат биологических наук, доцент кафедры медико-биологических дисциплин [a]
кандидат биологических наук, доцент кафедры медико-биологических дисциплин [b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [ab]
E-mail: kaf_mbd@vyatsu.ru [ab]

Аннотация: Менструальный цикл женской репродуктивной системы генетически запрограммирован и его параметры (вариабельность и продолжительность) стабильны в репродуктивный период. Стабильность этих параметров является критерием биологической надежности и резервных возможностей организма. Целью нашей работы являлось изучение зависимости вариабельности продолжительности менструального цикла от факторов внешней среды. В соответствии с поставленной целью обследовано 1284 девушки в возрасте 17–19 лет, обучавшихся на первом курсе ВятГУ. В работе были использованы общепринятые методы анализа и обобщения библиографических источников, метод менограмм, анкетирования, методы вариационной статистики и системного анализа. Полученные данные свидетельствуют о независимости параметров менструального цикла от экологической ситуации в месте проживания девушек, от сезонности, а так же уровня интеллектуальной нагрузки. Повышению резервных возможностей способствует умеренная физическая нагрузка и пребывание в условиях высокой инсоляции и температуры, а действие стрессорных и неблагоприятных факторов среды снижает эти возможности.

Ключевые слова: здоровье девушек, биологическая надежность, резервные возможности

Актуальность. Менструальный цикл женской репродуктивной системы генетически запрограммирован и его параметры (вариабельность и продолжительность) стабильны в репродуктивный период [Агаджанян, с. 65; Вихляева, с. 136]. Стабильность этих параметров является критерием биологической надежности и резервных возможностей организма. Это означает такой уровень регулирования процессов в организме, который обеспечивает их оптимальное протекание с экстренной мобилизацией резервных возможностей и взаимозаменяемостью, гарантирующей приспособление к новым условиям, с быстрым возвратом к исходному состоянию. Биологическая надежность биосистемы по мере ее развития возрастает за счет экономизации и специализации, что обеспечивает развитие и оптимальное течение жизненных процессов при меняющихся условиях внешней среды [Кадочникова, с. 8].

Считается [Кадочникова, с. 13], что в течение 5 лет с начала менархе репродуктивная система женщин проходит этап становления, поэтому ее параметры нельзя считать стабильными. Биологический оптимум продолжительности менструального цикла в популяции женщин России составляет от 21 до 34 суток; цикл, длящийся менее 20 или более 35 суток, является отклонением от этого оптимума [Агаджанян, с. 20; Вихляева, с. 100]. Параметры менструального цикла являются критерием репродуктивного здоровья и составной характеристикой менструальной функции, которая зависит от эндокринного статуса, уровня функционирования и регуляции гипоталамуса, эпиталамуса, гипофиза, эпифиза, яичников, щитовидной железы и коры надпочечников [Агаджанян, с. 100; Вихляева, с. 128; Гуркин, с. 186].

Исследователи данной области [Агаджанян, с. 136; Кадочникова, с. 45-150; Печенкина, с. 12-36; Циркин, с. 89; Raloff, с. 2] отмечают связь параметров менструального цикла с такими факторами, как физическое развитие, физическая подготовленность, температурный гомеостаз, уровень соматического здоровья. Выявлено, что девушки, проживающие в экологически неблагоприятных районах, имеют, как правило, постпонирующий или пролонгированный цикл [Циркин, с. 89], а проживающие в экологически благоприятных – антепонирующий и нормпонирующий [Циркин, с. 125]. Причиной считается, является снижение секреции гонадотропина под действием неблагоприятных факторов, что приводит к нарушению менструальной функции в целом. Известно, что при антепонирующем цикле повышен риск развития рака молочной железы, а при пролонгированном – остеопороза [Raloff, с. 1-3]. По данным Н.С. Печенкиной [Печенкина, с. 9] наличие постпонирующего цикла юных женщин повышает риск таких осложнений беременности, как гестоз, невынашивание, гипоксия плода и синдром задержки его развития, а в родах – первичная слабость родовой деятельности, увеличивается частота кесарева сечения и объем кровопотери.

Остается открытым вопрос о вариабельности продолжительности менструального цикла под влиянием различных факторов внешней среды. Изучение этого вопроса имеет прямое отношение к повышению уровня диагностики, лечения и профилактики различных заболеваний женщин.

Цель работы: изучить зависимость вариабельности продолжительности менструального цикла от факторов внешней среды.

Объем и методы исследования. В соответствии с поставленной целью обследовано 1284 девушки в возрасте 17–19 лет, обучавшихся на первом курсе Вятского государственного университета.

При анализе влияния экологически неблагоприятных факторов на вариабельность длительности менструального цикла учитывали место проживания девушек до поступления в вуз. На основании данных Т. Я. Ашихминой и В. М. Сюткина [Ашихмина, с. 45], Кировская область была разделена на территории с различной степенью экологической напряженности (в том числе, г. Киров, г. Кирово-Чепецк и Кирово-Чепецкий район, 22 экологически неблагоприятных района (ЭНБР), а также 16 экологически благоприятных районов (ЭБР)).

Определение влияния сезонов года (весна, лето, осень, зима) на вариабельность менструального цикла проводилось с использованием менограмм. Обследуемым предлагалось выписать из «личных календарей» длительность менструального цикла за календарный год.

Оценка влияния физической и интеллектуальной нагрузки, стресса проводилась методом анкетирования. Обследуемым девушкам предлагалось ответить на вопросы о качественных и количественных изменениях в длительности менструального цикла.

В соответствии с данными литературы [Агаджанян, с. 21; Гуркин, с. 146-200], все девушки по продолжительности менструального цикла были разделены на 4 группы: группа 1 – с антепонирующим циклом (21–24 дня), группа 2 – с нормопонирующим циклом (25–29 дней), группа 3 – с постпонирующим циклом (30–34 дня) и группа 4 – с пролонгированным циклом (35 и более дней).

Все полученные результаты были подвергнуты статистической обработке с использованием программы Биостат. Различия количественных показателей оценивали по t-критерию Стьюдента (основанием к его использованию был объем выборки и нормальный, судя по значениям критерия Шапиро-Уилка, характер распределения значений показателей), а качественных показателей – по критерию хи-квадрат с поправкой Йейтса, или по точному критерию Фишера, если ожидаемое число было меньше 5. Различия во всех случаях считали статистически значимыми при $p \le 0{,}05$. В тексте и таблицах часть результатов представлена в виде средней арифметической и ее ошибки ($M \pm m$) [Гланц, с. 17-41].

Результаты исследования и их обсуждение. Выявлено, что исходная вариабельность длительности менструального цикла у обследованных девушек имеет отличия. Так, девушки с антепонирующим циклом отличаются девушек с нормопонирующим и постпонирующим циклами меньшей вариабельностью в процентах к общей длительности (11,98% против 16,59%* и 16,74%*; примечание: здесь и далее * – различие статистически значимое ($p \le 0{,}05$) по критерию хи-квадрат, точному критерию Фишера и по t-критерию Стьюдента с группой 1; # – группой 2; $^{\Delta}$ – группой 3). Девушки с пролонгированным циклом отличаются от девушек с нормальной длительностью цикла самой большей вариабельностью (41,40%*#$^{\Delta}$ против 11,98%, 16,59% и 16,74%).

Проведенный корреляционный анализ установил, что увеличение длительности менструального цикла в интервале от 21 до 35 дней и более коррелирует с увеличением амплитуды вариации длительности цикла (0,88 – коэффициент корреляции и 9,42 – коэффициент достоверности корреляции). Так, процент лиц с вариациями цикла 7 и более дней у девушек с антепонирующим циклом составляет 0,00%, с нормопонирующим – 3,64%, с постпонирующим – 9,12% и с пролонгированным циклом – 90,78%*#$^{\Delta}$. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением продолжительности менструального цикла увеличивается вариабельность параметров репродуктивной системы. Это является показателем снижения ее биологической надежности и резервных возможностей и далее сказывается на способности приспосабливаться к изменяющимся факторам среды.

Влияние факторов среды в месте проживания девушек до поступления в вуз на вариабельность и продолжительность менструального цикла носит не достоверный характер. Однако необходимо отметить, что достоверно больше девушек с постпонирующим циклом (47,23%) в сравнении с антепонирующим (35,62%), нормпонирующим (40,05%) и пролонгированным (35,46%) до поступления в ВУЗ проживали в г. Кирове, а с антепонирующим циклом (28,77%) в сравнении с нормпонирующим (20,39%), постпонирующим (16,94%) и пролонгированным циклом (21,28%) – в ЭБР. Эти данные можно объяснить результатами, полученными рядом авторов [Кадочникова, с. 56; Печенкина, с. 15; Циркин, с. 23; Raloff, с. 2], о том, что воздействие экологически-неблагоприятных факторов приводит к нарушению становления менструальной функции, и в последствие – к снижению уровня соматического и репродуктивного здоровья.

Влияние сезонности на вариабельность и продолжительность менструального цикла девушек носит не достоверный характер, что свидетельствует о стабильности работы системы не зависимо от времени года [Агаджанян, с. 64; Кадочникова, с. 79]. Исключение составили девушки с пролонгированным циклом, у которых в летний период продолжительность менструального цикла незначительно (на 3,40%) укорачивалась и вариабельность уменьшалась (на 2,15%), что свидетельствует о повышении биологической надежности и резервных возможностей репродуктивной системы под действием высокой инсоляции и температуры [Агаджанян, с. 50; Вяхляева, с. 100; Гуркин, с. 320].

Влияние умеренной физической активности на продолжительность менструального цикла у девушек с антепонирующим, нормпонирующим и постпонирующим циклом носит не достоверный характер. У большинства девушек (61,35%*# $^{\Delta}$) с пролонгированным циклом продолжительность менструального цикла достоверно укорачивалась на 4,27 суток (*# $^{\Delta}$). Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии умеренной физической нагрузки на функционирование репродуктивной системы. Кроме того, девушки с антепонирующим, нормопонирующим, постпонирующим и пролонгированным циклом отличались между собой амплитудой вариабельности цикла. Так, у девушек с антепонирующим циклом данный показатель составил 3,14 суток, у девушек с нормопонирующим МЦ – 3,97 суток, у девушек с постпонирующим МЦ – 4,75 суток и у девушек с пролонгированным МЦ – 6,33 суток. Таким образом, увеличение длительности менструального цикла в интервале от 21 до 35 суток и более коррелировало с увеличением вариабельности амплитуды изменений длительности цикла под влиянием умеренной физической нагрузки (0,20 – коэффициент корреляции и 2,80 – коэффициент достоверности корреляции).

Влияние повышения интеллектуальной нагрузки на вариабельность и продолжительность менструального цикла девушек носит недостоверный характер, что свидетельствует о стабильности работы системы. Однако амплитуда вариабельности цикла с увеличением его продолжительности увеличивалась (0,23– коэффициент корреляции и 3,36 – коэффициент достоверности корреляции). Так, у девушек с антепонирующим циклом данный показатель составил 3,54 суток, у девушек с нормопонирующим – 4,10 суток, у девушек с постпонирующим – 5,08 суток и у девушек с пролонгированным МЦ – 5,67 суток.

Влияние стресса на вариабельность и продолжительность менструального цикла у девушек с антепонирующим, нормопонирующим и постпонирующим циклом не имела достоверных отличий, что свидетельствует о достаточном уровне резервных возможностей репродуктивной системы у данной категории лиц. У девушек с пролонгированным циклом большинство (61,35%*# $^{\Delta}$) отмечают увеличение продолжительности цикла в среднем на 6,38 суток. Это явление, с учетом данных литературы [Агаджанян, с. 13; Вихляева, с. 60;

Кадочникова, с. 6-15; Печенкина, с. 16-36], можно объяснить низкими резервными возможностями репродуктивной системы эти девушек и повышением чувствительности клеток, продуцирующих гонадолиберин, фоллитропин, лютропин, эстрогены, прогестерон и пролактин к действию неблагоприятных факторов.

Заключение. Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что параметры менструального цикла (вариабельность и продолжительность) являются критериями не только соматического и репродуктивного здоровья [Агаджанян, с. 3; Кадочникова, с. 6-20; Печенкина, с. 6-29; Циркин, с. 25-130; Raloff, с. 3], но и показателями биологической надежности и резервных возможностей, которые с увеличением вариабельности и продолжительности цикла у девушек 17–19 лет снижаются. Полученные данные свидетельствуют об относительной независимости параметров менструального цикла от экологической ситуации в месте проживания девушек, сезонности и интеллектуальной нагрузки. Повышению резервных возможностей способствует умеренная физическая нагрузка и пребывание в условиях высокой инсоляции и температуры, а действие стрессорных и неблагоприятных факторов среды снижает эти возможности.

Список литературы

1. Хроноструктура репродуктивной функции / Н.А. Агаджанян и др. М. : Крук, 1998. 248 с.

2. Руководство по эндокринной гинекологии / Е.М. Вихляева и др. М. : ООО «Медицинское информационное агентство», 2000. 768 с.

3. Кадочникова Н.И.1, Мясников Ю.С. Возрастная физиология с основами здорового образа жизни. Киров, изд-во ВятГГУ, 2009. 187 с.

4. Кадочникова Н.И. Физиологические особенности девушек 17-19 лет с разной длительностью менструального цикла : диссертация ... канд. биол. наук : 03.00.13 Киров, 2003. 158 с.

5. Гуркин Ю.А. Гинекология подростков: руководство для врачей. СПб. : Фолиант, 2000. 574 с.

6. Печенкина Н.С. Особенности течения беременности и родов у юных женщин в зависимости от длительности менструального цикла : диссертация ... канд. мед. наук : 03.00.13 и 14.00.01. Киров, 2006. 150 с.

7. Репродуктивное здоровье выпускниц средних школ / В.И. Циркин и др. Киров : изд-во ВГПУ, 1999. 181 с.

8. Raloff J. Menstrual cycles may affect cancer risk // Sci. News. 1995. № 1. С. 16-18.

9. Экологические факторы и репродуктивное здоровье девушек / В.И. Циркин и др. Киров: изд-во ВГПУ, 1999. 187 с.

10. Ашихмина Т.Я., Сюткин В.М. Комплексный экологический мониторинг региона (на примере Кировской области). Киров : Вятский госпедуниверситет, 1997. 228 с.

11. Гланц С. Медико-биологическая статистика. М.: Практика, 1999. С. 31, 144–151.

Роль Са-активируемых калиевых каналов (Гардош-каналов) в повышении скорости оседания эритроцитов женщин при беременности

Колпаков А. Г.[a], Циркин В. И.[b], Бушкова Е. Н.[c]
студент 4 курса Института биологии и биотехнологии [a]
доктор медицинских наук, профессор кафедры биологии и методики обучения биологии, старший научный сотрудник [b]
магистрант 2 курса Института биологии и биотехнологии [c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a, b, c]
Казанский государственный медицинский университет, Казань, Российская Федерация [b]
E-mail: kolpakov5465@gmail.com [a]

Аннотация. Модифицированным методом Панченкова оценивали скорость оседания эритроцитов гепаринизированной венозной крови 13-ти женщин с неосложненным течением беременности (на сроках от 7 до 37 недель). Показано, что связывание Ca^{2+} цитратом натрия (290 мМ), уменьшение входа в эритроцит Ca^{2+} верапамилом (10^{-8} г/мл), блокирование работы Гардош-каналов клотримазолом (10^{-5}-10^{-7} г/мл), либо гиперкалиевым раствором Кребса (30-60 мМ KCl) статистически значимо снижает скорость оседания эритроцитов. Это подтверждает предположение о том, что повышение этого показателя, характерное для беременных женщин, обусловлено активацией Са-зависимых калиевых каналов (Гардош-каналов) эритроцитов. Результаты исследования свидетельствует о том, что величина скорости оседания эритроцитов гепаринизированной венозной крови и ее изменение под влиянием биологически активных веществ может отражать состояние системы регуляции сократительной деятельности матки и транспорта кислорода в системе «мать-плод» и указывать пути коррекции их нарушений.

Ключевые слова: эритроцит, Гардош-каналы, скорость оседания эритроцитов, клотримазол, верапамил, беременнность.

Введение. Известно [Айламазян, с. 75; Циркин, 2017, с. 275], что при беременности существенно возрастает скорость оседания эритроцитов (СОЭ), что указывает на повышение агрегационной способности эритроцитов. Вопрос о природе этого процесса до настоящего времени открыт. Вместе с тем, для этого показателя характерна высокая вариабельность. Например, по нашим данным [Циркин, 2017, с. 273], индивидуальные значения СОЭ гепаринизированной венозной крови (мм/час) у женщин при неосложненном течении беременности в I триместре варьируют от 6 до 70 (в среднем 26,6±2,5 (M±m), во II триместре – от 15 до 68 (40,4 ± 2,4), в III – от 20 до 71 (51±2,6), у рожениц – от

23 до 75 (50,8 ± 3,5). Мы предполагаем, что повышение СОЭ при беременности может быть следствием активации Са-активируемых калиевых каналов промежуточной (средней) проводимости, т.е. Гардош-каналов, а причиной повышения их активности является увеличение содержания в крови гормонов беременности (прогестерона, эстрогенов), либо появление активатора Са-активируемых K^+-каналов, функцию которого, вероятно, может выполнять эндогенный ингибитор сократимости миоцитов [Колчанова, с. 64], а высокая вариативность значений СОЭ определяется индивидуальными особенностями реакции со стороны эритроцитов на воздействие указанных факторов.

Действительно, в эритроцитах человека наряду с Са-каналами и ионными насосам выявлены Са-активируемые K^+-каналы промежуточной проводимости, или IK-каналы, или SK4-каналы [Gardos, с. 653; Del Carlo, с. 107; Browning, с.241; Тихомирова, с. 1382; Muravyov, с. 223; Föller, с. 1029; Skals, с. 15557; Seear, с. 444; Glogowska, с. 1281; Wesseling, с. 1941; Romero, с. 1008]. По имени автора, впервые открывшего их существование [Gardos, с. 653], они называются Гардош-каналами. Известно, что рост концентрации Ca^{2+} в цитозоле эритроцита повышает активность Гардош-каналов, в результате чего K^+ по градиенту концентрации выходят из эритроцита, а вместе с ними Cl^- и вода. Это снижает содержание в эритроцитах воды [Föller, с.1029; Seear, с.444], уменьшает объем эритроцита [Föller, с. 1029; Glogowska, с. 1281], повышает осмотическую резистентность эритроцитов к гипотонической среде [Glogowska, с. 1281], повышает их устойчивости к гемолитическим факторам [Föller, с. 1029], ускоряет фагоцитоз старых или поврежденных эритроцитов макрофагами [Romero, с. 1008], что, в целом, препятствует выходу гемоглобина в плазму [Föller, с. 1029; Romero, с. 1008]. Одновременно, выход K^+ из эритроцитов вызывает их гиперполяризацию [Wesseling, с. 1941], что меняет дзета-потенциал, а тем самым повышает агрегационную способность эритроцитов [Тихомирова, с. 1382], отражающееся в увеличении СОЭ. На этих представлениях и основана выдвигаемая нами рабочая гипотеза: рост СОЭ при беременности обусловлен повышением активности Гардош-каналов.

Цель: оценить изменение СОЭ гепаринизированной венозной крови беременных женщин при искусственном снижении активности Гардош-каналов. Как известно, этого можно добиться, уменьшая содержание ионов Ca^{2+} в плазме, например, связывая их цитратом натрия [Browning, с. 241] или ЭДТА [Muravyov, с. 223], либо ингибируя вход Ca^{2+} в эритроцит с помощью блокаторов Са-каналов L-типа, например, верапамила [Muravyov, с. 223], а также за счет прямого ингибирования Гардош-каналов с помощью классического блокатора этих каналов клотримазола [Skals, с. 15557; Romero, с. 1008] или за счет повышения в среде ионов калия до 25 мМ и выше, например, используя гиперкалиевый раствор Кребса [Wesseling, с. 1941].

Материал и методы исследования. Проведено 4 серии опытов. В серии 1 исследовали влияние на СОЭ цитрата натрия ($5x10^{-2}$ г/мл, или 290 мМ); в серии 2 – верапамила (10^{-10}-10^{-5} г/мл или $2x10^{-10}$-$2x10^{-5}$ М); в серии 3 – клотримазола (10^{-10}-10^{-4} г/мл или $2{,}9x10^{-10}$-$2{,}9x10^{-4}$ М); в серии 4 – гиперкалиевого раствора Кребса (10, 20, 30, 40, 50 и 60 мМ KCl). Исследовали гепаринизированную венозную кровь 13-ти женщин с разными сроками (7-37 недель) неосложненной беременности. Кровь (до 6 мл) получали в условиях женской консультации, используя вакуумные пробирки для забора венозной крови с Na-гепарином (фирма Improve). СОЭ определяли по методу Панченкова в нашей модификации [Циркин, 2017, с. 271], т.е. без использования цитрата натрия. Для этого на предметное стекло микродозатором «Ленпипет» наносили кровь в объеме 200 мкл, вносили 20 мкл раствора Кребса или раствора Кребса, содержащего исследуемое вещество в одной из концентраций. После перемешивания смесь набирали в капилляр Панченкова до метки «0», устанавливали в штатив в вертикальном положении и через час оценивали СОЭ. Раствор Кребса содержал (мМ) NaCl – 136; KCl – 4,7; $CaCl_2$ – 2,52; $MgCl_2$ – 1,2; KH_2PO_4 – 0,6; $NaHCO_3$ – 4,7; глюкозу – 11 (pH = 7,4). В работе использовали верапамил (АО «Алкалоид», Македония) и клотримазол (ООО «Озон», Жигулевск). Результаты оценивали методом непараметрической статистики. Различия с контролем оценивали по критерию Уилкоксона [Гланц, с. 338], считая их статистически значимыми при $p<0,05$. Результаты представлены в виде медианы, 25 и 75 центилей.

Результаты исследования и их обсуждение. Установлено, что фоновые значения СОЭ варьировали от 6 до 42, а их медиана составила 30. Эти значения соответствуют ранее полученным данным [Циркин, 2017, с. 273].

В серии 1 показано (Рис. 1), что цитрат натрия статистически значимо ($p<0,05$) снижает СОЭ до 77 (69; 87)% от фонового уровня. Это подтверждает нашу гипотезу и согласуется с данными литературы о том, что уменьшение концентрации свободного Ca^{2+} в среде снижает активность Гардош-каналов [Browning, с. 241; Muravyov, с. 223] и уменьшает агрегационную способность эритроцитов [Muravyov, с. 223]. В большинстве клинических работ, как известно, значения СОЭ даются для цитратной крови. Нами впервые установлено, что эти значения примерно на 25% ниже, чем значения СОЭ гепаринизированной венозной крови.

В серии 2 показано (Рис. 1), что верапамил в концентрации 10^{-8} г/мл статистически значимо снижал СОЭ до 57 (49; 83) % от исходного уровня. Это подтверждает нашу гипотезу и согласуется с данными литературы о том, что уменьшение входа Ca^{2+} в эритроцит путем блокады Са-каналов L-типа снижает активность Гардош-каналов, что проявляется в уменьшении способности эритроцитов к агрегации [Muravyov, с. 223]. Это означает, что при терапии угрозы преждевременных родов с использованием блокаторов Са-проницаемости СОЭ должна снижаться. Следовательно, по динамике значений СОЭ гепаринизированнной венозной крови можно быстро оценивать эффективность вводимого блокатора Са-каналов L-типа.

В серии 3 показано (Рис. 1), что клотримазол статистически значимо снижает СОЭ. Например, в концентрациях 10^{-4}, 10^{-5} и 10^{-6} г/мл он снижал СОЭ соответственно до 60 (37; 101)%, 62 (41; 94)% и 86 (54; 105)% от исходного уровня. Таким образом, блокада Гардош-каналов [Skals, с.15557] уменьшает способность эритроцитов к агрегации, что подтверждает нашу гипотезу.

В серии 4 показано (рис. 1), что гиперкалиевый раствор Кребса статистически значимо снижает СОЭ. Например, в концентрациях 30, 40, 50 и 60 мМ KCl он снижал СОЭ соответственно до 66 (64; 86)%, 71 (71;87)%, 63 (63; 85)% и 51 (46; 68)% от исходного уровня. С учетом того, что гиперкалиевый раствор является блокатором Гардош-каналов [Wesseling, с. 1941], эти результаты также подтверждают нашу рабочую гипотезу.

В целом, результаты всех четырех серий подтверждают гипотезу о том, что повышение СОЭ при беременности у женщин обусловлено ростом активности Гардош-каналов, поэтому величина СОЭ косвенно отражает состояние Са-зависимых калиевых каналов миометрия, наличие которых установлено для женщин [Carvajal, с. 635].

Как известно [Тихомирова, с. 1382], число Гардош-каналов в расчете на 1 эритроцит широко варьирует от 1 до 300. Это, вероятно, и объясняет большую вариативность значений СОЭ у беременных женщин, отмеченную нами [Циркин 2017, с.274]. Поэтому исследование изменения фоновой СОЭ под влиянием блокаторов Гардош-каналов, может позволить выявить причину отклонений СОЭ от условной нормы, характерной для данного срока гестации.

Известно, что активность Гардош-каналов снижается под влиянием протеинкиназы С и возрастает под влиянием протеинкиназы А [Del Carlo, с.107]. Это объясняет разнонаправленность влияния исследуемых БАВ на СОЭ гепаринизированной венозной крови в зависимости от его природы и концентрации [Циркин, Ноздрачев, с.52].

Вопрос о физиологической роли повышения активности Гардош-каналов при неосложненном течении беременности требует дополнительного исследования. Предполагаем, что за счет активации Гардош-каналов при беременности создаются условия, повышающие способность гемоглобина матери отдавать кислород и препятствующие выходу гемоглобина из эритроцита. С этих позиций, текущее значение СОЭ отражает состояние кислородтранспортной функции эритроцитов матери, а динамика значений СОЭ может отражать эффективность терапии, направленной на снижение внутриутробной гипоксии плода.

Вывод. Связывание Ca^{2+} в среде цитратом натрия (290 мМ), уменьшение входа в эритроцит Ca^{2+} верапамилом (10^{-8} г/мл), блокирование работы Гардош-канала клотримазолом (10^{-5}-10^{-7} г/мл), либо гиперкалиевым раствором Кребса (30-60 мМ KCl) снижает СОЭ гепаринизированной венозной крови беременных женщин. Это подтверждает предположение о том, что повышение СОЭ, характерное для беременных женщин, обусловлено активацией Са-зависимых калиевых каналов (Гардош-каналов) эритроцитов. Величина СОЭ гепаринизированной венозной крови и ее изменение под влиянием БАВ может отражать состояние системы регуляции сократительной деятельности матки и транспорта кислорода в системе «мать-плод».

Рисунок 1. СОЭ гепаринизированной венозной крови (в % к фоновой СОЭ) беременных женщин при действии цитрата натрия ($5x10^{-2}$ г/мл, n=8), верапамила (10^{-10}-10^{-5} г/мл, n=6), клотримазола (10^{-10}-10^{-4} г/мл, n=6) и гиперкалиевого раствора (10-60 мМ; n=6).

* - различие с фоновым значением СОЭ статистически значимо (p<0,05) по критерию Уилкоксона.

Список литературы

1. Акушерство. Национальное руководство / Э. К. Айламазян и др. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. 1218 с.

2. Динамика скорости оседания эритроцитов гепаринизированной венозной крови беременных женщин и рожениц в зависимости от срока гестации / В. И. Циркин и др. // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем : материалы XV Всерос. науч-практ. конф. с междунар. участием, 4–6 декабря 2017 г. Книга 1. Киров. 2017. С. 271–275.

3. Колчанова О. В., Циркин В. И. Эндогенный активатор и эндогенный ингибитор сократимости миоцитов (обзор литературы) // Вятский медицинский вестник. 2012. № 3. С. 56–65.

4. Gardos G. The function of calcium in the potassium permeability of human erythrocytes // Biochim Biophys Acta. 1958. V30, № 3. P. 653–654.

5. Del Carlo B, Pellegrini M, Pellegrino M. Modulation of Ca2+-activated K+ channels of human erythrocytes by endogenous protein kinase C // Biochim Biophys Acta. 2003. V.1612, № 1. P.107–116.

6. Browning JA, Ellory JC, Gibson JS. Pathophysiology of red cell volume // Contrib Nephrol. 2006. V.152. P. 241–268.

7. Тихомирова И. А., Муравьев А. В. Физиологическая роль и механизмы объединения эритроцитов в агрегаты // Российский физиологический журнал имени И.М. Сеченова. 2007. Т. 93, № 12. С. 1382–1393.

8. Muravyov AV, Tikhomirova IA, Maimistova AA, Bulaeva SV. Extra- and intracellular signaling pathways under red blood cell aggregation and deformability changes // Clin Hemorheol Microcirc. 2009. V. 43, № 3. P. 223–232.

9. Functional significance of the intermediate conductance Ca^{2+}-activated K+ channel for the short-term survival of injured erythrocytes / Föller M. et al. // Pflugers Arch. 2010. V. 460, № 6. P. 1029–1044.

10. Escherichia coli alpha-hemolysin triggers shrinkage of erythrocytes via K(Ca)3.1 and TMEM16A channels with subsequent phosphatidylserine exposure / Skals M. et al. // J Biol Chem. 2010. V. 285, № 20. P. 15557–15565.

11. Seear RV, Lew VL. IKCa agonist (NS309)-elicited all-or-none dehydration response of human red blood cells is cell-age dependent / Cell Calcium. 2011 V. 50, № 5. P.444–448.

12. Mutations in the Gardos channel (KCNN4) are associated with hereditary xerocytosis / Glogowska E. et al. // Blood. 2015. V. 126, № 11. P. 1281–1284.

13. Novel Insights in the Regulation of Phosphatidylserine Exposure in Human Red Blood Cells / Wesseling MC et al. // Cell Physiol Biochem. 2016. V. 39, № 5. P. 1941–1954.

14. Romero PJ, Hernández-Chinea C. The Action of Red Cell Calcium Ions on Human Erythrophagocytosis in Vitro // Front Physiol. 2017. T.8. art.1008.

15. Гланц С. Медико-биологическая статистика (перевод с англ). М.: Практика, 1999. 459 с.

16. The synergic in vitro tocolytic effect of nifedipine plus ritodrine on human myometrial contractility / Carvajal J. et al. // Reprod Sci. 2017. V. 24, № 4. P. 635–640.

17. Фоновые и БАВ-вызванные изменения функционального состояния эритроцитов у женщин как индикаторы угрозы преждевременных родов (часть 1) / В. И. Циркин и др. // Журн. мед.-биол. исследований. 2017. Т. 5, № 1. С. 48–62.

Структурная организация тысячелистника птармика

Коновалова И. А.[a], Савиных Н. П.[b], Лелекова Е. В.[c]
Науч. сотрудник Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[a]
Д.б.н., проф., руководитель Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[b]
К.б.н., ст. науч. сотрудник Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: S-dulcamara@yandex.ru[a], savva_09@mail.ru[b], LelekovaEV1980@mail.ru[c]

Аннотация: на основе биоморфологического анализа описана структурная организация *A. ptarmica*. Согласно представлениям W. Troll [615 с.] в строении побегов выделено пять структурно-функциональных зон. Адаптации к условиям повышенной влажности в определенные сезоны года обеспечиваются особенностями сезонного развития, а именно наличием дифференцированной зоны торможения, которая обеспечивает вынос верхушки побега из зоны затопления, обеспечивая высокое семенное воспроизведение. Жизненная форма *A. ptarmica* определена по классификациям И. Г. Серебрякова [с. 146] и В. Г. Папченкова [с. 25]. Это поликарпик; летнезеленый вегетативно подвижный полицентрический травянистый многолетник со специализированной полной морфологической дезинтеграцией, гемикриптофит. Согласно классификации Т. И. Серебряковой [с. 112, с. 161], *A. ptarmica* развивается по симподиальной длиннопобеговой модели побегообразования. Поперечные срезы разных по возрасту участков стебля анализировали, используя традиционные методики [Справочник…, 312 с.]. Анализ срезов показал типичное для растений-мезофитов анатомическое строение стебля *A. ptarmica*.

Ключевые слова: *Achillea ptarmica*, модель побегообразования, структурно-функциональные зоны, жизненная форма, анатомическое строение.

Введение

Понятие «жизненная форма», как меру приспособленности растений к экологическим условиям, ввел E. Warming в 1884 г. Являясь одной из основных в биоморфологии, проблема трансформации габитуса растений актуальна и в наши дни. Условия обитания определяют габитус и влияют на внутреннюю организацию растений. Цель данной работы – оценить морфологические и анатомические особенности *A. ptarmica* как гигромезофита. Задачи исследования – описать структурно-функциональную организацию, модель побегообразования и жизненную форму *A. ptarmica*, выявить особенности анатомического строения разных по возрасту участков стебля растения.

Материалы и методы

Achillea ptarmica L. (*Ptarmica vulgaris* Blackw. ex DC., *Ptarmica cartilaginea* (Ledeb. ex Reichenb.) Ledeb.) – тысячелистник птармика, чихотник хрящеватый, птармика хрящеватая – евро-сибирский, бореальный, летнезеленый поликарпик, гемикриптофит [Тарасова, 512 с.]. Это гигромезофит – растение высокого уровня береговой зоны затопления, в водной среде встречается не часто [Папченков, с. 25; Соловьева, Лапиров, с. 216].

A. ptarmica – многолетнее травянистое растение с ползучим корневищем. Стебель прямостоячий, цилиндрический. Листья обычно голые, узко-линейно-ланцетные, к основанию пластинки слегка сужены. Цветки в некрупных корзинках, составляющих щиток [Рычин, с. 192].

В России *A. ptarmica* встречается в европейской части, занесен в Западную Сибирь, в Средней России известен в областях нечерноземной полосы. В Кировской области встречается не часто. В целом это довольно редкое растение [Иллюстрированный…, с. 321].

A. ptarmica предпочитает сырые и заболоченные луга, берега водоемов, заросли кустарников, окраины болот и обочины дорог [Иллюстрированный…, с. 321; Тарасова, с. 197; Маевский, с. 361].

За основу исследования принят разработанный И. Г. Серебряковым [390 с., с. 145] на базе сравнительно-морфологического метода способ описания конкретных структур; модель побегообразования оценена по Т. И. Серебряковой [с. 112, с. 161]. Структурно-функциональные зоны побегов определены исходя из представлений W. Troll [615 с.]. Жизненная форма охарактеризована в соответствии с классификацией И. Г. Серебрякова [с. 146] и В. Г. Папченкова [с. 25]. Для лучшего микроскопирования анатомические срезы окрашивали по методу Мейле – перманганатная реакция [Справочник…, 312 с.]. В дальнейшем анализировали их, используя микроскоп Motic BA300 со встроенным видеоокуляром.

Побеговые системы *A. ptarmica* собраны в окрестностях г. Кирова в 2017 г. В лабораторных условиях проведен анализ побеговых систем и поперечных срезов разных участках стебля.

Результаты и обсуждение

Биоморфология

Побеговая система *A. ptarmica* представлена гипогеогенным симподиально нарастающим корневищем и совокупностью ортотропных моноподиально нарастающих монокарпических моноциклических побегов текущего года. В конце вегетационного сезона в многолетнюю часть растения включаются только геофильные участки побегов с почками возобновления. Эти участки формируются с осени, поэтому верхушечная почка располагается у поверхности субстрата, либо в травяной подстилке. Вегетативное размножение и воспроизведение обеспечивается специализированной полной морфологической дезинтеграцией. Побеговая система формируется по симподиальной длиннопобеговой модели побегообразования.

В структуре монокарпического побега *A. ptarmica* выделяем пять структурно-функциональных зон (Рис. 1).

Зона возобновления (ЗВ) – геофильный участок побега с двумя–тремя метамерами, узлами с чешуевидными листьями или без них и почками возобновления, из которых на следующий год развиваются новые побеговые системы.

Зона торможения 1 (ЗТ1) – 5–7 метамеров, расположенных в зоне затопления, в узлах которых располагаются отмершие катафиллы с почками, которые не трогаются в рост. Функционально эта зона обеспечивает вынос верхушки побега над водой во время половодья.

Зона торможения 2 (ЗТ2) – 7–10 метамеров с узлами, листьями срединной формации и нереализующимися почками. Главная роль этой зоны – ассимиляция и вынос соцветия в верхний ярус травостоя.

Зона обогащения (ЗО) – 17–22 метамера, узлы с листьями срединной формации и почками обогащения, из которых базитонно развиваются вегетативно-генеративными побеги замещения. Эта зона побега дополнительно обеспечивает ассимиляцию и семенное воспроизведение.

Зона главного соцветия (ГС) служит для успешной репродуктивной функции растения.

На основании вышеизложенного жизненную форму *A. ptarmica* определяем как поликарпик; летнезеленый вегетативно подвижный полицентрический травянистый многолетник со специализированной полной морфологической дезинтеграцией, гемикриптофит.

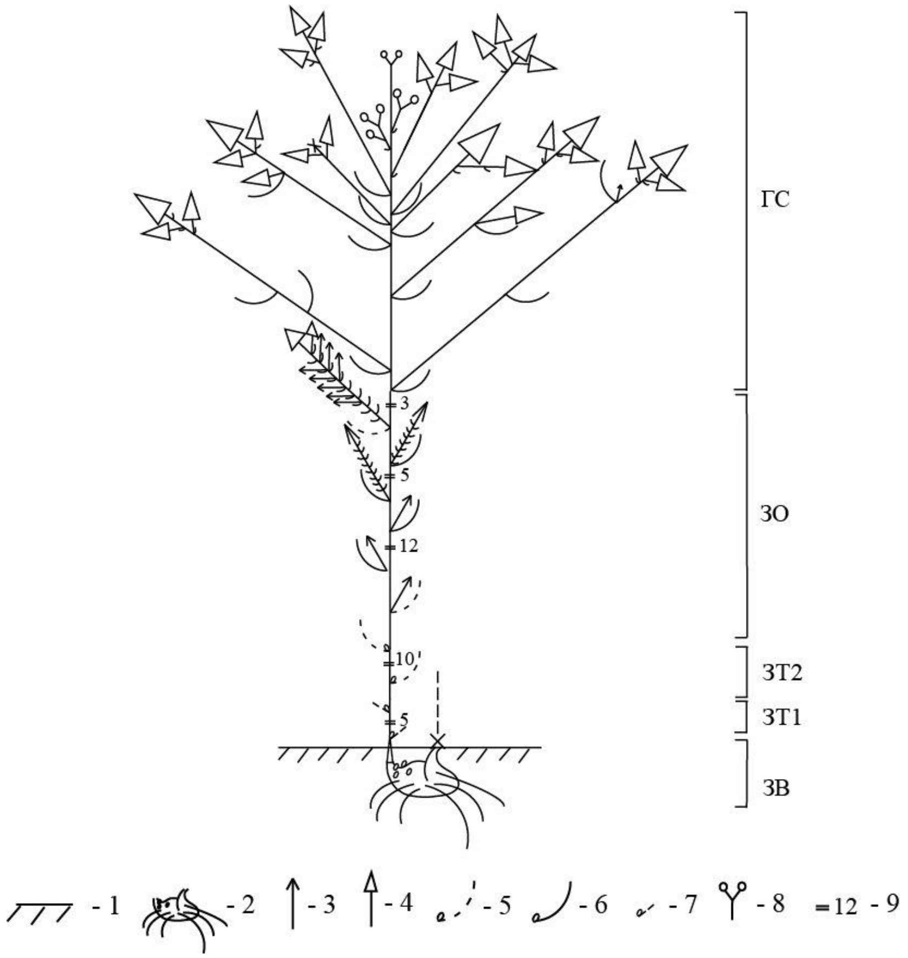


Рисунок 1. Структурно-функциональная организация *A. ptarmica*: ЗВ – зона возобновления, ЗТ – зона торможения, ЗО – зона обогащения, ГС – главное соцветие. Условные обозначения: 1 – уровень почвы, 2 – корневище с придаточными корнями, 3 – побег текущего года, 4 – цветок, 5 – отмерший лист срединной формации с пазушной почкой, 6 – лист срединной формации с пазушной почкой, 7 – отмерший катафилл с пазушной почкой 8 – бутоны, 9 – число повторяющихся метамеров.

Анатомия

Анализ поперечных срезов, выполненных в разных участках монокарпического побега *A. ptarmica*, показал его принадлежность к растениям-мезофитам с переходным типом анатомического строения стебля.

В строении стебля традиционно выделяются три анатомо-топографические зоны, которые четко различаются в молодой части побега *A. ptarmica* (Рис. 2*а*). Снаружи стебель покрыт однослойной эпидермой, клетки которой плотно сомкнуты между собой и имеют прямоугольную форму. Под эпидермой в два–три слоя залегают клетки пластинчатой колленхимы. Далее в 5–7 рядов клеток округлой формы с межклетниками и зернами хлорофилла расположен мощный блок хлоренхимы. Вышеописанные ткани первичной коры отделены от центрального цилиндра хорошо различимой однослойной эндодермой (Рис. 2*а*). В более старой части стебля эта граница становится размытой, так как эндодерма там слабо различима.

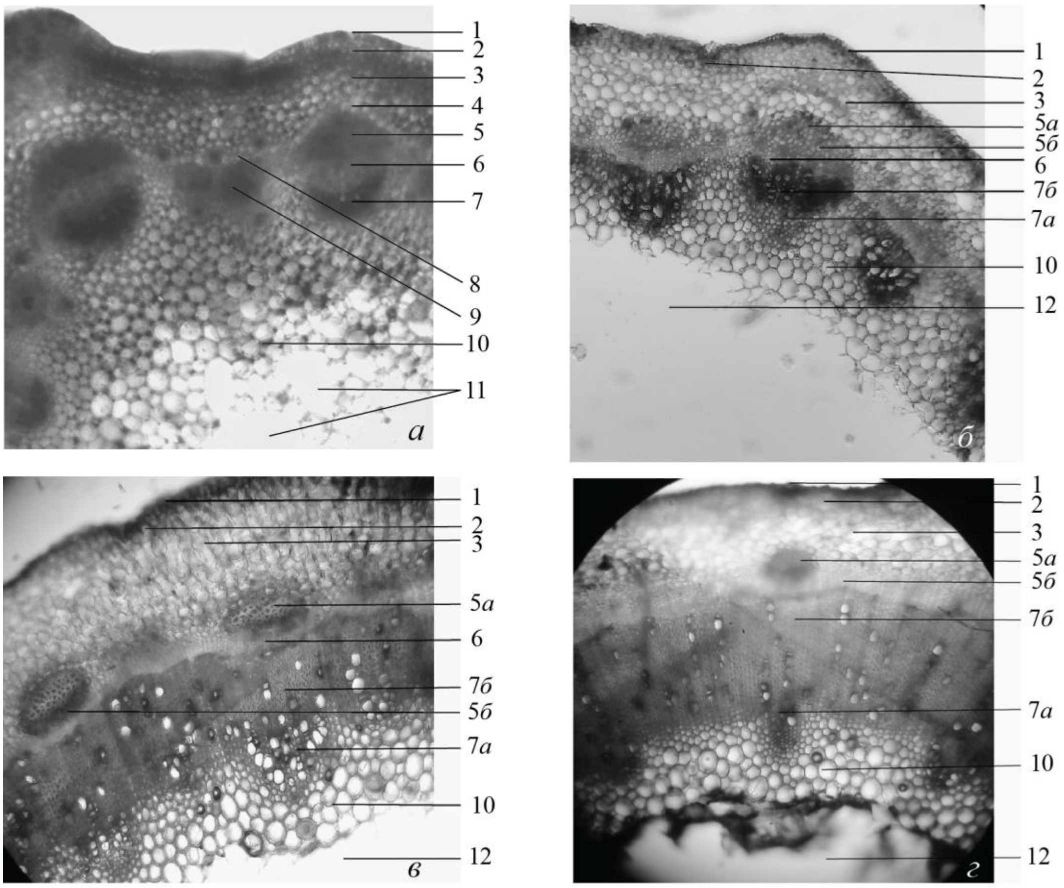


Рисунок 2. Анатомическое строение стебля *A. ptarmica*: в зоне главного соцветия (*а*), обогащения (*б*), торможения (*в*) и возобновления (*г*): 1 – эпидерма, 2 –

пластинчатая колленхима, 3 – хлоренхима, 4 – эндодерма, 5 – флоэма: 5*а* – первичная, 5*б* – вторичная, 6 – камбий, 7 – ксилема: 7*а* – первичная, 7*б* – вторичная, 8 – межпучковый камбий, 9 – добавочный пучок, 10 – паренхима сердцевины, 11 – воздухоносные полости, 12 – центральная полость.

Под эндодермой на одном расстоянии от периферии стебля залегают основные открытые коллатеральные проводящие пучки. Между ними за счет деятельности межпучкового камбия закладываются добавочные пучки, представленные вторичными элементами ксилемы и флоэмы (Рис. 2*а*). На срезе хорошо просматривается светлая полоска камбия.

Сердцевину стебля *A. ptarmica* слагают крупные округлой формы с межклетниками клетки сердцевинной паренхимы. Они разрушаются, формируя мелкие округлой или овальной формы воздухоносные полости схизогенного происхождения (Рис. 2*а*).

На поперечном срезе стебля в зоне обогащения эндодерма слабо выражена. Основные и добавочные проводящие пучки одного размера. В них четко просматриваются первичные и вторичные элементы проводящих тканей (Рис. 2*б*). Больший объем сердцевины стебля *A. ptarmica* занимает крупная воздухоносная полость.

На срезе стебля птармика в зоне торможения и возобновления (геофильная часть) отличительных особенностей в строении первичной коры нет. Изменения затрагивают проводящие ткани стебля.

Формирование камбием элементов ксилемы и флоэмы происходит с неодинаковой скоростью, ксилема нарастает гораздо быстрее, чем флоэма, как и у других видов цветковых растений [Лотова, с. 153]. Поэтому на срезе более старой части стебля *A. ptarmica* прежде всего виден мощный слой вторичной ксилемы, гистологические элементы которой расположены правильными радиальными рядами (Рис. 2*в*, *г*).

По расположению первичных проводящих элементов на срезе можно определить основные проводящие пучки молодой части стебля. Ковнутри от вторичной ксилемы располагаются сосуды первичной ксилемы в виде каплевидно вытянутых образований. Первичная флоэма при этом расположена четко напротив, к периферии от вторичной отдельными локусами (Рис. 2*г*).

Сердцевину старой части стебля занимает крупная воздухоносная полость (Рис. 2*в*, *г*). Ее наличие обеспечивает дополнительную прочность стебля, а подземную часть побега –газами во время половодья.

Таким образом, *A. ptarmica* имеет типичное для мезофитных растений анатомическое строение с переходным типом стебля.

Заключение

Полученные данные подтверждают существование в условиях с переменным увлажнением и обводнением *A. ptarmica*, внутреннее строение которого идентично таковому у трав-мезофитов. Адаптации к условиям повышенной влажности в определенные сезоны года обеспечиваются особенностями сезонного развития, а именно наличием дифференцированной зоны торможения.

Она обеспечивает вынос ассимилирующей массы и соцветия над водой, обеспечивая при этом высокую семенную продуктивность.

Сохранение почек возобновления на геофильных участках побегов, слагающих симподиально нарастающее корневище определяет *A. ptarmica* как гемикриптофита и травянистого многолетника.

Список литературы

1. Troll W. Die Infloreszenzen. Jena: Fischer Verlag, 1964. Bd. 1. 615 s.

2. Серебряков И. Г. Жизненные формы высших растений и их изучение // Полевая геоботаника. М.; Л., 1964. Т. 3. С. 146–208.

3. Папченков В. Г. О классификации растений водоёмов и водотоков // Гидроботаника: методология, методы: мат-лы Школы по гидроботанике. Рыбинск, 2003. С. 25.

4. Серебрякова Т. И. Об основных «архитектурных моделях» травянистых многолетников и модусах их преобразования // Бюл. МОИП. Отд. биол. Т. 82. № 5. 1977. С. 112–128.

5. Серебрякова Т. И. Жизненные формы и модели побегообразования наземно-ползучих многолетних трав // Жизненные формы: Структура, спектры и эволюция. М., 1981. С. 161–179.

6. Справочник по ботанической микротехнике. Основы и методы. Барыкина Р. П. и др. М.: Изд-во МГУ, 2004. 312 с.

7. Тарасова Е. М. Флора Вятского края. Ч. 1. Сосудистые растения. Киров, ОАО «Кировская областная типография», 2007. С. 197.

8. Соловьева В. В., Лапиров А. Г. Гидроботаника: учебник для высших учебных заведений. Самара: ПГСГА, 2013. С. 216.

9. Рычин Ю. В. Флора гигрофитов: определитель по вегетативным признакам сосудистых растений водоемов и сырых и влажных местообитаний Центральной части европейской территории СССР. М., 1948. С. 192–193.

10. Иллюстрированный определитель растений средней России. Губанов И. А. и др. Т. 3: Покрытосеменные (двудольные: раздельнолепестные). М., 2004. С. 321.

11. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. М., 2014. С. 361.

12. Серебряков И. Г. Морфология вегетативных органов высших растений. М.: Советская наука, 1952. 390 с.

13. Серебряков И. Г. О методах изучения ритмики сезонного развития растений в геоботанических стационарах // Доклады совещания по стационарным геоботаническим исследованиям. Л., 1954. С. 145–159.

14. Лотова Л. И. Ботаника. Морфология и анатомия высших растений. М.: «Эдиториал УРСС», 2007. С. 153.

Благодарим за предоставленные фотографии поперечных срезов стебля A. ptarmica студента 4 курса кафедры БиМОБ Душину Е. Э.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 16-04-01073.

Способ регистрации сил отрыва в системе «модельная микросфера – функционализированное стекло» с использованием метода оптической ловушки

Конышев И.В.[a] , Бывалов А.А.[b]
кандидат биологических наук, инженер-исследователь НОЦ “Нанотехнологии” ВятГУ[a]
доктор биологических наук, профессор кафедры биотехнологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b]
E-mail: konyshevil@yandex.ru[a], byvalov@nextmail.ru[b]

Аннотация. В статье описан способ регистрации сил отрыва между микросферами, сенсибилизированными препаратом липополисахарида (ЛПС) «холодового» варианта *Yersinia pseudotuberculosis* штамма *1b*, и поверхностью стекла. На подготовительном этапе производился анализ первичных сигнальных кривых, полученных на стадии сближения двух объектов, по итогам которого удалось индицировать момент контакта поверхностей микросферы и стекла по трём характерным скачкам сигнала, предваряемых усилением амплитуды колебаний микросферы, находящейся в лазерной ловушке. Приведены характерные хронограммы сигналов для случаев однозначного формирования отрывов или их отсутствия, оценено процентное соотношение исходов опытов (необратимое связывание, отрыв, отсутствие отрыва после регистрации контакта поверхностей). Материалы предполагается использовать в дальнейшем для проведения работ с использованием поверхностей, функционализированных специфическими и гетерологичными антителами.

Ключевые слова: оптический пинцет, лазерная ловушка, липополисахарид.

В настоящее время бактериальная адгезивность рассматривается как один из главных факторов реализации патогенного потенциала возбудителей инфекционных заболеваний на стадии первичного контакта с клетками организма хозяина [Cabrijan et al., p. 427; Bonazzi et al., p. 348; . Hauck et al., p. 235]. Изучение механизмов микробной адгезивности представляет значительный интерес для медицинской микробиологии, физиологии микроорганизмов, вакционологии, молекулярной биологии, эпидемиологии.

При оценке адгезивных и инвазивных свойств бактерий широко используются рутинные микробиологические методики [Moroni et al., p. 6894], дающие только общую, интегральную характеристику бактериальной адгезии, и позволяющие лишь приблизительно судить о роли конкретных поверхностных компонентов возбудителя в этом процессе. В настоящее время с этой целью всё чаще используются современные биофизические подходы, среди которых особое место занимают атомно-силовая микроскопия и метод оптической ловушки [Ikai, p. 47]. Существенным преимуществом последних является возможность создания и использования моделей прокариотических клеток с заданными иммунохимическими свойствами. В качестве носителя в опытах с использованием оптической ловушки используются подложки из неорганического субстрата (золота) [Liang et al., p. 13092], латексные [Fallman et al., p. 1429] или полистироловые [Sieben et al., p. 13626] микросферы.

Цель работы заключалась в отработке способа регистрации сил отрыва в модельной системе, одним из компонентов которой наряду с полистироловой микросферой является минеральная поверхность (стекло) чашки «Fluorodish» (WPI, USA).

На подготовительном этапе осуществлялась калибровка оптической ловушки по оси OZ с использованием программного обеспечения оптического пинцета (JPK Nanotracker, Германия) в диапазоне мощности лазера от 185 до 1500 мВт с двукратным шагом. На Рис.1 представлены кривые зависимости коэффициентов чувствительности квадрантного фотодетектора (КвФД) и жёсткости ловушки от подведённой мощности лазера.

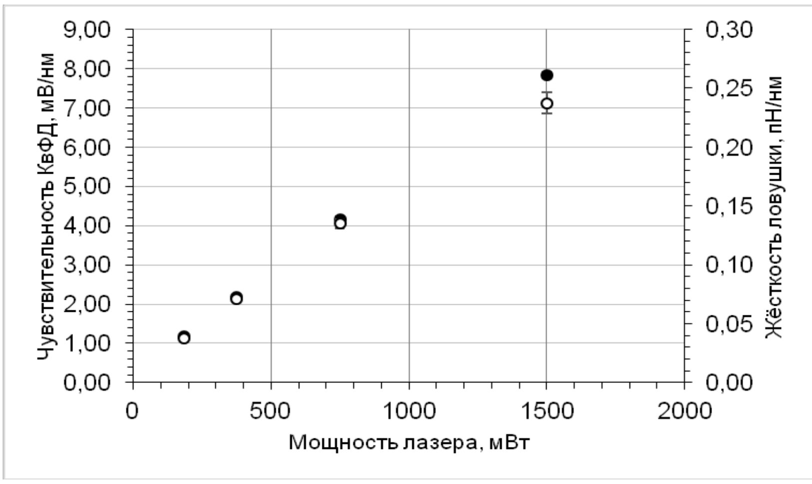


Рисунок 1. Зависимость чувствительности КвФД (чёрные кружки) и жёсткости ловушки (белые кружки) от мощности лазера (n = 5)

Обе зависимости носят отчётливо линейный характер, а сами коэффициенты в рамках одного эксперимента различаются незначительно.

Для точного определения момента предполагаемого контакта микросферы и дна чашки регистрировали не только её мгновенное положение, но также и среднеквадратичное смещение (СКС). Для одновременной регистрации колебаний микросферы нами был предложен следующий алгоритм:

1) микросферу захватывали в ловушку с указанной мощностью лазера, подстраивая фокус таким образом, чтобы микросфера выглядела чёрным шариком;

2) производили калибровку прибора, учитывая только параметр чувствительности КвФД;

3) включали запись сигнала при частоте регистрации 1 кГц, постепенно поднимая чашку шагами по 50 нм. После каждого шага делали паузу в 0.3 – 0.5 с для того, чтобы зарегистрировать некоторое количество мгновенных положений микросферы в ловушке;

5) перемещали столик по направлению к микросфере до тех пор, пока не будет зафиксирована инверсия сигнала;

6) отмечали пройденное столиком расстояние;

7) осторожно перемещали столик в прежнее положение, следя за тем, чтобы микросфера оторвалась (в случае прилипания) от поверхности стекла;

8) повторяли операции 3-7 несколько раз в том же месте, не смещая фокус луча относительно поверхности чашки;

9) для каждой серии экспериментов определяли среднеквадратичное смещение микросферы (СКС, нм^2) и строили зависимость СКС от пройденного столиком расстояния. Попутно определяли среднее значение мгновенного положения микросферы по шкале «нанометры» (Рис.2).

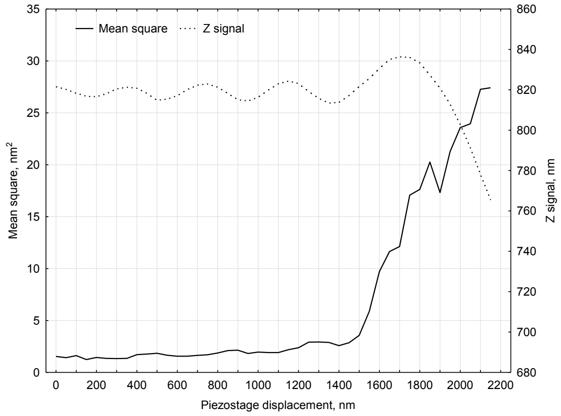


Рисунок 2. Сопоставление среднеквадратичного смещения (mean square) микросфер с сигналом по оси OZ (Z-signal), пересчитанным в значения силы

Из приведённых выше данных видно, что при нахождении микросферы в лазерном луче с мощностью 2 Вт на расстоянии не менее 1300–1500 нм над поверхностью дна её мгновенные смещения незначительны, а величина их практически не изменяется. Однако в процессе приближения, начиная с дистанции 1400-1500 нм, наблюдается постепенное стабильное нарастание «шума» микросферы, не прекращающееся даже тогда, когда визуально микросфера достигает дна и за счёт выталкивающего действия чашки выходит из фокуса лазера.

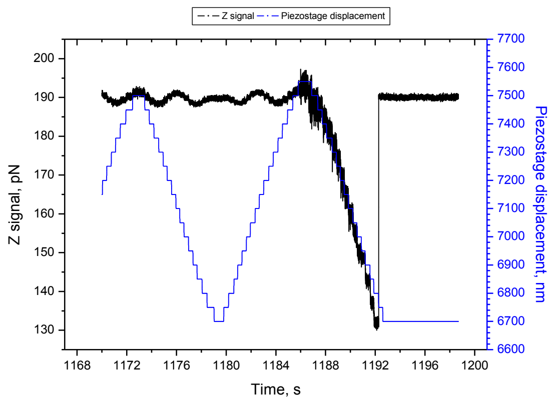


Рисунок 3. Сопоставление Z-сигнала квадратного детектора в координатах «сила» (чёрная линия) и смещения пьезостолика (серая ломаная линия) по направлению к микросфере при пошаговом подведении и отведении

На Рис.3 представлена хронограмма сигнала КвФД с наложенной ступенчатой кривой смещения пьезостолика. На отметке «1173 с» шум сигнала почти сопоставим с таковым для базовой линии, регистрируемой в отсутствие контакта микросферы и дна чашки. При дальнейшем сближении объектов (+50 нм на отметке «1185 с») наблюдается резкое усиление «шума», а при отведении пьезостолика (1185-1192 с) – резкий разрыв связи между микросферой и поверхностью чашки. На практике для достоверной фиксации факта соприкосновения требуется переместить пьезостолик с чашкой на 50-100 нм по направлению к микросфере. Ниже представлена серия подведений и отведений микросферы, обработанной бычьим сывороточным альбумином (БСА) в одно и то же место чашки при смещении пьезостолика на +100 нм от точки увеличения амплитуды «шума».

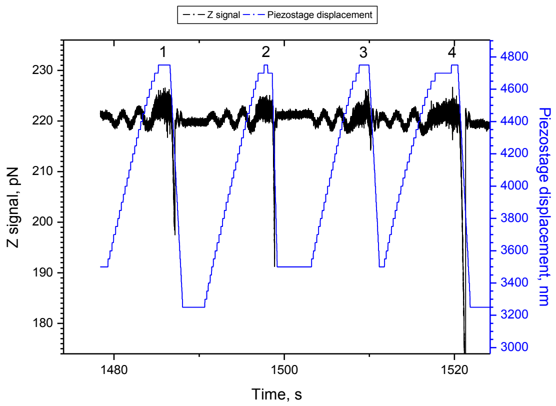


Рисунок 4. Серии отрывов, зарегистрированные при подведении микросферы, покрытой БСА, в одно и то же место чашки. Цифрами обозначены номера циклов подведения-отведения

Согласно приближённой оценке средние значения сил отрыва микросфер, обработанных альбумином, составили:

– в режиме «+50 нм»: 18 ± 14 пН (n = 15),

– в режиме «+100 нм»: 26 ± 16 пН (n = 10).

Таблица 1

Процент встречаемости исходов опытов при совершении одного (+50 нм, n = 39) и двух (+100 нм, n = 54) шагов пьезостолика после начала «шума»

Процент исхода опытов…

… без прикрепления, %		…с отрывом, %		… с необратимым прикреплением, %	
+50 нм	+100 нм	+50 нм	+100 нм	+50 нм	+100 нм
62.96	**58.97**	27.78	**25.64**	9.26	**15.38**

В обеих группах сравнения (см. Табл. 1), независимо от того, делал оператор один «шаг» и запускал отведение в начале формирования широкой «шумовой» дорожки или совершал дополнительный «шаг» пьезостолика по направлению к микросфере, процентное соотношение опытов было приблизительно одинаковым.

По итогам эксперимента можно сделать следующие выводы:

1) сближение микросферы и дна чашки закономерно приводит к резкому нарастанию колебаний микросферы, т.е. к увеличению среднеквадратичного смещения (СКС);

2) использование инверсии «ступеней» как единственного критерия соприкосновения оправдано, но лишь отчасти, поскольку к этому моменту микросфера уже не просто касается поверхности, а выходит под влиянием дна чашки из фокуса луча;

3) задержанное во времени определение момента касания приводит к появлению значительного количества исходов с необратимым связыванием микросфер с поверхностью чашки;

4) контакт микросферы и дна чашки происходит до стадии инверсии сигнала КвФД, предположительно на фазе «плато», и сопровождается нарастанием среднеквадратичного смещения микросферы;

5) для достоверной регистрации факта соприкосновения микросферы и поверхности чашки рекомендуется смещать пьезостолик на 100 нм дополнительно после наступления фазы «плато».

Список литературы

1. Cabrijan L., Lipozencic J. Adhesion molecules in keratinocytes // Clin. Dermatol. 2011. Vol. 29. I. 4. P. 427–431. doi: 10.1016/j.clindermatol.2011.01.012 (дата обращения – 12 февраля 2018).

2. Bonazzi M., Cossart P. Impenetrable barriers or entry portals? The role of cell-cell adhesion during infection / // J. Cell. Biol. 2011. Vol. 195. I. 3. P. 348–357. doi: 10.1083/jcb.201106011 (дата обращения – 2 февраля 2018).

3. Hauck C.R., Agerer F., Muenzner P. et al. Cellular adhesion molecules as targets for bacterial infection // Eur. J. Cell. Biol. 2006. Vol. 85. I. 3-4. P. 235–242. doi: 10.1016/j.ejcb.2005.08.002. (дата обращения – 22 января 2018).

4. Moroni O., Kheadr E., Boutin Y. et al. Inactivation of adhesion and invasion of food-borne *Listeria monocytogenes* by bacteriocin-producing *Bifidobacterium* strains of human origin // Applied and environmental microbiology . 2006. V. 72. I. 11. P. 6894–6901. doi: 10.1128/AEM.00928-06 (дата обращения – 1 февраля 2018).

5. Ikai A. A review on: atomic force microscopy applied to nano-mechanics of the cell // Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 2010. Vol. 119. P. 47–61. doi: 10.1007/10_2008_41 (дата обращения – 1 февраля 2018).

6. Liang M.N., Smith S.J., Metallo S.P. et al. Measuring the forces involved in polyvalent adhesion of uropathogenic *Escherichia coli* to mannose-presenting surfaces // Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A. 2000. Vol. 97. I. 24. P. 13092–13096. doi. 10.1073/pnas.230451697 (дата обращения – 21 декабря 2017).

7. Fallman E., Schedin, S., Jass J. et al. Optical tweezers based force measurement system for quantitating binding interactions: system design and application for the study of bacterial adhesion // Biosens. Bioelectron. 2004. Vol. 19. I. P. 1429–1437. doi: 10.1016/j.bios.2003.12.029 (дата обращения – 7 февраля 2018).

8. Sieben C., Kappel C., Zhu R. et al. Influenza virus binds its host cell using multiple dynamic interactions // PNAS. 2012. Vol. 109. I. 34. P. 13626–13631. doi: 10.1073/pnas.1120265109 (дата обращения – 29 января 2018).

Исследование бактериоцинов, продуцируемых бактериями рода *Lactococcus*

Люкина А.Л.[a], Зыкина С.Ю.[b], Лундовских И.А.[c]
бакалавр, студентка кафедры микробиологии[a]
магистрант, студентка кафедры микробиологии[b]
кандидат химических наук, доцент кафедры микробиологии[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: anastasiyalyukina@mail.ru;[a],zykina.svetl@yandex.ru [b]; ilund@mail.ru[c]

В работе представлены результаты исследований антибактериальной активности изолятов молочнокислых бактерий, выделенных из природных источников, обоснованы праймеры для выявления генов бактериоцинов широкого спектра действия, продуцируемых лактококками, проведен анализ геномов изучаемых микроорганизмов методом локус-специфичной ПЦР.

Аннотация. Способность продуцировать бактериоцины возникла вследствие конкуренции за экологические ниши между различными видами микроорганизмов.

Бактериоцины – синтезируемые на рибосомах бактериальные белки, обладающие антимикробным действием [Стоянова, с.3-4].

Молочнокислые бактерии как продуценты бактериоцинов являются перспективным объектом для фармацевтической биотехнологии. Наиболее хорошо изученными являются бактериоцины, продуцируемые различными видами лактобацилл. Именно бактериоцины, продуцируемые данной группой микроорганизмов, обладают выраженным антибактериальным действием [Furtado с.1-2]. Низин – единственный препарат бактериоцинов, выпускаемый в промышленных масштабах [Perez с.1-3].

Внедрению бактериоцинов в фармацевтическую биотехнологию позволили такие факторы как отсутствие множественной устойчивости к бкактериоцинам у патогенных штаммов микроорганизмов, а также их безопасность по отношению к макроорганизмам [Патент. 2585521 Российская Федерация, МПК].

Целью данной работы является оценка антибактериальной активности и характеристика бактериоцинов, продуцируемых изолятами молочнокислых бактерий рода *Lactococcus,* выделенными из различных источников.

Задачи, поставленные при выполнении работы:

1. Исследовать спектр антибактериальной активности изолятов лактококков;
2. На основе анализа научно-технической литературы выявить наиболее перспективные бактериоцины, продуцируемые бактериями рода *Lactococcus*;
3. Обосновать праймеры для выявления генов бактериоцинов широкого спектра действия в геномах лактококков методом ПЦР;
4. Провести скрининг генов бактериоцинов в геномах изолятов лактококков;
5. Обосновать выбор наиболее перспективных штаммов лактококков.

В ходе работы из различных источников выделено 21 природных изолятов микроорганизмов, которые по культурально-морфологическим и биохимическим свойствам соответствовали бактериям рода *Lactococcus*.

Ключевые слова: лактококки, бактериоцины, ПЦР.

Оценку антибактериальной активности изолятов лактококков проводили на штаммах энтеробактерий: *Proteus mirabilis, Hafnia alvei, Proteus vulgaris* штамм 1, *Providencia rettgeri* штамм 1, *Proteus vulgaris* штамм 2, *Salmonella pullorum, Photorhabdus luminescens,* Тест-штамм 28б, *Escherichia coli* штамм 1, Тест-штамм 23, *Escherichia coli* C 600.

Для оценки бактерицидного действия природных изолятов лактококков использовали метод агаровых слоев, согласно которому на плотную питательную среду MRS наносили точечно культуры изолятов лактококков. Чашки темостатировали 48 часов при 28 °С для получения колоний изолятов. Далее чашки заливали полужидким агаром LB с культурами тестируемых энтеробактерий. Чашки проинкубировали 2-3 суток при 37 °С. При оценке бактерицидной активности лактококков учитывали зону ингибирования роста тест-штаммов энтеробактерий по зонам просветления. В таблице 1 представлены данные по оценке влияния бактериоцинов на рост энтеробактерий.

Таблица 1

Влияние бактериоцинов на рост тест-штаммов энтерококков

Изолят №	Диаметр зоны ингибирования роста индикаторного штамма …, мм										
	Proteus	*Hafnia alvei*	*Proteus vulgaris*	*Providencia rettgeri*	*Proteus vulgaris*	*Salmonella pullorum*	*Photorhabdus luminescens*	Тест-штамм	*Escherichia coli* штамм 1	Тест-штамм 23	*Escherichia coli*
3	∞	28	8	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
4	∞	10	∞	∞	∞	∞	20	∞	∞	∞	14
5	∞	∞	∞	∞	16	∞	10	∞	12	8	∞

6	∞	∞	16	∞	∞	∞	20	∞	10	∞	∞
8	10	16	14	∞	∞	6	16	15	∞	∞	∞
9	∞	20	∞	18	∞	18	∞	10	∞	∞	10
12	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	20	∞	∞
13	∞	∞	∞	∞	∞	10	∞	∞	∞	10	∞
14	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
15	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
16	16	20	∞	∞	∞	28	∞	28	∞	∞	∞
18	24	18	∞	∞	∞	16	∞	10	∞	16	∞
19	26	10	∞	20	10	∞	∞	12	∞	∞	18
20	∞	∞	16	∞	10	24	8	∞	∞	10	∞
22	∞	∞	18	28	20	∞	8	∞	∞	∞	∞
25	26	∞	∞	∞	∞	∞	20	∞	∞	∞	∞
31	∞	56	∞	∞	30	44	∞	30	40	∞	16
32	∞	36	∞	40	40	46	∞	30	36	∞	2
33	∞	44	∞	44	42	50	∞	36	36	∞	14
34	∞	40	∞	∞	30	40	∞	34	40	∞	15
35	∞	59	∞	62	57	56	∞	56	50	∞	16

Примечание:

∞ - не обнаружено роста индикаторного штамма в пределах чашки Петри (выделены зеленым цветом), голубым цветом выделены диаметры зоны ингибирования более 25 мм, желтым цветом выделены диаметры от 11 до 24 мм, красным цветом выделены диаметры до 10 мм

Для оценки антибактериальной активности изолятов лактококков также был использован метод с использованием планшетного спектрофотометра.

Для культивирования тест-штаммов энтеробактерий использовали жидкую питательную среду LB. Выращивали энтеробактерии в термостатируемом шейкере при 37 °C 12-16 часов. Для стабилизации концентрации бактерий в культуре проводили разведения выращенных культур энтеробактерий 1:100 при помощи стерильной питательной среды LB.

При получении препаратов бактериоцинов, продуцируемых исследуемыми штаммами лактококков, использовали среду MRS. Штаммы лактококков культивировали сутки при 28 °C в шейкере-инкубаторе. Полученную культуру центрифугировали в режиме 8000 об/мин в течение 10 минут для осаждения и отделения клеток от среды культивирования. pH супернатантов доводили до значения 6,0 ед. pH раствором NaOH. Добавляя гидроксид натрия, инактивировали молочную кислоту. Далее инкубировали супернатант 10 минут при 80 °C для инактивации протеаз. После чего проводили стерилизацию препаратов текучим паром в течение 10 минут.

В лунках планшета смешивали препараты бактериоцинов изолятов лактококков и культуры тест-штаммов энтеробактерий в жидкой среде LB в соотношении 1:2. Планшеты инкубировали при температуре 37 °C при постоянном помешивании в шейкере-инкубаторе в течение 20 часов. После инкубации проводили расчеты по определению концентрации клеток энтеробактерий в суспензиях в лунках планшета посредством измерения поглощения света при длине волны 630 нм в планшетном спектрофотометре. Индекс ингибирования рассчитывали по формуле:

$$\text{Индекс ингибирования} = \left(1 - \frac{OD\ \text{опыт}}{OD\ \text{контроль}}\right) \times 100\,\%,$$

где опыт – лунка, содержащая 140 мкл индикаторной культуры тест-штамма + 70 мкл препарата бактериоцина, контроль – лунка, в которую вносили 140 мкл индикаторной культуры тест-штамма + 70 мкл чистой среды культивирования.

Интенсивность антибактериальной активности бактериоцинов определялась в процентах. Если значение индекса ингибирования (ИИ) приближалось к 100%, то можно судить о сильной выраженности ингибирующего действия препаратов бактериоцинов на рост культуры тест-штамма.

При расчетах ингибирования роста культур тест-штаммов и учете зон ингибирования на чашках Петри выяснилось, что все изоляты лактококков проявляют ярко выраженную антибактериальную активность. Но тест-штамм энтеробактрий №23 оказался менее чувствительным ко всем препаратам бактериоцинов. Штаммы *Escherichia coli* C600, *Providencia rettgeri* штамм 1 и тест-штамм 28б проявили среднюю чувствительность к препарату бактериоцина №9, штамм *Proteus vulgaris* №1 – к препарату бактериоцина №19.

Для определения присутствия генов бактериоцинов широкого спектра действия в геномах исследуемых изолятов лактококков были обоснованы праймеры, комплементарные специфичным участкам генов бактериоцинов лактококков, оптимизированы условия постановки локус-специфичной ПЦР. Структура праймеров представлена в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика праймеров для выявления генов бактериоцинов в геномах лактококков

Название бактериоцина	Структура праймеров	Длина ампликата, п.н.
Nisin A	f 5’ – ATTATAAGGAGGCACTC – 3’ r 5’ – CATGTCTGAACTAACAA – 3’	250
Nisin F	f 5’ – ATGAGTACAAAAGATTCAACTT – 3’ r 5’ – TTATTTGCTTACGTGAACGC – 3’	180
Nisin Z	f 5’ – GGATTTGGTATCTGTTTCGAAG – 3’ r 5’ – TCTTTCCCATTAACTTGTACTGTG – 3’	650
Lacticin Q	f 5’ – AAAGGAGAATTTTTATGAAAG – 3’ r 5’ – GTTTTTCAATGGTGTCATCAAC – 3’	280

Lactocyclicin Q	f 5’ – CATTTAGGTGCTCCAAGATGG – 3’ r 5’ – TGTTTAACGATGGCAGCAGC – 3’	146

Анализ амплификатов, полученных методом ПЦР на основе геномов исследуемых изолятов лактококков, проводили в 6 % полиакриламидном геле (кроме амплификатов реакции ПЦР с праймерами на фрагмент гена *nizZ*).

Электрофореграмма продуктов, полученных при постановке ПЦР с использованием праймеров, специфичных к участкам гена *nisF*, представлены на рисунке 1.

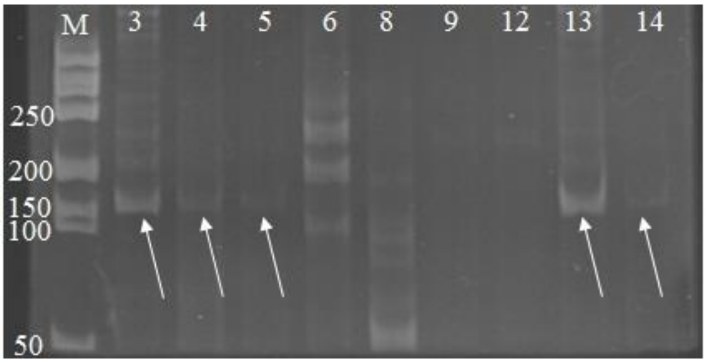


Рисунок 1. Электрофореграмма продуктов ПЦР, полученных с использованием праймеров, специфичных к участкам гена *nisF* (М – ДНК-маркеры, цифрами вверху рисунка обозначены номера изолятов, стрелками обозначены целевые амплификаты)

При проведении реакции ПЦР с праймерами, специфичными к гену *nisF* бактериоцина Nisin F, целевые амплификаты выявлены у изолятов № 3, 4, 5, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 25, 31. Целевой ген *nisA* выявлен в геноме изолятов № 13, 14, 15, 16, 25. Целевой ген *laqQ* выявлен у изолятов № 19, 31, 32, 33, 34, 35. Целевой ген *lycQ* обнаружен в геномах изолятов 3, 4, 6, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 25. Ген, кодирующий биосинтез низина Z, отсутствует в геномах исследуемых изолятов. В геномах изолятов № 8, 9, 12 нет ни одного гена, кодирующего биосинтез отобранных для исследований бактериоцинов, а в геномах изолятов №14, 15, 16, 19, 25 присутствует 3 разных гена бактериоцинов.

В дальнейшей работе планируется выделить чистые препараты бактериоцинов лактококков, провести анализ их структуры и влияния физико-химических факторов на антибактериальную активность.

Список литературы

1. Стоянова Л.Г. Новые бактериоцины лактококков и их практическое использование [Текст]: диссертация. Новые бактериоцины лактококков и их практическое использование кандидата. био. наук: 03.00.23. Мосвка., 2008. – 399 с. – Библиогр.: с.3-4.
2. Furtado D.N., Todorov S.D., Landgraf M., Destro T.Maria. Bacteriocinogenic *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* DF04Mi isolated from goat milk: Characterization of the bacteriocin // Sociedade Brasileira de Microbiologia. 2014. Vol. 45.(4). P. 1-2
3. Perez R.H. Zendo T., Sonomoro K. Novel bacteriocins from lactic acid bacteria (LAB): various structures and applications // Microbial cell factories. 2014. Vol. 13(1). P. 1-3.
4. Патент. 2585521 Российская Федерация, МПК C12P1/04, C12M1/02, C12M1/12, C12M1/36, C12R1/46/ Способ и технологическая линия производства низина / Иванова М.А.; заявитель и правообладатель Федеральная служба по интеллектуальной собственности. - № 2015108020/10; заявл. 10.03.15; опубл. 27.05.16, бюл. № 15.

Особенности использования пчелиными луговой нектароносной флоры

Митенёв Ю. Н.
кандидат с.-х. наук, доцент кафедры ПромБИС
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: usr10453@vyatsu.ru

Аннотация: В связи с усилением антропогенного пресса на природную среду в естественных биогеоценозах происходят существенные изменения в их численности и структуре. Целью исследований явилось выяснение вектора динамических процессов и их особенностей во взаимосвязи между энтомофильными растениями и насекомыми-опылителями, осуществляющими фуражировочную деятельность на конкретных видах растений. В качестве основного метода исследований структуры фитоценоза использовался метод Раункиера; для оценки численности и видового состава опылителей – метод постоянных квадратов и маршрутных методы. Приводятся данные о ботаническом составе и структуре пойменного луга на примере пойменных лугов Вологодской области, а также составе и численности луговой энтомофауны. Выяснены флористические предпочтения отдельных видов луговых насекомых, осуществляющих фуражировочную деятельность на нектарниках и пыльниках травянистых цветковых растений. Наибольшие предпочтения отмечаются в отношении сильных нектароносов, цветущих в данный конкретный период. Межвидовая конкуренция здесь наиболее выражена. Результаты данных исследований представляют интерес для экологии и энтомологии.

Ключевые слова: ботанический состав, фитоценоз, энтомофильные растения, фуражировочная активность, посещаемость, пчелиные, метод Раункиера, проективное покрытие, нектароносы, нектароносный конвейер.

Луговые угодья России занимают огромные площади. По данным национального портала «Природа России» в 2005 году площадь земель сельскохозяйственного назначения составляла 401 млн. га. В их составе сенокосы занимали 24 млн. га, а пастбища - 68 млн. га. Именно эти виды угодий, а также многолетние травы в составе пашни и составляют основную долю лугов [Национальный портал «Природа России», 2018].

По данным федерального статистического наблюдения, по состоянию на 1 января 2016 года площадь земель сельскохозяйственного назначения в России составляла 383,7 млн. га, в том числе сельскохозяйственных угодий – 197,7 млн. га, в т.ч. 18,7 млн. га – сенокосы и 57,2 млн. га – пастбища [Папаскири и др., 2017].

На сегодняшний день проблема использования земель сельскохозяйственного назначения является наиболее актуальной. Продолжается сокращение обрабатываемых площадей, участвующих в сельскохозяйственной деятельности. Естественные луговые угодья также сокращаются. Таким образом, кормовая база пчелиных, являющихся основными опылителями луговых энтомофильных растений, продолжает снижаться. И такая отрицательная динамика не могла не сказаться не только на численности насекомых-опылителей, но и бумерангом возвращается к самим луговым растениям, ограничивая возможности их генеративного возобновления.

Целью исследований являлась оценка геоботанического состава луговых угодий, находящихся в незатопляемой части поймы р. Юг Кичменгско-Городецкого района Вологодской области близ опустевшей деревни Поладово в месте впадения р. Кильченги. Данный участок был выбран исходя из соображений минимального влияния антропогенного фактора на природные экосистемы ввиду отсутствия ближайших жилых населённых пунктов в радиусе 10 км и отсутствия дорожной сети в условиях сильнопересечённой местности, а также ярко выраженного рельефа. Параллельно проводился учёт энтомофауны в увязке с их трофическими предпочтениями. На данной территории ежегодно отмечается миграция роёв пчёл, улетевших как с любительских пасек, так и в результате размножения пчелиных семей, живущих в дикой среде, а также фуражировка пчелиных семей, обитающих здесь в естественных природных укрытиях (дуплах деревьев).

Для оценки ботанического состава и видовой структуры луговых растительных сообществ использовался метод Раункиера, а также метод стационарных учётных площадок. Численность, видовой состав и трофические связи энтомофильных насекомых определялись только на стационарных площадках 1×1 м. Идентификация неизвестных видов насекомых проводилась с помощью Атласа насекомых [Корсун, 2017; Карцев и др., 2015] и частных энтомологических коллекций.

В данной статье будут представлены только данные по составу и структуре лугового фитоценоза, а также по посещаемости энтомофильными насекомыми некоторых видов травянистых растений в течение летнего сезона 2001 года.

Было установлено, что естественные луга незатопляемой поймы р. Юг имели следующий геоботанический состав (Табл. 1):

Таблица 1.

Геоботанический состав лугового травостоя

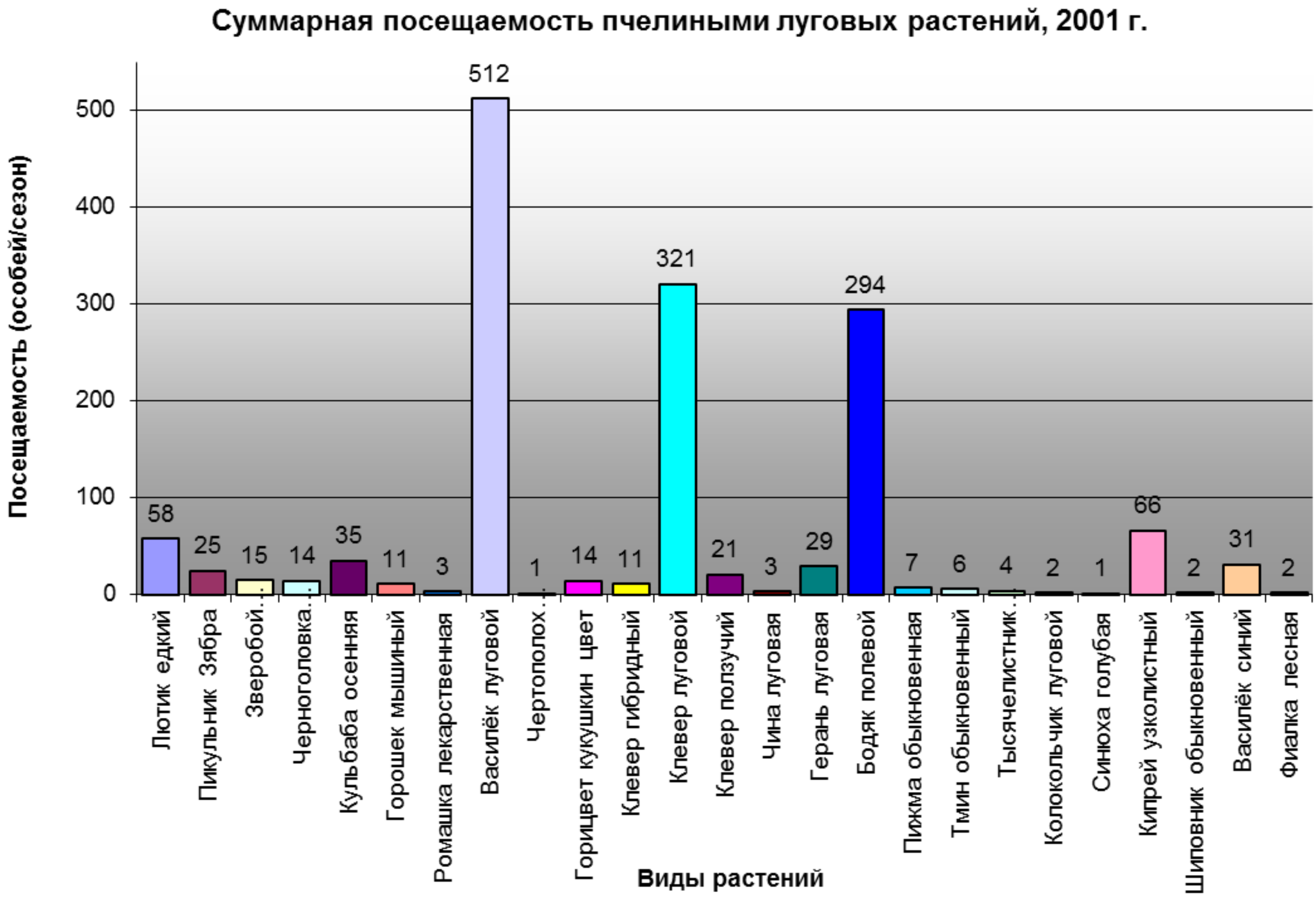
№ п/п	Виды растений	проду- ктивность,	ное по-	Встречае- мость, %	участие в травостое,	нектара,
1	Василёк луговой	194	1,98	18,00	1,44	2,79
2	Манжетка обыкновенная	0	6,92	36,00	11,09	0,00
3	Герань луговая	192	1,76	9,33	0,52	1,00
4	Зверобой продырявленный	47	0,14	3,33	0,03	0,01
5	Злаки	0	14,02	89,33	44,98	0,00
6	Пикульник зябра	44	1,32	10,00	1,25	0,55
7	Подмаренник цепкий	0	0,54	5,33	0,23	0,00
8	Кульбаба осенняя	91	1,50	4,67	0,32	0,29
9	Лютик едкий	10	4,44	47,33	9,07	0,91
10	Горошек мышиный	69	0,86	13,33	0,77	0,53
11	Тысячелистник обыкновенный	24	4,68	56,73	10,76	2,58
12	Синюха голубая	18	0,02	0,60	0,00	0,00
13	Чина луговая	15	2,28	25,33	2,41	0,36
14	Купырь лесной	180	0,26	1,33	0,04	0,07
15	Клевер луговой	90	6,32	26,00	8,12	7,31
16	Клевер ползучий	100	0,70	9,33	0,71	0,71

17	Клевер гибридный	115	0,72	4,66	0,31	0,36
18	Хвощ полевой	0	1,00	20,66	0,69	0,00
19	Бодяк полевой	185	1,38	14,66	2,73	5,05
20	Тмин обыкновенный	23	0,14	2,00	0,03	0,01
21	Подорожник большой	0	0,08	2,00	0,03	0,00
22	Лядвенец рогатый	30	0,06	1,33	0,02	0,01
23	Одуванчик лекарственный	105	0,94	10,67	0,88	0,92
24	Борщевик сибирский	110	0,18	2,00	0,03	0,03
25	Ромашка лекарственная	–	1,34	7,33	2,13	–
26	Фиалка лесная	–	0,56	8,67	1,21	–
27	Лютик ползучий	10	0,52	1,33	0,17	0,02
28	Василёк синий	39	0,00	0,00	0,00	0,00
29	Кипрей узколистный	353	0,00	0,00	0,00	0,00
	Итого	–	54,66	–	100,00	–
	Общий медовый запас					**23,51**

Флористическое разнообразие фитоценозов было представлено 29 видами луговых растений, из которых около 23 видов – нектароносы. Именно они и представляли интерес для пчелиных с точки зрения источников пищи, т.е. нектара и пыльцы. Однако, с точки зрения ресурсов основного энергетического корма пчелиных – нектара, их продуктивность значительно отличалась (от 180 до 353 кг/га). Наиболее сильными нектароносами являлись кипрей узколистный, василёк луговой, герань луговая, бодяк полевой и купырь лесной.

Общее проективное покрытие травостоя составляло 54, 66%, что говорило о том, что чуть меньше половины площади было непокрыто растительностью, а, следовательно, и сами растения находились в фазе интенсивного роста вегетативной массы. Наибольшую долю в проективном покрытии занимали злаковые травы (14,02%), отличающиеся более быстрыми темпами роста в начальные периоды вегетации. Однако, они не представляли интереса для пчелиных. Доля нектароносов в сложении проективного покрытия травостоя составляла около 30%, на основании чего можно заключить, что на данном этапе флуктуации фитоценоз мог предоставить насекомым относительно скудные ресурсы нектара, которые по приблизительной оценке составляли всего лишь 23, 51 кг/га.

Результаты учёта посещаемости представлены на рисунке 1.



Наиболее посещаемыми оказались растения трёх видов нектароносов – это василёк луговой (Centauréa jacéa) – 512 особей, клевер луговой (Trifolium praténse) – 321 особь и бодяк полевой (Cirsium arvense) – 294 особи. Именно эти виды вошли в группу наиболее сильных нектароносов с долей участия в травостое соответственно 1,44; 8,12 и 2,73%. Чёткой закономерности здесь явно не проявляется в связи с тем, что все они цветут и продуцируют нектар в разные календарные сроки, т.е. постепенно сменяют друг друга в нектароносном конвейере. Тем самым обеспечивается непрерывное поступление корма, хотя интенсивность выделения нектара при прочих равных факторах значительно меняется в течение сезона.

Таким образом, чем шире видовое разнообразие фитоценоза, чем больше в нём видов энтомофильных растений с разными циклами развития, тем большую ценность оно представляет для насекомых, и тем стабильнее такое сообщество во времени, ибо процессы генеративного размножения и трофики в нём находятся в состоянии динамического равновесия.

Список литературы

1. Национальный портал «Природа России» (http://www.priroda.ru/regions /earth/);

2. Папаскири Т.В., Ананичева Е.П., Фомкин И.В., Пэн Юньлун. Землеустройство как основной механизм ввода в оборот неиспользуемых земель сельскохозяйственного назначения // Папаскири Т.В., Ананичева Е.П., Фомкин И.В., Пэн Юньлун.// Московский экономический журнал 2/2017.

3. Корсун О.В. Насекомые Даурского заповедника. Полевой атлас // Атласы и путеводители Даурского заповедника.– Новосибирск: ООО «Дом мира», 2017.– 540 с: илл.

4. Карцев, Фарафанова, Ахатов: Насекомые европейской части России. Атлас с обзором биологии насекомых.– М., Изд-во «Фитон+», 2015. – 560 с.

Особенности инфракрасного портрета юных пловцов 7-8 лет

Морозова М.А.[a] , Пушкарева М.В.[b] , Заболотских О.А.[c]
Кандидат биологических наук, заведующий кафедрой
медико-биологических дисциплин[a]
магистрант [b], магистрант [c]
«Вятский государственный университет», Киров, Российская федерация [a, b, c]
E-mail: morozova_2406@mail.ru

Аннотация. В данном исследовании представлены результаты использования тепловизионной термографии юных пловцов 7-8 лет, занимающихся в группе начальной подготовки в спортивной школе «Быстрица». Исследования температуры поверхности кожи проведены до и после тренировочного плавания. Анализу подвергались температурные значения в разных частях тела: в области головы, шеи, туловища и в отделах конечности. В статье оценена симметричность температурных значений на поверхности кожи в области конечностей, а также обсуждается распределение температуры по всей поверхности тела. Полученные результаты легли в основу типирования адаптации юных пловцов (с учетом пола) по особенностям температурной реакции на пребывание к воде. В статье описаны различные типы адаптации, обозначенные как «Норма» и «Спазм», а также проявления дизадаптации, обозначенные как «Неудовлетворительная реакция» на прохождение дистанции в воде.

Ключевые слова: тепловизионная термография, температура поверхности тела, плавание.

Введение. Первые попытки применение тепловидения в исследованиях спортсменов относятся к 70-м годам XX века. Основным направлением применения тепловизионной термографии в спорте стала диагностика заболеваний спортсменов и оценка эффективности их реабилитации [Акимов, с. 90]. Есть единичные данные о применении тепловидения в легкой атлетике, велосипедном спорте, плавании, гребле [Milan Č., Brane Š., с. 85-86]. Первые результаты применения тепловидения в плавании описаны в 1977 году Wade и Veghte, которые описали повышение температуры в области работающих мыщц (трапециевидная, дельтовидная, мышцы плеча) у 4 пловцов [Wade C.E, с. 16]. Основной причиной невостребованности этого метода стала дороговизна и сложность работы тепловизионных комплексов того периода.

В последние годы тепловизионная диагностика стала более доступной востребованной как форма неинвазивного дистанционного контроля эффективности работы групп мышц [Воронов И.А., с.14-16]. В последние годы данный метод использован при исследовании влияния способов плавания на изменение температуры тела [Novotny J., с. 18; Seixas A., с. 92-94; Vardasca R., с. 125-126; Zaïdi H., с. 47-50].

Однако, исследований с применением этого метода у юных спортсменов, нами не выявлено, что делает данное исследование актуальным и придает ему научную новизну.

Постановка целей и задач исследования: Целью данного исследования является исследование поверхностной температуры тела юных пловцов как маркера, отражающего степень адаптированность организма к тренировкам в воде.

Методы исследования: В исследовании приняли участие 30 девочек и 62 мальчика 2009-2010 г.р., группы начальной подготовки «Спортивной школы «Быстрица» г. Кирова. Тепловизионное исследование проводили при помощи АПК «ПЕРГАМЕД» (Россия) с соблюдением всех условий термографии [Ткаченко Ю.А., с. 5-8]. Тепловизионное изображение (инфракрасный портрет) получали во время тренировки перед и после проплывания контрольной дистанции 200 метров на спине (с чередованием плавания на спине и груди по 50-метровым отрезкам) с вентральной и дорсальной поверхности тела после промакивания полотенцем кожи для устранения следов воды.

Качественный и количественный анализ проводили по температурным значениям в заданных симметричных точках звеньев тела, определяли средние значения и разницу температур до и после прохождения дистанции. Полученные результаты подвергнуты статистическому анализу по критерию t-Стъюдента

*Результаты исследований, их обсуждение***.** Анализ температуры тела юных пловцов до погружения в воду показал, что ее показатели не имели статистически значимых различий у девочек и мальчиков, разница температур между симметричными точками не превышала 0,4°C, что соответствует норме [Milan Č., с. 86].

Анализ инфракрасного изображения пловцов после прохождения дистанции показал следующее. Во все случаях отмечено снижение температуры поверхности тела, более выраженное в области конечностей, особенно, в области стоп. В большинстве случаев становится более выраженной асимметрия температурного распределения, что скорее всего, связано с отсутствием навыка техники плавания у данной группы обследованных .

Качественный анализ термограмм показал три характерных типа изменений температуры поверхности тела после дистанции (табл. 1, 2).

Таблица 1

Средние значения (M±m) температуры передней поверхности тела юных (7-8 лет) пловчих с разным типом реакции на нагрузки в воде

Области измерения температуры	Норма, n=12		Спазм, n=6		Неудовлетворительная реакция, n=12	
	До воды	После воды	До воды	После воды	До воды	После воды
	M±m	M±m	M±m	M±m	M±m	M±m
Правая кисть	33,78±0,54	33,29±0,39	33,21±0,59	31,29±0,3*	34,62±0,67	32,63±0,62*
Левая кисть	33,89±0,47	33,33±0,31	32,99±0,53	31,42±0,32*	34,62±0,74	32,33±0,74*
Правое предплечье	33,82±0,40	31,88±0,49*	33,87±0,37	31,19±0,58*	34,22±0,82	30,23±0,67*
Левое предплечье	33,98±0,44	31,80±0,47*	34,00±0,43	31,85±0,56*	33,58±0,79	29,97±0,55*
Правое плечо	33,91±0,51	32,94±0,49	34,44±0,33	32,47±0,28*	34,46±0,75	30,74±0,60*

Левое плечо	34,39±0,41	32,48±0,42*	34,69±0,41	33,13±0,51*	34,57±0,79	31,05±0,66*
Подбородок	33,72±0,43	32,89±0,49	33,42±0,46	31,86±0,82	34,81±0,79	30,85±0,63*
Лоб	35,19±0,24	34,03±0,37*	34,83±0,45	33,84±1,11	35,64±0,65	32,95±0,35*
Правое бедро	32,90±0,43	30,98±0,33*	33,08±0,54	31,25±0,77	33,25±0,82	29,63±0,58*
Левое бедро	32,70±0,43	30,86±0,33*	33,02±0,67	30,93±0,65*	33,35±0,88	29,50±0,58*
Правая голень	33,71±0,53	31,68±0,34*	33,45±0,51	31,34±0,64*	34,39±0,91	30,06±0,67*
Левая голень	33,72±0,53	31,62±0,36*	33,37±0,51	31,41±0,74	34,34±0,94	29,91±0,64*
Правая стопа	33,63±0,56	31,78±0,37*	33,51±0,46	30,66±0,58*	34,59±0,84	30,52±0,65*
Левая стопа	33,55±0,50	31,52±0,48*	33,33±0,75	30,74±0,67*	34,67±0,91	30,81±0,64*

* - значение статистически различимо по критерию t-Стъюдента, $p<0,05$

Первый тип реакции характеризуется незначительным понижением температуры после воды (не более 2°С) и отмечен в 40% случаев у девочек и 31,7% у мальчиков. При этом статистически различимо температура понижается в лишь области нижних конечностей. Аналогичная реакция была выявлена нами ранее в 60 % случаев у пловцов 2-3 года обучения и в 80% среди мастеров и кандидатов в мастера спорта. Поэтому такой тип реакции был определен нами как «Норма».

Таблица 2

Средние значения (M±m) температуры передней поверхности тела юных (7-8 лет) пловцов с разным типом реакции на нагрузки в воде

Области измерения температуры	Норма, n=20		Спазм, n=23		Неудовлетворительная реакция, n=18	
	До воды	После воды	До воды	После воды	До воды	После воды
	M±m	M±m	M±m	M±m	M±m	M±m
Правая кисть	32,54±0,36	32,87±0,21	31,71±0,27	30,51±0,34*	35,91±0,33	32,36±0,47*
Левая кисть	32,51±0,37	32,83±0,27	31,67±0,27	30,34±0,35*	35,66±0,35	32,60±0,50*
Правое предплечье	33,11±0,33	32,50±0,47	33,04±0,25	31,54±0,36*	35,44±0,33	31,25±0,35*
Левое предплечье	33,32±0,36	32,53±0,41	33,06±0,26	31,33±0,40*	35,46±0,34	30,91±0,37*
Правое плечо	33,79±0,34	33,12±0,41	33,82±0,28	32,08±0,48*	35,70±0,33	31,81±0,38*
Левое плечо	34,08±0,29	33,23±0,40	33,70±0,30	32,32±0,42*	35,63±0,36	31,98±0,40*
Подбородок	33,36±0,29	32,64±0,47	32,63±0,36	30,84±0,38*	35,65±0,47	31,29±0,40*
Лоб	34,51±0,26	33,57±0,40	34,08±0,31	32,69±0,38*	36,63±0,34	32,44±0,46*
Правое бедро	32,59±0,27	31,21±0,42*	32,33±0,27	30,73±0,35*	34,43±0,35	30,57±0,35*
Левое бед-	32,51±0,2	31,24±0,3	32,41±0,	30,67±0,3	34,32±0,	30,45±0,3

ро	8	5*	28	5*	36	6*
Правая голень	33,17±0,26	31,78±0,37*	32,91±0,30	30,82±0,44*	35,22±0,40	30,90±0,32*
Левая голень	32,99±0,28	31,54±0,30*	33,06±0,30	30,82±0,43*	35,26±0,33	30,96±0,32*
Правая стопа	32,98±0,34	31,64±0,37*	32,05±0,32	30,26±0,39*	35,76±0,34	31,58±0,42*
Левая стопа	32,96±0,41	31,64±0,45*	32,16±0,22	30,29±0,42*	35,84±0,34	31,74±0,40*

* - значение статистически различимо по критерию t-Стъюдента, $p<0.05$

Второй тип реакции характеризовался более выраженным понижением температуры в области подбородка и дистальных отделов конечностей более на 2-3°С. Такой тип также был выявлен нами у более опытных спортсменов в 20-40% случаев. В связи с тем, что эти спортсмены при опросе указывали на ощущения зябкости рук и ног, мы предполагаем, что такой тип реакции имеет сосудистый характер и был назван нами «Спазм».

Третий тип реакции, характеризующийся выраженным статистически различимым снижением температуры на 3-5°С во всех исследованных областях тела, не выявленный нами у более опытных спортсменов, отнесен к категории «Неудовлетворительная реакция». Полагаем, что этот тип является проявлением дизадаптации к нагрузке в воде и характеризуется избыточной теплоотдачей. Такой тип реакции выявлен в 40% случаев у девочек и 28,6% случаев у мальчиков группы начальной подготовки. Полагаем, что сохранение такого типа реакции в процессе дальнейших занятий плаванием может негативно сказываться на состоянии здоровья, препятствовать росту спортивных результатов юных пловцов

Заключение: В результате проведенного исследования можно сделать вывод о том, что температура поверхности тела отражает особенности адаптации юных пловцов на тренировки в воде. Показано, что у детей, занимающихся плаванием в 28-40% случаев отмечается снижение температуры тела на 3-5 градусов, что свидетельствует об избыточной теплоотдаче во время тренировки и может негативно отражаться на состоянии их здоровья.

Список литературы

1. Акимов Е.Б., Андреев Р.С., Каленов Ю.Н. и др. Температурный портрет человека и его связь с аэробной производительностью и уровнем лактата в крови // Физиология человека. 2010. №4. С. 89–101.

2. Milan Č., Brane Š. Use of the thermovision method in sport training // Physical Education and Sport. 2007. №1. P. 85–94.

3. Wade C.E., Veghte J.H. Thermographic evaluation of the relative heat loss by area in man after swimming // Aviat Space Environ Med. 1977. P. 16–18.

4. Воронов И.А. Информационные технологии в физической культуре и спорте. СПБ. 2005. 80 с.

5. Novotny J., Rybarova S., Zacha D. The influence of breaststroke swimming on themuscle activity of young men in thermographic imaging // Acta Bioeng Biomech. №17. P. 17–21.

6. Seixas A, Gonjo T, Vardasca R A preliminary study on the relationship between energy expenditure and skin temperature in swimming // Bordeaux. 2014. P.90–97.

7. Zaïdi H., Taïar R., Fohanno S., Polidori G. The influence of swimming type on the skin-temperature maps of a competitive swimmer from infrared thermography. // Acta of Bioengineering and Biomechanics. 2007. №1. P. 47–51.

8. Ткаченко Ю.А., Голованова М.В., Овечкин А.М. Клиническая термография (обзор основных возможностей). Нижний Новгород. 1998. 96 с.

9. Zaïdi H., Taïar R., Fohanno S., Polidori G. The influence of swimming type on the skin-temperature maps of a competitive swimmer from infrared thermography. // Acta of Bioengineering and Biomechanics. 2007. №1. P. 47–51.

Изучение козараженности клещей возбудителями эрлихиоза и анаплазмоза в Кировской области

Бессолицына Е.А.[a], Ноздрина Е.В.[b], Волков С.А.[c]
Кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Центра превосходства «Фармацевтическая биотехнология»[a]
Студент 4 курса[b], аспирант 4 курса[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
e-mail: bess2000@mail.ru[a], lena_nozdrina@mail.ru[b], volkov210691@mail.ru[c]

Аннотация: в настоящее время в связи с регистрацией случаев возникновения наиболее выраженных осложнений при одновременном заражении возбудителями анаплазмоза и эрлихиоза актуальной становится работа по изучению козараженности клещей указанными паразитами. Целью данного исследования является анализ козараженности клещей, собранных на территории Кировской области в период с 2010 по 2017 год, возбудителями анаплазмоза и эрлихиоза. Анализ клещей проводился при помощи полимеразной цепной реакции. Анализ полученных данных показал наличие клещей, одновременно зараженных возбудителями анаплазмоза и эрлихиоза, в том числе *Ehrlichia chaffeensis* и *Ehrlichia canis*, что указывает на отсутствие конкуренции между данными организмами в векторе. Низкий процент козараженности говорит о независимом развитии паразитов в организме клеща. Результаты данной работы могут применяться для разработки диагностических систем и мониторинга зараженности возбудителями анаплазмоза и эрлихиоза.

Ключевые слова: анаплазмоз, эрлихиоз, козараженность.

Введение

Анаплазмоз и эрлихиоз представляют собой трансмиссивные природно-очаговые заболевания человека и животных, основным переносчиком которых являются иксодовые клещи. К общим клиническим проявлениям данных заболеваний относят лихорадку, анемию, боли в мышцах, анорексию, появление тошноты и рвоты. При отсутствии лечения заболевания могут закончиться летальным исходом [Zhang, с. 610; Wang, с. 1; Абрамов, с. 239].

В медицинской и ветеринарной практике описаны случаи, когда при укусе клеща человек и животные одновременно заражались возбудителями анаплазмоза и эрлихиоза. Такая коинфекция отличается наиболее выраженными симптомами и наиболее вероятным развитием осложнений [Ильинских, с.377].

Предполагается, что совместно эти возбудители могут вызывать более серьезные заболевания такие, как лейкоз, тромбоцитопению, апластическую анемию, истинную полицитемию, системную красную волчанку и другие аутоиммунные заболевания [Kallick, c.891; Al Izzi, c.471; Silveira, c.242; Young, c. e3]. Однако описанные явления требуют дальнейшего внимательного изучения. В связи с этим актуальным становится изучение клещей на предмет одновременного носительства возбудителей анаплазмоза и эрлихиоза.

Целью настоящей работы является анализ козараженности клещей, собранных на территории Кировской области в период с 2010 по 2017 год, возбудителями эрлихиоза и анаплазмоза.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Подобрать праймеры для идентификации возбудителей анаплазмоза и эрлихиоза с помощью полимеразной цепной реакции.
2. Выделить суммарную ДНК из собранных клещей и проверить на наличие ДНК возбудителей.
3. Проанализировать полученные результаты.

Материалы и методы

Сбор клещей проводили с растительного покрова на движущегося учетчика и флаг или волокушу из вафельной ткани размером 60 см х100 см [Иерусалимский, с.359], а также вручную с одежды людей и домашних животных (собак, кошек).

Суммарную ДНК выделяли из фиксированных в 70% этаноле клещей с помощью гуанидинтиоизоцианатного метода [Sambrook, c.1626].

Исследование суммарной ДНК, выделенной из клещей, проводили с помощью полимеразной цепной реакции. Для амплификации использовали следующие пары праймеров:

Для обнаружения возбудителей анаплазмоза:

AnapF Forward 5'- GTGAGAGACTATCACGTTGATAGG-3'

AnapR Rearward 5'- AATGTTACCGGGTGTTTCACTCC-3'

Для обнаружения возбудителей эрлихиоза:

EhlF 5'-TTGACATGAAGGTGCTATCCCTCC-3'

EhrlR 5'-TTTCCTTAGAGTGCCCAGCATTACC-3'

Для обнаружения *E.chaffeensis*:

EcfF Forward 5'- CCAAGAATAGAGCTTGAAG -3'

EcfR Rearward 5'- GATTTAGTATCCATGTTTGAAG -3'

Для обнаружения *E.canis*:

EcnF Forward 5'- GCAAAAAAATTCTTATAACAACTGC -3'

EcnR Rearward 5'- CTATTCGTTCAGATACGAGAAC -3'

Состав реакционной смеси на 1 пробирку: 2 мкл пробы (50 нг), 1X буферный раствор Taq-ДНК-полимеразы (1,5 mM $MgCl_2$) («Sybenzyme»), 0,5 мкл смеси дезоксинуклеозидтрифосфатов (4 мМ) («Sybenzyme»), прямой и обратный праймеры по 1 мкл каждого (10 пмоль) («Syntol»), 0,75 мкл Taq-полимеразы (5 Ед/мкл) («Sybenzyme»), вода до конечного объема 10 мкл.

Условия ПЦР:

Для возбудителей эрлихиоза: 1 цикл денатурации – 94˚С, 5 мин; 40 циклов – 94˚С, 30 сек; 42˚С, 30 сек и 72˚С, 30 сек; 1 цикл достройки – 72˚С, 5 мин.

Для возбудителей анаплазмоза: 1 цикл денатурации – 94˚С, 5 мин; 40 циклов – 94˚С, 30 сек; 44˚С, 30 сек и 72˚С, 30 сек; 1 цикл достройки – 72˚С, 5 мин.

Продукты амплификации разделяли с помощью электрофореза в 6% полиакриламидном геле, который окрашивали бромистым этидием.

Анализ полученных данных и обсуждение

В период с 2010 по 2017 год проанализирован 1161 клещ. Все клещи собраны в городе Киров и районах области.

На рисунке 1 представлен процент клещей, зараженных анаплазмозом и эрлихиозом. Полученные данные указывают на схожие периоды колебания численности возбудителей данных заболеваний. С 2010 по 2017 год наблюдаются два пика зараженности: в 2011 и в 2016 годах. Зараженность анаплазмозом составила 36,5% в 2011 году и 25% в 2016. Для эрлихиоза эти значения составили 60,6% и 52,5% соответственно.

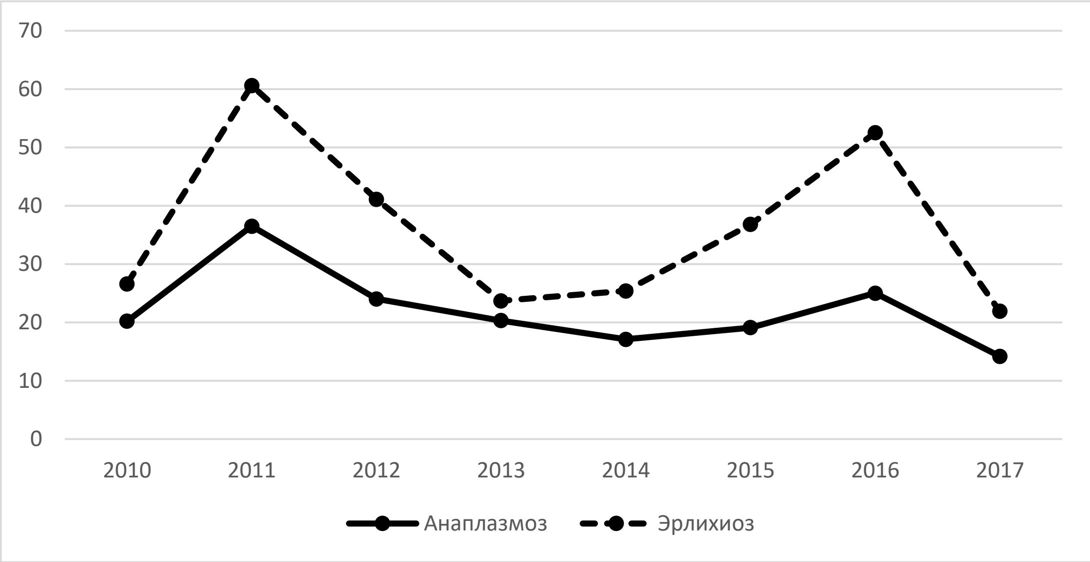


Рисунок 1. Процент зараженных анаплазмозом и эрлихиозом клещей.

Соотношение клещей, зараженных разными видами эрлихий, также указывает на закономерность (Рис.2). Для изучения выбраны наиболее патогенные для нашей местности виды: *Ehrlichia chaffeensis* и *Ehrlichia canis*. Наблюдается определенная корреляция численности данных видов. Максимальная численность возбудителей достигается в 2011 и в 2015 годах для *Ehrlichia chaffeensis* и составляет 21,1 % и 9,1%, а для *Ehrlichia canis* в 2012 и в 2015 годах – 6,2% и 8,6% соответственно. Причем отмечается высокий процент зараженности *Ehrlichia chaffeensis*, распространенной на территории Северной и Южной Америки [Широбоков, с.859].

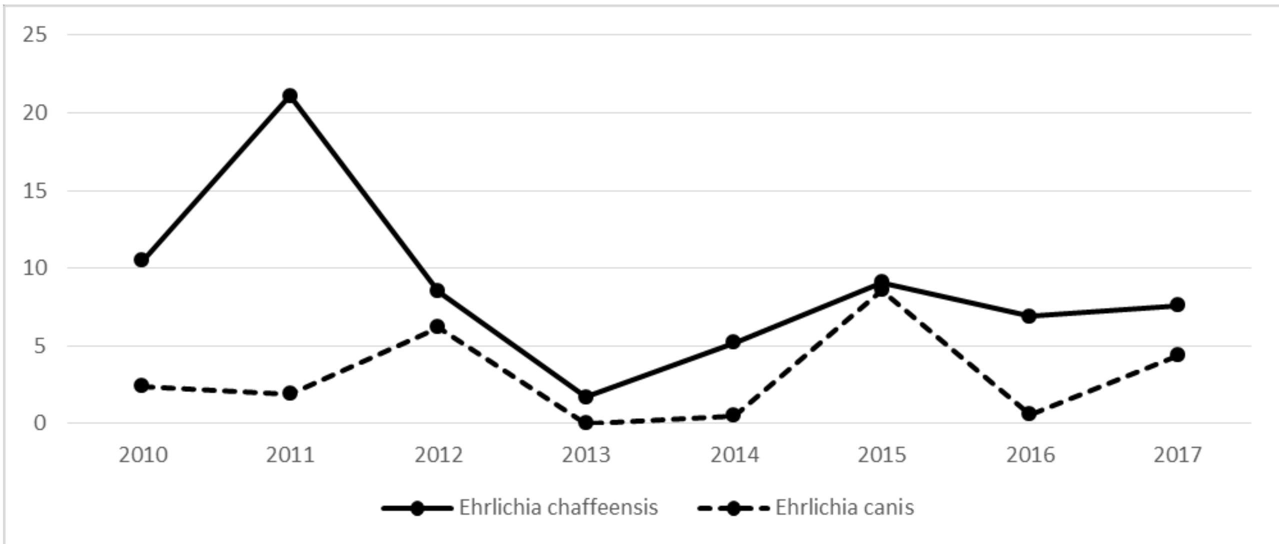


Рисунок 2. Процент клещей, зараженных *Ehrlichia chaffeensis* и *Ehrlichia canis*.

Из всех исследуемых клещей отобрали тех, которые одновременно заражены возбудителями эрлихиоза и анаплазмоза. Графики козараженности клещей (Рис.3) соотносятся с общим колебанием численности возбудителей, а также с колебанием численности *Ehrlichia chaffeensis* и *Ehrlichia canis*.

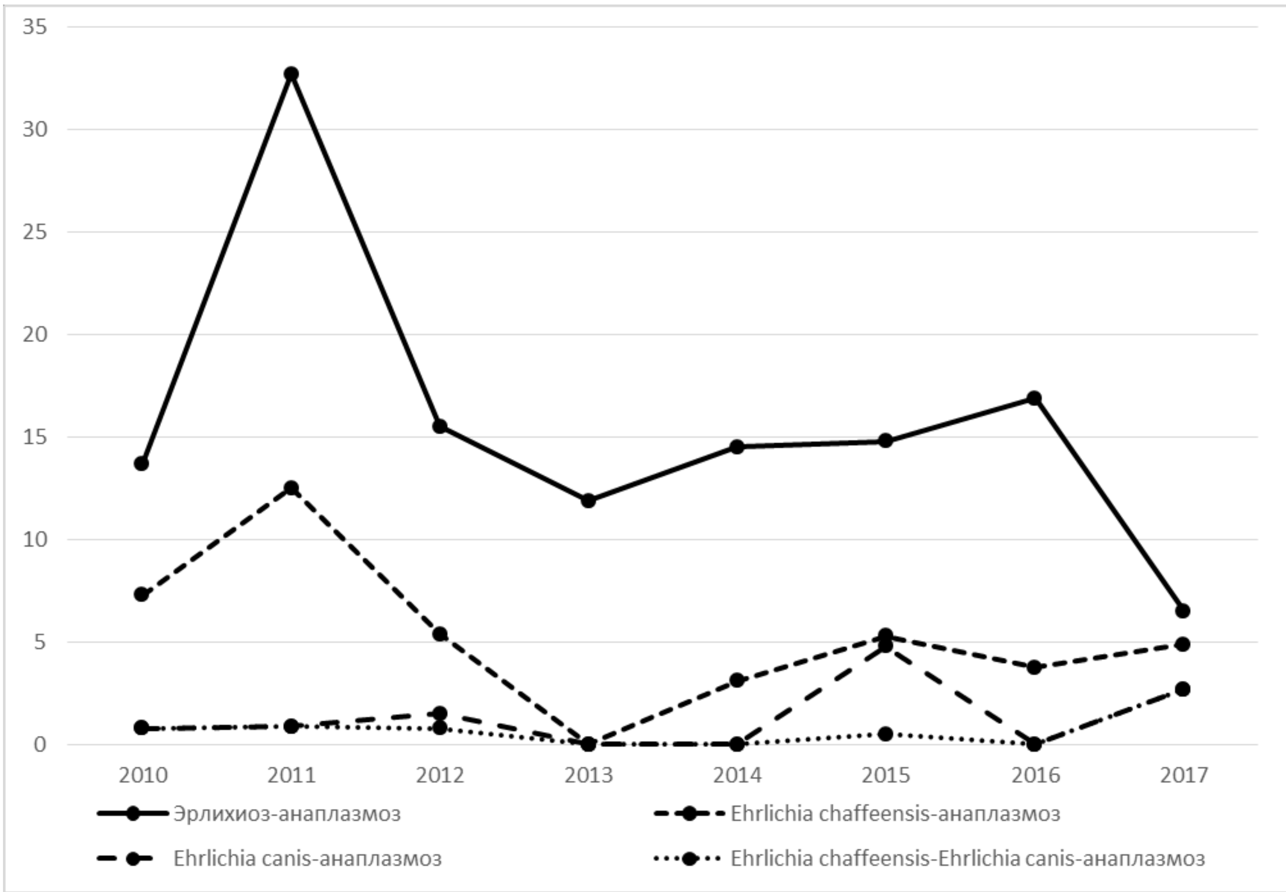


Рисунок 3. Процент козараженности клещей возбудителями анаплазмоза и эрлихиоза.

Полученные данные указывают на совместное существование возбудителей анаплазмоза и эрлихиоза в пределах одного вектора. При чем эти организмы не являются конкурентами, несмотря на одинаковое место обитания в организме клеща. Низкий процент козараженности видами *Ehrlichia chaffeensis* и *Ehrlichia canis* и возбудителями анаплазмоза указывает на отсутствие жесткой зависимости данных организмов друг от друга.

Выводы

Анализ полученных данных показал отсутствие конкуренции между возбудителями анаплазмоза и эрлихиоза, а также их независимое развитие в организме клеща.

Список литературы

1. Zhang, J.Z. The developmental cycle of *Ehrlichia chaffeensis* in vertebrate cells // Cellular Microbiology. 2006. №9. P. 610-618. URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16987329 (дата обращения: 18.01.2018)

2. Wang Y, Chen C, Zhang L. Molecular characterization of Msp2/P44 of Anaplasma phagocytophilum isolated from infected patients and Haemaphysalis longicornis in Laizhou Bay, Shandong Province, China. // PLoS One. 2013 Oct 22;8 (10): e78189. P. 1-9. URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3805589/ (дата обращения: 18.01.2018)

3. Анаплазмозы животных. / Абрамов И.В. и др. М. Изд. «Колос», 1965. С.239.

4. Ильинских, Е.Н. Клинико-эпидемиологические аспекты микст- и моноинфекций, вызванных эрлихиозами человека и иксодовым клещевым боррелиозом в Томской области // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. №5. С. 377-380

5. Kallick C.A., Friedman D.A., Nyindo M.B. Could ehrlichial infection cause some of the changes associated with leukemia, myelodysplastic diseases and autoimmune disorders, and offer antibiotic treatment options? // Medical Hypotheses 2015. Vol.85 P.891–893. URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Could+ehrlichial+infection+cause+some+of+the+changes+associated+with+leukemia%2C+myelodysplastic+diseases+and+autoimmune+disorders%2C+and+offer+antibiotic+treatment+options%3F+ (дата обращения: 22.01.2018)

6. Al Izzi S., Martin D.S., Chan R.Y., Leutenegger C.M. *Babesia canis vogeli*, *Ehrlichia canis*, and *Anaplasma platys* infection in a dog. // Veterinary Clinical Pathology. 2013. Vol 42/4 P.471–475. URL: https://www.ncbi.nlm.nih.

gov/pubmed/?term=Babesia+canis+vogeli%2C+Ehrlichia+canis%2C+and+Anaplasma+platys+infection+in+a+dog (дата обращения: 22.01.2018)

7. Silveira J.A. et al. The first clinical and laboratory evidence of co-infection by *Anaplasma phagocytophilum* and *Ehrlichia canis* in a Brazilian dog. // Ticks and Tick-borne Diseases. 2015. Vol. 6, Issue 3. P. 242-245. URL: http:// linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877-959X(15)00016-3 (дата обращения: 22.01.2018)

8. N. P. Young and C. J. Klein. Encephalopathy with seizures having PCR-positive *Anaplasma phagocytophilum* and *Ehrlichia chaffeensis* // European Journal of Neurology. 2007. Vol. 14, Issue 2. P. e3-e4. URL: http://dx.doi.org/10.1111/j.1468-1331.2006.01582.x (дата обращения: 23.01.2018)

9. Иерусалимский А.П. Клещевой энцефалит. Руководство для врачей. Новосибирск, 2001. 359 с.

10. Sambrook J., Fritch T., Maniatis T. Molecular cloning: a laboratory manual. NY: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989. P.1626.

11. Широбоков, В.П. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология: учебник для студ. высш. мед. учеб. заведений. - Винница: Нова Книга, 2015. - 856 с.

Анализ флоры ООПТ «Белаевский бор»

Пересторонина О. Н.[a], Охотников М. В.[b]
кандидат биологических наук, заведующий кафедрой биологии и методики обучения биологии[a]
студент института биологии и биотехнологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: botany-vsu@yandex.ru

Аннотация: Сосновые леса – интразональные сообщества, являются одной из стадий при естественном восстановлении зональных типов фитоценозов. На территории Кировской области сосняки являются местом произрастания степных видов растений, редких для таежной зоны. С целью сохранения дюнного ландшафта и видового разнообразия многие сосновые леса южной части области являются охраняемыми территориями. С ограничением лесохозяйственной деятельности происходит обеднение видового состава и трансформация сосняков в другие типы лесов. Цель исследования – выявить видовое богатство и провести оценку флористического состава лесных сообществ памятника природы регионального значения «Белаевский бор». В работе были выявлены редкие и уязвимые виды растений, даны рекомендации по их охране.

Ключевые слова: флора, особо охраняемая природная территория, сосновые леса, Белаевский бор

Кировская область, согласно ботанико-географическому делению [Растительность европ. части СССР, 1980, с. 102], входит в состав Уральско-Западносибирской провинции Евразиатской таежной (хвойно-лесной) области на положении Камско-Печерско-Западносибирской подпровинции. По направлению с севера на юг Кировская область охватывает три растительные подзоны – средняя тайга, южная тайга и подзона хвойно-широколиственных (подтаежных или смешанных) лесов. Больше половины площади региона покрытой лесом приходится на хвойные леса – 3914,4 тыс. га, из них сосновые насаждения составляют 1602,5 тыс. га [Тюрин, Салин, 2017, с. 28]. Сосняки по территории области встречаются отдельными участками, в основном по песчаным террасам вдоль речных долин. Крупные массивы сосновых лесов имеются в юго-восточной части области, в левобережье реки Вятки и в бассейнах ее притоков. Здесь, в подзоне смешенных лесов, встречается много сложных сосняков, в составе которых отмечается наличие таежных, широколиственных и степных видов растений [Савиных и др., 2014, с. 64]. Одним из интересных участков по флористическому составу является особо охраняемая природная территория (ООПТ) «Белаевский бор». С 1997 года имеет статус комплексного (ландшафтного) регионального памятника природы. Сообщество входит в состав Шварихинского участкового лесничества Нолинского лесничества, имеет площадь 1889,47 га. Ландшафтная структура бора хорошо изучена [Чепурнов и др., 2015 a, с. 167; Чепурнов и др., 2015 b, с. 308], а флористическая и фитоценотическая структура бора исследована недостаточно.

Цель данной работы – проанализировать флористический состав лесных сообществ ООПТ «Белаевский бор» и предложить рекомендации по сохранению видового разнообразия.

В ходе работы были обработаны результаты рекогносцировочных исследований и 13 геоботанических описаний различных типов лесов: сосняк лишайниковый, сосняк зеленомошный, сосняк бруснично-зеленомошный с елью, сосняк зеленомошно-папоротниковый с примесью березы, елово-сосновый зеленомошно-кисличный лес, сосново-еловый лес с пихтой зеленомошно-разнотравный, березовый лес зеленомошно-брусничный с примесью сосны, сосново-березовый лес разнотравный, осинник разнотравный, черноольшанник разнотравный, ивняк разнотравно-злаково-осоковый. Геоботанические описания были выполнены по общепринятым методикам [Шенников, 1964, с. 38; Работнов, 1983, с. 71; Работнов, 1992, с. 65; Ипатов, 1999, с. 24].

Систематический анализ выявил, что лесная флора ООПТ «Белаевкий бор» насчитывает 163 видов высших сосудистых растений из 51 семейства.

Основу флоры составляют покрытосеменные растения, насчитывающие 146 видов или 89,6 % от общего числа видов из 46 семейств, среди них преобладают двудольные – 123 вида или 75,5 % от общего числа видов, однодольные составляют 23 вида (14,1 %). Соотношение однодольных и двудольных выражается пропорциональной зависимостью 1 : 5,3.

Сосудистые споровые представлены 11 видами из 3 семейств, что составляет 6,7 % от общего числа видов, голосеменные – 6 видов из 2 семейств (3,4 %).

Средний уровень богатства в одном семействе составляет 3,2 вида. В лесной флоре Белаевского бора насчитывается 15 семейств, число видов которых превышает средний уровень. Они содержат вместе 108 видов, что составляет 66,3 % от общего числа видов. По 2-3 вида содержат 13 семейств (19,6 %), и 23 семейства – по 1 виду (14,1 %).

Ведущие 10 семейств включают 88 видов, что составляет 54,1 % от общего числа видов выявленной флоры. Спектр ведущих семейств лесной флоры Белаевского бора (Рис. 1): Asteraceae – 19 видов (11,7 %), Rosaceae – 15 видов (9,2 %), Fabaceae, Poaceae – по 10 видов (по 6,1 %), Lamiaceae – 7 видов (4,3 %), Polypodiaceae, Apiaceae – по 6 видов (по 3,7 %), Pinaceae, Ranunculaceae, Scrophulariaceae – по 5 видов (по 3,1 %).

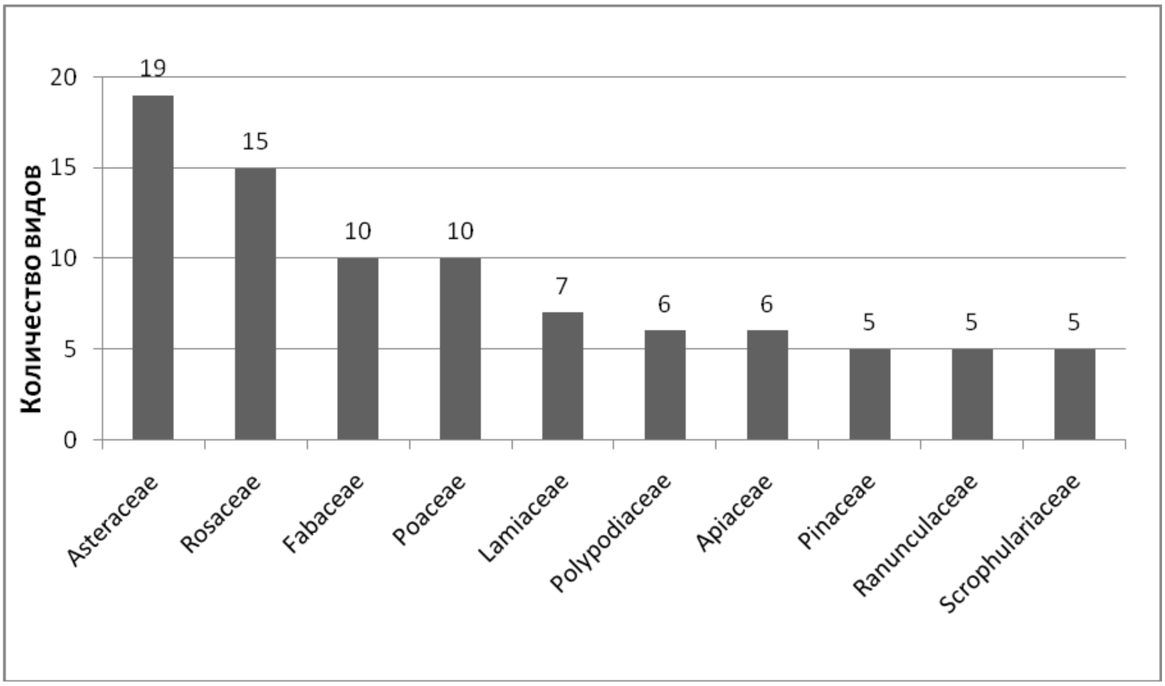


Рисунок 1. Спектр ведущих семейства лесной флоры ООПТ «Белаевский бор»

В целом спектр ведущих семейств типичен для флоры Кировской области, единственное отличие – семейство Poaceae уступило второе место семейству Rosaceae.

Лесная флора Белаевского бора сочетает в себе представителей южной тайги, зоны широколиственных лесов, включает редкие и исчезающие виды.

Cypripedium calceolus L. (сем. Orchidaceae) – венерин башмачок настоящий – редкий малочисленный вид, имеет III категорию охраны, занесен в Красную книгу Российской Федерации [Красная книга Кировской области, 2014, с. 218]. Растет в лесах, предпочитает места с повышенной влажностью почвы. Отмечена одна ценопопуляция в елово-сосновом лесу разнотравном, с низкой освещенностью.

Centaurea sumensis Kalen. (сем. Asteraceae) – василек сумской – редкий малочисленный вид, имеет III категорию охраны [Красная книга Кировской области, 2014, с. 211]. Произрастает в сухих сосновых лесах. Встречаются единичные особи в сосняках лишайниковых и зеленомошниковых, а также по опушкам леса.

В Белаевском бору произрастают также редкие и уязвимые виды, не внесенные в Красную книгу Кировской области, но нуждающиеся на территории области в постоянном контроле и наблюдении [Красная книга Кировской области, 2014, с. 310].

Отмечены редкие и уязвимые виды из семейств Orchidaceae – любка двулистная (*Platanthera bifolia* (L.) L. C. Rich.), Liliaceae – ландыш майский (*Convallaria majalis* L.), Ranunculaceae – прострел раскрытый (*Pulsatilla patens* (L.) Mill.).

Встречаются ресурсные растения, среди которых лекарственные: толокнянка обыкновенная (*Arctostaphylos uva-ursi*(L.) Spreng.), зимолюбка зонтичная (Chimaphila umbellata); пищевые и красиво цветущие виды: душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.) и черемуха обыкновенная (*Padus racemose* (Lam.) Gilib.) и другие.

В ходе исследования было выявлено, что в связи с естественной трансформацией сосновых лесов на территории памятника природы «Белавеский бор» наблюдается смена сосняков лишайниковых на сосняки зеленомошниковые, сосняки брусничниковые, на елово-сосновые и сосново-еловые леса. Часть территории ООПТ занята мелколиственными лесами: березняками, осинниками, черноольшаниками и ивняками. Таким образом, проведенный анализ лесной флоры и сообществ ООПТ «Белаевский бор» позволяет сделать следующий выводы: сосновые леса в связи с высокой динамичностью развития, изменениями растительного покрова и прямой зависимостью от хозяйственной деятельности человека нуждаются в систематическом мониторинге. Сохранить и преумножить видовое богатство флоры одна из задач памятника природы.

Список литературы

1. Растительность европейской части СССР / под ред. Грибовой С. А. и др. Л., 1980. 429 с.

2. Тюрин В. Е., Салин С. В. О лесных ресурсах и использовании лесов в Кировской области // Сохранение лесных экосистем: проблемы и пути их решения: материалы Всероссийской научно-практической конференции. (Киров, 15-17 мая 2017 г.) под ред. Н. П. Савиных, О. Н. Пересторониной, Е. А. Домниной, С. В. Шабалкиной, М. Н. Шаклеиной. Киров, 2017, С. 26–31.

3. Савиных Н. П., Пересторонина О. Н., Видякин А. И., Гальвас А. Г. Основы устойчивого сохранения остепненных боров в пределах особо охраняемых природных территорий // Вестник Костромского государственного ун-та им. Н. А. Некрасова. Т. 20, № 7, 2014 г. С.62-65.

4. Чепурнов Р. Р., Вартан И. А., Пересторонина О. Н., Прокашев А. М. Фациальная структура локальных геосистем памятника природы «Белаевский бор» // Вестник Удмуртского университета. 2015a. Т. 25. № 5-2. С. 167-179.

5. Чепурнов Р. Р., Пересторонина О. Н., Хлынов А. Ю., Прокашев А. М. Структура ландшафтов зандровой равнины памятника природы «Белаевский бор» // В мире научных открытий. 2015b. № 4 (64). С. 308-329.

6. Шенников А. П. Введение в геоботанику. Л., 1964. 447 с.

7. Работнов Т. А. Фитоценология. М., 1983. 296с.

8. Работнов Т. А. Фитоценология. М., 1992. 352с.

9. Ипатов В. С., Кирикова Л. А. Фитоценология. СПб., 1999. 316с.

10. Красная книга Кировской области: животные, растения, грибы. Изд. 2-е / под ред. О. Г. Барановой и др. Киров: ООО «Кировская областная типография», 2014. 336 с.

Видовое разнообразие ксилотрофных базидиомицетов в парках г. Кирова

Попыванов Д.В. [a], **Широких А.А.** [b], **Широких И.Г.** [c]
аспирант, ассистент кафедры экологии и природопользования[a]
доктор биологических наук, профессор кафедры экологии и природопользования, ведущий научный сотрудник лаборатории биотехнологии растений и микроорганизмов[b]
доктор биологических наук, профессор кафедры микробиологии, зав. лабораторией биотехнологии растений и микроорганизмов[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока имени Н.В. Рудницкого[b,c]
E-mail: 1fast@mail.ru

Аннотация: в работе изучали видовое разнообразие ксилотрофных базидиомицетов на территории парков и скверов г. Кирова маршрутным методом. В этом сообщении подытожены собственные результаты находок дереворазрушающих грибов на территории города в течение 2015–2017 годов, произрастание которых связано с живым или мертвым древесным субстратом. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о высокой способности грибов, вызывающих гниль древесины, аккумулировать тяжелые металлы, обладающие высокой степенью токсичности. Поэтому анализ флоры и распространения данных видов грибов важен как с точки зрения оценки биоразнообразия урбоэкосистем, так и для поиска видов–биоиндикаторов загрязнения городской среды тяжелыми металлами.

Ключевые слова: биоразнообразие, тяжелые металлы, грибы, урбоэкосистема.

Введение. Сообщества грибов - одна из главных составляющих экосистем нашей планеты. Грибы осуществляют широкий спектр биосферных функций, важнейшей из которых является разложение органического вещества. Являясь посредниками между живым и косным веществом биосферы, они контролируют широкий спектр экосистемных функций — первичную и вторичную продуктивность, регенерацию биофильных элементов путем разложения растительных и животных остатков и перевода элементов из геологического в биологический круговорот.

Особенностью биологии базидиальных грибов является накопление плодовыми телами различных химических элементов, в том числе и тяжёлых металлов, в концентрациях значительно более высоких, чем в окружающей среде. Физиологические особенности аккумуляции металлов плодовыми телами базидиомицетов до сих пор не совсем ясны, но, по-видимому, могут иметь очень важное биоиндикационное значение [Иванов, с.8].

Современные города — это особые экосистемы, которые существенно отличаются от природных, зональных биогеоценозов по климатическим, физико-химическим свойствам почв и атмосферы, структуре биотических сообществ, высокому уровню загрязнения окружающей среды и т. д. Среди многочисленных вредных веществ антропогенного происхождения, попадающих в городскую среду, тяжелым металлам (ТМ) принадлежит одно из первых мест. Накопление в верхних слоях почвы ТМ и их соединений в токсических концентрациях отмечается вблизи автомобильных трасс, промышленных объектов, а также при технологических сбоях, когда в атмосферу происходит выброс загрязняющих веществ. В исследованиях загрязнения городских экосистем основное внимание обычно уделяется мониторингу элементов-загрязнителей в природных средах и объектах — воде, воздухе, почве, растениях, тогда как закономерности накопления элементов-загрязнителей таким компонентом биоты, как базидиальные грибы, — практически не изучено. Между тем эти данные необходимы для оценки роли грибов в миграции поллютантов в биогеохимических циклах и звеньях пищевой цепи урбаногенных территорий и для выяснения возможности использования отдельных видов макромицетов в мониторинге окружающей среды [Широких, с.5; Змитрович, с.19; Кириллов, с. 144; Стороженко, с.115; Юферев, с. 89].

Разложение древесины в природе проходит по типу этапности, определяемой экологической и биохимической природой сукцессионных преобразований субстрата. Ослабленные деревья заселяются облигатными или факультативными патогенными грибами. Последние при полном отмирании дерева ведут себя как ксилотрофы, обладая широким набором ферментов адаптивного характера. Первая стадия разложения отмершей древесины осуществляется сумчатыми и несовершенными грибами. Они утилизируют наиболее доступные вещества древесины, в частности содержимое паренхимных клеток и в незначительной степени целлюлозу и лигнин. Функция несовершенных грибов заключается в разрушении главным образом сердцевинных лучей древесины, не влияя при этом на механическую прочность клеточных стенок, а также в том, что они подготавливают субстрат к заселению активными деструкторами - базидиальными грибами. Вторую стадию разложения древесины осуществляют в большинстве случаев трутовые грибы, которые подразделяются на две большие группы: грибы, разрушающие только углеводный комплекс древесины и не способные осваивать лигнин (деструктивная гниль); грибы, использующие как клетчатку, так и лигнин (коррозионная гниль). Группировки трутовых грибов на второй стадии разложения древесины сопровождаются комплексом микроорганизмов (сумчатые и несовершенные грибы, бактерии), существующих за счет продуктов жизнедеятельности первых [Бурова, с.15].

В литературе есть некоторые сведения о видовом разнообразии базидиомицетов на территории Кировской области, в т.ч. ксилотрофных [Юферев, Скопин, с. 16; Кириллов, Переведенцева, с.48]. Однако сообщество ксилотрофных грибов на территории г. Кирова практически не исследовано. Кроме того, являясь важным компонентом экосистем, ксилотрофные базидиомицеты – это еще и удобный объект для биомониторинга загрязнения среды тяжелыми металлами.

В связи с этим, *целью исследования* было изучить видовой состав ксилотрофных базидиомицетов на территории парков и скверов г. Кирова.

Методы исследования. Сбор, описание и фиксацию гербарного материала проводили по стандартной методике, разработанной А.С. Бондарцевым и Р. Зингером [Бондарцев, Зингер, с.10] в вегетационные периоды 2015–2017г. Сбор ксилотрофных грибов проводился на территории парков и скверов г. Кирова, затем производилось этикетирование и идентификация собранных образцов. Были обследованы следующие биоценозы: сквер у комбината ИСКОЖ, парк им. Гагарина, парк Победы, Александровский сад, парк Кирова и аллея на площади Лепсе по Октябрьскому проспекту. Определение образцов осуществлялось с помощью микроскопов марок «ЛОМО Микмед-2» и «МС 2», с использованием стандартного набора реактивов. При идентификации видов макромицетов были использованы определители «Определитель грибов России. Порядок Афиллофоровые» вып.2 [Бондарцева], «East Asian Polypores» [Nunez, Ryvarden], «Трутовые грибы Финляндии и прилегающей территории России» [Ниемеля], Грибы: Определитель [Лессо], Атлас грибов: Определитель видов [Кибби]. Название обнаруженных в парках видов грибов приведены в соответствии с базой данных международного проекта Index Fungorum [http://www.indexfungorum.org].

Результаты исследований, их обсуждение.

В результате проведенных исследований на территории г. Кирова в общей сложности было обнаружено 29 видов ксилотрофных базидиомицетов, принадлежащих к 3 порядкам (Agaricales, Polyporales, Russulales) и 10 семействам (*Physalacriaceae*, *Meruliaceae, Agaricaceae, Polyporaceae, Strophariaceae, Ganodermataceae, Bondarzewiaceae, Marasmiaceae, Meripilaceae, Mycenaceae*) (табл. 1).

Таблица 1

Встречаемость видов ксилотрофных базидиомицетов на территории г. Кирова

№	Вид ксилотрофного базидиомицета	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7	8
1	*Armillaria tabescens* (Scop.) Emel Пор. Agaricales, сем. *Physalacriaceae*			+			
2	*Armillaria ostoyae* (Romagn.) Herink Пор. Agaricales, сем. *Physalacriaceae*					+	
3	*Armillaria mellea* (Vahl) P. Kumm. Пор. Agaricales, сем. *Physalacriaceae*						+
4	*Bjerkandera adusta* (Willd.) P. Karst. Пор. Polyporales, сем. *Meruliaceae*		+	+	+	+	+
5	*Coprinellus disseminatus* (Pers.) J.E. Lange Пор. Agaricales, сем. *Agaricaceae*	+					+

6	*Coprinellus micaceus* (Bull.) Vilgalys, Hopple & Jacq. Johnson Пор. Agaricales, сем. *Agari-caceae*			+			
1	2	3	4	5	6	7	8
7	*Daedaleopsis confragosa* (Bolton) J. Schröt. Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*						+
8	*Flammulina velutipes* (Curtis) Singer Пор. Agaricales, сем. *Physalacriaceae*			+	+		
9	*Fomes fomentarius* (L.) Fr. Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*				+		
10	*Ganoderma applanatum* (Pers.) Pat. Пор. Polyporales, сем. *Ganodermataceae*				+		+
11	*Hemipholiota populnea* (Pers.) Bon Пор. Agaricales, сем. *Strophariaceae*		+				
12	*Heterobasidion annosum* (Fr.) Bref. Пор. Russulales, сем. *Bondarzewiaceae*	+			+		+
13	*Lycoperdon pyriforme* Schaeff. Пор. Agaricales, сем. *Agaricaceae*			+			+
14	*Megacollybia platyphylla* (Pers.) Kotl. & Pou-zar Пор. Agaricales, сем. *Marasmiaceae*			+			
15	*Meripilus giganteus* (Pers.) P. Karst. Пор. Polyporales, сем. *Meripilaceae*	+					
16	*Mycena inclinata* (Fr.) Quél. Пор. Agaricales, сем. *Mycenaceae*				+		
17	*Pholiota aurivella* (Batsch) P. Kumm. Пор. Agaricales, сем. *Strophariaceae*				+	+	+
18	*Pholiota squarrosa* (Vahl) P. Kumm. Пор. Agaricales, сем. *Strophariaceae*		+				

19	*Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm. Пор. Agaricales, сем. *Pleurotaceae*						+
20	*Pleurotus pulmonarius* (Fr.) Quél. Пор. Agaricales, сем. *Pleurotaceae*		+				
21	*Pluteus cervinus* (Schaeff.) P. Kumm. Пор. Agaricales, сем. *Pluteaceae*			+			+
22	*Cerioporus squamosus (Huds.) Quél.* Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*		+		+		+
23	*Cerioporus varius* (Pers.) Zmitr. & Kovalenko Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*						+
24	*Psathyrella piluliformis* (Bull.) P.D. Orton Пор. Agaricales, сем. *Psathyrellaceae*				+		
25	*Panellus serotinus* (Pers.) Kühner Пор. Agaricales, сем. *Mycenaceae*				+		
26	*Trametes gibbosa* (Pers.) Fr. Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*		+	+			+
27	*Trametes hirsuta* (Wulfen) Lloyd Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*			+	+		
28	*Trametes versicolor* (L.) Lloyd Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*			+	+	+	
29	*Postia stiptica* (Pers.) Jülich Пор. Polyporales, сем. *Polyporaceae*		+		+		+

Примечание: 1 – сквер Искож, 2 – парк им. Гагарина, 3 – парк Победы, 4 – Александровский сад, 5 – аллея на площади Лепсе, 6 – парк Кирова

Наибольшее число видов ксилотрофных базидиомицетов обнаружено в парках Кирова и Александровском саду (14 и 13 видов соответственно), что можно объяснить бóльшей территорией по сравнению с другими биоценозами и бóльшим возрастом древостоя в этих парках.

Наиболее широко распространенным в городской среде ксилотрофом является вид *Bjerkandera adusta* – представитель порядка Polyporales. Этот вид был обнаружен практически во всех исследованных биоценозах г. Кирова, за исключением сквера у комбината ИСКОЖ. *Bjerkandera adusta* образует темно-серые или черные плодовые тела, которые по форме напоминают черепицу. Встречается на пнях и валежнике лиственных деревьев.

Первым по числу обнаруженных видов является порядок Agaricales (17 видов). Ниболее распространенный представитель этого порядка – *Pholiota aurivella,* сем. *Strophariaceae* – встречалась в 3 из 6 исследуемых биоценозах.

Вторыми по числу обнаруженных видов являются представители порядка Polyporales (11 видов). Из всех семейств порядка (*Meruliaceae, Polyporaceae, Ganodermataceae, Meripilacea*) наиболее многчисленно *Polyporaceae* (8 видов).

Единственный вид, принадлежащий порядку Russulales – *Heterobasidion annosum* встречался в 3 исследуемых биоценозах.

Таким образом, рекогносцировочное исследование распространения ксилотрофных базидиомицетов на территории г. Кирова показало, что их разнообразие достаточно велико. Основным фактором, влияющим на их распространение, является наличие подходящих для них субстратов – старых пней, валежника, ослабленных деревьев.

Список литературы

1. Иванов А. И., Костычев А. А. Характер накопления некоторых металлов и мышьяка в базидиомах грибов порядка Boletales // Микология и фитопатология. 2007. Т. 41, вып. 6. С. 500—505.

2. Широких А.А., Широких И.Г. Накопление тяжелых металлов ксилотрофными базидиальными грибами в городских экосистемах // Микология и фитопатология. 2010. Т. 44, вып. 4. С. 359—366.Бондарцев А. С. Трутовые грибы Европейской части СССР и Кавказа. М.; Л.: АН СССР, 1953. 1106 с.

3. Бурова Л. Г. Экология грибов макромицетов. – Рипол Классик, 1986.

4. Бондарцев А. С., Зингер Р. А. Руководство по сбору высших базидиальных грибов для научного их изучения. – 1950.

5. Бондарцева М. А., Пармасто Э. Х. Определитель грибов России. Порядок афиллофоровые. Вып. 2 //С-Пб.: Наука. – 1998.

6. Núez M., Ryvarden L. East Asian polypores 2 //Fungiflora, Oslo. – 2001.

7. Ниемеля Т. Трутовые грибы Финляндии и прилегающей территории России //Norrlinia. – 2001. – Т. 8. – С. 1-120.

8. Лессо Т. Грибы: определитель //М.: ООО «Изд-во АСТ».–2003.–304 с. – 2003.

9. Кибби Д. Атлас грибов: Определитель видов //СПб.: Амфора. – 2009.

10. Змитрович И. В. Распространение афиллофоровых грибов по территории Санкт-Петербурга // Микология и фитопатол. 1997. Т. 31, вып. 1. С. 19–27.

11. Кириллов Д. В., Переведенцева Л. Г. Эколого-трофическая структура агарикоидных базидиомицетов таежной зоны кировской области //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Биология и экология. – 2011. – №. 21. – С. 144-156.

12. Стороженко В. Г., Бондарцева М. А., Соловьев В. А., Крутов В. И. Научные основы устойчивости лесов к дереворазрушающим грибам. М.: Наука, 1992. 222 с.

13. Юферев Г. И., Скопин А. Е. Афиллофоровые грибы (Aphyllophorales) Кировской области //Вопросы общей ботаники: традиции и перспективы: материалы междунар. науч. конф. Казань. – 2006. – С. 226.

Исследование бактериоцинов, продуцируемых бактериями рода *Bacillus*

Русанова А.Н.[a], Лундовских И.А.[b]
магистрант кафедры микробиологии[a]
кандидат химических наук, доцент кафедры микробиологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b]
E-mail: ruslan.rusanova1970@yandex.ru[a], ilund@mail.ru[b]

Аннотация: статья посвящена исследованию действия препаратов бактериоцинов бацилл. Исследование данных веществ является одним из направлений в поиске новых антибактериальных веществ. Цель работы – оценить антибактериальную активность и дать характеристику бактериоцинам, которые продуцируются природными изолятами бактерий рода *Bacillus*, выделенными из различных источников. В работе использованы методы гель-фильтрации, анионообменной хроматографии и ПЦР анализ. В результате получен очищенный препарат бактериоцина и доказана его антибактериальная активность. В геномах изолятов обнаружены гены бактериоцинов субтилина, субтилозина и коагулина. Перспективные штаммы-продуценты депонированы в коллекцию микроорганизмов кафедры микробиологии Вятского государственного университета.

Ключевые слова: бациллы, антибиотикоподобные вещества, ПЦР.

В наши дни интенсивное и бесконтрольное использование антибиотиков создаёт селективные условия для появления резистентных штаммов патогенных микроорганизмов [Fickers, с. 38]. Гены устойчивости могут передаваться как вертикально (от материнской клетки к дочерней), так и горизонтально (от клетки к соседним клеткам), в том числе представителям других видов микроорганизмов [Bishop, с. 1470-1471]. Поэтому поиск веществ, способных стать альтернативой антибиотикам, является приоритетным направлением исследований.

Род грамположительных бактерий *Bacillus*, благодаря последним исследованиям секвенирования генома, выделяют как источник антибиотических соединений [Fickers, с. 38]. Представителем отдельной группы таких соединений являются бактериоцины.

Бактериоцины – это антибиотикоподобные вещества, разнообразные по своей структуре и обладающие бактерицидным действием преимущественно против бактерий филогенетически близких видов. Они синтезируются многими видами бактерий [Riley, с. 118]. Представителями данной группы веществ являются киллерные факторы, различающиеся по морфологичеким и биохимическим свойствам: пептиды, ферменты, низкомолекулярные белки, фагоподобные структуры [Desriac, с. 1153]. Бактериоцины представляют собой комплекс из белкового компонента, отвечающего за бактерицидную активность, вместе с липидами или углеводными фрагментами [Danish-Daniel, с. 110].

Бактериоцины создают в мембране целевых клеток нерегулируемые поры, нарушающие мембранный потенциал, что приводит к гибели клетки [Шпаков, с. 294].

Бактериоцины бацилл отличает их широкий спектр активности, позволяющий ингибировать рост грамположительных, грамотрицательных бактерий, дрожжей, грибов, которые являются патогенными для человека и животных. Они безвредны для здоровья людей, что даёт возможность для их использования в медицине и пищевой промышленности [Zimina, с. 92].

Целью работы является характеристика и оценка антибактериальной активности бактериоцинов изолятов бактерий рода *Bacillus*, полученных из различных источников. В задачи работы входит: обосновать методику выделения изолятов и оценки их активности, получения очищенных препаратов бактериоцинов; обосновать праймеры для поиска генов бактериоцинов в геномах бактерий.

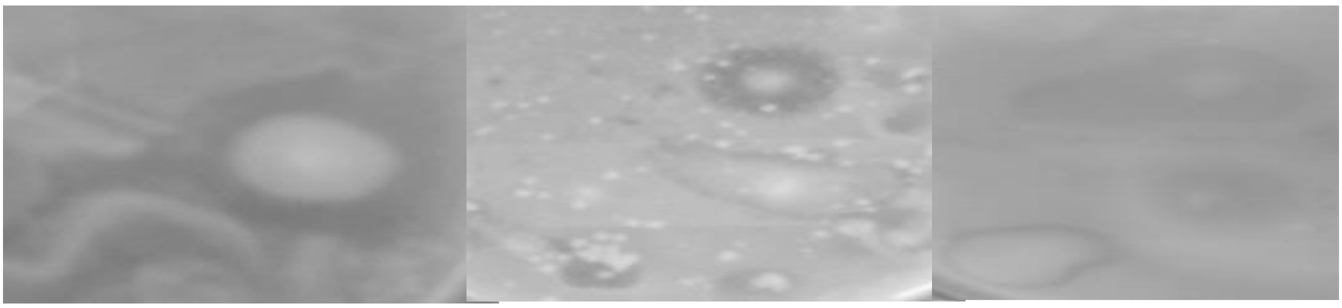
Для проведения исследования отбирали образцы воды, почвы, пищевых продуктов, ил и ризосферу растений. Выделение изолятов проводили по схеме, представленной на рисунке 1 (Рис.1) [Kapilesh, с. 73].

Отдельные колонии, проявляющие антагонистическую активность в отношении соседних колоний, окрашивали по методу Грама и по Пешкову. В дальнейшей работе использовали колонии бактерий, представляющие собой грамположительные бациллы, имеющие споры, культурально-морфологические и биохимические свойства которых соответствовали бактериям рода *Bacillus*.

Антибактериальную активность изолятов оценивали по методу Фредерика. На поверхность чашки Петри с 1 % агаром наносили несколько колоний штаммов-продуцентов и термостатировали 24 часа при 28 °C. Затем наслаивали 0,75 % LB агар с суспензией тест-штамма и термостатировали при оптимальной температуре роста тест-штаммов энтеробактерий.

Рисунок 1. Схема выделения изолятов спорообразующих бактерий

В качестве тест-штаммов использовали следующие виды микроорганизмов: *Escherichia coli, Proteus mirabilis, Photorhabdus luminescens, Providencia rettgeri, Proteus vulgaris, Salmonella pullorum, Hafnia alvei, Bacillus thuringiensis, Rhodococcus sp., Escherichia coli C 600.* Активные штаммы-продуценты образовывали зоны ингибирования роста тест-штаммов (Рис.2).



Тест-штамм *Proteus mirabilis*
Изолят К6.2 (Ил)

Тест-штамм *Salmonella pullorum*
Изоляты №3, №8,5081,

Тест-штамм *Proteus vulgaris*
Ч2С2, №3, №8 (почва,

1797, КФ (коллекция) коллекция)

Рисунок 2. Зоны ингибирования роста тест-штаммов

Штаммы-продуценты 2КП2, Ч2С2, №3, №8, КФ 5081, НК2.2, К6.2, НК5.2 использовали для получения препаратов бактериоцинов по схеме, представленной на рисунке 3 (Рис.3).

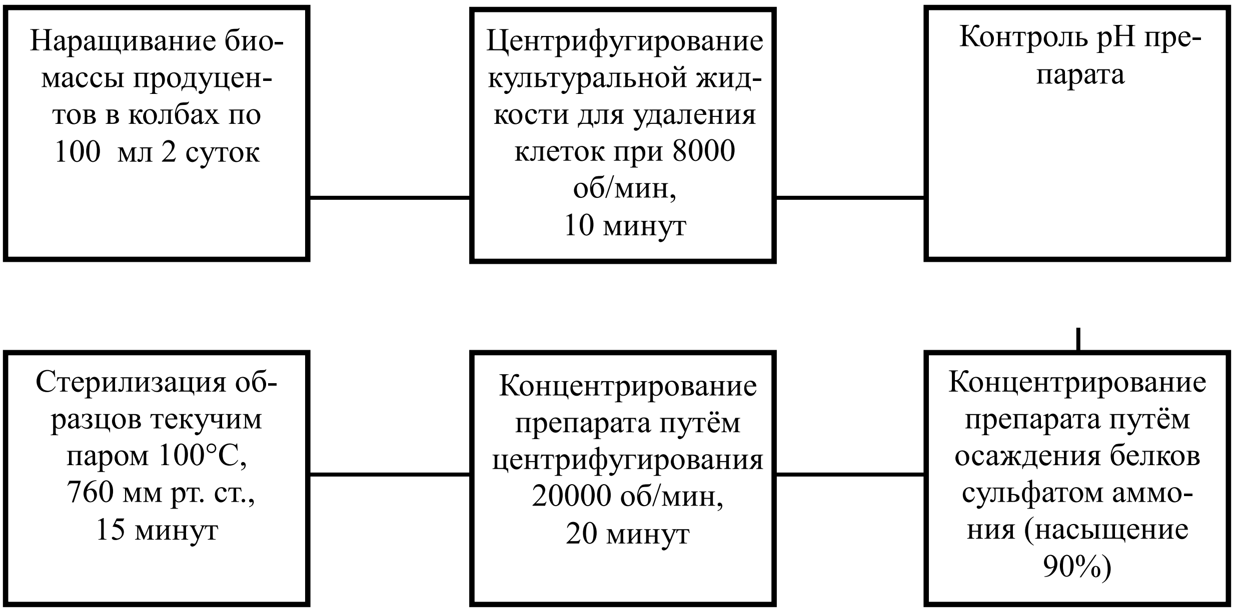


Рисунок 3. Схема выделения препаратов бактериоцинов

Оценку действия препаратов бактериоцинов на индикаторные штаммы проводили путём их совместного культивирования в планшетах и измерения оптической плотности культуры. В работе использовали планшетный спектрофотометр. Условия эксперимента представлены в таблице 1 (Табл.1).

Таблица 1

Условия проведения эксперимента

<table>
<tr><th>Контроль</th><th>Опыт</th></tr>
<tr><td>140 мкл среды LB + 70 мкл препарата бактериоцина</td><td rowspan="2">140 мкл культуры тест-штамма + 70 мкл препарата бактериоцина</td></tr>
<tr><td>140 мкл культуры тест-штамма + 70 мкл LB</td></tr>
</table>

240 мкл LB	

Оптическую плотность измеряли при D_{630}. Полученные значения подставляли в формулу расчёта индекса ингибирования (ИИ).

$$ИИ = (1 - \left(\frac{D опыт}{D контроль}\right) * 100\%$$

При исследовании активности действия 9 препаратов бактериоцинов, был выбран изолят НК2.2, имеющий самый высокий показатель ИИ. Препарат был подвергнут очистке по схеме, представленной на рисунке 4 (Рис.4).

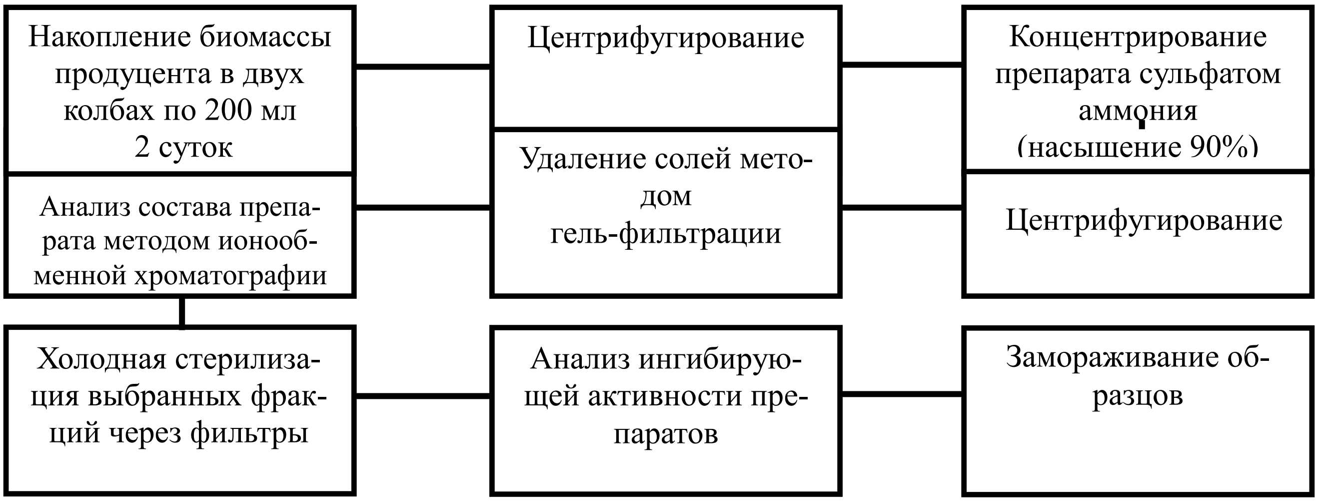


Рисунок 4. Схема выделения очищенного препарата бактериоцина

Для проведения гель-фильтрации, наращивали культуральную массу изолята: среда LB, 28 °С, 100 об/мин, 2 сут. Контроль выхода веществ осуществляли при помощи измерения оптической плотности при D_{280}. Условия проведения гель-фильтрации и ионообменной хроматографии представлены в таблице 2 (Табл.2).

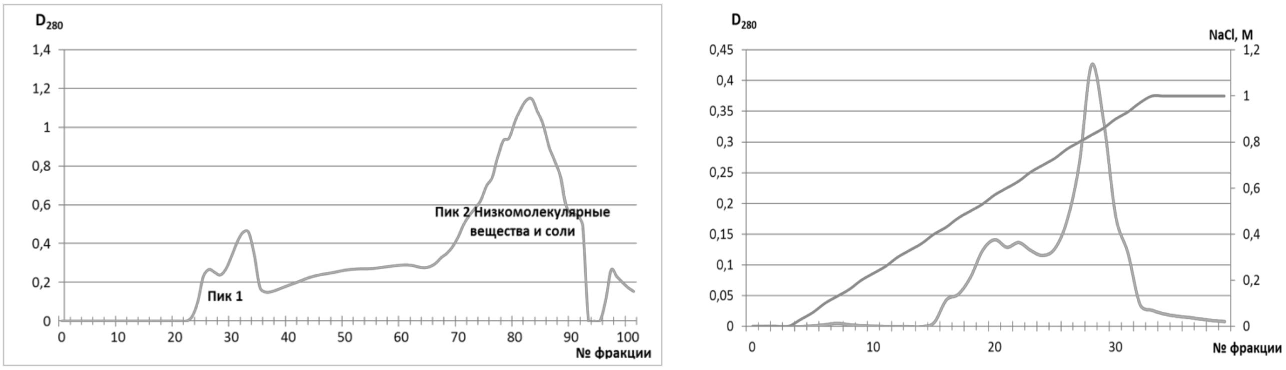
Таблица 2

Условия проведения экспериментов

Гель-фильтрация	Ионообменная хроматография
носитель – сефадекс G50, буфер – 20 мМ Трис-HCl pH 8, скорость элюции – 1мл/мин, объём фракции – 2 мл	носитель - DEAE, буфер – 20 мМ Трис-HCl pH 8, буфер для эллюции Трис-HCl содержащий 1 M NaCl, ско-

	рость эллюции 1 мл/мин, объём фракции – 2 мл

На хроматограмме анализа состава культуральной жидкости изолята НК2.2 можно выделить два пика выхода веществ. Пик 2 имел в своём составе низкомолекулярные вещества и соли. Пик 1 – белковые вещества (Рис. 5). Препарат Пик 1 был подвергнут анионообменной хроматографии. Профиль выхода веществ представлен на рисунке 5б (Рис. 5).



5а 5б

Рисунок 5. Хроматограммы

Полученные после ионообменной хроматографии фракции 22, 24, 30, а так же препараты до хроматографии, Пик 1 и Пик 2, оценивали на наличие антибактериальной активности против тест-штамма *Photorhabdus luminescens*.

Геномы полученных изолятов исследовали на наличие в них генов бактериоцинов с широким спектром действия, согласно анализу информации базы данных BACTIBASE Database. Структура праймеров представлена в таблице 3 (Табл.3).

Таблица 3

Структара праймеров

Название бактериоцина	Ген	Праймер
Coagulin A	*coa*A	f 5'- GCATTAGGCGTCTTTCTTGC – 3' r 5' – TACCATATCGGTGAGTGCTG – 3'

Subtilosin	*sbo*	f 5' – GGTTGTGCAACATGCTCGAT – 3' r 5' –AACTTCAACTGCTTCTATC – 3'
Subtilin	*spaB*	f 5' –GACCACATCATTTGTGACGC– 3' r 5' –TGAGACTTTAGGGTTCCACG– 3'

В результате из различных источников было выделено 97 изолятов бактерий. Для работы использовали 33, соответствующие по культуральным и морфологическим свойствам бактериям рода *Bacillus*. Изоляты НК2.2 (почва), К6.2 (ил), НК5.2 (ризосфера) и №3 (коллекция) обладали наибольшей антагонистической активностью в отношении тест-штаммов. НК2.2. действует практически на все индикаторные штаммы.

При изучении состава препарата бактериоцина изолята НК2.2 мы получили два пика выхода веществ. Пик 2 включал низкомолекулярные вещества и соли. Так как препарат Пик 1 включал белковые вещества, его анализировали при помощи ионообменной хроматографии. Мы наблюдали рост оптической плотности фракций с 25 по 32. Рост оптической плотности совпадал с повышением концентрации NaCl в препарате.

При изучении культуральной жидкости изолята НК2.2, препаратов Пик 1 и Пик 2, а также фракций 22,24 и 30, на наличие ингибирующей активности на тест-штамм, мы выяснили, что активны все препараты, кроме фракции 24. Однако наибольшее действие было отмечено у фракции 30. Поэтому можно предположить, что именно эта фракция содержит в своём составе бактериоцин.

При изучении базы данных BACTIBASE Database, мы выбрали бактериоцины широкого спектра действия, нашли последовательности их генов и подобрали специфичные праймеры. При постановке ПЦР реакции было установлено, что в геноме изолята 2КП2 присутствует ген субтилина, 42С2 – коагулина и

№3 – субтилозина. Полученные в ходе исследования изоляты и праймеры можно использовать в дальнейших исследованиях.

В результате работы мы отработали методику выделения изолятов и оценку их антибактериальной активности, получили очищенный препарат бактериоцина самого активного изолята НК2.2 и идентифицировали гены бактериоцинов в геномах выделенных изолятов.

Список литературы

1. Fickers, F. Antibiotic Compounds from Bacillus: Why are they so Amazing? // American Journal of Biochemistry and Biotechnology. – 2012. Vol. 8, №2. P. 38 – 43.

2. Bishop B., Juba M.L., Russo P.S. Discovery of novel antimicrobial peptides from *Varanus komodoensis* (komodo dragon) by large-scale analyses and de-novo-assisted sequencing using electron-transfer dissociation mass spectrometry // Journal of Proteome Research. 2017. Vol. 16, №4. P. 1470 – 1482.

3. Riley M.A., Chavan M. Bacteriocins: ecology and evolution // Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 154 p.

4. Desriac F., Defer D., Bourgougnon N. Bacteriocin as weapons in the marine animal-associated bacteria warfare: inventory and potential applications as an aquaculture probiotic // Mar. Drugs. 2010. Vol. 8, №4. P. 1153–1177.

5. Danish-Daniel M., Ming G.H., Mohd Noor M.E. Genome sequence of bacillus sp. strain umtat18 isolated from the dinoflagellate *Alexandrium tamiyavanichii* found in the straits of malacca // American Society For Microbiology. 2016. Vol. 4, №5. P. 110 – 116.

6. Шпаков А.О. Сигнальные молекулы бактерий непептидной природы QS-типа // Микробиология. 2009. Т. 78, № 2. С. 291–303.

7. Zimina M.I., Sukhiha S.A., Babichb O.O. Investigating antibiotic activity of the genus bacillus strains and properties of their bacteriocins in order to develop next-generation pharmaceuticals // Foods and Raw Materials. 2016. Vol. 4, №2. P. 92 – 100.

8. Kapilesh J., Dashansh S.,Manish B. Isolation, inhibitory spectrum and properties of bacteriocin like antimicrobial compound produced by *B. cereus* strain 06 isolated from soil // Journal of Microbiology and Biotechnology Research. 2013. Vol. 3, №2. P. 72 – 76.

Редкие и охраняемые виды грибов, растений и позвоночных животных перспективной ООПТ «Атарская лука»

Рябов В. М[a], Рябова Е. В[b].
ассистент кафедры экологии и природопользования[a]
кандидат биологических наук, заведующий кафедрой экологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[ab]
E-mail: ryapitschi@yandex.ru[ab]

Аннотация: представлены результаты исследования распространения и встречаемости редких видов растений и позвоночных животных на территории перспективной (проектируемой) особо охраняемой природной территории «Атарская лука». Изучение флористического состава территории проводили маршрутными методами. Ценопопуляции изучали в пределах конкретных участков ассоциаций методами трансект и постоянных площадей. Исследование орнитофауны проводили методами маршрутных учетов, (визуально, с применением оптических средств 15-кратного увеличения, по голосам) по общепринятым методикам. Выявлено обитание 19 редких и охраняемых видов грибов, растений и позвоночных животных, внесенных в Красную книгу Кировской области и Российской Федерации, что показывает значимость территории как потенциального претендента на статус «особо охраняемой природной территории».

Ключевые слова: биоразнообразие, флористический состав, фаунистический состав.

В процессе изучения биоразнообразия на перспективной особо охраняемой природной территории «Атарская лука» нами было отмечено19 редких для Кировской области видов грибов, растений и позвоночных животных. Под редкими видами мы понимаем в первую очередь виды, внесенные в Красную книгу Кировской области [Красная книга Кировской обл., с.3], Красную книгу Российской Федерации [Красная книга Российской федерации, с. 5], а так же виды, не включенные в данные издания, но имеющие ограниченное распространение и малую численность по территории области, либо их пребывание имеет проблемный характер. Наблюдения проводили в с 28 по 31 июля 2016 г. и с 7 по 11 августа 2017 г. Был обследован участок р. Вятки и прилегающих долинных и пойменных лесных и луговых биотопов (включая юго-западную часть ныне существующей ООПТ «Белаевский бор») от с Петропавловское Советского района до карьера «Приверх» Лебяжского района.

Изучение флористического состава территории проводили маршрутными методами. Названия видов высших растений даны по сводке С.К. Черепанова [Черепанов, с. 12 и Конспекту сосудистых растений Кировской области [Тарасова, с. 120]. Ценопопуляции изучали в пределах конкретных участков ассоциаций методами трансект и постоянных площадей [Раменский, с. 56]. Исследование орнитофауны проводили методами маршрутных учетов, (визуально, с применением оптических средств 15-кратного увеличения, по голосам) по общепринятым методикам [Бибби, с. 68. При указании статуса вида в Кировской области использовали классификацию В.Н. Сотникова [Сотников, с. 25-89]. В результате обследования перспективной ООПТ «Атарская лука» было выявлено пребывание 8 видов птиц, одного вида рыб, 8 видов растений и 2 видов грибов, относящихся к категории редких и охраняемых. Далее приводим аннотированный список обнаруженных видов.

Класс Птицы - Aves

Большая поганка– ***Podiceps cristatus***

Немногочисленный гнездящийся вид. Внесен в Красную книгу Кировской области, как восстановленный вид, выходящий из-пол угрозы исчезновения (V категория). Отмечена единственная встреча молодой птицы 30.07. 2016 г. на акватории р. Вятки у южной границы «Белаевского бора»

Орлан-белохвост – ***Haliaeetus albicilla***

Редкий гнездящийся оседло-кочующий вид. Внесен в Красную книгу Кировской области, как вид, находящийся под угрозой исчезновения (I категория) и Красную книгу Российской Федерации (I категория). 30 июля над «Поющими песками у б. с. Атары» одновременно наблюдали 2 молодых и одну взрослую птицу. В тот же день молодую птицу наблюдали в левобережной пойме р. Вятки ниже с. Петропавловское. 9 августа 2017 г. в окрестностях б. с. Атары в течение дня неоднократно наблюдали пролетающего в разных направления орлана-белохвоста (одна, или разные птицы ?).Данные факты позволяют предполагать гнездование птиц на этой территории.

Большой подорлик – *Aquila clanga*

Редкий гнездящийся перелетный вид. Внесен в Красную книгу Кировской области, как вид, редкий в недавнем прошлом, численность которого быстро сокращается (II категория) и Красную книгу Российской Федерации (II категория). Единичную взрослую особь наблюдали у б.д. Мошины 29.07.2016 г. Предполагаем гнездование на этой территории.

Сапсан – *Falco peregrinus*

Редкий гнездящийся перелетный вид. Внесен в Красную книгу Кировской области, как вид, находящийся под угрозой исчезновения (I категория) и Красную книгу Российской Федерации (II категория). В трех км.выше по течению от памятника природы «Поющие пески у б. с. Атары» 9 августа 2017 г. наблюдали летящую взрослую птицу. Через 15 минут там же наблюдали сцену неудачной охоты двух молодых сапсанов на черныша. Через 10 – 20 секунд «воздушного боя» появилась взрослая птица, которая издавая крики, летела над молодыми и их жертвой. Следует заметить, что накануне вечером (8 августа) там же, но на правом коренном берегу, поросшем старовозрастным елово-пихтовым лесом, где имеются выходы известняков (стенки, полки, отдельные, значительные по размерам глыбы известняка) мы слышали тревожные крики птицы, приняв по ошибке ее за перепелятника (саму птицу не видели). Предполагаем, что данная территория может быть гнездовым участком сапсана.

Кулик – сорока - *Haematopus ostralegus*

Немногочисленный гнездящийся перелетный вид Внесен в Красную книгу Кировской области, как редкий малочисленный подвид (III категория) и Красную книгу Российской Федерации (Ш категория). В период наблюдений в 2016 и 2017 гг. ежедневно наблюдали пролетные стайки от 2 до 8 особей. На песчаных косах у карьера «Приверх» и «Поющие пески у б.с. Атары» обнаружены кормовые площадки (многочисленные раковины двустворчатых моллюсков), что подтверждает факт пребывания (гнездования?) этого вида на данной территории

Малая крачка– *Sterna albifrons*

Редкий гнездящийся перелетный малочисленный вид. Внесен в Красную книгу Кировской области, как редкий малочисленный вид (III категория) и Красную книгу Российской Федерации (II категория). Стайки взрослых и молодых птиц наблюдали 29 – 30 2016 г. на песчаной косе правого берега р. Вятки напротив «Белаевского бора». В 2017 г. наблюдали стайку из 8 молодых особей на песчаной косе в 3 км.выше по течению р. Вятки от ООПТ «Поющие пески у б. с. Атары».

Обыкновенный зимородок - *Alcedo atthis*

Гнездящийся редкий вид. Внесен в Красную книгу Кировской области, как редкий малочисленный вид (III категория). Взрослую особь отмечали 30 июля 2016 г. на пересыхающей протоке правого берега р. Вятки напротив «Белаевсого бора». В трех км. выше по течению от памятника природы «Поющие пески у б.д. Атары» 9 августа 2017 г. в течение часа наблюдали охотящегося в затопленных ивняках зимородка. Примечательно, что в полукилометре от места наблюдения по левому берегу начинается невысокий (до 2 – 2, 5 м) береговой обрыв, который тянется вниз по течению на 1,5 км – идеальное место для гнездовой норы. Предполагаем гнездование не менее 2 – 3 пар зимородков на участке р. Вятки от с. Петропавловское до карьера «Приверх»

Кедровка – *Nucifraga caryocatactes*

Редкий вероятно гнездящийся оседло-кочующий подвид. Стайка из трех птиц была отмечена 30 июля 2016 г. в ельнике сложном по правому коренному берегу р. Вятка напротив «Белаевского бора». Обитание подвида в той или иной степени связано с распространением лещины - *Córylusavellána.* Предполагаем высокую степень вероятности гнездования вида на данной территории,так как в непосредственной близости от места наблюдения находятся места произрастания лещины (памятник природы регионального значения «Орешник у д. Мошины»)

Серый сорокопут - *Lanius excubitor*

Редкий гнездящийся оседло – кочующий вид. Внесен в Красную книгу Кировской области, как редкий малочисленный подвид (III категория))и Красную книгу Российской Федерации (Ш категория). Был отмечен 30 июля 2016 г. в ельнике сложном по правому коренному берегу р. Вятка напротив «Белаевсого бора».

Класс Костные рыбы –Osteichthyes

Подуст – *Chondrostoma nasus*

V категория - восстановленный вид, выходящий из под угрозы исчезновенния. Отмечен в 2016 и 2017 гг. при осмотре уловов рыбаков – любителей. По опросным данным вид в последнее десятилети на данном участке р. Вятки довольно обычен, в отдельные периоды года (поздняя весна – начало лета) многочислен в любительских уловах.

Отдел Папоротники - Polipodiophyta

Пузырник судетский- *Cystopteris sudetica A.Br. etMilde*

Шкатегория – редкий малочисленный вид. Произрастание пузырника судетского отмечено в 2 км выше памятника природы «Поющие пески у б.с. Атары» на правом коренном берегу р. Вятки в елово-пихтовом старовозрастном лесу на выходах известняка.

Голокучник Роберта – *Gymnocárpium robertiánum*

Шкатегория – редкий малочисленный вид. Многочисленное произрастание голокучникаотмечено на выходах известняков в переувлажненном елово-пихтовом лесу в 2 км выше памятника природы «Поющие пески у б.с. Атары» на правом коренном берегу р. Вятки.

Отдел Покрытосемянные - Magnoliophyta

Живокость клиновидная – *Delphinium cuneatum* Stev.exDC.

I категория – вид, находящийся под угрозой исчезновения. В Кировской области отмечен в Малмыжском и Советстком районах. Нами была обнаружена ценопопуляция живокости клиновидной в нижней части склона южной экспозиции оврага у б.д. Валигино. Площадь ценопопуляции, включающей в себя около 40 растений, находящихся в фазе плодоношения, составляла 110 квадратных метров. Вид на данной территории ранее не отмечали.

Колокольчик болонский – *Campanula bononiensis* L.

III категория – редкий малочисленный вид. В Кировской области произрастает в Вятскополянском, Малмыжском и Уржумском районах. На исследуемой территории вид ранее не был отмечен. Колокольчик болонский нами был встречен 30 июля 2016 г. в овраге у б.д. Валигино. Растения (6 особей) произрастали на небольшой поляне естественного происхождения в средней части южного склона.

Колокольчик широколистный – *Campánula latifólia*

Внесен в Приложение №2 к Красной книге Кировской области. Отмечен повсеместно немногочисленными группировками по склонам коренного (правого) берега р. Вятки от с. Петропавловское до ур. «Бельники».

Колокольчик персиколистный – *Campánula persicifólia*

Внесен в Приложение №2 к Красной книге Кировской области. Отмечен повсеместно немногочисленными группировками по первой надпойменной террасе р. Вятки от с. Петропавловское до ур. «Бельники».

Ландыш майский – *Convallá riamajális*

Внесен в Приложение №2 к Красной книге Кировской области. Отмечен по правому берегу р. Вятки (третья надпойменная терраса) у б.д. Валигино, памятника природы «Поющие пески у с. Атары», на левом берегу р. Вятки («Белаевский бор»).

Венерин башмачок настоящий – *Cypripedium calceolus* L.

III категория – редкий малочисленный вид. Занесен в Красную книгу Российской Федерации. Вид на данной территории ранее отмечали [Ворончихин, с. 16]. Башмачок настоящий нами был обнаружен как в 2016 г., так и в 2017 г. на склоне облесенной (ельник сложный) третьей надпойменной террасы. На площади в 600 квадратных метров было обнаружено 5 вегетирующих и 8 плодоносящих особей.

Вероника крапиволистная – *Veronica urticifolia*

III категория – редкий малочисленный вид. На коренном правом берегу р.Вятки у б.д. Валигино 08.08 2017 г. нами было обнаружено а одна особь вероники крапиволистнорй в стадии цветения и 2 особи в стадии вегетации до цветения. Вид ранее на этой территории не отмечали. Вероятно, на сегодняшний день это самая южная точка встречи вероники крапиволистной в Кировской области.

Молочай Бородина - *Euphorbia borodinii*

III категория – редкий малочисленный вид. Ценопопуляция молочая Бородина была обнаружена 08.08.2017 г. на бечевнике правого берега р.Вятки напротив южной оконечности острова у б.д. Валигино. В период наблюдения ценопопуляция состояла из 21 особи в стадии цветения.

Кроме того, на данной территории отмечено произрастание восьми видов растений, достаточно редко встречающихся в пределах Кировской области [Тарасова, с.49]. Таковыми являются: герань Роберта – *Gerániumro bertiánum,* горечавка крестовидная – *Gentiana cruciata,* василистникжелтый – *Thalíctrum flávum,* полынь лечебная, высокая - *Artemisia abrotanum,* двулепестник альпийский – *Circaéa alpína,* фегоптерис связывающий – *Phegopteris connectilis,* дремлик темно-красный – *Epipactis atrorubens,* дремлик широколистный – *Epipactis helleborine*

Класс Базидиальные грибы - Basidiomycetes

Гиропорус синеющий, синяк – *Gyroporus cyanescens* (Bull.: Fr) Quel.

III категория – редкий малочисленный вид. Отмечен на территории Советского района, а так же в окрестностях бывшего с. Атары [Ворончихин, с. 24]. Нами синяк был обнаружен 29 июля в верхней части облесенного (сосново-березовый приспевающий лес) берегового обрыва р. Вятки у ур. Вершигоровский утес.

Ежовик коралловидный – *Hericium coralloides* (Scop.:Fr) Pers

III категория – редкий малочисленный вид. В 2017 г. ежовик коралловидный был отмечен повсеместно по правому и левому коренному берегу р.Вятки в пределах исследуемой территории.

Таким образом, на территории перспективной ООПТ «Атарская лука» на данный момент выявлено пребывание 19 видов редких и охраняемых видов грибов, растений и позвоночных животных. Факт обнаружения значительного количества редких и охраняемых видов за сравнительно короткий промежуток наблюдений свидетельствует о значимости «Атарской луки», как перспективной территории для придания ей статуса особо охраняемой природной территории.

Список литературы

1. Красная книга Кировской области: животные, растения, грибы. Изд.2-е / под ред. О.Г. Барановой, Е.П. Лачоха, В.М. Рябова, В.Н. Сотникова, Е.М. Тарасовой, Л.Г. Целищевой. – Киров: ООО «Кировская областная типография», 2014. – 336с.

2. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М.: Тов-во науч. изд. КМК, 2008. – 855 с.БиббиК., М. Джонс, С. Марсден. Методы полевых экспедиционных исследований. Исследования и учеты птиц– Перевод с английского. – М.: Союз охраны птиц России, 2000. – 186 с.

3. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР): Русское издание СПб.: Мир и Семья, 1995. – 992 с.

4. Тарасова Е.М. Флора Государственного природного заказника «Пижемский». Ч.1. Немдинский комплекс. Киров. 2007.- 192 с.

5. Раменский Л.Г. Избранные работы. Проблемы и методы изучения растительного покрова. – Л.: Изд-во «Наука» Ленинградское отделение, 1971. – 336с

6. Бибби., М. Джонс, С. Марсден. Методы полевых экспедиционных исследований. Исследования и учеты птиц– Перевод с английского. – М.: Союз охраны птиц России, 2000. – 186 с.

7. Сотников В.Н. Птицы Кировской области и сопредельных территорий (Том I.Неворобьиные. Часть I). – Киров: ООО «Триада С», 1999 – 432 с.

8. Сотников, В.Н. Птицы Кировской области и сопредельных территорий (Том I.Неворобьиные. Часть II). – Киров: ООО «Триада С», 2002 – 528 с.

9. Сотников В.Н. Птицы Кировской области и сопредельных территорий (Том II. Воробьинообразные. Часть I). – Киров: ООО «Триада С», 2006 – 448 с.

10. Ворончихин Е.И. По Вятскому краю. Путеводитель по примечательным объектам природы. Часть I. Киров. 1996. – 255 с.

Изучение влияния применения биологически активной добавки «Рекицен» на психофизиологические характеристики юных биатлонистов

Свинар Е.В.[a], Оборин В.А.[b]

кандидат биологических наук, доцент кафедры медико-биологических дисциплин и безопасности жизнедеятельности[a]

доктор медицинских наук, профессор кафедры медико-биологических дисциплин и безопасности жизнедеятельности[b]

E-mail: svinarelena@rambler.ru

Аннотация: вопросы психофизиологического отбора, психологической подготовки и контроля за показателями, отражающими психофизиологический статус спортсменов являются актуальными на сегодняшний день [Сорокина, с. 5; Степанов, с. 4; Фарбей, с. 37]. Целью нашего исследования стало изучение влияния применения препарата «Рекицен» на психофизиологические характеристики юного спортсмена-биатлониста. Для достижения поставленной цели мы использовали следующие методы исследования: анализ литературных источников, наблюдение, сравнение, эксперимент, тестирование. Нами показано, что у юных биатлонистов, принимающих препарат «Рекицен», по окончанию исследования значения 7 исследуемых показателей из 12 достоверно изменились, что указывает на эффективность его применения. Полученные результаты исследования позволяют рекомендовать использовать данное биологически активное вещество в учебно-тренировочном процессе спортсменов разной квалификации и возраста для улучшения их психофизиологических характеристик.

Ключевые слова: мотивация, сила нервных процессов, юные спортсмены.

Введение. Вопросы психологической подготовки биатлонистов особенно тех, которые начинают свою спортивную карьеру, являются актуальными на сегодняшний день [Сорокина, с. 5]. Особое внимание уделяется психофизиологическому отбору, психологической подготовке и контролю за показателями, отражающими психофизиологический статус спортсмена. Большинство тренеров повышенное внимание уделяют учету динамики спортивного роста, при этом не проводят прогнозирование психической устойчивости спортсмена к условиям соревнований [Фарбей, с. 37]. Однако с возрастом психическая устойчивость меняется, что объясняет разный уровень выступлений спортсменов. С возрастом повышается роль функциональных состояний и психических свойств личности в достижении спортивных результатов, а значимость морфологических показателей уменьшается [Степнов, с. 4]. Именно поэтому требуется соответствующий уровень знаний, как от спортсменов, так и от тренеров, которые должны регулярно изучать психофизиологические качества тренируемых и вносить соответствующие изменения в учебно-тренировочный процесс. Полученные в настоящем исследовании результаты дают основание для такой психодиагностической и психокоррекционной работы с молодыми биатлонистами.

Целью исследования является изучение влияния препарата «Рекицен» на психофизиологический статус биатлонистов 9-11 лет. Для достижения поставленной цели нами были сформулированы следующие *задачи*: провести анализ литературных источников по изучаемому вопросу; произвести отбор психофизиологических показателей, на которые приём препарата может оказать своё влияние; оценить воздействие приёма препарата «Рекицен» на изменение психофизиологических показателей юных биатлонистов. Решение поставленных задач осуществлялось за счёт использования следующих *методов*: анализа литературных источников, наблюдения, сравнения, эксперимента, тестирования. Нами были оценены такие показатели как: кинестетическая устойчивость, возбудимость симпатического и парасимпатического отделов вегетативной нервной системы, сила нервной системы, уравновешенность нервных процессов, межполушарное доминирование, реакция на неудачу, развитие внимания, реактивная и личностная тревожность, мотивация к успеху и избеганию неудач, подверженность стрессу.

Результаты исследования, их обсуждение. В исследовании участвовало 26 детей, которые были разделены на три группы: контрольную (6 мальчиков), экспериментальную мальчики (13 человек) и экспериментальную девочки (7 человек). Исследование проводили дважды: перед началом применения препарата «Рекицен» и через один месяц его употребления.

Для изучения координационной функции нервной системы используют статические и динамические координационные пробы. Нами была применена статическая усложненная проба Ромберга, которая позволяет оценить качество координации вертикального положения тела при стоянии; уровень сформированности навыков двигательной сенсорной системы по управлению устойчивости тела; характеризует качество нервно-мышечной активности. Нами показано, что исходно исследуемые группы достоверно не отличались друг от друга по проценту лиц, успешно выполнивших данную пробу (табл.1), тогда как к окончанию эксперимента значения этого показателя у мальчиков экспериментальной группы достоверно отличались от исходных значений (7,7±7,39% против 63,6±14,51%, табл. 2). Таким образом, применение препарата «Рекицен» положительно влияет на координационные способности юных биатлонистов.

Исследование вегетативного обеспечения различных форм деятельности человека несёт информацию о состоянии вегетативной нервной системы, т.к. вегетативные компоненты являются обязательным сопровождением любой деятельности и свидетельствуют об адекватном вегетативном обеспечении.

Нами показано, что исходно исследуемые группы достоверно не отличались друг от друга по проценту лиц с нормотонией, симпатотонией и ваготонией (табл. 1). Однако к окончанию эксперимента в экспериментальной группе мальчиков увеличился процент лиц с ваготонией (7,7±7,39% против 45,5±15,01%) и процент лиц с неудовлетворительными значениями ортостатической пробы (15,4±10,01% против 63,6±14,51%, табл. 2).

Общеизвестно, что сильная нервная система выдерживает большую по величине и длительности нагрузку, чем слабая. Поэтому, оценка силы нервных процессов является необходимым условием для определения работоспособности нервных клеток и нервной системы в целом. С этой целью нами была проведена методика «Теппинг-тест» [Ильин, с. 33], основанная на определении динамики максимального темпа движения правой и левой рук. Полученные результаты позволили выделить пяти типов нервной системы, рассчитать коэффициент силы нервной системы и коэффициент функциональной ассиметрии, позволяющие определить выносливость, силу нервной системы, выраженность процессов торможения и возбуждения, а также межполушарное доминирование.

Проведённое исследование показало, что исходно у 50% детей контрольной группы и у 42,9% девочек экспериментальной группы слабый тип нервной системы. Условные рефлексы у детей этого типа образуются медленно и быстро затормаживаются. Эти дети легко утомляются при длительной и сложной работе, плохо адаптируются к новым условиям. Часть детей имеет стабильный тип, который характеризуется тем, что условные рефлексы у детей этого типа медленнее образуются и дольше восстанавливаются после угасания. Безусловные рефлексы и эмоциональные реакции у них находятся под выраженным корковым контролем. Эти дети могут устойчиво выполнять сложные задания, хорошо обучаются. У 46,2% мальчиков экспериментальной группы средне-слабый тип нервной системы, поэтому им свойственны черты стабильного и слабого типа. На начало эксперимента дети контрольной и экспериментальных групп достоверно не отличались по процентному распределению по типам нервной системы. К окончанию эксперимента достоверно уменьшился процент девочек экспериментальной группы со слабой нервной системой (42,9±18,71% против 0±0,0%), кроме того у них по сравнению с контрольной группой увеличился процент лиц со средне-слабой нервной системой (60,0±21,91% против 33,3±19,21%). Таким образом, применение препарата «Рекицен» повышает силу нервных процессов.

Кроме того, с помощью теппинг-теста определили ведущую руку спортсменов. У 100 % девочек и мальчиков контрольной группы и у 77 % мальчиков экспериментальной группы ведущая рука – правая, тогда как ведущее полушарие левое.

Для оценки свойств внимания нами была использована методика таблицы Шульте, которая помогает определить устойчивость внимания и динамику работоспособности [Альманах психологических тестов, с. 112]. С помощью этого теста можно вычислить еще и такие показатели, как: эффективность работы (ЭР); степень врабатываемости (ВР); психическая устойчивость (ПУ).

Таблица 1

Исходные значения психофизиологических показателей детей 9-11 лет, занимающихся биатлоном (в процентах)

Показатели		Контрольная группа (n=6)	Эксперимен-тальная мальчики (n=13)	Эксперименталь-ная девочки (n=7)
Проба Ромберга	норма	50,0 ± 20,41	7,7 ± 7,39	42,9 ±18,71
	ниже нормы	50,0 ± 20,41	92,3 ± 7,39	57,1 ± 18,71
Клиностатическая проба	↑ ПО ВНС	33,3 ± 19,24	30,86 ± 12,80	14,3 ± 13,23
	N ПО ВНС	50,0 ± 20,41	30,8 ± 12,80	28,6 ± 17,08
	↓ ПО ВНС	16,7 ± 15,23	38,5 ± 13,50	57,1 ± 18,71
Ортостатическая проба	отлично	16,7 ± 15,23	23,1 ± 11,69	0 ± 0,0
	хорошо	33,3 ± 19,24	30,8 ± 12,80	28,57 ± 17,08
	удовлетв	16,7 ± 15,23	30,8 ± 12,80	28,57 ± 17,08
	неудовл	33,3 ± 19,24	15,4 ± 10,01	42,9 ± 18,71
Проба Геринга	симпатотония	100,0 ± 0,0	69,2 ± 12,80	85,7 ± 13,23
	норомотония	0 ± 0,0	23,1 ± 11,69	14,3 ± 13,23
	ваготония	0 ± 0,0	7,7 ± 7,39	0 ± 0,0
Реакция на неудачу	высокая	33,3 ± 19,24	53,8 ± 13,83	28,6 ± 17,08
	средняя	66,6 ± 19,24	38,5 ± 13,50	71,4 ± 17,08
	низкая	0 ± 0,0	7,7 ± 7,39	0 ± 0,0
Ведущая рука	правая	100 ± 0,0	76,9 ± 11,69	100 ± 0,0
	левая	0 ± 0,0	23,1 ± 11,69	0 ± 0,0
Тип нервной системы	сильный	0 ± 0,0	7,7 ± 7,39	14,3 ± 13,23
	стабильный	16,7 ± 15,23	23,1 ± 11,69	14,3 ± 13,23

		средне-слабый	33,3 ± 19,24	46,2 ± 13,83	28,6 ± 17,08
		слабый	50,0 ± 20,41	15,4 ± 10,01	42,9 ± 18,71
Реактивная тревожность		высокая	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
		умеренная	0 ± 0,0	0 ± 0,0	17,0 ± 15,34
		низкая	100 ± 0,0	100 ± 0,0	83,0 ± 15,34
Личностная тревожность		высокая	0 ± 0,0	8,3 ± 7,96	33,3 ± 19,24
		умеренная	50,0 ± 20,41	50,0 ± 14,43	33,3 ± 19,24
		низкая	50,0 ± 20,41	41,6 ± 14,23	33,3 ± 19,24
Внимание	ЭР	1 балл	33,3 ± 19,24	8,3 ± 7,96	0 ± 0,0
		2 балла	16,6 ± 15,23	16,7 ± 10,77	16,7 ± 15,23
		3 балла	33,3 ± 19,24	25,0 ± 12,50	33,3 ± 19,24
		4 балла	16,7 ± 15,23	50,0 ± 14,43	50,0 ± 20,41
		5 балла	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
	ВР	удовлетво-рит	83,3 ± 15,19	66,7 ± 13,60	50,0 ± 20,41
		хорошо	16,7 ± 15,19	33,3 ± 13,60	50,0 ± 20,41
		отлично	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
	ПУ	удовлетво-рит	66,7 ± 19,24	33,3 ± 13,60	33,3 ± 19,24
		хорошо	0 ± 0,0	33,3 ± 13,60	33,3 ± 19,24
		отлично	33,3 ± 19,24	33,3 ± 13,60	33,3 ± 19,24
Мотивация		к успеху	16,6 ± 15,19	0 ± 0,0	0 ± 0,0
		к избега-нию не-удач	83,4 ± 15,19	100 ± 0,0	100 ± 0,0
Подвержен-ность стрес-су		подвержен	83,4 ± 15,19	58,3 ± 14,23	16,6 ± 15,19
		не под-верж	16,6 ± 15,19	61,7 ± 14,03	83,4 ± 15,19

Таблица 2

Заключительные значения психофизиологических показателей детей 9-11 лет, занимающихся биатлоном (в процентах)

Показатели		Контрольная группа (n=6)	Эксперимен-тальная мальчи-ки (n=11)	Эксперименталь-ная девочки (n=5)
Проба Ромб-ерга	норма	66,6 ± 19,25	63,6 ± 14,51 *	100 ± 0,0
	ниже нормы	33,3 ± 19,24	36,4 ± 14,51 *	0 ± 0,0
Клиноста-тическая проба	↑ ПО ВНС	16,7 ± 15,23	36,4 ± 14,51	40,0 ± 21,91
	N ПО ВНС	50,0 ± 20,41	27,3 ± 13,43	20,0 ± 17,98
	↓ ПО ВНС	33,3 ± 19,24	36,4 ± 14,51	40,0 ± 21,91
Ортоста-тическая проба	отлично	0 ± 0,0	18,2 ± 11,63	0 ± 0,0
	хорошо	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
	удовлетв	16,6 ± 15,9	18,2 ± 11,63	20,0 ± 17,89
	неудовл	83,3 ± 15,23	63,6 ± 14,51 *	80,0 ± 17,89
Проба Ге-ринга	симпатото-ния	100 ± 0,0	45,5 ± 15,01	80,0 ± 17,89
	норомото-ния	0 ± 0,0	9,1 ± 8,67	0 ± 0,0
	ваготония	0 ± 0,0	45,5 ± 15,01 *	20,0 ± 17,89
Реакция на неудачу	высокая	33,3 ± 19,25	90,9 ± 8,67 *	100 ± 0,0 *
	средняя	66,6 ± 19,25	0 ± 0,0 *	0 ± 0,0 *
	низкая	0 ± 0,0	9,1 ± 8,67	0 ± 0,0
Ведущая ру-ка	правая	100 ± 0,0	76,9 ± 11,69	100 ± 0,0
	левая	0 ± 0,0	23,1 ± 11,69	0 ± 0,0
Тип нервной системы	сильный	16,7 ± 15,23	0 ± 0,0	0 ± 0,0
	стабиль-ный	33,3 ± 19,24	45,5 ± 15,01	40,0 ± 21,91
	средне-	33,3 ± 19,21	0 ± 0,0 *	60,0 ± 21,91

		слабый			
		слабый	16,7 ± 15,23	54,5 ± 15,01	0 ± 0,0 *
Реактивная тревожность		высокая	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
		умеренная	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
		низкая	100 ± 0,0	100 ± 0,0	100 ± 0,0
Личностная тревожность		высокая	0 ± 0,0	18,2 ± 11,63	20,0 ± 17,81
		умеренная	66,7 ± 19,24	72,7 ± 13,43	40,0 ± 21,91
		низкая	33,3 ± 19,24	9,1 ± 8,67	40,0 ± 21,91
Внимание	ЭР	1 балл	16,7 ± 15,23	0 ± 0,0	0 ± 0,0
		2 балла	50,0 ± 20,41	45,5 ± 15,01	0 ± 0,0
		3 балла	16,7 ± 15,23	0 ± 0,0	40,0 ± 21,91
		4 балла	16,7 ± 15,23	36,4 ± 14,51	40,0 ± 21,91
		5 балла	0 ± 0,0	9,1 ± 8,67	20,0 ± 17,89
	ВР	удовлетво-рит	33,3 ± 19,24	18,2 ± 11,63 *	0 ± 0,0 *
		хорошо	66,7 ± 19,24	54,5 ± 15,01	80,0 ± 17,89
		отлично	0 ± 0,0	27,3 ± 13,43	20,0 ± 17,89
	ПУ	удовлетво-рит	50,0 ± 20,41	63,6 ± 14,51	60,0 ± 21,91
		хорошо	50,0 ± 20,41 *	36,4 ± 14,51	40,0 ± 21,91
		отлично	0 ± 0,0	0 ± 0,0 *	0 ± 0,0

Примечание: * - различия с исходными значениями достоверны, $p < 0,05$

Нами показано, что исходно по показателям внимания юные биатлонисты исследуемых групп достоверно не отличались друг от друга. По окончании эксперимента у девочек экспериментальной группы достоверно улучшилась эффективность работы по сравнению с контрольной группой за счет снижения процента лиц имеющих низкий балл по данному показателю (0±0,0% против 50±20,41%). У мальчиков и девочек экспериментальных групп по окончанию эксперимента достоверно улучшился показатель врабатываемости за счет снижения процента лиц с удовлетворительной оценкой данного показателя (у мальчиков исходно 66,7±13,6% против 18,2±11,63%, у девочек 50,0±20,41% против 0±0,0%), тогда как в контрольной группе достоверных изменений по данному показателю выявлено не было. Однако стоит отметить, что у мальчиков контрольной и экспериментальной групп в ходе исследования происходило достоверное снижение показателя психической устойчивости, в то время как у девочек таких изменений не обнаружено, т.е. девочки в этом возрасте более психически устойчивы, чем мальчики. В целом, можно заключить, что применение препарата «Рекицен» положительно влияет на свойства внимания.

Важным условием успешного тренировочного и соревновательного процесса спортсмена является его мотивация. В мотивации достижения цели у спортсменов преобладают мотивы надежды на успех, а в содержание мотива входят: стремление к победе, эмоциональный фактор, способность «бороться до конца». Успешность обучения двигательному действию достигается при условии доминирующего мотива достижения цели. Поэтому тренер должен формировать у спортсменов необходимую мотивацию учения [Ловягина, с. 180]. Для оценки состояния мотивационной сферы нами был использован тест-опросник А. Мехрабиана, направленный на измерение мотивации достижения. Нами показано, что большинство исследуемых детей имеют мотивацию к избеганию неудач (табл. 1). Дети, мотивированные на избегание неудачи, проявляют неуверенность в себе, не верят в возможность добиться успеха, боятся критики, выбирают задачи наиболее легкие или наиболее трудные, стремятся избегать задач, которые они не могут решить с первого раза.

Ещё одним из важнейших показателей, влияющим на успех соревновательной деятельности является уровень тревожности. Тревожность представляет собой отрицательное эмоциональное состояние, характеризующееся ощущением нервозности, волнения и тревоги в сочетании с активизацией или возбуждением организма [Уэйнберг, с. 64]. Определённый уровень тревожности – естественная и обязательная особенность подготовки к какой-либо ответственной деятельности. При этом существует оптимальный индивидуальный уровень «полезной тревоги» для каждого спортсмена, мобилизующий его на достижение наилучшего в данных условиях результата спортивной деятельности. Оценку уровня тревожности проводили методом самооценки, используя «Тест для выявления личностной и реактивной тревожности Спилбергера-Ханина» [Васильева, с. 155]. В процессе исследования нами установлено, что перед началом исследования у детей, всех исследуемых групп, реактивная тревожность низкая (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в момент прохождения тестирования их тревожность находится в пределах нормы и тренировочный процесс не вносит вклад в её развитие. А личностная тревожность у некоторых спортсменов экспериментальных групп повышена и это, скорее всего, связано с ситуациями, происходящими вне спортивной школы (семья, общеобразовательная школа). На момент окончания эксперимента достоверных отличий во всех исследуемых группах выявлено не было (табл. 2), что свидетельствует о том, что применение препарата «Рекицен» не влияет на уровень тревожности юных биатлонистов.

Стрессоустойчивость спортсменов оценивали косвенно по реакции на неудачу (по изменению ЧСС). Исходно дети всех исследуемых групп достоверно не отличались друг от друга по стрессоустойчивости (табл. 1) и большинство из них имели средний и высокий уровень стрессоустойчивости. По окончанию эксперимента, у мальчиков и девочек экспериментальных групп, достоверно увеличился процент лиц с высокой стрессоустойчивостью, тогда как в контрольной группе достоверных отличий не выявлено. Так, у мальчиков экспериментальной группы процент лиц с высоким уровнем стрессоустойчивости исходно составил 53,8±13,83% против 90,9±8,67% после эксперимента, у девочек экспериментальной группы соответственно 28,6±17,08% против 100±0,0% (табл. 2). Таким образом, применение препарата «Рекицен» может повышать стрессоустойчивость спортсмена, что очень важно в условиях соревновательной деятельности.

Заключение. В целом, нами показана целесообразность применения биологически активной добавки «Рекицен» с целью улучшения психофизиологических параметров организма спортсмена. Результаты проведённой работы позволяют рекомендовать использование данного препарата для повышения эффективности тренировочного и соревновательного процессов.

Список литературы

1. Сорокина А.В. Технология психолого-педагогического сопровождения стрелковой подготовки биатлонистов в ДЮСШ : автореф. дис. канд. пед наук : Тюмень, 2010. 23 с.

2. Степнов А.Н. Отбор детей для занятий биатлоном и комплектование учебно-тренировочных групп на этапе начальной специализации : автореф. дис. канд. пед. Наук : Омск. 1983. 22с.

3. Фарбей В.В. Отбор и подготовка биатлонистов 13-16-летнего возраста в переходном и подготовительном периодах с использованием ТСО (технических средств обучения): учебно-методическое пособие / В.В. Фарбей, Г.В.Скорохватова. СПб. : изд-во РГПУ им А. И. Герцена, 1999. Ч.1. 120 с.

4. Ильин Е. П. Психология спорта / Е. П. Ильин. СПб. : Питер, 2010. 352 с.

5. Методика «Таблицы Шульте» / Альманах психологических тестов. М., 1995. С.112-116.

6. Психология физической культуры и спорта: учебник и практикум для СПО / под ред. А. Е. Ловягиной. М. : Издательство Юрайт, 2016. 338 с.

7. Уэйнберг Р.С., Гоулд Д. Основы психологии спорта и физической культуры. Киев : Олимпийская литература, 1998. 335 с.

8. Васильева И.В. Практикум по психодиагностике: учебное пособие. Тюмень : изд-во Тюменский гос. ун-т, 2002. 285 с.

Динамика зараженности клещей в некоторых районах Кировской области клещевым боррелиозом и эрлихиозом

Семеновых М.В.[a], Бессолицына Е.А.[b]
магистрант II курса[a]
кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии [b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b]
E-mail: SemyonovykhMar@yandex.ru[a], bess2000@mail.ru[b]

Аннотация. В данной работе изучалась динамика процента зараженности популяции клещей клещевым боррелиозом и эрлихиозом, собранных в период с 2007 по 2017 гг. в Кировской области. Собранные клещи были проанализированы на зараженность микроорганизмами рода *Borrelia* и рода *Ehrlichia* с помощью полимеразной цепной реакции (ПЦР). Анализ выявил динамику процента зараженности клещей, характеризующуюся периодичностью.

Ключевые слова: клещевой боррелиоз, клещевой эрлихиоз, *Borrelia, Ehrlichia*, иксодовые клещи, полимеразная цепная реакция, Кировская область.

Болезнь Лайма (Лайм-боррелиоз, клещевой боррелиоз) относится к инфекционным, природно-очаговым, преимущественно трансмиссивным заболеваниям с хроническим или рецидивирующим течением, поражениями в разных системах органов. Возбудителем инфекции являются грамотрицательные бактерии рода *Borrelia* из семейства *Spirochaetaceae.*

Между различными видами, в особенности между большинством американских и европейских, имеются различия в структуре ДНК, клеточных белках, плазмидному составу. Разные виды обладают различными антигенными свойствами [Безбородов, с. 32].

Эрлихиозы– природно-очаговые, трансмиссивные заболевания, которые вызываются внутриклеточными микроорганизмами рода *Ehrlichia* и протекают в виде острых лихорадок. Эрлихии - неподвижные грамотрицательные, риккетсиозоподобные организмы, облигатные внутриклеточные паразиты, размножающиеся бинарным делением, не образующие спор. [Коренберг, с. 10]

Основными резервуарными хозяевами возбудителя являются дикие и домашние животные – прокормители клещей. Определенное значение имеют птицы, распространяющие клещей при перелетах. Клещи инфицируются спирохетами на стадии личинки во время питания кровью резервуарных хозяев [Бикетов, с. 44].

Наличие единого механизма передачи инфекций, общих хозяев и переносчиков возбудителей определяют существование единых очагов природно-очаговых инфекций: клещевого боррелиоза и эрлихиоза.

Клинические проявления иксодового клещевого боррелиоза (ИКБ) весьма индивидуальны – от непродолжительного поражения, какого-либо органа до хронического полисистемного заболевания. Заболевание характеризуется поражением кожных покровов, опорно-двигательного аппарата, нервной системы, сердечно-сосудистой системы, а также изолированные поражения отдельных органов: печени, селезенки. Все эти клинические синдромы развиваются в различные сроки от начала болезни [Бондаренко, с. 25].

Клинические проявления эрлихиоза имеют широкий спектр: от или субклинической формы до течения, угрожающего жизни, и летального исхода. К обычным клиническим симптомам относятся: недомогание, головная боль и миалгия, потливость, тошноту и (или) рвоту [Лукин, с.17]. Для острой фазы эрлихиоза характерна тромбоцитопения, лейкопения и повышенный уровень печеночной трансминазы, иногда анемия [Алексеев, с. 7].

Наибольшее число случаев инфицирования клещевым боррелиозом и эрлихиозом приходится на Урал, Западную Сибирь и Волго-Вятский регион. Наиболее высокими показателями по заболеваемости характеризуется северная часть Волго-Вятского региона - Кировская область. На втором и третьем местах соответственно – республика Марий Эл и Нижегородская область [Коренберг, с. 177].

Целью нашей работы является наблюдение за динамикой процента зараженности и козараженности клещей клещевым боррелиозом и эрлихиозом в разных районах Кировской области.

Материалы и методы

Сбор клещей, определение вида и половой принадлежности.

Сбор клещей проводили с растительного покрова на движущегося учетчика и флаг или волокушу из вафельной ткани размером 60х100 см [Перевозчикова, с. 23], а также с людей и домашних животных (собак, кошек).

Для идентификации клещей, выделенных из природных источников, использовали определительные таблицы Н.А Филипповой [Филиппова, с. 420].

Выделение и амплификация ДНК

Суммарную ДНК экстрагировали с помощью гуанидинтиоизоцианатного метода [Sambrook, с. 28] из клещей, фиксированных в 70% этиловом спирте.

Для выявления ДНК боррелий использовали следующие праймеры: 5S-23S spacer F 5'-GAGAGTAGGTTATTGCCAGGG-3' и 5S-23S spacer R 5'-ACCATAGACTCTTATTACTTTGACCA-3'. ДНК Эрлихий (лучше взять латинское название) амплифицировали с использованием праймеров со следующими последовательностями: EhlF: 5' - TTG-ACA-TGA-AGG-TGC-TAT-CCC-TCC-3'; EhrlR - 5' - TTT-CCT-TAG-AGT-GCC-CAG-CAT-TAC-C-3' [Leo, с.2215]. Данные праймеры были подобраны в последовательностях 16S рРНК.

Состав реакционной смеси для ПЦР включал в себя: 0,5 мкл пробы (50 нг), однократный буфер для ПЦР без магния («Sybenzyme»), 1,5 мМ MgCl2, 200 мкмоль смеси дезоксинуклеозидтрифосфатов («Sybenzyme»), прямой и обратный праймеры по 10 пмоль каждого («Syntol»), 1,25 ед. а. Taq-полимеразы («Sybenzyme»), вода до конечного объема 10 мкл.

Условия ПЦР: 1 цикл денатурации – 94°С, 5 мин; 40 циклов – 94°С, 30 сек; 42°С, 30 сек и 72°С, 30 сек; 1 цикл достройки – 72°С, 5 мин.

Продукты амлификации разделяли в 6% нативном полиакриламидном геле, гель окрашивали бромистым этидием [Sambrook, с. 28].

Результаты и обсуждение

Анализ видовой принадлежности клещей

За период с 2007 по 2017 гг. было исследовано 1161 клещ из разных районов Кировской области. Полученные образцы клещей были проанализированы на предмет зараженности клещевым боррелиозом и эрлихиозом.

Наибольший процент зараженности клещей клещевым боррелиозом (46,1%) пришелся на 2011 год. В этот же год отмечен высший уровень козараженности боррелиозом – эрлихиозом, что составляет 33,6%. Наименьший процент по инфицированию клещей ИКБ зарегистрирован в 2012 году -17,8%. По эрлихиозу наименьшее количество инфицированных исследуемых клещей получено в 2013 году и составляет 23,7%.

Период наименьшего инфицирования клещей клещевым боррелиозом, эрлихиозом и козараженность наблюдается с 2012 по 2014 год включительно.

Совпадение пиков зараженности может быть связано с климатическими условиями в данный период времени, а также с повышением или снижением численности резервуарных хозяев возбудителя.

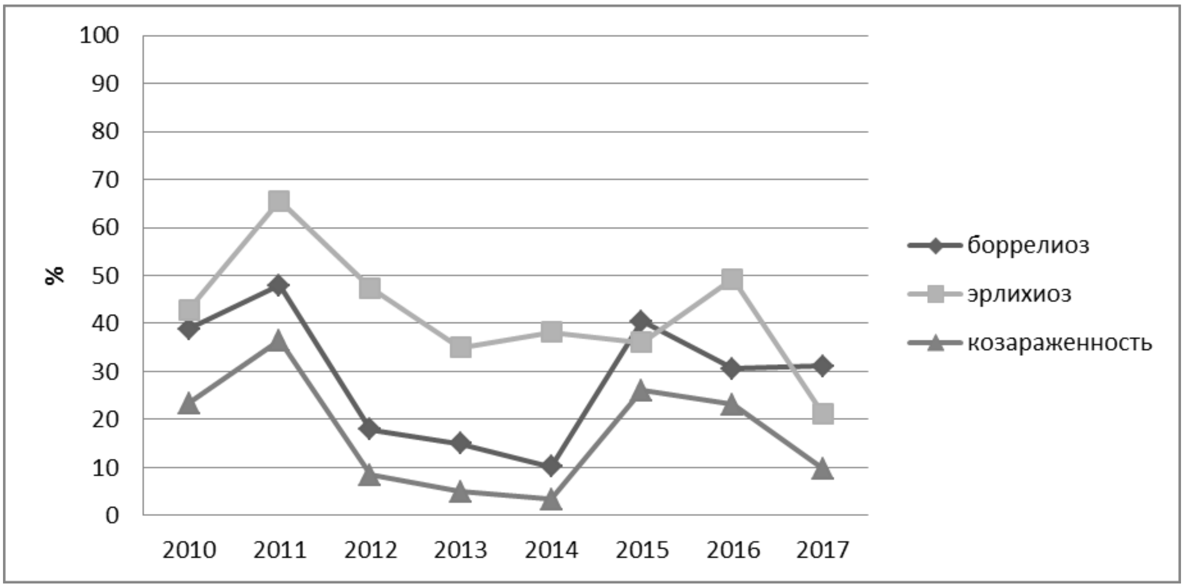


Рисунок 1. Динамика процента зараженности клещей Кировской области клещевым боррелиозом, эрлихиозом и козараженность

Анализируемые клещи относились к трем видам: *Ixodes persulcatus*, *Dermacentor reticulatus* и *Ixodes ricinus*.

Среди клещей *I.persulcatus* большее количество инфицированных было обнаружено 2011 году, как боррелиями (47,9%) и эрлихиями (65,6%), так и козараженность (36,5%).

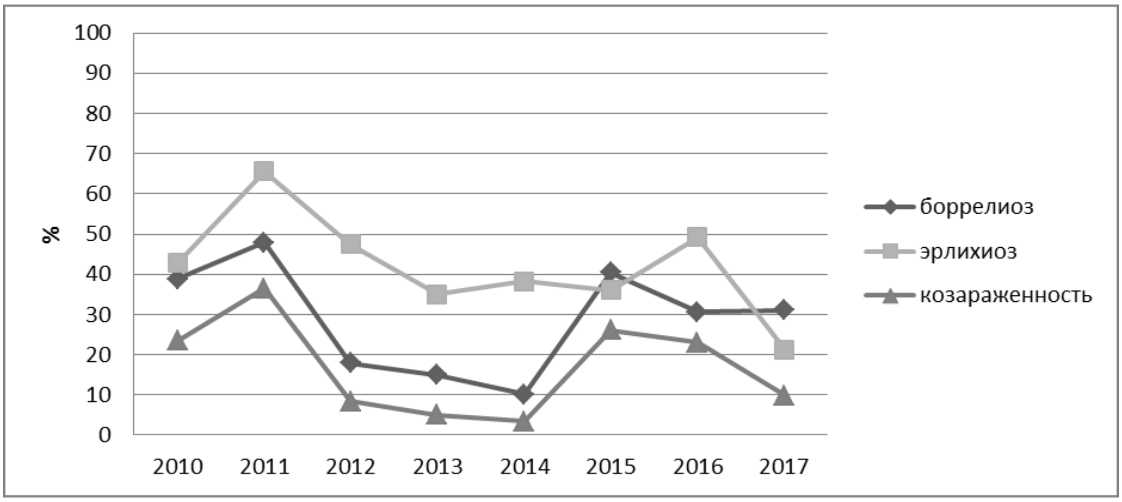


Рисунок 2. Динамика процента зараженности клещей вида *I.persulcatus* Кировской области клещевым боррелиозом, эрлихиозом и козараженность

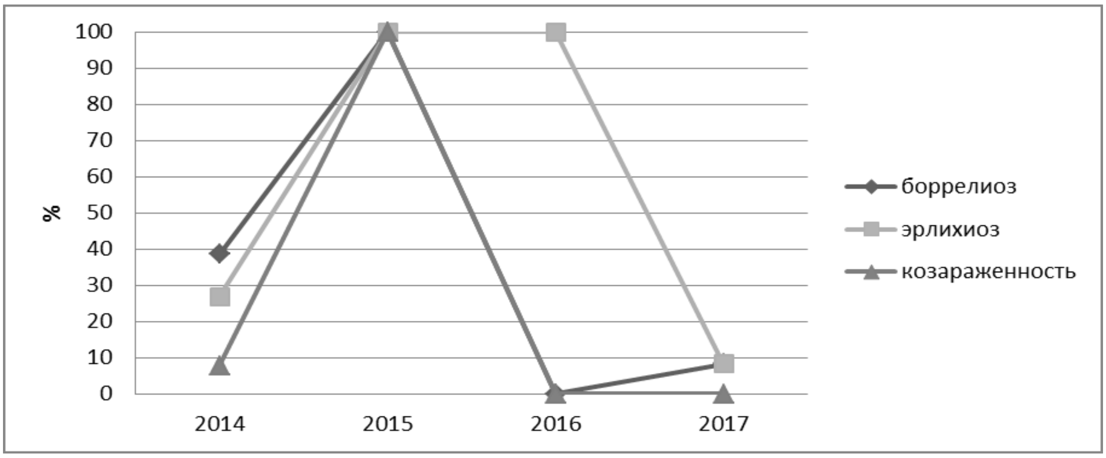


Рисунок 3. Динамика процента зараженности клещей вида *I. Ricinus* Кировской области клещевым боррелиозом, эрлихиозом и козараженность.

Как видно из рисунка 3 пик зараженности клещей вида *I.ricinus* приходится на 2015 год, а пик зараженности эрлихиозом наблюдается и в 2016 году.

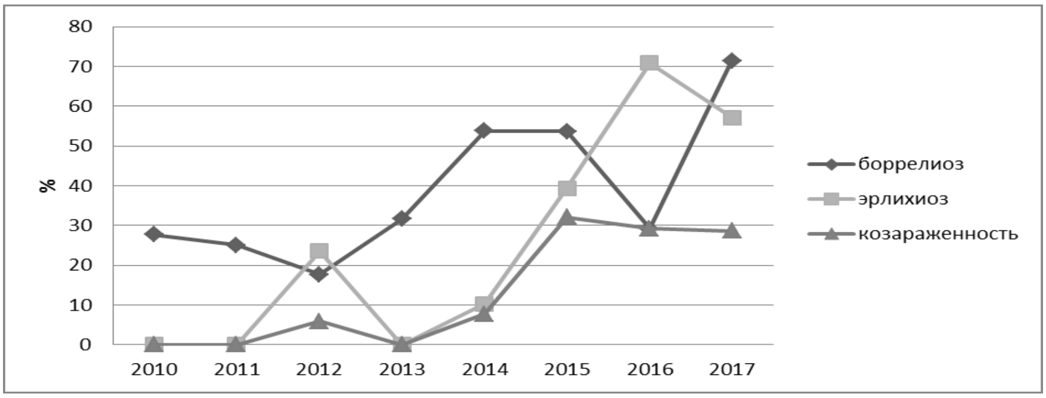


Рисунок 4. Динамика процента зараженности клещей вида *D.reticulatus* Кировской области клещевым боррелиозом, эрлихиозом и козараженность

С 2012 года увеличивается зараженность исследуемых клещей. Период возрастания численности инфицированных клещей продолжается вплоть до 2017 года, где и достигает своего пика. В этот год боррелиоз у исследуемых клещей составляет 71,4%, эрлихиоз – 57,1%, козараженность – 28,6%.

В результате проведенных исследований в Кировской области наблюдается динамика зараженности клещей в зависимости от видовой и половой принадлежности. Пик зараженности клещей клещевым боррелиозом и эрлихиозом у вида *I.persulcatus* приходится на 2011 год, в то время как у видов *I.ricinus* и *D.reticulatus* – 2015-2016 года.

Наибольшая козараженность наблюдается у клещей вида *I.persulcatus*. Это может быть связано с тем, что данный вид является наиболее распространенным среди других видов, ареал обитания также более обширный.

Список литературы

1. Безбородов Н.Г. Клинические особенности локализованной стадии клещевого боррелиоза (болезни Лайма) // Журнал «Земский врач».2013. №3(20). С.32-35.

2. Коренберг Э.И. Эрлихиозы новая для России проблема инфекционной патологии//Мед. паразитол. 1999. №4. С. 10-16.

3. Бикетов С. Ф. Особенности этиологии и иммунопатогенеза иксодовых клещевых боррелиозов // Пробл. особо опасных инфекций. 2009. № 3. С. 44–49

4. Бондаренко А.Л. Особенности течения хронического Лайм-боррелиоза // Эпидемиология и инфекционные болезни. 2005. №2. С.25–28.

5. Лукин Е.П.,Грабарев П.А. Экологические аспекты патогенных для человека баргонелл и эрлихий// Мед. паразитол. -1999.- №4.- С. 17-21

6. Алексеев А.Н. Актуальные проблемы медицинской энтомологии// Мед. паразитол. 1999,- №2.- С.7-19.

7. Коренберг Э.И. Основные черты природной очагов остииксодовых клещевых боррелиозов в России // Паразитология. 2002. №3. С. 177–191.

8. Перевозчикова М. А. Эпизоотологические аспекты природной очаговости иксодовых клещевых боррелиозов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата ветеринарных наук / М. А. Перевозчикова. – Владимир, 2010. 23с.

9. Филиппова Н.А. Таежный клещ Ixodes persulcatus Schulze (Acrana, Ixodidae): морфология, систематика, экология, медицинское значение / под ред.Н.А. Филиппова. Ленинград: Наука, 1985. 420с.

10. Sambrook J, Fritch T, Maniatis T. Molecular cloning: a laboratory manual. NY: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989.

11. Leo M. Detection and Identification of Ehrlichia, Borrelia burgdorferi Sensu Lato, and Bartonella Speciensin Dutch Ixodes ricinus Ticks Schouls/ Ingrid Van De Pol, Corrie S. Schot // Journal of Clinical Microbiology. 1999. V. 37, №7.P. 2215–2222.

Сравнительная оценка эффективности выделения непатогенных клостридий из различных образцов почвы

Сиялова А.Н.[a], Богачева Н. В.[b]
бакалавр, студентка кафедры микробиологии[a]
доктор медицинских наук, профессор кафедры микробиологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b]
E-mail: anastasiya-siyalova@mail.ru [a], bogacheva70@mail.ru[b].

Аннотация. Непатогенные клостридии широко используются как в биотехнологии, так и медицине. Помимо этого доказано различие клостридий одного вида друг от друга по ряду характеристик. Поэтому в статье обоснована необходимость их выделения из различных источников почвы.

Цель работы: сравнить эффективность выделения непатогенных клостридий из различных образцов почвы, используя культивирование микроорганизмов на плотной питательной среде. Для достижения поставленных в работе задач использовали методы отбора почвенных образцов для анализа, культивирование микроорганизмов осуществляли на плотной питательной среде, идентификацию − бактериологическим методом, микроскопией, по оценке биохимических свойств микроорганизмов.

В работе проведена сравнительная оценка 6 образцов почвы, взятых с различной глубины. По результатам микробиологической диагностики были получены культуры 4 видов непатогенных клостридий, наибольшее количество которых было выделено с территории берега реки и фермы.

Ключевые слова: *Clostridium*, анаэробные микроорганизмы, почвенные клостридии.

Клостридии – это обширная группа микроорганизмов, представителям которой с каждым годом уделяется все большее внимание со стороны ученых, работающих в области биотехнологии, микробиологии, фармакологии, иммунологии и генной инженерии.

Род включает виды, обитающие в почве, на дне пресных и соленых водоемов, в желудочно-кишечном тракте человека и животных.

Непатогенные виды клостридий нашли широкое применение в производстве масляной кислоты, необходимой для парфюмерной промышленности; ацетонобутиловом брожении, необходимом для получения ацетона и бутанола. Помимо этого, эту группу микроорганизмов используют для контроля эффективности стерилизации и в качестве препаратов при лечении многих заболеваний, в том числе и онкологических [1, 2, Kubiak с. 244].

Микробная активность бактерий сильно зависит от питательных, химических и физических условий, создаваемых в почве. Микроорганизмы быстро реагируют на малейшие изменения свойств почвы, вызванные абиотическими и антропогенными факторами. Доказано различие клостридий по ряду характеристик, относящихся к одному виду, при выделении их из разных источников почвы [Schill с. 384].

В связи с этим отработка методики выделения непатогенных клостридий, перспективных в настоящее время для изучения и использования в биотехнологии и медицине, имеет большую практическую значимость.

Цель работы: сравнить эффективность выделения непатогенных клостридий из различных образцов почвы, используя культивирование микроорганизмов на плотной питательной среде.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать алгоритм действий для выделения бактерий рода *Clostridium*
2. Осуществить забор почвы из разных мест и провести посев образцов почвы на плотную питательную среду (кровяной агар с глюкозой)
3. Идентифицировать выросшие на питательных средах бактерии до вида, используя бактериологический метод, методы микроскопии, оценку биохимических свойств микроорганизмов
4. Провести сравнительную оценку способов выделения бактерий рода *Clostridium* в зависимости: от глубины и места взятия образца почвы.

Методы исследований:

Забор почвы осуществляли при помощи метода отбора почвенных образцов для анализа [ГОСТ 17.4.4.02-84]. Для идентификации непатогенных клостридий были использованы следующие методы исследования: бактериологический метод (описание морфологии колоний, выросших на поверхности плотной питательной среды); метод микроскопии (окраска мазков по Граму); метод оценки биохимических свойств микроорганизмов (анализ тестируемой культуры при помощи набора АНАЭРОтест23 («PLIVA-Lachema», Чехия)).

Результаты и обсуждения:

В работе было использовано 6 образцов почвы, взятых по методике отбора почвенных образцов с различной глубины. Характеристика образцов почвы представлена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика образцов почвы

Номер образца	Место забора	Глубина забора, см
1	Берег реки	5
2	Берег реки	30
3	Ферма	5
4	Ферма	30
5	Огород	5
6	Огород	30

Для приготовления разведений для каждого образца почвы использовали 10 пробирок с 4,5 мл стерильного 0,9 % раствора NaCl, pH 7,0±0,2. Пробирки маркировали. В первые пробирки добавляли по 5 г каждого образца почвы, после чего суспензию тщательно перемешивали и пастеризовали на водяной бане при температуре 80°С в течение 10 мин, чтобы погибли вегетативные формы и остались только споры.

Затем делали 10 серий последовательных разведений почвенной суспензии путем переноса 100 мкл содержимого из каждой предыдущей пробирки в последующую. Приготовленные разведения использовали для последующего посева на кровяной агар [6].

Из каждой пробирки с разными образцами почвы с разведениями 10^{-7}, 10^{-8} и 10^{-9} переносили 100 мкл содержимого на чашки Петри с кровяным агаром. Далее суспензию растирали при помощи стерильных шпателей по всей площади чашки Петри. Чашки помещали в анаэростат, создавая анаэробные условия. По окончании инкубации анализировали колонии, делали мазки, окрашивали по Граму и микроскопировали. В результате микроскопии мазков, окрашенных по Граму, были обнаружены: Гр (+), Гр (-) микроорганизмы, кокки и палочки.

Так как клостридии - это палочки, которые в зависимости от возраста культуры могут проявлять грамвариабельность, то для второго этапа исследования были отобраны культуры, которые в мазках находились в виде Гр (+) и Гр (-) палочек. В некоторых мазках были обнаружены споры, что можно объяснить длительностью инкубирования данных образцов. При длительном инкубировании создаются неблагоприятные условия культивирования за счет истощения питательной среды, что вызывает нехватку питательных веществ для микроорганизмов.

На втором этапе исследования провели получение чистой культуры бактерий из почвенных проб, отобранных на первом этапе.

Для получения единичных колоний культуры сеяли на кровяной агар методом истончающего штриха. Засеянные чашки инкубировали в соответствии с первой частью эксперимента. После чего делали мазки, окрашивали их по Граму и анализировали методом микроскопии, результаты занесли в таблицу 2. Каждому разведению присваивали порядковый номер: почва 1 разведение 10^{-9} (№1), почва 2 разведение 10^{-7} (№2), почва 2 разведение 10^{-9} колония среднего размера (№3), почва 2 разведение 10^{-9} колония крупного размера (№4), почва 3 разведение 10^{-7} (№5), почва 4 разведение 10^{-7} (№6), почва 6 разведение 10^{-7} (№7), почва 6 разведение 10^{-8} (№8), почва 6 разведение 10^{-9} (№9).

Таким образом, в результате идентификации по книге кодов были типированы виды, которые представлены в таблице 3. Образец №8 удалось типировать с хорошей вероятностью – 91,03% это *Cl. malenominatum.*

Таблица 2

Образцы почв, отобранные для второго этапа исследования

№	Разведе-	Морфология…	Окраска

образ-ца	ние	колоний	клеток в мазке	по Граму
1	10^{-9}	Крупная (более 5 мм), форма складчатая, профиль бугристый, контур края неправильный, неоднородная, мягкая консистенция, матовая поверхность, сухая, шероховатая; непрозрачная, коричневого цвета	Мелкие палочки, субтерминальное расположение спор	Гр (+)
2	10^{-7}	Мелкая (0,5-3мм), круглая: конусовидный профиль, гладкий контур края, однородная, мягкая, матовая, сухая, шероховатая, непрозрачная, белого цвета	Палочки, субтерминальное расположение спор	Гр(+)
	10^{-9}	Средняя (3-5мм), круглая, с плоским профилем, гладкий контур края, однородная, мягкая консистенция, блестящая с глянцем, влажная, гладкая, непрозрачная, белого цвета	Длинные палочки, терминальное расположение спор	Гр(+)
	10^{-9}	Крупная (более 5 мм), ризоидной формы, с конусовидным профилем, зубчатый контур края, однородная, мягкая консистенция; матовая, сухая, шероховатая поверхность; непрозрачная; белого цвета	Палочки, субтерминальное расположение спор	Гр (+)

3	10^{-7}	Мелкая (0,5-3мм), круглой формы, плоская, гладкий контур края, однородная; мягкая, матовая, сухая, шероховатая поверхность; непрозрачная, молочного цвета	Тонкие палочки, терминальное расположение спор	Гр(+)
4	10^{-7}	Мелкая (0,5-3мм), круглой формы, плоская, гладкий контур края; однородная, мягкая; блестящая с глянцем, влажная, гладкая поверхность; непрозрачная; белого цвета	Крупные палочки без спор	Гр (+)
5	10^{-7} , 10^{-8}	Мелкая (0,5-3мм), круглой формы, плоская, гладкий контур края, однородная, мягкая, блестящая с глянцем, влажная, гладкая, непрозрачная, белого цвета	Крупные палочки, субтерминальное расположение спор	Гр (-) в 10^{-7} разведении, Гр(+) в 10^{-8}
	10^{-9}	Крупная (более 5 мм), ризоидной формы, с конусовидным профилем, зубчатый контур края, однородная, мягкая консистенция; блестящая с глянцем, влажная, гладкая; непрозрачная; белого цвета;	Мелкие палочки, субтерминальное расположение спор	Гр (+)

Таблица 3

Результаты идентификации клостридий

Номер образца	Виды микроорганизмов

№1	*Cl. sphenoides*
№2	*Cl. subterminale*
№3	*Cl. tertium*
№4	*Cl. subterminale*
№5	*Cl. tertium*
№6	*Cl. tertium*
№7	*Cl. malenominatum*
№8	*Cl. tertium*
№9	*Cl. subterminale*

Таким образом, в ходе экспериментального исследования было получено 4 вида непатогенных клостридий: *Cl. sphenoides, Cl. tertium, Cl. subterminale*, *Cl. malenominatum*. Наибольшее количество непатогенных клостридий было выделено с глубины 30 см с территории берега реки (4 вида клостридий) и фермы (3 вида клостридий). Для выделения перспективных видов клостридий для практического применения в биотехнологии и медицине необходимо провести серию экспериментов с использованием отработанных подходов забора и пробоподготовки почвы с выращиванием субстрата на среде Китта-Тароцци.

Список литературы

1. List of prokaryotic names with standing in nomenclature. URL:http://www.bacterio.net/clostridium.html (дата обращения: 04.02.2018).

2. Патент2381270Российская Федерация МПКС12N1/20, C12P7/06, C12P7/16, C12P7/26, C12R1/145/Штамм бактерий *Clostridium acetobutylicum* - продуцент бутанола, ацетона и этанола/ ДавидовЕ.Р., КаныгинП.С., ФилипповК.Б., ФракинО.А., ЧеремновИ.В., ЧекасинаЕ.В.; патентообладательОткрытоеакционерноеобщество «КорпорацияБиотехнологии». – № 2008134863/13; заявл. 28.08.08 ; опубл. 10.02.10, Бюл. № 4.

3. Kubiak, A.M. The potential of clostridial spores as therapeutic delivery vehicles in tumour therapy/ A. M. Kubiak, N. P. Minton // Res Microbiol. – 2015. – V. 166, № 4. – P. 244-254.

4. Genetic Diversity of Clostridium sporogenes PA 3679 Isolates Obtained from Different Sources as Resolved by Pulsed-Field Gel Electrophoresis and High-Throughput Sequencing. Appl Environ Microbiol/ Schill, K.M.et al 2015. 82:384-393.

5. ГОСТ 17.4.4.02-84.Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: – Введен 01.01.86

6. Лаборатория Литех. URL: http://www.analyz24.ru/ bakvaginozreceptsred.htm. (дата обращения: 06.02.2018)

Обоснование защитной среды высушивания для разработки пробиотического препарата на основе лактобактерий

Сорокожердьева М.М.[a], Позолотина Н.В.[b]
магистрант кафедры микробиологии[a]
кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b]
E-mail: msorokozherdeva@mail.ru[a], shnadic@yandex.ru[b]

Аннотация: Целью данной работы является анализ имеющихся защитных сред высушивания и влияние их компонентного состава на сроки хранения пробиотических препаратов на основе живых бактерий, его стабильность в процессе хранения, в том числе пробиотические свойства микроорганизмов, входящих в его состав. В качестве компонентов защитных сред высушивания используются различные природные и синтетические соединения: полисахариды, соли альгиновой кислоты, желатин, поливинилпирролидон, полиглюкин, тиомочевина, аминокислоты, витамины и их соли. Анализ научной литературы показал, что для молочнокислых бактерий лучшими защитными свойствами обладают среды, имеющие в своем составе сахарозу, желатин, глутамат и аспартат натрия. Проанализированные данные будут использованы при разработке сухой формы пробиотического препарата на основе штамма *Lactobacillus paracasei B-11821.*

Ключевые слова: защитная среда, лиофильное высушивание, пробиотический препарат, лактобактерии.

В настоящее время огромный ущерб животноводству наносят кишечные инфекции, которые чаще всего возникают среди молодняка сельскохозяйственных животных. Поэтому для коррекции и восстановления количественного и качественного состава микрофлоры кишечника особое место отводится пробиотикам – живым микроорганизмам и веществам микробного происхождения, оказывающим благоприятные эффекты на физиологические функции, биохимические процессы посредством оптимизации его микробиологического статуса. Жидкие пробиотики, в отличие от сухих, вследствие быстрой гибели биокомпонента, имеют очень ограниченный срок хранения. В связи с этим промышленное использование жидких пробиотических препаратов весьма ограничено и возможно только в тех животноводческих комплексах, где налажено их производство.

Технология производства сухих пробиотических препаратов для человека и животных – актуальная проблема в настоящее время, одним из ключевых направлений которой является разработка методов стабилизации пробиотических свойств бактерий для повышения эффективности биопрепарата. Особое значение для ветеринарной практики имеет лиофильное высушивание биомассы микроорганизмов, позволяющее длительно сохранить биологические свойства препаратов. Наиболее распространенным способом высушивания является сублимационное высушивание.

Сублимация, как правило, является заключительным этапом производства препарата и относится к лимитирующим факторам, которые ограничивают выпуск продукции и влияют на ее качественные характеристики и себестоимость. Без оптимизации состава питательных сред, условий культивирования и состава защитных сред высушивания нельзя добиться полного успеха в решении данной проблемы [Нежута, с.128].

Защитные среды высушивания – это среды, влияющие на повышение стабильности биологических свойств препаратов после лиофилизации. На эффективность использования сублимационной техники влияет продолжительность цикла высушивания биопрепарата. Уменьшение длительности процесса предполагает более жесткие условия сублимации, связанные с интенсивным подогревом биомассы. Именно поэтому к защитным средам для высушивания предъявляются повышенные требования, которые должны обеспечить при получении сухого биопрепарата протективный и структурообразующий эффекты. Защитные среды должны соответствовать коллигативные функции, иметь низкую температуру эвтектики, стабилизировать водородные связи в кристаллической решётке и предотвращать формирование больших кристаллов льда [Белоус, с.109].

Целью данной работы является анализ имеющихся защитных сред высушивания и исследование влияния добавления следующим требованиям: сохранять жизнеспособность, морфологические, биохимические, таксономические и генетические свойства микроорганизмов в процессе хранения; иметь хорошую растворимость в воде; быть нетоксичными; выполнять разных компонентов сред высушивания на стабильность разрабатываемого биопрепарата, пробиотические свойства микроорганизмов, входящих в его состав и повышение срока хранения биопрепарата.

В качестве компонентов защитных сред высушивания используются различные природные и синтетические соединения. К ним относятся полисахариды (например, агароза, декстрин, декстран, сахароза, и др.), соли альгиновой кислоты, желатин, поливинилпирролидон, полиглюкин, тиомочевина и др. Полисахариды, соли альгиновой кислоты, желатин и поливинилпирролидон создают защитные барьеры для клеток микроорганизмов в процессе сушки, после высушивания и эффективны в концентрациях 1-2%. В более высоких концентрациях (кроме полисахаридов) они ухудшают условия удаления влаги в процессе высушивания. Тиомочевина и натриевые соли лимонной, глутаминовой и аскорбиновой кислот легко окисляются и блокируют свободнорадикальные и аммоно-карбонильные реакции в сухой биомассе (достаточно 1-3% этих веществ). Глицерин повышает выживаемость микроорганизмов при обезвоживании, увеличивает их устойчивость при снижении активной воды и обеспечивает высокую выживаемость в процессе замораживания [Самуйленко, с.2].Также в качестве компонентов защитных сред высушивания используются некоторые аминокислоты, витамины и их соли, такие как глутамат, аспартат, аскорбат натрия, глицин-бетаин. Аминокислоты и витамины включают в состав сред, содержащих углеводы или белковые продукты в концентрациях, не превышающих 1–2 %. G.I.Martos et al. установили, что выживаемость бактерий штамма *Lactobacillus delbrueckii* после высушивания в 5 % глутамате и аспартате натрия составила соответственно 94 и 95 %, после «ускоренного» хранения при 30 °С – 92 и 99 % [Грачева, с. 9].

Для минимизации гибели клеток состав защитной среды для каждого вида бактерий должен включать качественно и количественно сбалансированный набор компонентов. В настоящее время используются защитные среды следующего состава:

1. Сыворотка крови крупнорогатого скота (КРС) (75 %), мясная вода с 5 % раствором сахарозы (25 %);

2. Декстран (1 % раствор) (75 %), мясная вода с 5 % раствором сахарозы (25 %);

3. обезжиренное молоко (обрат);

4. обезжиренное молоко (обрат) с добавлением 7 % раствора сахарозы;

5. обезжиренное молоко (обрат) (50%); сыворотка крови КРС (50 %);

6. Сахарозо-желатиновая среда (СЖС) на основе калий-фосфатного буферного раствора (КФБ) с добавлением мочевины, ее состав:

- сахароза – 8 – 12 %;
- желатин – 0,4 – 0,6 %;
- тиомочевина – 0,4 – 0,6 %;
- калий фосфорнокислый двузамещенный – 0,4 – 0,6 %;
- калий фосфорнокислый однозамещенный – 0,14 – 0,2 %;

7. СЖС на КФБ, с добавлением декстрана, ее состав:

- сахароза – 5,0 %;
- желатин – 1,5 %;
- декстран – 3,0 %;

8. Желатин (6 % раствор); тиомочевина(6 % раствор); лактоза (39 % раствор);

9. СЖС: желатин (1 % раствор); сахароза (10 % раствор);

10. Полиглюкин(25 % раствор); лактоза (25 % раствор); глицерин (50 % раствор); растворитель – КФБ;

11. СЖС с добавлением хитозана: желатин – (1,5 % раствор), сахароза – (10 % раствор); хитозан пищевой – (2 % раствор); растворитель – КФБ.

Для эшерихий лучшими защитными свойствами обладает состав среды №7, а для молочнокислых бактерий среды, имеющие в своем составе сахарозу и желатин [Павленко, с.177].

Таким образом, проведенные исследования показали, что сахароза, желатин, аспартат положительно влияют на сохранность живых бактерий в процессе высушивания и хранения биопрепарата, кроме того эти компоненты безвредны для организма человека и животных и их целесообразно использовать при разработке сухой формы пробиотического препарата на основе штамма *Lactobacillus paracasei B-11821.*

Список литературы

1. Теоретические и практические основы технологии сублимационного высушивания биопрепаратов / А.А. Нежута и др. – Курск : Изд-во Курской гос. с.-х. акад., 2002. 240 с.

2. Криоконсерванты / А. М. Белоус и др. – Киев: Наукова думка, 1979. 198 с.

3. Патент 2571157 Российская Федерация. Защитная среда высушивания для получения симбиотического препарата/ А.Я. Самуйленко и др.; заявитель и патентообладатель ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский и технологич. институт биологич. промышленности Российской академии с/х наук»; заявл. 11.03.2014; опубл. 20.12.2015. 7 с.

4. Грачева И.В., Осин А.В. Механизмы повреждений бактерий при лиофилизации и протективное действие защитных сред // Проблемы особо опасных инфекций. 2016. №3. С.5-12

5. Разработка технологии производства симбиотического препарата Пролизэр на основе *Escherichia coli VL-613*. Часть 2. Оптимизация условий сохранения жизнеспособности *Escherichia coli VL-613* в симбиотическом препарате Пролизэр/ И.В. Павленко и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №9. С. 176-180.

Отдаленные последствия пренатальной гипоксии у детей

Трухина С.И.[a], Шушканова Е.Г.[b], Трухин А.Н.[c]
кандидат биологических наук, доцент кафедры биологии и методики обучения биологии [a b c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a b c]

Аннотация. Известно негативное влияние гипоксии на физическое и когнитивное развитие ребенка первых лет жизни. Однако длительность проявления этих эффектов не изучалась. Цель исследования состояла в изучении отдаленных последствий влияния внутриутробной гипоксии на развитие высших психических функций школьников. Для этого оценивали успешность их обучения с 1 по 8 класс общеобразовательной школы в сравнении со школьниками, рожденными у матерей с неосложненным течением беременности и родов. По данным медицинских документов установлено, что внутриутробную гипоксию перенесли 26 девочек и 31 мальчик. Анализ среднего балла успеваемости и годовых отметок по основным дисциплинам каждого класса показал, что у мальчиков, перенесших внутриутробную гипоксию, успешность обучения с 1 по 8 класс была статистически значимо ниже, чем у мальчиков без гипоксии, для девочек все различия были незначимы. Таким образом, внутриутробная гипоксия отражается негативно на развитии высших психических функций мальчиков, что проявляется даже спустя 15 лет от момента рождения. Выявленные особенности объясняются более низкой толерантностью плодов мужского пола к нарушениям гомеостаза в период внутриутробного развития, в частности, к хронической гипоксии плода.

Ключевые слова: внутриутробная гипоксия, мальчики, девочки, успешность обучения в школе.

Введение. Пренатальная гипоксия оказывает крайне неблагоприятное влияние на физическое, эмоциональное и когнитивное развитие ребенка и может быть причиной возникновения различных нарушений и патологических состояний [Барашнев, с. 44; Демьянова, с. 19; Пронина, с. 8]. По мнению ряда авторов [Curtis, p. 386; Miller, p. 818; Phillips, p. 90], под влиянием хронической гипоксии в плаценте развивается окислительный стресс, продукты которого повреждают нейроны, что вызывает структурные и функциональные отклонения в развитии коры головного мозга, приводящие к нарушению структур, ответственных за реализацию памяти, познавательных процессов и двигательных навыков у детей, в том числе школьников. Не исключено, что хроническая гипоксия уменьшает продукцию окситоцина гипоталамическими нейронами, так как показано, что снижение уровня окситоцина сопровождается развитием признаков аутизма и шизофрении [Лопатина, с. 38]. Гипоксия также запускает механизмы системного воспалительного ответа сначала в локальной зоне, а затем в других органах-мишенях, что приводит к нарушению барьерных функций, иммунной дезадаптации и формированию инфекционного процесса в перинатальном периоде. Таким образом, наиболее исследованные пути запуска механизма гибели клеток при гипоксически-ишемическом поражении ЦНС: эксайтотоксичность, оксидативный стресс, воспаление [Клименко, с. 43]. Однако отдаленные последствия хронической внутриутробной гипоксии изучены слабо. *Цель исследования:* оценить успешность обучения (как интегральный показатель развития высших психических функций) детей, перенесших внутриутробную гипоксию.

Материалы и методы. Объектом исследования были 649 учащихся одиннадцати общеобразовательных школ г. Кирова, обучавшиеся в 2010-2011 учебном году в восьмых классах. Сведения об их перинатальном периоде развития и школьной успеваемости (годовые отметки по учебным дисциплинам каждого из 8 классов) содержались в базе данных, которая формировалась нами с 2001 по 2012 годы на основе медицинских (формы № 112-У и 026-У) и школьных документов, включая школьные журналы. Сведения были получены с согласия родителей, разрешения администраций детских поликлиник, школ и управления образования и здравоохранения г. Кирова. На основе этой базы данных выделены: группа 2 (основная группа, n=57) – дети, перенесшие хроническую внутриутробную гипоксию (26 девочек и 31 мальчик) и группа 1 (контрольная группа), которая формировалась методом случайной выборки. В нее включали такое же количество девочек (n=26) и мальчиков (n=31), как в основной группе, при условии, что они были рождены через естественные родовые пути с нормальной массой тела (2,6-3,9 кг) у матерей с неосложненным течением беременности и родов. На основе анамнестических данных общепринятым способом медицинской статистики был проведен анализ данных, характеризующих беременность и роды у матерей обеих групп детей, а также состояние новорожденного по шкале Апгар на 1 и 5 минутах. Успешность обучения оценивали за период обучения детей с 1 по 8 класс по годовым отметкам по основным дисциплинам и по среднему баллу успеваемости (среднее арифметическое по дисциплинам каждого года). Результаты исследования подвергнуты статистической обработке [Гланц, с. 144]. Различия количественных показателей оценивали по t-критерию Стьюдента (основанием к его использованию был объем выборки и нормальный, судя по значениям критерия Шапиро-Уилка, характер распределения значений показателей). Различия во всех случаях считали статистически значимыми при $p<0,05$. В тексте и таблице результаты представлены в виде средней арифметической и ее ошибки ($M \pm m$).

Результаты исследования. В группе 2 (после хронической гипоксии) и мальчики, и девочки при рождении имели более низкую оценку по шкале Апгар на 1-й (5,61±0,27 против 7,47±0,19 баллов – у мальчиков; 5,46±0,33 против 7,72±0,15 баллов – у девочек, $p<0,05$) и на 5-й (6,84±0,24 против 8,29±0,14 баллов – у мальчиков; 7,08±0,20 против 8,46±0,14 баллов – у девочек, $p<0,05$) минутах, чем в группе 1.

Анализ успеваемости детей с 1 по 8 классы выявил (Табл.), что мальчики группы 2 в сравнении с мальчиками группы 1 имели статистически значимо более низкие величины среднего балла успеваемости во всех классах и более низкие отметки по большинству учебных дисциплин. Девочки группы 2 (Табл.) не имели статистически значимых различий в успеваемости по сравнению с их сверстницами из группы 1 на протяжении всех восьми лет обучения в школе.

Половых различий в успешности обучения детей, рожденных у матерей без осложнений во время беременности и родов, не выявлено, за исключением отметок по литературе в 5 и 8 классах (у мальчиков группы 1 успеваемость по литературе в этих классах была ниже, чем у девочек группы 1). Мальчики же группы 2 по сравнению с девочками этой же группы имели статистически более низкую успеваемость по большинству дисциплин и по величине среднего балла успеваемости с 1 по 8 класс.

Таблица

Годовые отметки по учебным дисциплинам и средний балл успеваемости девочек и мальчиков групп 1 и 2 в 1-8 классах

Классы	Учебные дисциплины и средний балл успеваемости	Группы детей			
		Девочки		Мальчики	
		Группа 1 (n=26)	Группа 2 (n=26)	Группа 1 (n=31)	Группа 2 (n=31)
1	1. Письмо	4,00±0,11	4,04±0,12	3,87±0,10	3,42±0,10*д
	2. Чтение	4,33±0,10	4,36±0,15	4,26±0,10	3,97±0,11д
	3. Математика	4,17±0,08	4,00±0,12	4,16±0,09	3,61±0,12*д
	Средний балл	4,17±0,08	4,14±0,11	4,10±0,07	3,67±0,09*д
2	1. Письмо	4,10±0,07	4,08±0,12	4,10±0,07	3,58±0,12*д
	2. Чтение	4,47±0,10	4,38±0,14	4,42±0,10	4,03±0,13*
	3. Математика	4,13±0,09	3,92±0,12	4,16±0,08	3,84±0,12*
	Средний балл	4,23±0,08	4,13±0,11	4,24±0,07	3,82±0,11*
3	1. Письмо	4,10±0,09	3,92±0,11	3,97±0,09	3,58±0,11*д
	2. Чтение	4,43±0,11	4,46±0,14	4,26±0,09	4,03±0,12д
	3. Математика	4,03±0,10	4,08±0,12	4,06±0,10	3,77±0,10*д
	4. Природоведение	4,33±0,11	4,31±0,13	4,35±0,10	3,97±0,11*
	Средний балл	4,24±0,09	4,19±0,11	4,15±0,08	3,84±0,09*д
4	1. Письмо	4,10±0,10	3,88±0,13	3,87±0,06	3,52±0,11*
	2. Чтение	4,43±0,11	4,27±0,15	4,32±0,11	3,97±0,12*
	3. Математика	3,97±0,08	4,00±0,14	4,06±0,09	3,84±0,10
	4. Природоведение	4,37±0,12	4,27±0,14	4,23±0,09	3,90±0,12*
	Средний балл	4,20±0,08	4,11±0,12	4,12±0,07	3,81±0,09*
5	1. Русский язык	3,87±0,10	3,85±0,14	3,78±0,10	3,45±0,10*д
	2. Литература	4,47±0,10	4,12±0,13	4,10±0,11д	3,68±0,12*д
	3. Математика	3,93±0,11	3,77±0,10	3,94±0,12	3,65±0,11

	4. История	4,23±0,10	4,12±0,12	4,03±0,14	3,74±0,10^{д}
	5. Биология	4,23±0,12	4,23±0,13	4,00±0,10	3,84±0,11^{д}
	6. Иностранный язык	4,03±0,13	4,08±0,13	4,03±0,13	3,74±0,11
	Средний балл	4,13±0,09	4,02±0,10	3,97±0,10	3,68±0,09^{*д}
6	1. Русский язык	3,77±0,10	3,85±0,13	3,87±0,09	3,48±0,10*
	2. Литература	4,30±0,12	4,23±0,10	4,03±0,11	3,65±0,13^{*д}
	3. Математика	3,87±0,12	3,73±0,10	3,84±0,09	3,65±0,12
	4. История	4,13±0,10	4,15±0,09	3,90±0,10	3,52±0,09^{*д}
	5. Биология	4,00±0,12	4,12±0,12	3,84±0,10	3,68±0,11^{д}
	6. Иностранный язык	4,03±0,13	4,04±0,12	3,81±0,11	3,68±0,13^{д}
	Средний балл	4,02±0,10	4,03±0,10	3,87±0,08	3,61±0,10^{*д}
7	1. Русский язык	3,73±0,11	3,69±0,12	3,61±0,09	3,29±0,08^{*д}
	2. Литература	4,13±0,12	4,04±0,14	3,94±0,10	3,52±0,09^{*д}
	3. Алгебра	3,70±0,12	3,81±0,15	3,65±0,09	3,39±0,10^{д}
	4. Геометрия	3,67±0,11	3,85±0,15	3,71±0,09	3,42±0,10^{*д}
	5. История	4,07±0,11	4,08±0,13	3,87±0,06	3,42±0,10^{*д}
	6. Биология	3,97±0,11	4,15±0,14	3,81±0,10	3,45±0,09^{*д}
	7. Физика	3,80±0,11	4,00±0,12	3,68±0,10	3,52±0,10^{д}
	8. Иностранный язык	3,93±0,14	4,04±0,14	3,77±0,10	3,42±0,10^{д}
	Средний балл	3,87±0,10	3,96±0,12	3,76±0,07	3,42±0,08^{*д}
8	1. Русский язык	3,77±0,11	3,72±0,13	3,58±0,09	3,23±0,08^{*д}
	2. Литература	4,13±0,11	4,04±0,13	3,71±0,11 д	3,45±0,11^{д}
	3. Алгебра	3,63±0,12	3,58±0,11	3,48±0,09	3,23±0,08^{*д}
	4. Геометрия	3,63±0,13	3,63±0,13	3,71±0,11	3,26±0,09^{*д}
	5. История	3,90±0,10	4,00±0,10	3,74±0,10	3,45±0,11^{д}
	6. Биология	4,00±0,12	3,96±0,13	3,84±0,12	3,42±0,10^{*д}
	7. Физика	3,80±0,13	3,73±0,13	3,65±0,12	3,29±0,09^{*д}
	8. Химия	3,87±0,12	3,88±0,14	3,74±0,14	3,39±0,11^{*д}

	9. Иностранный язык	3,67±0,14	3,92±0,15	3,71±0,11	3,35±0,10*д
	Средний балл	3,85±0,11	3,84±0,11	3,66±0,09	3,34±0,08*д

Примечание: * – различие с группой 1 и д – с девочками статистически значимо ($p<0,05$) по t-критерию Стьюдента.

Ранее в наших исследованиях было показано [Трухина, с.50], что осложнения беременности (артериальная гипертензия, плацентарная недостаточность, преэклампсия и генитальные инфекции) снижают успеваемость школьников, оцениваемую как по среднему баллу успеваемости, так и по отметкам по отдельным учебным дисциплинам с 1 по 8 класс, и это снижение, в основном, наблюдается у мальчиков.

Наши результаты позволяют утверждать, что плоды мужского пола более уязвимы по отношению к различным осложнениям беременности, в том числе, возможно, и к продуктам плацентарного окислительного стресса, наблюдаемого при хронической внутриутробной гипоксии, чем плоды женского пола. Наш вывод подтверждается и тем, что успеваемость девочек выше, чем у мальчиков. Наши данные совпадают с данными других авторов [Клименко, с. 44], которые утверждают, что когнитивные и моторные нарушения вследствие гипоксического поражения мозга более тяжелые у мальчиков по сравнению с девочками.

Высокую толерантность плодов женского пола к внутриутробному нарушению гомеостаза можно объяснить тем, что у них нет характерного для плодов мужского пола внутриутробного подъема уровня тестостерона, а, скорее всего, для них присущ, в том числе на постнатальном периоде развития, относительно высокий уровень содержания эстрогенов. Эти гормоны, как известно [Рыжавский, с. 101; Carroll, p. 18], повышают жизнеспособность нейронов, улучшают их трофику и способствуют процессу миелинизации. В частности, в опытах на крысах показано [Рыжавский, с. 103], что высокий уровень эстрогенов в крови самки во время беременности, обусловленный высокой активностью ферментов яичников и надпочечников, участвующих в синтезе эстрогенов, способствует более быстрому развитию мозга. Согласно Бондессон

[Bondesson M. P. 143], эстрогены влияют на развитие мозга у человека, и поэтому генетические дефекты генов, контролирующих синтез эстрогеновых рецепторов и ферментов, участвующих в синтезе этих рецепторов, могут отражаться на развитии мозга. Известно, также, что андрогены снижают продукцию окситоцина в гипоталамических нейронах мозга [Чернышева, с. 2589]. Важно подчеркнуть, что и синдром дефицита внимания с гиперактивностью [Трухина, с.129], и аутизм [Лопатина, с 39] преимущественно наблюдаются у лиц мужского пола. Это дает основание предположить, что указанные состояния формируются вследствие осложненного течения внутриутробного периода.

Мы полагаем, что своевременная профилактика последствий внутриутробной гипоксии, а также комплексная (медицинская, педагогическая и психологическая) коррекция этих последствий у ребенка на определенных этапах развития (в соответствующие возрастные окна абилитации) может сохранить высокий интеллектуальный потенциал детей и подростков и существенно повысить уровень их здоровья.

Список литературы

1. Барашнев Ю. И., Розанов А. В., Панов В. О. Роль гипоксически-травматических повреждений головного мозга в формировании инвалидности с детства // Российский вестник перинатологии и педиатрии. 2006. № 4. С. 41–46.

2. Демьянова Н. М. Предикторы и последствия перинатальной гипоксической энцефалопатии у детей первого года жизни : Автореф. дисс. … канд. мед. наук : 14.00.09. Красноярск, 2009. 22 с.

3. Пронина О. А. Развитие детей, перенесших острую и хроническую гипоксию : автореф. дисс. канд. мед. наук : 14.00.09. Воронеж, 2009. 12 с.

4. Secretions from placenta, after hypoxia/reoxygenation, can damage developing neurones of brain under experimental conditions / Curtis D. et al. // Exp. Neurol. 2014. № 261. pp. 386–395. DOI: 10.1016/j.expneurol.2014.05.003

5. Miller S., Huppi P., Mallard C. The consequences of fetal growth restriction on brain structure and neurodevelopmental outcome // J Physiol. 2016. № 594 (4). pp. 807–823. DOI: 10.1113/JP271402

6. Treating the placenta to prevent adverse effects of gestational hypoxia on fetal brain development / Phillips T. et al. // Sci Rep. 2017; 7 (1): pp. 90–97. DOI: 10.1038/s41598 -017-06300-1

7. Лопатина О. Л. Окситоцин-опосредованные механизмы регуляции социального поведения и развития тревожных состояний : автореф. дисс. д-р биол. наук. СПб, 2017. 42 с.

8. Клименко Т. М., Тарасова И. В., Касян С. Н. Перинатальное гипоксическое поражение центральной нервной системы: современный взгляд на проблему // Вопросы практической педиатрии. 2013. Том 8, №4. С.40–45.

9. Гланц С. Медико-биологическая статистика. М.: Практика. 1999. 459 с.

10. Влияние осложненного течения антенатального периода развития на успеваемость детей в общеобразовательной школе / Трухина С. И. и др. // Медицинский альманах. 2017. № 6 (51). С. 49–53.

11. Рыжавский Б. Я., Рудман Ю. Б., Учакина Р. В. Особенности гистофизиологии яичников и надпочечников у самок крыс, рождающих потомство с ускоренным развитием мозга у потомства // Морфология. 2005. Т. 128, № 4. С. 101–104.

12. The potential use of hormone-based therapeutics for the treatment of Alzheimer's disease / Carroll J. et al. // Curr. Alzheimer Res. 2012. vol. 9, no. 1. pp. 18–34.

13., Estrogen receptor signaling during vertebrate development / Bondesson M. et al. // Biochim Biophys Acta, 2015. vol. 1849, no. 2, pp. 142–151. DOI: 10.1016/j.bbagrm.2014.06.005

14. Чернышева М. П., Ноздрачев А. Д. Нанопептид окситоцин: соматические и висцеральные функции при некоторых психопатологиях // Психофармакология и биологическая наркология. 2009. № 9 (3–4). С. 2574–2590.

15. Синдром дефицита внимания с гиперактивностью у школьников и студентов вузов / Трухина С.И. и др. Киров: радуга-ПРЕСС, 2012. 135 с.

Определение оптимальных параметров экстракции из клубней топинамбура

Устюжанинова Л. В.[a], Мартинсон Е. А.[b]
преподаватель кафедры биотехнологии[a]
кандидат технических наук, заведующая кафедрой биотехнологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b]
E-mail: ujilucy9i@gmail.com[a], biotech.vgu@gmail.com[b]

Аннотация: В настоящее время при постоянно растущем интересе населения к здоровому питанию, в т. ч. к функциональным продуктам, содержащим инулин и ФОС, на отечественном рынке представлены в основном инулин и фруктозо-глюкозные сиропы импортного производства. Поэтому для осуществления стратегии импортозамещения необходима организация собственного производства ценных пищевых инулинсодержащих ингредиентов. Т. к. одной из важных стадий при получении инулина и инулиновых сиропов является эффективная экстракция из растительного сырья, то целью данной работы является определение оптимальных параметров экстракции из клубней топинамбура. Оценка эффективности экстракции осуществлялась по выходу редуцирующих веществ до (РВ) и после (РВИ) инверсии инулина и олигосахаридов и по выходу сухих веществ (СВ). Содержание РВ и РВИ определяли эбулиостатическим методом, концентрацию СВ – рефрактометрическим методом. Были определены следующие оптимальные условия экстракции: температура – 40 или 80 °С, ГМ 1:3(замороженное сырье) или 1:20 (сухой порошок), время экстракции – 1 ч. При этом выход РВ и РВИ составил выше 90 %, выход СВ – 68-85 %.

Ключевые слова: пребиотики, инулин, инулиновый сироп, фруктоолигосахариды, выход редуцирующих веществ

Введение. В последние годы по всему миру, в том числе и в России, постоянно растет интерес населения к здоровому питанию. Актуальность здорового питания и употребления функциональных продуктов подтверждается многочисленными исследованиями. Популярными функциональными ингредиентами для производства профилактических продуктов являются пребиотики [Назаренко, с. 4]. Пребиотики – это неперевариваемые ингредиенты пищи, которые благотворно влияют на хозяина, избирательно стимулируя рост и активность некоторых видов бактерий, уже обитающих в толстой кишке, и, следовательно, улучшая здоровье хозяина [FAO/ WHO, с. 21]. Давно признано, что эффективными пребиотиками являются инулин и фруктоолигосахариды (ФОС), источником получения которых в промышленном масштабе служат цикорий и топинамбур. При этом на отечественном рынке представлены в основном инулин и фруктозо-глюкозные сиропы импортного производства. Поэтому для осуществления стратегии импортозамещения необходима организация собственного производства ценных пищевых инулинсодержащих ингредиентов [Назаренко, с. 4-5]. Одной из важных стадий при получении инулина и инулиновых сиропов является эффективная экстракция из растительного сырья.

Постановка цели и задач исследования. Цель данной работы – определение оптимальных параметров экстракции из клубней топинамбура. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. провести и оценить эффективность экстракции из замороженных клубней топинамбура и из сухого порошка клубней топинамбура при разных параметрах ведения процесса (температура, гидромодуль и время экстракции);
2. сравнить полученные данные и определить оптимальные условия экстракции из клубней топинамбура.

Объекты и методы исследования.

Объектами исследования являются замороженные клубни топинамбура и порошок из сухих клубней топинамбура. Замороженные клубни топинамбура предварительно мыли, чистили и мелко измельчали в замороженном виде.

Массовую долю влаги исходного сырья определяли с помощью анализатора влажности («Sartorius», Германия) при 130°С в автоматическом режиме (до постоянства массы навески).

Проведение экстракции. В коническую колбу емкостью 250 см^3 отвешивали (с точностью до 0,01 г) 10 г предварительно подготовленных замороженных клубней топинамбура или 1,5 г порошка из сухих клубней топинамбура. Для экстракции из замороженных клубней топинамбура приливали 30, 50 или 70 см^3 (гидромодуль (ГМ) 1:3, 1:5 или 1:7 соответственно) дистиллированной воды, нагретой до температуры экстракции (40, 60 или 80 °С). При экстракции из сухого порошка клубней топинамбура приливали 30 см^3 (ГМ = 1:20, что соответствует ГМ = 1:3 для замороженных клубней топинамбура) дистиллированной воды, нагретой до температуры экстракции (40 или 80 °С). Далее содержимое колб тщательно перемешивали, колбы закрывали резиновыми пробками и помещали на водяную баню, нагретую до температуры экстракции (40, 60 или 80 °С). Уровень воды в водяной бане был примерно на 1 см выше уровня содержимого колб. По истечению времени экстракции колбы снимали с водяной бани и определяли содержание сухих веществ (СВ) с помощью рефрактометра Atago DR-AL («Atago», Япония). Далее экстракт фильтровали с помощью вакуумного насоса, промывая остаток на фильтре дистиллированной водой 3 раза. Фильтрат и промывные воды собирали в мерную колбу на 250 см^3, доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали. В полученном растворе определяли содержание РВ и РВИ после гидролиза инулина.

Редуцирующие вещества до инверсии (РВ) и редуцирующие вещества после инверсии инулина (РВИ) определяли эбулиостатическим методом по второму варианту титрования – для темных растворов и растворов, содержащих редуцирующих веществ менее 0,05 % [Емельянова, с. 44-46].

Гидролиз (инверсии) инулина. 100 см^3 раствора для анализа отбирали в коническую колбу на 250 см^3, добавляли 5 см^3 10%-ной HCl, соединяли с обратным холодильником и нагревали в кипящей водяной бане в течение 1 часа. По окончанию гидролиза смесь охлаждали, нейтролизовали, количественно переносили в мерную колбу на 200 см^3 [Назаренко, с. 50].

Для оценки эффективности экстракции определяли РВ, РВИ, общее содержание инулина и олигосахаридов в исходном растительном сырье. Для этого 10,0 г предварительно подготовленного замороженного сырья или 1,5 г сухого сырья (с точностью до 0,01 г) отвешивали в коническую колбу емкостью 250 см^3, приливали 200 см^3 воды и 2 часа нагревали в бурнокипящей водяной бане (колба была полностью погружена в кипящую воду), т. е. как при определении содержания инулина [Назаренко, с. 49-50], только без предварительной экстракции спиртом моно- и олигосахаров. Далее получали раствор для анализа, как при экстракции, и определяли в нем содержание РВ и РВИ. Суммарная массовая доля инулина и олигосахаридов (ОС) определялась по разнице между концентрацией РВИ и РВ с учетом коэффициента пересчета, равного 0,9 (как для инулина).

Статистическую обработку данных проводили по ГОСТ Р 8.736-2011 с использованием программы MS Excel, приняв доверительную вероятность равной 0,95.

Результаты исследований, их обсуждение.

Состав исходного сырья (замороженные клубни топинамбура и порошок из сухих клубней топинамбура) представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного сырья

Показатель	Замороженные клубни топинамбура	Порошок из сухих клубней топинамбура
Содержание сухих веществ, %	83,13±0,35	8,27±0,21
Содержание РВ, %	1,62±0,34	7,12±1,10
Содержание РВИ, %	11,08±0,85	72,71±5,14
Суммарное содержание инулина и ОС, %	8,51±0,44	59,03±4,92
Содержание инулина, %	0,77±0,12	14,38±0,86

Экстракция из замороженных клубней топинамбура проводилась при разной температуре (40, 60 и 80 °С) и разных значениях гидромодуля (ГМ) – соотношения массы сырья к массе воды, взятой для экстракции (1:3, 1:5, 1:7). Продолжительность экстракции составляла 1, 2 и 3 часа. Эффективность экстракции оценивалась по выходу РВ, РВИ, суммарному выходу инулина и ОС и выходу сухих веществ (СВ). Результаты исследования эффективности экстракции при разных параметрах ведения процесса после статистической обработки сведены в таблицы 2-5.

Экстракция из замороженных клубней топинамбура при 40 °С характеризовалась отличным выходом по сухим веществам (до 85,81%) и сахарам (около 100%). Выход моносахаров более 100% при общем выходе сахаров менее 100% говорит о том, что во время экстракции происходит процесс гидролиза инулина и олигосахаридов до моносахаров под воздействием собственных ферментов. Возможно, именно ферментолиз обуславливает хорошую эффективность экстракции при такой невысокой температуре и объясняет тот факт, что при низком гидромодуле (1:3) эффективность экстракции оказалась наиболее высокой (табл. 2-5). При увеличении времени экстракции увеличивается выход моносахаров; суммарный выход инулина и олигосахаридов при этом или уменьшается, или не изменяется; выход СВ или не изменяется, или незначительно увеличивается. Поэтому оптимальное время экстракции при 40 °С составляет 1 ч, а оптимальное значение ГМ – 1:3.

При экстракции из замороженного сырья при 60 °С получили хороший выход по моносахарам (90-100%), по олигосахарам и инулину (75-94%) и по СВ (66-84%). При этом наблюдался широкий разброс полученных данных между пробами по суммарному выходу олигосахаров и инулина и выходу СВ. В целом эффективность экстракции при данной температуре оказалась ниже, чем при 40 °С. К тому же скорость фильтрации экстракта, полученного при 60 °С, была несколько ниже, чем для экстракта, полученного при 40 °С. При ГМ = 1:3 эффективность экстракции за 1 ч оказалась заметно ниже, чем при ГМ 1:5 и 1:7. Оптимальное время экстракции при 60 °С составило 1 ч при ГМ 1:5 и 1:7.

Экстракция из замороженных клубней топинамбура при 80 °С характеризовалась хорошим выходом по моносахарам (80-100%), олигосахарам и инулину (81-99%) и по СВ (67-76%). В целом эффективность экстракции при данной температуре оказалась ниже, чем при температуре 40 °С. При ГМ = 1:3 эффективность экстракции оказалось выше, чем при ГМ 1:5 и 1:7. Оптимальное время экстракции при 80 °С составило 1-2 ч при ГМ = 1:3

Таблица 2

Выход простых сахаров (по РВ) при разных параметрах экстракции из замороженных клубней топинамбура

Время экстракции, ч	Выход РВ при разных условиях экстракции, %								
	40°С			60°С			80°С		
	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7
1	100,48 ±5,01	82,90 ±1,46	91,60 ±0,25	90,05 ±0,17	96,01 ±3,80	96,96 ±2,47	94,56 ±6,41	93,44 ±1,37	89,13 ±8,94
2	115,19 ±9,55	92,69 ±2,34	101,57 ±3,45	94,72 ±0	99,13 ±3,18	97,05 ±2,40	99,09 ±3,96	96,71 ±2,42	84,84 ±6,26
3	123,66	101,37	105,94	-	-	-	-	-	-

Таблица 3

Суммарный выход сахаров (по РВИ) при разных параметрах экстракции из замороженных клубней топинамбура

Время экстракции, ч	Выход РВИ при разных условиях экстракции, %								
	40°С			60°С			80°С		
	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7
1	99,81 ±8,62	91,19 ±1,85	88,40 ±0,25	77,80 ±0,90	90,58 ±2,90	87,01 ±0,08	92,84 ±7,59	85,24 ±1,13	82,85 ±3,77
2	98,89 ±5,81	88,32 ±2,32	90,28 ±2,14	89,58 ±4,47	89,62 ±1,24	92,63 ±3,24	94,75 ±8,58	89,58 ±0	83,23 ±2,54
3	102,65	89,84	89,67	-	-	-	-	-	-

Таблица 4

Суммарный выход инулина и олигосахаридов при разных параметрах экстракции из замороженных клубней топинамбура

Время экстракции, ч	Выход инулина и олигосахаридов при разных условиях экстракции, %								
	40°С			60°С			80°С		
	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7
1	99,70 ±9,32	92,60 ±1,95	87,86 ±0,24	75,71 ±1,06	89,65 ±2,75	85,32 ±0,48	92,55 ±7,80	83,84 ±1,19	81,78 ±3,02
2	96,11 ±5,20	87,57 ±3,07	88,35 ±1,97	88,70 ±5,24	88,00 ±1,20	91,88 ±3,50	94,01 ±9,39	88,36 ±0,41	82,96 ±1,92
3	99,06	87,88	86,89	-	-	-	-	-	-

Таблица 5

Выход сухих веществ (СВ) при разных параметрах экстракции из замороженных клубней топинамбура

Время экстракции, ч	Выход СВ при разных условиях экстракции, %								
	40°С			60°С			80°С		
	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7	ГМ 1:3	ГМ 1:5	ГМ 1:7
1	85,72 ±0,16	69,48 ±3,87	78,40 ±0,22	66,40 ±1,96	71,63 ±4,80	66,60 ±0,06	68,78 ±1,33	67,24 ±0,13	75,52 ±5,21
2	85,72 ±0	75,68 ±3,78	84,51 ±0,31	79,30 ±7,55	70,46 ±2,46	68,57 ±2,94	71,93 ±7,43	69,33 ±0	74,19 ±2,23
3	85,81	77,97	84,51	-	-	-	-	-	-

По данным таблиц 2-5 можно сделать вывод, что наиболее эффективным режимом экстракции из замороженных клубней топинамбура (среди исследованных режимов) является следующий: температура экстракции – 40 °С, ГМ = 1:3, время экстракции – 1 ч. Немного ниже результаты были при экстракции в режиме: температура экстракции – 80 °С, ГМ = 1:3, время экстракции – 1-2 ч. Поэтому для исследования эффективности экстракции из порошка сухих клубней топинамбура были выбраны аналогичные условия: температура 40 и 80 °С, ГМ = 1:20 (что соответствует ГМ = 1:3 для замороженных клубней), время от 1 до 3 ч. Результаты сведены в таблицу 6.

Таблица 6

Эффективность экстракции из порошка сухих клубней топинамбура при ГМ = 1:20 и разных температурах

Время экстракции, ч	Выход при разных температурах экстракции, %							
	Выход СВ		Выход РВ		Выход РВИ		Суммарный выход инулина и ОС	
	40°С	80°С	40°С	80°С	40°С	80°С	40°С	80°С
1	85,54 ±0	83,86 ±2,05	131,36 ±2,19	110,42 ±1,87	97,40 ±1,58	97,07 ±4,17	95,68 ±1,59	97,27 ±4,58
2	82,74 ±0	82,74 ±0	144,39 ±5,63	108,05 ±9,00	94,97 ±5,69	96,49 ±1,85	91,77 ±5,80	96,85 ±1,82
3	83,44 ±1,29	82,12 ±1,45	164,28 ±2,18	107,01 ±4,04	95,27 ±5,08	93,75 ±5,85	90,24 ±5,74	93,92 ±6,14

В целом эффективность экстракции из порошка сухих клубней топинамбура при температуре 80 °С оказалась практически такой же, как при температуре 40 °С (табл. 6). Только выход моносахаров был ниже, что связано с более низкой эффективностью ферментолиза при температуре 80 °С.

Заключение. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Наиболее эффективная экстракция из замороженных клубней топинамбура проходила при следующих условиях: температура – 40 °С, ГМ = 1:3,

время экстракции – 1 ч; немного ниже результаты были при экстракции в режиме: температура экстракции – 80 °С, ГМ = 1:3, время экстракции – 1-2 ч.

2. Эффективность экстракции из порошка сухих клубней топинамбура при температуре 80 °С оказалась практически такой же, как при температуре 40 °С; только выход моносахаров оказался ниже, что связано с более низкой эффективностью ферментолиза при температуре 80 °С.

3. После экстракции при 40 °С выход моносахаров составил более 100% при общем выходе сахаров менее 100% – это говорит о том, что во время экстракции происходит процесс гидролиза инулина и олигосахаридов до моносахаров под воздействием собственных ферментов. После фильтрации ферменты остаются в экстракте, а после упаривания – в сиропе. Поэтому необходимо исследовать влияние данных ферментов на углеводный состав сиропа при его хранении и изучить варианты инактивации данных ферментов.

4. Высокая степень выхода сахаров при экстракции из исследованного сырья может объясняться изначально невысоким содержанием в них инулина, т. к. олигосахариды (в т. ч. ФОС) экстрагируются легче, чем полисахариды (в т. ч. инулин). Поэтому необходимо также исследовать эффективность экстракции инулина из клубней топинамбура (свежих и/ или высушенных) с более высоким начальным содержанием инулина.

Список литературы

1. Назаренко М. Н. Совершенствование технологий получения инулина и фруктозо-глюкозного сиропа из топинамбура и их применение в производстве функциональных молочных продуктов:диссертация ... кандидата техн. наук: 05.18.01, 05.18.04. Краснодар, 2014. 171 с.

2. Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization (FAO/ WHO). Health and nutritional properties of probiotics in food including powder milk with live lactic acid bacteria: Report of a joint FAO/ WHO Expert Consultation. Cordoba, Argentina, 2001. 34 p.

3. Емельянова И. З. Химико-технологический контроль гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1969. 367 с.

4. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. Прин. 13.12.2011; действ. с 01.01.2013. М.: Стандартинформ, 2013. URL: http://internet-law.ru/gosts/gost/52042 (дата обращения 18.02.2018).

Обоснование выбора микроорганизмов для разработки на их основе стоматологического пробиотика для лечения заболеваний пародонта

Филимонова Е. А.[a]**, Богачева Н. В.**[b]
студент кафедры микробиологии [a]
доктор медицинских наук, профессор кафедры микробиологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a,b]
E-mail: ekaterina.filimonova5@mail.ru, bogacheva70@mail.ru.

Аннотация. В связи с очень высокой распространенностью заболеваний тканей пародонта, необходима разработка препарата, защищающего слизистую от патогенных этиологических агентов данных заболеваний. Целью данной работы является обоснование выбора микроорганизмов для последующей разработки стоматологического пробиотика для лечения заболеваний пародонта на основе пародонтопатогенов. Препарат должен стимулировать неспецифический иммунитет. В результате этого рост и размножение пародонтопатогенов в полости рта будет подавляться местным иммунитетом. В качестве перспективного состава для пробиотика выбрана пятерка лидеров парадонтопатогенов с возможной комбинацией с *Helicobacter pillory,* наночастицами серебра и иммуномодуляторами. Результаты данного исследования будут являться отправной точкой для проведения разработки стоматологического препарата, предназначенного для лечения парадонтоза.

Ключевые слова: пародонтопатогены, *Aggregatibacter actinomycetemcomitans, Prevotella intermedia, Treponema denticola, Porphyromonas gingivalis, Tannerella forsythensis*.

Введение. Одну из наиболее важных проблем стоматологии на сегодняшний день представляют болезни пародонта. Распространенность этих болезней достигает 98 %. По статистическим данным ВОЗ за май 2012 г. самым распространенным заболеванием пародонта является пародонтит. Тяжелым пародонтитом, который может приводить к выпадению зубов, страдает 15-20 % людей среднего возраста (35-44 года) [1].

На возникновение заболевания влияют множество факторов, но ведущую роль играет микрофлора зубной бляшки [Цепов, Голева, с.8]. Начавшийся воспалительный процесс распространяется на ткани пародонта. При распространении процесса на надкостницу протекание болезни может осложниться образованием абсцесса.

Необходимо отметить тот факт, что даже при благоприятном исходе гингивита и полной санации пародонта «хозяин» не застрахован от повторных случаев инвазии и транслокации парозитов из зубного налета [Левин, Орехова, с. 9].

В ряде случаев конфронтация возбудителей пародонта и макроорганизма может перейти на этап персистенции. Персистенция пародонтопатогенов опасна не только вероятностью обострения заболевания. Имеется риск перехода воспаления в субклиническую форму и сохранения очага хронической инфекции, способствующей дальнейшей аллергизации организма и возникновению очагово-обусловленных заболеваний [Цепов, Николаев, Жаков с.27].

Таким образом, заболевания тканей пародонта необходимо вовремя выявлять и лечить. В процесс лечения этих заболеваний следует включать стоматологические пробиотики, так как они способствуют восстановлению нормальной микрофлоры и стимуляции иммунитета, а не производят тотального уничтожения микробиоценоза полости рта, как это делают антимикробные и антисептические препараты.

Цель исследования: обоснование микроорганизмов перспективных для разработки на их основе стоматологического пробиотика для лечения заболеваний пародонта.

Задачи исследования: обосновать виды микроорганизмов перспективных для разработки стоматологического пробиотика; определить возможные способы потенцирования микробиологического действия препарата.

Результаты и обсуждения. По результатам многочисленных исследований выявлено пять основных микроорганизмов, вызывающих пародонтоз: *Aggregatibacter actinomycetemcomitans, Prevotella intermedia, Treponema denticola, Porphyromonas gingivalis, Tannerella forsythensis*.

Эти микроорганизмы благодаря своим факторам вирулентности провоцируют воспаление и постепенное разрушение пародонта. В процессе своей жизнедеятельности они также вызывают общую интоксикацию организма. Опасность их состоит и в том, что эти виды при повышении их титра во время заболевания парадонта провоцируют развитие атеросклероза сосудов мозга и сердца, повышают риск развития инсульта и инфаркта миокарда [Орехова с.196].

Porphyromonas gingivalis, Aggregatibacter actinomycetemcomitans и Tannerella forsythensis. Все эти микроорганизмы характеризуются способностью к внутриклеточному паразитированию в десневом эпителии и тканях пародонта. Распространение этих пародонтопатогенов в популяции человека осуществляется по типу экзогенного инфекционного агента. Проникая в ткани десны эти микроорганизмы привлекают большое количество макрофагов и нейтрофилов [Николаева].

Самым агрессивным микроорганизмом, вызывающим заболевания пародонта можно назвать *Porphyromonas gingivalis*. Эта бактерия выделяет в окружающую среду фимбрии, гингипаины и липополисахарид, которые осуществляют активную деструкцию тканей пародонта [5; Гариб, Ризопулу с.584].

Aggregatibacter actinomycetemcomitans активно атакует факторы врожденного иммунитета. Бактерия осуществляет это благодаря выработке сильного лейкотоксина. Этот токсин разрушает лейкоциты, нейтрофилы, моноциты [Губайдуллин с.22].

Наименее изучены вирулентные свойства *Tannerella forsythensis*. Известно, что эта бактерия способна индуцировать клеточный апоптоз, что в свою очередь непосредственно влияет на эффективность иммунных реакций.

Treponema denticola и *Prevotella intermedia* уступают по своим вирулентным свойствам тройке вышеперечисленных пародонтопатогенов, но обладают интересными особенностями, обеспечивающими им важную роль в развитии болезней пародонта.

Особенность *Treponema denticola* заключается в том, что эта бактерия активно образует ассоциации с другими бактериями. Это способствует распространению воспалительного процесса. Наиболее часто этот вид образует ассоциации с другими парадонтопатогенами. Развитие таких биопленок делает пародонтопатогенов недоступными для фагоцитов [5].

Особенность *Prevotella intermedia* заключается в ее мощных адгезивных свойствах, которые дают ей возможность быстрой колонизации тканей продонта. Эти микробы – пионеры инфекционного процесса. В самом начале заболевания *P. intermedia* обнаруживается у пациента как моноинфекция. Если она обнаруживается с другими пародонтопатогенами, это указывает на прогрессирование заболевания, в то время как при стабилизации процесса она, как правило, отсутствует [5; Волкова, Конопелько с.139].

В организме человека образование микроорганизмами ассоциативных биопленок – нормальная форма существования. Но при заболеваниях пародонта наблюдается микробный дисбаланс, активирующий патогенные свойства микрофлоры биопленки. Так, наличие в биопленке микрофлоры зубодесневых карманов *Helicobacter pylori* повышает вероятность реинфицирования желудка и хронизации хеликобактериоза этим микроорганизмом и уменьшает эффект проводимой терапии [Татимова, Мокрецова, Богачева с.109]. Желудочно-кишечный тракт начинается с ротовой полости. При повышении титра микроорганизмов происходит их миграция. В дополнение, *H. pylori* может активно персистировать в зубодесневых карманах, в мягком налете, слюне больных, что способствует развитию у них пародонтита и катарального гингивита. Это свойство позволяет рассматривать данный микроорганизм как перспективный для включения в состав разрабатываемого препарата.

Все вышеперечисленные микроорганизмы воздействуют на иммунный ответ «хозяина». В результате такого воздействия клетки, ответственные за иммунитет, не только разрушаются, но и сами могут разрушающе воздействовать на ткани пародонта. Так, в результате иммунопатогенеза при парадонтите повышается адгезивность гранулоцитов, клетки гибнут, не закончив фагоцитоз. Эти системно действующие механизмы приводят к усугублению тканевой альтерации ферментами погибающих макрофагов, вызывающих деструкцию коллагена, эластина и гликопротеинов. Продукты тканевой деструкции активируют процессы аутосенсибилизации и переключение функции заинтересованных иммунокомпетентных клеток на выработку цитокинов, что ведет к хронизации и прогрессированию процессов тканевой деструкции.

Следовательно, необходимо стимулировать неспецифический иммунитет на ранних стадиях заболевания, не позволяя патогенам образовывать пленки.

Достичь этого можно, создав пробиотик на основе аттенуированных патогенов – основных этиологических агентов парадонтоза.

Усиления стимуляции врожденного иммунитета можно ожидать при использовании в составе пробиотика наночастиц металлов, например, таких как наночастицы серебра и коллоидного золота. Наночастицы коллоидного золота повышают дыхательную активность клеток ретикулоэндотелиальной системы, митохондриальных ферментов макрофагов и т.д. [Головина, Богачева с.3]. Серебро обладает хорошо выраженными антимикробными и бактерицидными свойствами. При правильной дозировке этот металл стимулирует фагоцитоз [Андрусишина с.56].

Помимо наночастиц в пробиотический препарат стоит добавить готовые иммуномодуляторы – лекарственные препараты, регулирующие иммунитет организма (ликопид, полиоксидоний, имудон). Фармакодинамика ликопида и полиоксидония направлена на активацию фагоцитоза, стимуляцию бактерицидных свойств нейтрофилов и макрофагов [14, 15]. Имудон – иммуномодулятор, активирующий фагоцитоз и увеличивающий количество иммунокомпетентных клеток. Этот препарат заслуживает особое внимание, так как используется для профилактики и лечения заболеваний пародонта [16].

Таким образом, препарат для лечения проблем пародонта должен быть комплексным и включать пятерку лидеров-микроорганизмов, вызывающих парадонтоз (*Aggregatibacter actinomycetemcomitans, Prevotella intermedia, Treponema denticola, Porphyromonas gingivalis, Tannerella forsythensis*), готовые иммуномодуляторы и обладающие бактерицидным действием наночастицы металлов. Потенцирующее действие компонентов пробиотического препарата позволит решить проблему снижения местного неспецифического иммунитета при хроническом парадонтите.

Список литературы

1. Здоровье полости рта. URL: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs318/ru/ (дата обращения 05.12.2017).

2. Цепов Л.М., Голева Н.А. Роль микрофлоры в возникновении воспалительных заболеваний пародонта // Пародонтопатология. 2009. № 1. С. 7–12.

3. Орехова Л.Ю и др. Динамика местных аутоиммунных реакций при воспалительных заболеваниях пародонта в сочетании с осложненным кариесом // Пародонтология. 2005. № 2. С. 7-10.

4. Цепов Л.М, Николаев А.И, Жажков Е.Н. Этиология воспалительных заболеваний пародонта (обзорная статья) // Продонтология. 2005. № 2 С. 26–29.

5. Николаева Е.Н и др. Пародонтопатогенная микрофлора полости рта и методы ее диагностики // Dental magazine. Авгус 2013. URL: https://dentalmagazine.ru/science/parodontopatogennaya-mikroflora-polosti-rta-i-metody-ee-diagnostiki.html (дата обращения 14.12.2017)

6. Гариб Ф.Ю., Зизопулу А.П. Взаимодействие патогенных бактерий с врожденными иммунными реакциями хозяина // Инфекция и иммунитет. 2012. Т. 2, № 3. С. 581–596.

7. Заболевания пародонта / Л. Ю. Орехова и др. М. : Поли Медиа Пресс, 2004. 432 с.

8. Губайдулин А.Г. Факторы вирулентности *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* – возбудителя пародонтита (обзорная статья) // Успехи современной науки. 2016. Т. 10, № 11. С. 21–25.

9. Обоснование комплексного подхода к выявлению возбудителей инфекционных заболеваний, локализованных в полости рта человека / Татимова А.Ю., Мокрецова И. М., Богачева Н.В. // материалы с научной конф.Общество, наука, инновации (НПК-2013), 15–26 апреля 2013 г. Киров, 2013. С. 108–110.

10. Волкова М.Н., Конопелько Е.А. Анализ микробного состава поддеснового налета у пациентов с хроническим периодонтитом // Вестник ВГМУ. 2012. Т. 11. № 1. С. 138–145.

11. Зверев В.В., Бойченко М.Н. Медицинская микробиология и иммунология. Т. 1. 2010. URL: http://vmede.org/sait/?page=14&id =Mikrobiologija_3verev_ 2010_t1&menu=Mikrobiologija_3verev_2010_t1 (дата обращения 19.12.2017).

12. Головина Н.В., Богачева Н.В., Дармов И.В. Изучение влияния наночастиц коллоидного золота на функциональную активность макрофагов // ADVANCED SCIENCE. 2017. № 2. С. 3.

13. Андрусишина И.Н. и др. Структура, свойства и токсичность наночастиц оксидов серебра и меди // Биотехнология. 2011. Т. 4, № 6. С. 51-58.

14. Фармакологическое действие Ликопида.URL http://gidmed.com/onkologiya/ preparaty-onk/ likopid.html (дата обращения 20.12.2017).

15. Фармакологическое действие Полиоксидония. URL https://www. rlsnet.ru/tn_ index_id_6942.htm#farmakologicheskoe-dejstvie (дата обращения 20.12.2017).

16. Фармакологическое действие Имудона. URL https://www.rlsnet.ru /tn_index_id_8085.htm#farmakologicheskoe-dejstvie (дата обращения 20.12.2017).

Сравнительная оценка эффективности использования непатогенных клостридий в производстве растворителей

Хасаншина З.Р. [a], Богачева Н.В. [b]
студентка 2 курса кафедры микробиологии [a]
доктор медицинских наук, профессор кафедры микробиологии [b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a, b]
E-mail: khasanshina.99@mail.ru[a], bogacheva70@mail.ru[b]

Аннотация. Политическая нестабильность и рост цен на топливо дают толчок исследованиям в области развития технологий по производству химических веществ из возобновляемых природных ресурсов. В ответ на спрос со стороны промышленности глобальная заинтересованность проявляется в отношении микроорганизмов с благоприятным биотехнологическим потенциалом. К микроорганизмам, обладающим ценными метаболическими свойствами, относят непатогенные бактерии рода *Clostridium*. Данные микроорганизмы находят практическое применение в производстве таких растворителей, как бутанол, этанол, ацетон. Несмотря на то, что эти растворители могут быть произведены нефтехимическими процессами, их биопродукция путем ацетонобутилового брожения более привлекательна, поскольку в ней рассматриваются проблемы энергетической устойчивости и изменения климата. Для того чтобы ацетонобутиловое брожение было экономически выгодным, требуются штаммы клостридий, растущие на доступном сырье. В связи с этим в работе проведена сравнительная оценка, выявлены преимущества и недостатки способов получения растворителей при использовании различных штаммов непатогенных клостридий, выращенных на различных питательных среда.

Ключевые слова: *Clostridium acetobutylicum, Clostridium beijerinckii,* ацетонобутиловое брожение, растворители.

Использование альтернативных источников энергии из возобновляемых природных ресурсов является актуальной проблемой современности. Связано это как с энергетическим кризисом, ростом спроса и цен на топливо, так и с состоянием экологии. Именно эти факторы стимулируют исследования в области развития технологий по производству химических веществ из возобновляемых природных ресурсов [Березина, с. 4]. Наиболее перспективными для этой цели признаны бактерии рода *Clostridium.* Среди них есть представители, вызывающие тяжелые заболевания человека и животных, но большинство этих бактерий обладают огромным биотехнологическим потенциалом [Коган, с. 25]. Бактерии рода *Clostridium* являются анаэробными гетерогенными, подвижными, грамположительными микроорганизмами, имеющими цилиндрическую форму тела и способными образовывать эндоспоры. Для большинства видов оптимальная температура роста находится в пределах 30–40 °С, оптимальная pH – в диапазоне 6,5–7,5. Основным местообитанием данных микроорганизмов являются почва, реки, активный ил, выделения животных [Szymanovska-Powatowska et al., с. 892]. Анаэробные бактерии семейства *Clostridia* характеризуются интенсивным метаболизмом брожения и различаются по используемому и сбраживаемому субстрату. Некоторые виды используют большое количество веществ, другие узкоспециализированы и поэтому сбраживают один или несколько субстратов. Клостридии являются продуцентами таких ценных веществ, как бутанол, ацетон, этанол. После процесса получения этанола с помощью дрожжей, ацетонобутиловое производство заняло второе место по объему выпускаемой продукции. Изменения, происходящие на мировом рынке в 60-х годах XX века, приводят к тому, что технология получения растворителей ферментативным способом становится нерентабельной. Развитие нефтехимической промышленности и повышение цен на субстраты являются причиной прекращения ацетонобутилового производства в 80-х годах прошлого века [Коган, с. 25]. Но постепенно растущие цены на нефть, экологическая обстановка и стремление к укреплению национальной безопасности заграницей стали стимулом к продолжению исследований по совершенствованию технологий производства растворителей из возобновляемых природных ресурсов.

Цель исследования: аналитическое сравнение наиболее эффективных способов получения растворителей при помощи непатогенных бактерий рода *Clostridium*.

Ацетонобутиловое брожение представляет собой двухфазный процесс, на первом этапе которого образуются уксусная и масляная кислоты, а на втором этапе эти кислоты преобразуются бактериями в ацетон, бутанол и этанол. Концентрация растворителей в культуральной жидкости в конце брожения зависит от состава среды, условий, при которых происходит брожение, отличительных черт штамма и многих других факторов. В настоящее время разрабатываются новые штаммы клостридий, способные сбраживать углеводы с более высоким выходом растворителей. Именно поэтому основной технологической задачей является повышение выхода бутанола, этанола и ацетона путем поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Для достижения этой цели используют различные способы. Одним из них является выбор питательной среды для получения максимальной концентрации продуктов ферментолиза в культуральной жидкости [Молокова и др., с. 88].

В работах К.В.Молокова, Е.А.Привалова, Т.А.Гиль в качестве перспективного использован штамм бактерий *Clostridium acetobutylicum* ВКМ 1787. Для сравнительной оценки наиболее эффективного выхода растворителей К.В.Молокова с соавт. культуру *Clostridium acetobutylicum* выращивали на семи вариантах сред, отличающихся по составу (Табл. 1).

Таблица 1

Состав питательных сред для культивирования *Clostridium acetobutylicum*

№ среды	Состав среды	Номинальное количество, г·дм$^{-3}$
Натуральные питательные среды		
1	Картофель	250
	Глюкоза	5
	$CaCO_3$	2
	$(NH_4)_2SO_4$	1,5
2	Мука пшеничная	60
Синтетические питательные среды		
3	Сахароза	4
	Дрожжевой экстракт	20
	KH_2PO_4	0,5
	K_2HPO_4	0,5

	$MgSO_4$	0,2
	NaCl	0,02
	$FeSO_4$	0,01
	$MnSO_4$	0,01
№ среды	Состав среды	Номинальное количество, $г \cdot дм^{-3}$
4	Крахмал	40
	Дрожжевой экс-тракт	20
	KH_2PO_4	0,5
	K_2HPO_4	0,5
	$MgSO_4$	0,2
	NaCl	0,02
	$FeSO_4$	0,01
	$MnSO_4$	0,01
5	Глюкоза	40
	NH_4Cl	2
	KH_2PO_4	0,5
	$MgSO_4$	0,3
	$MnSO_4$	0,02
	$FeSO_4$	0,02
	NaCl	0,02
	Дрожжевой экс-тракт	20
6	Сахароза	20
	Глюкоза	20
	$(NH4)_2SO_4$	0,225
	$CaCO_2$	0,03
7	Арабиноза, ксило-за	2

	Манноза,галактоза	0,5
	Глюкоза	10
	Сазароза	20
	$(NH4)_2SO_4$	4,5
	Дрожжевой экс-тракт	3

Концентрацию полученных растворителей по окончанию ферментации *Clostridium acetobutylicum* определяли с помощью газового хроматографа.

При использовании представленных в таблице синтетических и органических сред были получены различные результаты. Во-первых, максимальная концентрация растворителей достигается при использовании питательной среды № 2, на которой в течение 72 часов культивирования было получено 15,28 г·дм$^{-3}$ бутанола. Во-вторых, питательные среды № 1 и № 5 содержали растворители в более низких концентрациях, чем среда № 2. В-третьих, синтетические среды № 3, № 4, № 6, № 7 после ферментации не содержали исследуемых веществ, это позволяет считать, что данные питательные среды являются неблагоприятными для культивирования клостридий и получения растворителей [Молокова, с. 89–90].

Эффективность ацетонобутилового брожения с экономической стороны зависит от стоимости субстрата. Ацетон, бутанол и этанол являются дешевыми химическими веществами и при их получении на основе традиционных субстратов (мука, меласса, крахмал, глюкоза) затраты на сырье составляют 60 % от всех затрат [Зорин и др., с. 172]. Поэтому у исследователей возникает вопрос о том, как сделать процесс ацетонобутилового брожения экономически выгодным. Данную проблему в своей работе затрагивает О.В.Березина. По ее мнению, для того чтобы сделать процесс ацетонобутилового брожения выгодным с экономической стороны, необходимо использовать анаэробные сольвентогенные штаммы бактерий рода *Clostridium,* которые способны расти на дешевом и доступном сырье.

В связи с этим О.В.Березина провела сравнительную оценку эффективности культивирования следующих штаммов бактерий: *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824, *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052, *Clostridium acetobutylicum* VKPM B-4786, *Clostridium acetobutylicum* 6 и *Clostridium acetobutylicum* 7. Для культивирования данных штаммов бактерий она использовала среды на основе пшеничной муки и травы в разных пропорциях [Березина, с. 4].

Исследования, проведенные О.В.Березиной, показали следующие результаты: индустриальные штаммы бактерий рода *Clostridium*, выращенные на 6 % мучной среде, преобладают над типовыми по уровню продукции растворителей. При таких условиях индустриальные штаммы клостридий производили 12,7–15 $г \cdot л^{-1}$ растворителей, причем 51–56 % продукции составлял бутанол [Березина, с. 4–5].

В ходе аналитического поиска нами были выявлены преимущества и недостатки способов получения растворителей при помощи непатогенных бактерий рода *Clostridium*. Исследуемый штамм бактерий *Clostridium acetobutylicum* ВКМ 1787 способен сбраживать клейстерезованную муку и синтетические среды на основе крахмала, глюкозы. Наибольший выход растворителей наблюдался при протекании процесса брожения на субстрате, который представлял собой клейстеризованную муку. Однако этот способ является экономически невыгодным, так как в современных условиях необходимо доступное и дешевое сырье [4].

Выход растворителей при использовании сред на основе пшеничной муки и травы был приблизительно равен выходу продуктов при использовании субстрата, который представляет собой клейстерезованную муку. Виды *Clostridium acetobutylicum* 6, *Clostridium acetobutylicum* 7 и *Clostridium acetobutylicum* VKPM B-4786 обладают высокой гемицеллюлазной активностью, что открывает возможность использования дешевой растительной биомассы в средах для культивирования [1].

Таким образом, результаты сравнительной оценки способов получения растворителей при помощи непатогенных бактерий рода *Clostridium* показали, что концентрация растворителей в культуральной жидкости в процессе ацетонобутилового брожения зависит от состава среды, условий, при которых происходит брожение, используемого штамма микроорганизма и многих других факторов.

Список литературы

1. Березина О.В. Целлюлазная и гемицеллюлазная активности сольвентогенных клостридий // Биотехнология будущего: сб. статей. М.: Авиаиздат, 2006. С. 4–6.

2. Коган Н. Топливный хайтек // Альтернативное топливо. 2011. № 6. С. 24–27.

3. Szymanovska-Powatowska D., Orczyk D., Leja K. Biotechnological potential of Clostridium butyricum bacteria // Brazilian Journal of Microbiology. 2014. Vol. 45. I. 3. P. 892–901. URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/ articles/PMC4204974/ (date of the application 07.02.2018).

4. Молокова К.В., Привалова Е.А., Гиль Т.А. Культивирование *Clostridium acetobutylicum* ВКМ 1787 — продуцента бутанола, ацетона и этанола // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. № 1(4). С. 87–91.

5. Зорин В.В. и др. Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств УГНТУ в решении задач топливно-энергетического комплекса, био- и органического синтеза // Прикладные и академические исследования. 2008. Т. 6, № 2. С. 169–176.

6. Chen Liao, Seung-Oh Seo, Ting Lu. System-level modeling of acetone-butanol-ethanol fermentation // FEMS Microbiology Letters. 2016. Vol. 363, I. 9. P. 6–14. URL: https://doi.org/10.1093/femsle/fnw074 (date of the application 07.02.2018).

Сравнительная характеристика гелей на основе различных пектинов в качестве систем пероральной доставки

Хасаншина З.Р.[a], Волкова М.В.[b], Марков П.А.[c]
магистрант 1 курса ВятГУ, кафедра биотехнологии[a,b]
к.б.н., с.н.с. ЦП «Фармацевтическая биотехнология»[c]
Вятский Государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c.]
E-mail: hasanchinazr@mail.ru[a]

Аннотация. Одной из актуальных задач современной медицины является снижение риска воспалительных заболеваний, в том числе воспалительных заболеваний кишечника. В данной статье представлены результаты исследований биофункциональных свойств пектиновых гелей с целью создания на их основе систем для пероральной доставки лекарственных препаратов в толстый кишечник. В работе дана сравнительная характеристика гелевых гранул из пектинов, полученных из каллусной культуры *Heracleum Sosnowskyi* Manden и *Cirsium Arvense,* нативного борщевика *Heracleum Sosnowskyi* Manden и коммерческого яблочного пектина. Гелевые гранулы были получены методом ионотропного желирования, часть из них загружали 5-аминосалициловой кислотой, основным препаратом для лечения воспаления кишечной стенки. Исследование высвобождения лекарственно средства *in vitro* проводили в растворах, имитирующих среду желудка и 12-перстной кишки. Процент высвобождения лекарственного препарата определяли методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что наиболее перспективным компонентом системы пероральной доставки являются гелевые гранулы из пектина, полученного из каллусной культуры стебля бодяка Cirsium *Arvense.*

Ключевые слова: каллус, гелевые гранулы, *Heracleum Sosnowskyi* Manden, *Cirsium Arvense*, носители лекарственных препаратов

Введение

В настоящее время достижения биомедицинских технологий привело к появлению лекарственных препаратов на основе белков и нуклеиновых кислот. Наиболее простым и безопасным путем введения лекарственных препаратов является пероральный. Однако, многие лекарственные препараты, в силу своих физико-химических свойств подвергаются деструкции в среде желудочно-кишечного тракта (ЖКТ). Следовательно, необходимо разработать специфические средства для доставки лекарственных препаратов в органы-мишени [Shantha, c. 251].

Особое внимание уделяется природным гидрогелевым структурам, особенно биодеградируемым полисахаридам, которые могут быть использованы в качестве систем пероральной доставки [Luqin, с. 663]. К полисахаридам, способным образовывать гели, относятся пектины. Химический состав и биологическая активность пектинов, выделенных из нативных растений, вариабельны и зависят от условий произрастания. Одним из способов решения проблемы является использование пектинов, полученных биотехнологическим путем. Каллусные культуры относительно гомогенные системы, имеют ряд преимуществ перед нативными растениями (отсутствие организменного контроля, независимость от климатических условий, возможность изменения параметров культивирования и оптимизации процесса роста).

Цели и задачи

Цель данного исследования: оценить морфологические и физико-химические свойства пектин-гелевых гранул как систем пероральной доставки.

Задачи исследования:

1. Получить гелевые гранулы из пектинов каллусных культур стебля борщевика *Heracleum Sosnowskyi* Manden, бодяка *Cirsium Arvense,* нативного растения *Heracleum Sosnowskyi* Manden и коммерческого яблочного пектина

2. Оценить их устойчивость в растворах, имитирующих физико-химические условия желудочно-кишечного тракта человека.

3. Выявить влияние 5-аминосалициловой кислотой (5-АСК) на устойчивость в средах ЖКТ в условиях *in vitro*.

4. Оценить динамику высвобождения 5-АСК из гелевых гранул при инкубации в гастроэнтеральной среде в условиях in vitro.

Методы исследования

В работе использованы пектин яблочный AU701 (Herbstreith&Fox, Germany), пектин из борщевика Сосновского (*Heracleum Sosnowskyi* Manden HS), любезно предоставленный сотрудниками Лаборатории гликологии (ФГБУН Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН). Кроме того, были использованы пектины, полученные путем экстракции из каллусной культуры стебля борщевика *Heracleum Sosnowskyi* Manden (HSc) и каллусной культуры стебля бодяка полевого *Cirsium Arvense* (CAc).

Культивирование каллусной ткани стебля борщевика проводили на твердой питательной среде Мурасиге-Скуга с добавлением витаминов по прописи Стаба, мезо-инозита (100 мг/л), глицина (2 мг/л), агара (7 г/л), источника углерода – сахарозы (30 /л), фитогормонов – 2,4-дихлофеноксиуксусную кислоту (2,0 мг/мл), 6-бензиламинопурина (1,0 мг/мл). Культивирование проводили при 26°C в темноте в течение 21 суток.

Биомассу каллуса разрушали однократным замораживанием и оттаиванием и обрабатывали в течение 1 часа при 50°C 0,4% формалином для ингибирования ферментов и связывания полифенолов. Фракцию водорастворимых полисахаридов экстрагировали водой при 68°C в течение 1 часа. Остаток материала обрабатывали водой, подкисляли разбавленным раствором серной кислоты до pH 3,8-4 и выдерживали в течение 1 часа при 50 °C. Пектиновые полисахариды, входящие в состав протопектинового комплекса, экстрагировали 0,7% раствором оксалата аммония при 68°C в течение 1 часа [Оводов, с. 1]. Экстрагирование проводили до отрицательной качественной реакции на углеводы по Смиту [Dubois, с. 353]. Полученные экстракты концентрировали, диализовали. Полисахариды осаждали 96% этанолом в соотношение экстракт: спирт 1:4, осадок растворяли в минимальном объеме бидистиллированной воды и высушивали лиофильно.

Водный раствор пектина массовой долей 4% получали при температуре 40-50°C на протяжении 5-10 минут. В раствор пектина вносили раствор 5-АСК в соотношение 1:1. Полученную смесь тщательно перемешивали и подавали на формирование гелевых гранул. Гелевые гранулы получали путем покапельного внесения раствора в раствор 1 М хлорида кальция. Полученные гранулы подвергали сушке под вакуумом при 60°C в течение 1 часа.

Для изучения высвобождения лекарственного препарата гранулы инкубировали в растворе, имитирующем состав физиологических жидкостей желудка (Simulated Gastric Fluid SGF), в течение 2 часов при 37°C и в растворе, имитирующем среду 12-перстной кишки (Simulated Intestinal Fluid SIF), в течение 4 часов при 37°С.

Количество высвободившегося 5-АСК и его содержание в гранулах определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS-8040, Shimadzu, Япония). Для разделения компонентов пробы использовалась колонка «Dr.Maish Reprosil-Pur Basic C18» 100x2 с размером зерен неподвижной фазы 3 мкм. Хроматографирование проводили в изократическом режиме при скорости подвижной фазы – 0,1 % водный раствор муравьиной кислоты 0,25 мл/мин в течение 5,5 мин при 40°С. Детектирование осуществлялось в режиме регистрации множественных переходов MRM(+) с использованием переходов молекулярных ионов 154,00/136,00; 154,00/108,10; 154,00/80,10 для 5-АСК.

Степень набухания гелевых гранул определялась весовым методом, т.е. определяли массу сухих и набухших гранул и по разнице находили массу поглощённой жидкости.

Результаты исследования и их обсуждение

Для сравнительной характеристики гелевых гранул использованы пектины: AU701, HS, HSc и CAc.

Морфологическая характеристика полученных гелевых гранул до инкубации и на стадии инкубации в SGF приведены в табл. 1.

Таблица 1

Морфологические характеристики гелевых гранул[1]

Стадии инкубирования	Площадь, мм				Соотношение длины и ширины			
	HS	HSc	CAc	AU701	HS	HSc	CAc	AU
До инкубирования	0,77	1,88	1.828	0,697	1,22	1,11	1.316	1,196
После инкуби-	3,45	13,45	2.198	-	1,10	1,07	1.261	-

[1] Примечания. Результат приведен в виде среднеарифметического ± стандартное отклонение (n – 30).

рования в SFG								

Гелевые гранулы AU701 разрушаются на стадии инкубирования в SGF. Гелевые гранулы, полученные из остальных пектинов, сохраняют свою сферическую форму на стадии SGF, на стадии SIF гранулы разрушаются. Из данных табл. 1 следует, что на стадии SGF, площадь гелевых гранул HS увеличивается в 4,48 раза, гелевых гранул HSc – в 7,15 и гелевых гранул CAc- в 1,19 раз.

Таблица 2

Физико-химические характеристики гелевых гранул[2]

Пектин	Влагоемкость, %	Степень набухания в SGF	Степень набухания в SIF	Содержание 5-АСК в среде SGF, %
HS	86,10	5,41	0,21	64,39
HSc	79,93	1,85	4,60	68,27
CAc	81,32	0,22	6,36	62,21
AU	88,18	-	-	71,11

Из результатов, представленных в табл. 2 следует, что влагоемкость пектинов, полученных биотехнологическим путем составляет около 80%. Влагоемкость пектинов из другого сырья выше и составляет около 87 %.

Степень набухания на стадии SGF увеличивается в ряду CAc< HSc< HS, а на стадии SIF HS< HSc< CAc. Степень набухания гелевых гранул влияет на кинетику высвобождения лекарственных веществ в ЖКТ. Высокая степень набухания приводит к быстрому высвобождению лекарственного вещества, а низкая степень набухания способствует более длительному времени удержания 5-АСК. Таким образом, выявлено, что у пектинов из каллусной культуры стебля бодяка обыкновенного на стадии SGF степень набухания меньше.

[2] Примечания. Результат приведен в виде среднеарифметического ± стандартное отклонение (n – 10-30).

Установлено, гелевые гранулы HS, HSc, CAc после инкубации в SGF удерживают более 30% лекарственного препарата. Гелевые гранулы AU701 удерживают менее 30 % 5-АСК.

В результате анализа данных можно сделать вывод, что наиболее перспективным компонентом для конструирования системы пероральной доставки биоактивных веществ являются гелевые гранулы из пектина, полученного из каллусной культуры стебля бодяка *Cirsium Arvense.*

Выводы

- Получены гелевые гранулы из пектинов каллусных культур стебля борщевика *Heracleum Sosnowskyi* Manden, бодяка *Cirsium Arvense,* нативного растения *Heracleum Sosnowskyi* Manden и коммерческого яблочного пектина.

- Гелевые гранулы HS, HSc и CAc устойчивы в растворе, имитирующем среду желудка, разрушаются в растворе, имитирующем среду 12-перстной кишки. Гранулы AU701 разрушаются в среде SGF.

-Установлено, что 5-АСК на устойчивость гелевых гранул в средах ЖКТ в условиях in vitro не влияет.

-Установлено, что после инкубации в среде SGF из гелевых гранул HS, HSc и CAc высвобождается менее 70% 5-АСК, из гелевых гранул AU701 более 70%.

Список литературы

1. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. // Anal. Chem. 1956. V. 28. № 2. P. 350–356.

2. Luqin SI, Ying ZHAO, Jiangeng HUANG, Sha LI, Xuezhen ZHAI, and Gao LI. Calcium Pectinate Gel Bead Intended for Oral Protein Delivery: Preparation Improvement and Formulation Development // Chem. Pharm. Bull. 2009. 57(7). P. 663-667.

3. Shantha l., Kosaraju. Colon Targeted Delivery Systems: Review of Polysaccharides for Encapsulation and Delivery // Critical Reviews in Food Science and Nu-

trition. 2005. V.45, I.4. P. 251-258. URL: https://doi.org/10.1080/10408690490478091 (date of the application 18.01.2018).

4. Оводова Р. Г., Бушнева О. А., Головченко В. В., Попов С. В., Оводов Ю. С. Способ получения из растительного сырья полисахаридов, обладающих иммуностимулирующим действием // Патент РФ №2149642 от 27.05. 00. (приоритет от 9.08.99.), БИ № 15. – 2000.

Морфологические и анатомические особенности саженцев сосны обыкновенной первого года жизни

Шаклеина М.Н.[a], Лелекова Е.В.[b], Коновалова И.А.[c]
старший лаборант Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[a]
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[b]
научный сотрудник Центра компетенций «Использование биологических ресурсов»[c]
Вятский государственный университет, Киров, Россия
E-mail: mariyashakleina@mail.ru[a], lelekovaev1980@mail.ru[b], S-dulcamara@yandex.ru[c]

Аннотация: в работе представлены результаты изучения морфологических и анатомических особенностей саженцев сосны первого года жизни в зимний период. Проведение подобных исследований строится на выявлении признаков, которые свидетельствуют о существовании особей в благоприятных условиях. Изучение морфологии и анатомии позволяют оценить состояние отдельных структур и сделать вывод о жизнеспособности особи в целом. Поэтому цель данной работы – выявление морфологических и анатомических особенностей саженцев сосны обыкновенной для оценки успешного перенесения ими зимнего периода. Для достижения цели использовали разработанный И.Г. Серебряковым [с. 390, с. 145] на базе сравнительно-морфологического метода способ описания конкретных структур и современные методы микроскопирования [Справочник…, с. 312]. Среди морфологических признаков, обеспечивающих благополучное перенесение суровых зимних условий отметили следующее: развитие длиной сильноветвящейся корневой системы; множество боковых корней с микоризой; наличие сформированных листовых зачатков в составе верхушечной почки. Во внутренней структуре обращали внимание на: наличие процессов отмирания отдельных клеточных структур, выраженность всех анатомо-топографических зон и организацию проводящих тканей. Установлено, что жизнеспособность саженцев сосны обыкновенной сохраняется в зимний период, и с наступлением благоприятных условий однолетние особи способны продолжить свое развитие. Подобного рода исследования необходимы лесопользователям региона для оценки посадочного материала при искусственном воспроизведении лесов и разработке способов ускоренного лесовосстановления.

Ключевые слова: *Pinus sylvestris* L., перезимовка саженцев сосны, посадочный материал для лесовосстановления.

Введение. Сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) – одна из главных лесообразующих пород. На территории Кировской области встречаются несколько её популяций [Видякин, с. 4]. Одна из наиболее продуктивных, характеризующаяся высокими качествами древесины – южная популяция [Леса…, с. 400]. В связи с этим восстановление лесов на территории региона целесообразно проводить саженцами, полученными из семян особей данной популяции. Пользуясь методикой выращивания посадочного материала с закрытой корневой системой, получают растения с лучшей приживаемостью однолетних саженцев. Важную роль в жизни всех хвойных, особенно сосны и ели играет микориза. Она снабжает растеня водой и соответственно растворенными в ней питательными веществами и вызывает более сильное ветвление корневой системы [Дармов и др., с. 50]. Но для оценки состояния саженцев сосны важно знать не только морфологически параметры, а также особенности микоризообразования и внутреннего строения вегетативных органов. Поэтому цель данной работы – оценить развитие микоризы у однолетних саженцев сосны и степень их развития. Для её реализации поставили следующие задачи: 1) изучить особенности морфологического строения однолетних саженцев; 2) выявить особенности анатомического строения стебля.

Материал и методы исследования. Материалом для исследования послужили однолетние саженцы сосны обыкновенной. Для их получения был заложен эксперимент по их выращиванию с использованием современных подходов. Семена были высажены в июне 2017 г. в специализированные рассадные кассеты, предназначенные для выращивания посадочного материала с закрытой корневой системой (Рис. 1). Они были помещены в поликарбонатные теплицы и выращивались там с июня по октябрь.

Рис. 1. Саженцы сосны обыкновенной

Для дальнейшего успешного развития кассеты с саженцами помещались в естественные условия. Для этого они были выставлены в открытый грунт, а кассеты укрыты опилом по их высоте. В 2017 году снежный покров установился только к концу октября, толщина его в данный период составляла 5–7 см. В середине ноября мы изъяли несколько образцов растений для изучения особенностей строения саженцев в период перезимовки. Степень промерзания субстрата в это время составила 5–5,5 см. Особи, не использованные при проведении исследования были оставлены в лаборатории при комнатной температуре. В лабораторных условиях изучали строение корневой системы (степень ее развития, морфометрические показатели и наличие микоризы) и жизнеспособность верхушечной почки с использованием разработанного И.Г. Серебряковым [с. 390, с. 145] на базе сравнительно-морфологического метода способ описания конкретных структур. Морфологическое строение изучали с использованием бинокуляра Микромед МС-2-ZOOM со встроенным видеоокуляром. Внутреннее строение исследовали с использованием современных методов микроскопирования. Срезы проводили лезвием, детализировали строение с применением микроскопа Motic BA300 со встроенным видеоокуляром, для лучшего микроскопирования окрашивали их флорглюциновой реакцией [Справочник…, с. 312].

Результаты исследования, их обсуждение. Высота изъятых однолетних саженцев варьировала от 8 до 12 см, в то время как длина корневой системы составила 15–18 см (Рис. 2*I*). В первый год жизни у саженцев сохраняются семядольные листья, их число может быть от 3 до 8, преобладают особи с шестью семядолями. Хвоинки на молодых побегах одиночные в длину от 1,5 до 2 см, в осенне-зимний период у некоторых особей они приобрели красно-бурый оттенок. При комнатной температуре они восстановили зеленую окраску к концу декабря.

В верхушечной почке заложены и дифференцированы зачатки хвоинок, которые по форме идентичны взрослым листьям (Рис. 2*а*). В пазухах зачаточных органов, в основании терминальной почки заложены пазушные почки (Рис.

2*б*), способные в будущем формировать боковые побеги. Сохранность структур верхушечной почки, отсутствие отмерших органов, наличие живых пазушных почек свидетельствует о возможности дальнейшего развития побега с наступлением благоприятных условий.

Корневая система состоит из главного корня и множества отходящих от него боковых корней (Рис. 2*I*), длина которых достигает до 13 см. На боковых корнях имеются хорошо различимые небольшие выросты (Рис. 2*г*). При детальном рассмотрении оказалось, что каждый из них вильчато делится, и многие опутаны множеством белых нитей. Это – сформировавшаяся эктомикориза. Она обеспечивает растение водой и питательными веществами уже на самых ранних этапах развития. Кроме того, нити гриба формируют дополнительную воздушную прослойку на корнях, способствующую сохранению внутренних структур от промерзания.

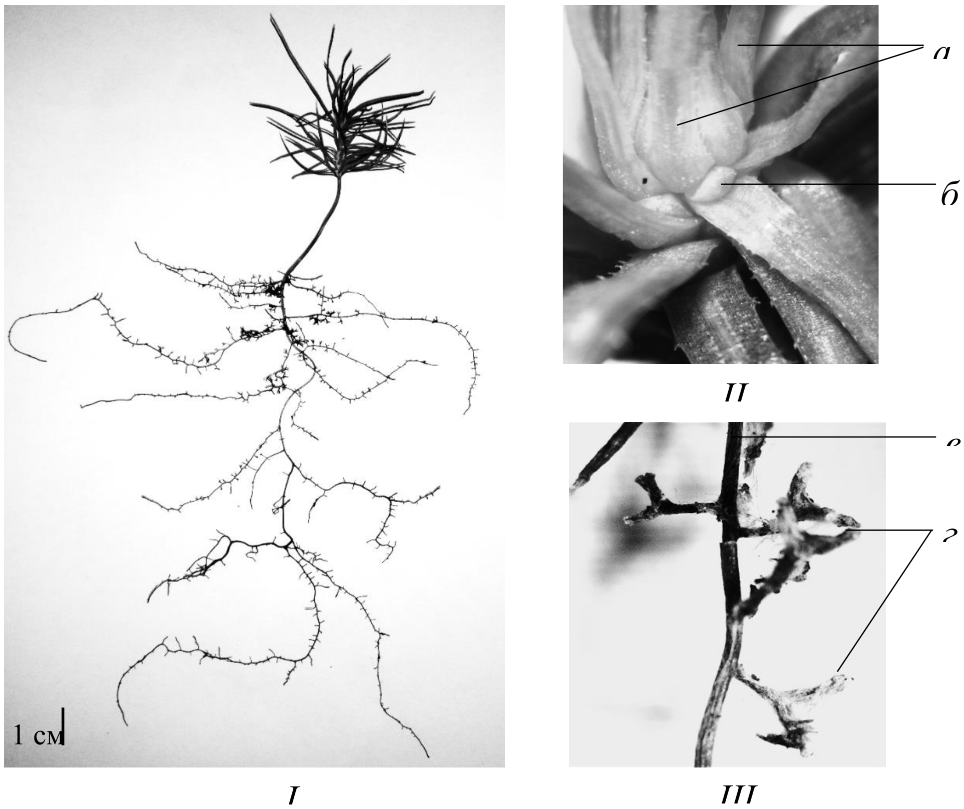


Рисунок 2. Строение саженца сосны обыкновенной: *I* – внешний вид; *II* – строение верхушечной почки; *III* – строение корня; *а* – зачатки листьев; *б* – пазушная почка; *в* – боковой корень; *г* – микориза.

Стебель имеет типичное первичное строение. Покровная ткань представлена эпидермой, которая начинает слущиваться (Рис. 3*а*). Клетки её имеют сильно утолщенные стенки. Под ними находиться 3 слоя плотно сомкнутых прямоугольных клеток. Это – сформированная перидерма (Рис. 3*б*) – первичная покровная ткань, обеспечивающая газообмен, защиту внутренних тканей и транспирацию. Первичная кора располагается под ней и представлена хлорофиллоносной паренхимой (Рис. 3*в*). Четкой границы между корой и центральным цилиндром нет. Флоэма занимает небольшой участок стебля и составлена типичными элементами (Рис. 3*г*). Основную часть стебля занимает ксилема. Это связано с потребностью большого количества воды для обеспечения фотосинтеза. Первичная ксилема (Рис. 3*е*) представлена плотно сомкнутыми трахеидами с незначительно утолщенными клеточными стенками, в отличие от вторичной ксилемы (Рис. 3*д*) клеточные стенки которой значительно утолщены. Клетки последней расходятся от центра радиальными лучами. Среди трахеид расположено 6–7 смоляных ходов (Рис. 3*ж*). В целом сформированная структура стебля типична для однолетнего хвойного растения.

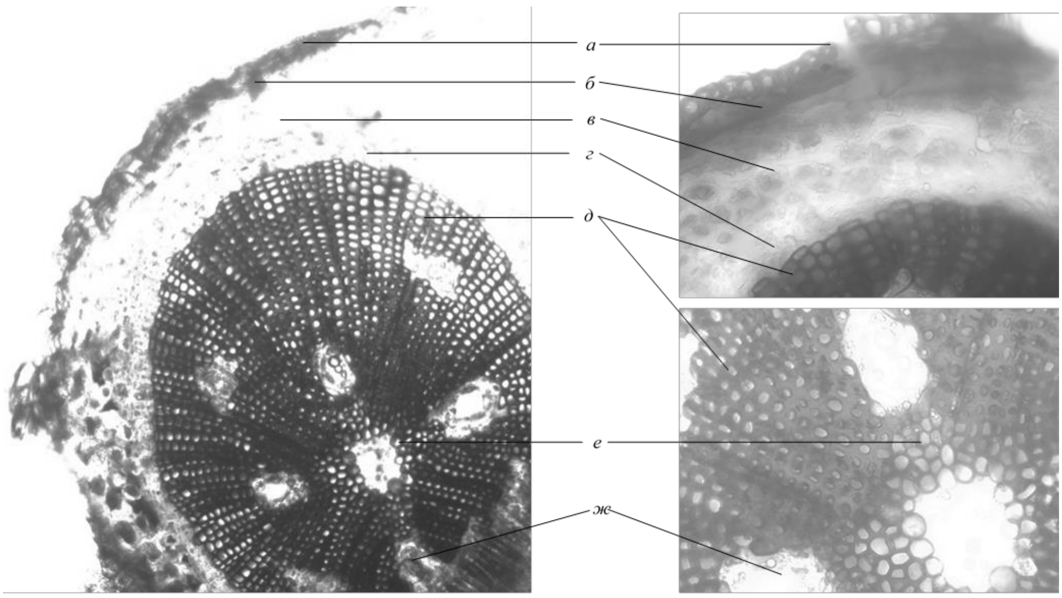


Рисунок 3. Анатомическое строение стебля сосны обыкновенной: *а* – покровная ткань; *б* – паренхима первичной коры; *в* – флоэма; *г* – сосуды вторичной ксилемы; *д* – смоляные ходы; *е* – сосуды первичной ксилемы.

Заключение. В ходе исследования выявили что в верхушечной почке сформировано достаточно листовых зачатков и пазушных структур для продолжения развития. Восстановление цвета листьев и переход к активной вегетации в опыте подтверждает вероятность успешной перезимовки этих растений. Формирование развитой экзомикоризы свидетельствует о возможности необходимого снабжения водой и минеральными веществами на начальных этапах.

Значительные массивы проводящих тканей обеспечивают восходящий ток воды, а смоляные ходы защищают растения от инфекций.

Обозначенные выше признаки свидетельствуют о возможности успешного перенесения растениями зимнего периода. Для оценки состояния однолетних саженцев следует предложить следующие из них: сформированность почки к периоду перезимовки; размеры корневой системы; степень развития микоризы.

В продолжение этих исследований желательно разработать количественные критерии для оценки жизненности саженцев, выращенных с закрытой корневой системой.

Список литературы

1. Серебряков И. Г. Морфология вегетативных органов высших растений М., 1952. 390 с.

2. Серебряков И. Г. О методах изучения ритмики сезонного развития растений в геоботанических стационарах // Доклады совещания по стационарным геоботаническим исследования: сб. статей. Л., 1954. С. 145–159.

3. Справочник по ботанической микротехнике. Основы и методы. / Барыкина Р. П. и др. М.: Изд-во МГУ, 2004. 312 с.

4. Видякин А. И. Миграция в голоцене и популяционная структура *Pinus sylvestris* L. на востоке европейской части России // Жизнь популяций в гетерогенной среде: сб. статей. Йошкар-Ола, 1998. С. 4–12

5. Леса Кировской области / под ред. А. И. Видякина, Т. Я. Ашихминой, С. Д. Новоселова. Киров: ОАО «Кировская областная типография», 2008. 400 с.

6. Дармов И. В., Савиных Н. П., Пересторонина О. Н. Оценка перспектив создания биопрепарата для микоризации сеянцев *Pinus sylvestris* применительно к эколого-географическим условиям Кировской области // Сохранение лесных экосистем: проблемы и пути их решения: сб. статей. Киров, 2017. С. 50–56.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Разработка средства защиты кровельных материалов от наледи

Алалыкин А.А.[a], Вохмянин М.А.[b], Кислицына О.В.[c]
инженер научно-образовательного центра НАНО[a]
магистрант кафедры химии и технологии переработки полимеров [b]
аспирант кафедры химии и технологии переработки полимеров [c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: _aa_alalykin@vyatsu.ru[a], Vmisha7@gmail.com[b], al-wood@list.ru[c]

Аннотация: На сегодняшний день очень острой проблемой, в зимний период (во время оттепелей) и в весенний, является травматизм людей от схода снега и льда с крыш домов. Очень часто такие случаи схода льда и снега приводят к травмам людей, а порой и к летальным исходам. Так же от схода снега и льда очень часто страдают припаркованные во дворах домов автомобили.

Проблемы образования наледи, сосулек и скопления снега могут быть решены путем обработки поверхности крыш, козырьков и иных металлических конструкций зданий и сооружений химическими составами, обладающими хорошей гидрофобизирующей способностью, адгезией к металлу и устойчивостью к агрессивным факторам среды.

Для того чтобы на покрытии, нанесенном на кровлю и иные металлические конструкции, не скапливалась вода, лед, снег - между покрытием и осадками должен быть максимальный угол краевого смачивания. Для этого необходимым условием хорошего покрытия становится выбор защитного материала, подбор растворителя и модифицирующих добавок.

В первую очередь покрытие предназначено для металлических крыш, в дальнейшем планируется сделать составы для черепицы и шифера. Потенциальными потребителями разработанных составов могут стать Управляющие компании, организации по обслуживанию многоквартирных домов, частные организации или владельцы индивидуальных домов.

Ключевые слова: антиобледенитель, образование наледи, гидрофобизирующий состав для обработки крыш.

На сегодняшний день очень острой проблемой, в зимний и в весенний период является травматизм людей от схода снега и льда с крыш домов. Зачастую такие случаи схода льда и снега приводят к травмам людей, порче автомобилей, имущества граждан, а также летальным исходам.

Образованию льда способствует также конструкция водосточных труб - изгиб трубы у карниза неизбежно приводит к образованию ледяной пробки. Талая вода начинает течь поверх водосточных труб, образуя мощные сосульки. [Чугунов с. 27].

Механизм образования наледи показан на рис. 1.

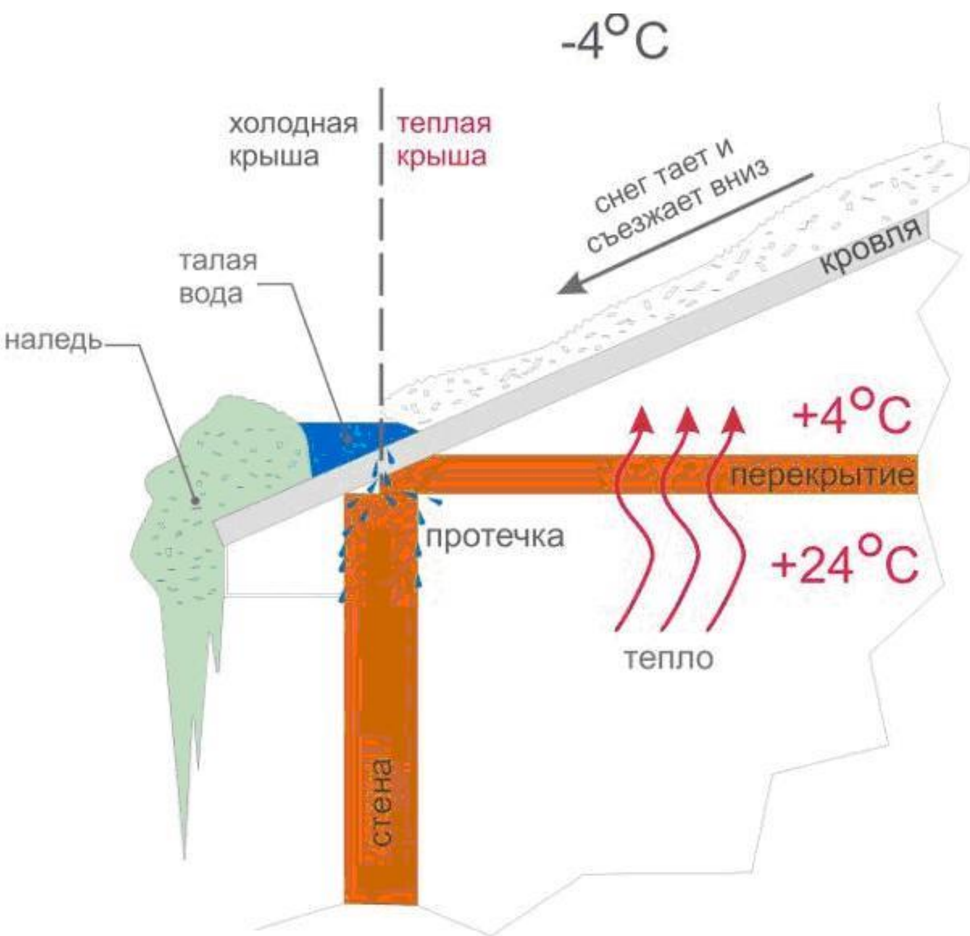


Рис. 1. Механизм образование наледи на крышах домов.

Проблемы образования наледи, сосулек и скопления снега могут быть решены путем обработки поверхности крыш, козырьков и иных металлических конструкций зданий и сооружений химическими составами, обладающими хорошей гидрофобизирующей способностью, адгезией к металлу и устойчивостью к агрессивным факторам среды.

Гидрофобность — это физическое свойство молекулы, которая «стремится» избежать контакта с водой. Сама молекула в этом случае называется гидрофобной.

Гидрофобные молекулы обычно неполярны и «предпочитают» находиться среди других нейтральных молекул и неполярных растворителей. Поэтому вода на гидрофобной поверхности, обладающей высоким значением угла смачивания, собирается в капли, а нефть, попадая в водоём, распределяется по его поверхности.

В первую очередь уделяется внимание гидрофобизирующим свойствам покрытия, вследствие чего, разработка рецептуры ориентирована на подбор веществ, обладающих гидрофобностью, таких как углеводороды жирного ряда, алканов, масел, восков, жиров.

При изготовлении покрытий использовался воск КМ-ЯР3БН, для которого необходимо подобрать «хороший» растворитель, обеспечивающий не только полное растворение воска, но и обеспечивал максимальный угол краевого смачивания. Данные об экспериментах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость используемого воска

Растворитель	Отношение к растворителю
Метилен хлористый	Очень медленное растворение
Четыреххлористый углерод	Хорошее растворение при повышенной температуре (35-45°C) и при перемешивании
Трихлорметан	Медленное растворение
Бензин	Растворение подобно четыреххлористому углероду

Наиболее подходящим растворителем является четыреххлористый углерод и бензин ввиду более высокой скоростью растворения и более полного растворения в оптимальных условиях.

Далее проводились опыты на определение скорости высыхания покрытия и гидрофобизирующую способность. Для проведения опытов пробные образцы покрытия наносились на металлическую пластинку, и измерялось полное время высыхания.

Полное высыхание покрытия, нанесенного на металлическую пластинку, наступает в течение 3-4 часов, как в случае четыреххлористого углерода, так и в случае бензина.

Гидрофобизация поверхности обоих опытных образцов не удовлетворила условиям эксперимента: краевой угол смачивания находится диапазоне 80-100°, что не обеспечивает нужной гидрофобизации.

Ввиду проведенных опытов с данными растворителями и основой – воском, была выявлена необходимость модификации основного состава и добавление специальных веществ низкомолекулярного состава, такими были выбраны жидкий силикон, Уайт-спирит.

Наиболее оптимальным составом по консистенции и эффективности является 12-15% раствор воска и парафина в Уайт-спирите. Соотношение воска и парафина взято 1:1.

В первую очередь покрытие предназначено для металлических крыш, в дальнейшем планируется сделать составы для черепицы и шифера.

Одним из дополнительных свойств, которым обладает данное покрытие, это защита металла от коррозии, которая протекает при контакте с водой, либо агрессивной средой.

В зависимости от концентрации состава его удается наносить распылением из пульверизатора, либо кистью или валиком. Следует отметить, что нанесение следует осуществлять холодным раствором, т.к. толщина образующегося слоя будет больше.

Метод нанесения распылением отличается тем, что защитный слой оказывается очень тонким и равномерно нанесен на поверхность металла, но для надежной защиты от наледи в данном случае нанесение его минимум в 2 слоя.

В случае более концентрированного раствора – 15% - нанесения распылением невозможно из-за повышенной вязкости раствора. В данном случае нанесение на поверхность осуществляется кистью или валиком и обеспечивает более надежную защиту ввиду большей толщины защитного слоя.

На рис. 2 и 3 показано как ведет себя вода на обработанных поверхностях металла и шифера полученным составом.

Рис. 2. Обработанная поверхность металла

Рис. 3. Обработанная поверхность шифера

Из приведенных выше данных можно сделать вывод о том, что данный состав хорошо подходит для шифера (черепицы), он придает хорошую гидрофобность поверхности материала.

Список литературы

1. Чугунов, А. О. Физическая водобоязнь / А. О. Чугунов, А. А. Полянский, Р. Г. Ефремов // Природа. — 2013. — Вып. 1169, № 1. — С. 24-34.

Получение и аттестация металлорганического прекурсора для тонкопленочного тензометрического элемента

Ананченко Б.А.[a], Кошелева Е.В. [b], Пентин М.А.[c]
ассистент кафедры неорганической и физической химии[a]
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии[b]
аспирант кафедры неорганической и физической химии [c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: boris.f5112@gmail.com

Аннотация: В работе показана перспективность использования сульфида самария для изготовления тензорезисторов и тензорезистивных датчиков различных механических величин. Проанализированы различные способы получения тонкопленочного сульфида самария: выбрана методика химического разложения металлорганического комплексного соединения. Получен прекурсор Sm(ddtc)$_3$(Phen). Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена его морфология, методом рентгенофазового анализа проведена оценка структуры и фазового состава, методом микрозондового анализа выяснен состав лигандного окружения комплексообразователя - самария, с помощью диффрениально-термического анализа установлена температура плавления образца. Весь спектр примененных методов позволяет гарантировать, что полученные по предложенной методике аддукты диалкилдитиокарбаматов самария являются доступными прекурсорами для дальнейшего синтеза сульфида самария.

Ключевые слова: халькогениды редкоземельных металлов, комплексные соединения, полупроводниковые материалы, метод CVD.

Введение. Исследование прочностных характеристик материалов и конструкций, конструирование датчиков механических величин можно проводить с помощью тензо- и барорезисторов. Причем использование полупроводниковых тензорезисторов вместо традиционных металлических позволяет повысить чувствительность датчиков механических величин. В тензо- и барометрических датчиках ранее наиболее популярными были материалы на основе кремния. Однако данные материалы обладают невысокими показателями линейности своих характеристик, ограниченным рабочим диапазоном температур, нестабильностью метрологических характеристик (точность, линейность сигнала, температурная и временная стабильность). Также в качестве недостатка кремния следует указать его хрупкость. В настоящее время повышенный интерес вызывают полупроводниковые материалы на основе халькогенидов редкоземельных металлов (РЗМ), из которых наиболее исследован моносульфид самария (SmS). Это связано с его уникальными свойствами, которые выделяют его даже среди всех полупроводниковых материалов. К его уникальным свойствам можно отнести: очень низкое давление изоструктурного фазового перехода «полупроводник-металл»; наличие при одноосном сжатии монокристалла фазового перехода «полупроводник-металл»; а также рекордно большие величины пьезо- и тензорезистивного эффектов. Например, коэффициент тензочувствительности (величина, которая характеризует относительное изменение его выходного сигнала к изменению относительной деформации) порядка 100 ед. ($K \leq 100$). Последнее свойство и позволяет рекомендовать материалы на основе SmS для изготовления тензорезисторов и тензорезистивных датчиков различных механических величин (деформаций, давлений, вибраций, перемещений и пр.).

Ведущий подход. Для получения гомогенных поликристаллических пленок из моносульфида самария известны несколько методов. Метод «взрывного вакуумного испарения» [Минайчев, с.110]. Суть метода заключается в том, что на разогретый испаритель периодически сбрасываются небольшие дозы порошка испаряемого вещества (предварительно синтезированного сульфида самария). Испарение микропорций происходит полностью и практически мгновенно. Это приводит к тому, что на подложке последовательно осаждаются очень тонкие нанонеоднородные слои. Последующий отжиг приводит к полной гомогенизации напыленного слоя. Следует отметить, что величина вакуума составляет $10^{-5} \div 10^{-6}$ мм.рт.ст.

Одним из современных методов синтеза пленочных материалов можно назвать метод «химического осаждения из пара» (CVD). К преимуществу метода относится простота и относительная дешевизна оборудования. Процесс осаждения можно проводить в реакторах проточного типа, работающих в условиях невысокого вакуума 10^2—10^5 Па. При этом процесс может сопровождаться высокими скоростями осаждения. Метод CVD позволяет в широком диапазоне варьировать условия, что обеспечивает контроль параметров осаждения.

Однако в данном методе важное значение имеет выбор вещества, составляющего в дальнейшем газовую фазу. Так при получении пленок моносульфида самария из газовой фазы кислородсодержащих соединений в дальнейшем требует взаимодействия с сероводородом. Например, если в качестве прекурсоров будут использованы дипивалоилметанаты РЗМ – $Ln(thd)_3$, то в реакторе при высокой температуре и высоком давлении сероводорода на подложке протекает следующая реакция [Ларионов, с.1616; Иванов с.713].

$$Ln(thd)_3 \text{ (газ)} + H_2S \rightarrow Ln_2S_3 \text{ (тв.)} + H_2O + CO_2$$

Подобные методы оказываются достаточно дорогими и экологически опасными.

Однако процесс синтеза можно упростить и обезопасить путем использования в качестве летучего прекурсора координационных соединений с серосодержащими лигандами, что непосредственно приведет к образованию сульфида РЗЭ.

Таким образом, появляется необходимость разработки режимов синтеза методом химического разложения металлорганических комплексных соединений и получения гомогенных поликристаллических пленок на основе твердых растворов сульфида самария.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является разработка метода и получение металлорганического прекурсора, предназначенного в дальнейшем для получения тонкоплёночного сульфида самария.

Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи: выбор прекурсора, разработка технологии синтеза, аттестация полученных образцов.

Сера по отношению к РЗМ является слабым донорным лигандом. Со связью «РЗМ-сера» существуют три вида дитиокарбаматных комплексов – трис- состава $Ln(ddtc)_3$, тетракисные -$MeLn(ddtc)_4$, где Me – щелочной металл, и аддукты состава $Ln(ddtc)_3(Q)$, где Q– нейтральный донорный лиганд [Иванов, с.713]. В качестве прекурсора выбраны разнолигандные комплексные соединения $Ln(ddtc)_3(Phen)$, которые могут быть синтезированы с использованием водно-этанольного растворителя и характеризуются как устойчивые, не гидрофильные соединения.

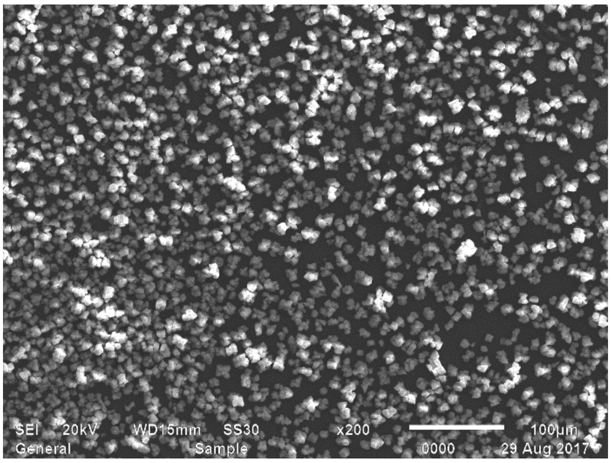
Результаты исследований, их обсуждение.

Методика получения $Sm(ddtc)_3(Phen)$:

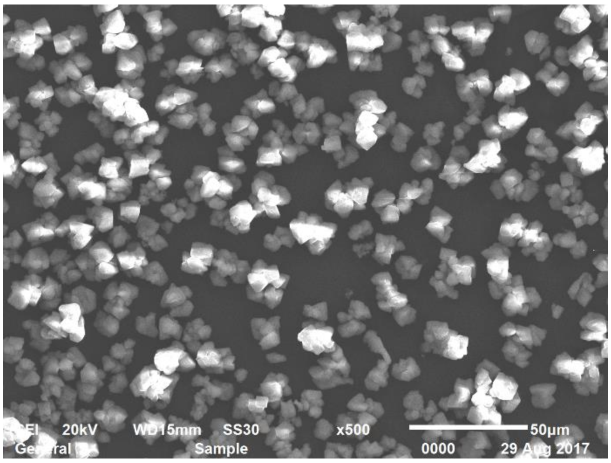
Путем растворения оксида самария (х.ч.) в концентрированной азотной кислоте (х.ч.) при нагревании получали нитрат самария. К нитрату самария, растворенному в минимальном количестве воды, приливали 50 мл водно-этанольного раствора о-фенантролина. В раствор при непрерывном перемешивании добавляли 5мл водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, приготовленного из химически чистого, дважды перекристаллизованного из этанольного раствора препарата. Полученный осадок в течение 15мин тщательно перемешивали, после чего проводили вакуумную фильтрацию полученного прекурсора. Осадок промывали этанолом.

Методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6510 LV, Shimadzu) была изучена морфология металлорганического прекурсора (Рис. 1). Кристаллы прекурсора имеют узкое распределение размеров 4-13 мкм.

Проведен химический анализ образцов при использовании энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора INCA X-Max (OXFORD). Однако, полученные данные можно интерпретировать как данные качественного анализа, которые позволяют говорить о гомогенности полученного продукта (Табл. 1). А для точного расчета абсолютного содержания атомов самария и серы необходимо проводить калибровку энергодисперсионного анализатора по эталонам со схожей с образцом структурой. Химический анализ не показал присутствия атомов натрия в анализируемых образцах, что указывает на отсутствие в составе прекурсора примеси комплексного соединения состава $Na[Sm(ddtc)_4]$.



а)



б)

Рисунок 1. Электронные микрофотографии полученного прекурсора (увел.200х и 500х)

Таблица 1.

Данные химического анализа методом ЭМЗ

Область анализа	Масс. содержание, %					Sm/S
	N	O	Na	S	Sm	
1	31.81	1.90	-0.51	41.06	25.74	0.63
2	39.61	1.77	-0.99	37.68	21.94	0.58
3	29.90	0.65	-0.66	43.44	26.66	0.61
4	32.45	0.69	-0.87	42.50	25.23	0.59
5	31.16	0.80	-0.65	42.91	25.79	0.60
среднее	32.99	1.16	-0.74	41.52	25.07	0,60
станд.откл.	3.82	0.62	0.19	2.32	1.82	0,20

Эксперимент по термическому анализу образца проводили с помощью термоанализатора DTG-60 (Shimadzu) в среде воздуха в корундовом тигле, со скоростью нагрева 5°/мин (Рис. 2).

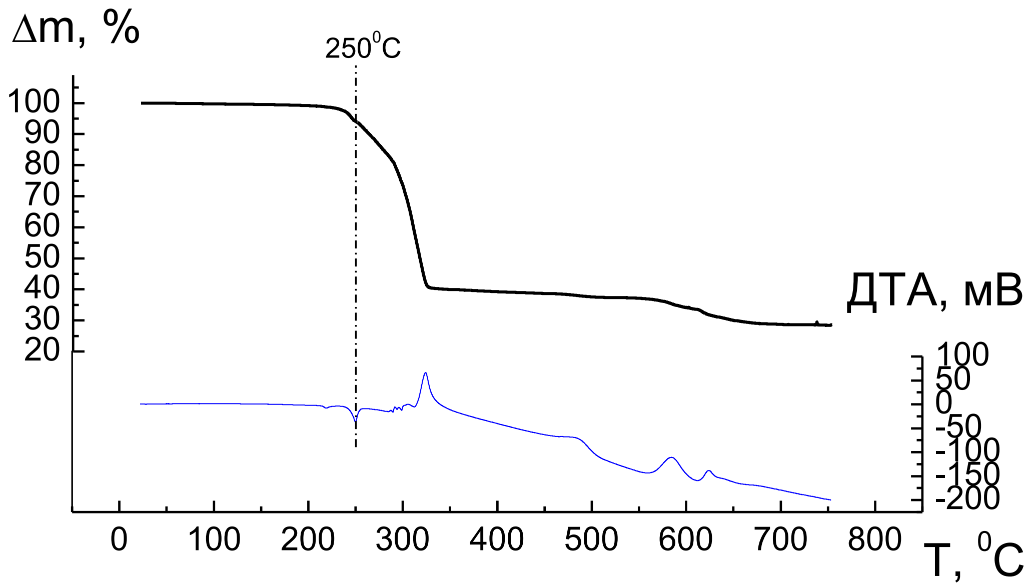


Рисунок 2. Термогравиметрические кривые для полученного прекурсора (сняты в режиме нагрева)

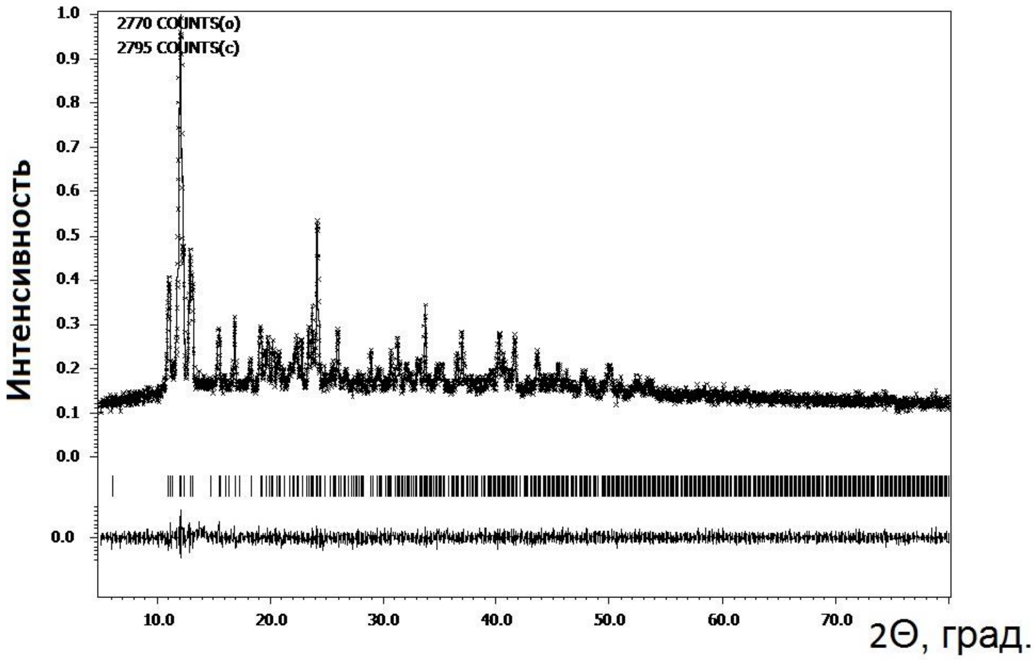


Рисунок 3. Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы (расчет ПО JANA 2006).

Температура плавления образца – органического прекурсора – составляет 250°С. После этой температуры наблюдается резкое уменьшение массы образца, что может быть связано с разложением и испарением прекурсора. При температуре 324 °С отмечен экзотермический пик, что, скорее всего, связано с началом окисления сульфидного материала на воздухе.

Рентгенофазовый анализ полученного прекурсора [$Sm(ddtc)_3Phen$] (Рис. 3) показал, что данная структура может быть описана в рамках моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$) (a=17.0331, b=10.6672, c=18.7582, β=96.28, z=4, R_{wp}=4.75, R_p=3.74), соединение является изоструктурным комплексной фазе [$Eu(ddtc)_3Phen$] изученной в работе [Chengyong, p.207]

Заключение. В ходе работы предложена технология и получен органический прекурсор [$Sm(ddtc)_3(Phen)$]. Проведена аттестация продукта. Весь спектр примененных методов позволяет судить о том, что, по предложенной методике получены аддукты диалкилдитиокарбаматов самария, которые являются доступными прекурсорами для дальнейшего синтеза сульфида самария.

Список литературы

1. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. М., "Высшая школа", 1989. 110с.

2. Ларионов С.В. Синтез сульфидов из молекулярных предшествеников – комплексных соединений металлов с серосодержащими органическими лигандами в качестве анионов // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1616–1624.

3. Иванов Р.А., Корсаков И.Е., Формановский А.А., Парамонов С.Е., Кузьмина Н.П., Кауль А.Р. Разнолигандные комплексы диалкилдитиокарбаматов РЗЭ с 1,10-фенантролином: новый подход к синтезу и их использование для получения сульфидов // Коорд химия. 2002. Т. 28. № 9. С. 713-715.

4. Chengyong Su, Minyu Tan, Ning Tang, Xinmin Gan, Weisheng Liu & Xin Wang. Synthesis, structure and spectroscopic properties of complexes of rare earth dithiocarbamates with 2, 2′-bipyridyl or 1, 10-phenanthroline // Journal of Coordination Chemistry. 1996. 38:3. P. 207-218

Исследование электродиализа раствора хлорида цинка

Бервицкая О. С.[a], Наумова А. И.[b], Фукалова Е. В.[c]
Педагогический работник, инженер – лаборант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств[a]
Студентка 4-го курса группы ХТб-4503.04-00 [b,c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация

Аннотация. В работе изучен процесс электродиализа раствора хлорида цинка и исследованы процессы, происходящие на поверхности катионообменной и анионообменной мембран. Для исследования были выбраны мембраны МК-40 и МА-40. Для определения потоков ионов Н+(ОН-) через мембраны при электродиализе был применен метод избирательной поляризации. Проведено изменение рН в камерах электродиализатора, прилегающих к исследуемой, рассчитаны потоки ионов Н+(ОН-) через мембраны. Установлено, что поток ионов гидроксила через анионообменную мембрану практически отсутствует, вплоть до превышения предельной плотности тока в 4 раза. Определено, что ионы гидроксила, попадая в анионообменную мембрану, взаимодействуют в ее фазе с ионами цинка, находящимися в составе хелатных комплексов, с образованием гидроксида цинка.

Ключевые слова: катионообменные и анионообменные гетерогенные мембраны.

Электродиализ все более широко используется в процессах очистки сточных вод, в частности, от токсичных солей тяжелых металлов [Roni, с. 542; Dermentzis, с. 650; Li, с. 246]. Известно, что значения рабочего тока при электродиализе ограничиваются концентрационной поляризацией и превышение предельного тока приводит к ускорению реакции разложения воды, в результате чего появляются ионы Н+(ОН-), переносящие электрический ток наряду с противоионами электролита. Это приводит к снижению чисел переноса отделяемых ионов соли и изменению рН в камерах аппарата.

В работах Ё. Танаки показано, что катализировать процесс генерации ионов $H^+(OH^-)$ могут гидроксиды переходных металлов, образующиеся на поверхности катионообменной мембраны со стороны камеры обессоливания.

Заболоцким В.И. и Ганыч В.В. изучена модификация мембраны МА-40 ионами меди, никеля и цинка за счет комплексообразования с вторичными и третичными функциональными аминогруппами. Показано, что образующиеся комплексные соединения увеличивают скорость генерации ионов $H^+(OH^-)$ вследствие возникновения в составе мембраны поляризованных катионами металлов молекул воды.

Цель настоящей работы – изучение процесса электродиализа раствора хлорида цинка и исследование процессов, происходящих на поверхности катионообменной и анионообменной мембран.

Эксперимент

Для исследования были выбраны мембраны МК-40 и МА-40 (производитель ОАО «Щекиноазот», Россия). Обе мембраны представляют собой композиты, содержащие сильнокислотный сульфокатионит КУ-2 (МК-40), слабоосновный анионит ЭДЭ-10п, содержащий вторичные, третичные и четвертичные группы аммониевого основания (МА-40), полиэтилен низкого давления в качестве связующего и армирующую нить (лавсан) для повышения механической прочности. Все мембраны приводились в рабочее состояние по общепринятой методике [Желонкина, с. 677]. Концентрация исследуемого раствора $ZnCl_2$ – 0.01 н. Набухшие мембраны уравновешивались с исследуемым раствором в течение 48 часов. Каждые 10 мин из камер электродиализатора отбирались пробы раствора для анализа на ионы цинка и хлора и для измерения pH. Анализ растворов на ионы цинка проводился методом трилонометрии, на ионы хлора – методом аргентометрии. Относительное стандартное отклонение при определении концентрации ионов не превышало 4 %.

Для определения потоков ионов $H^+(OH^-)$ через мембраны при электродиализе был применен метод избирательной поляризации [Желонкина, с. 333], в основу которого положена зависимость предельного тока от концентрации:

$$i_{\lim} = \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_o}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot \delta} ,$$

где z_i – заряд иона, F – число Фарадея, D_i – коэффициент диффузии, c_o – начальная концентрация раствора, и t_i – числа переноса противоиона в мембране и растворе, δ – толщина диффузионного пограничного слоя.

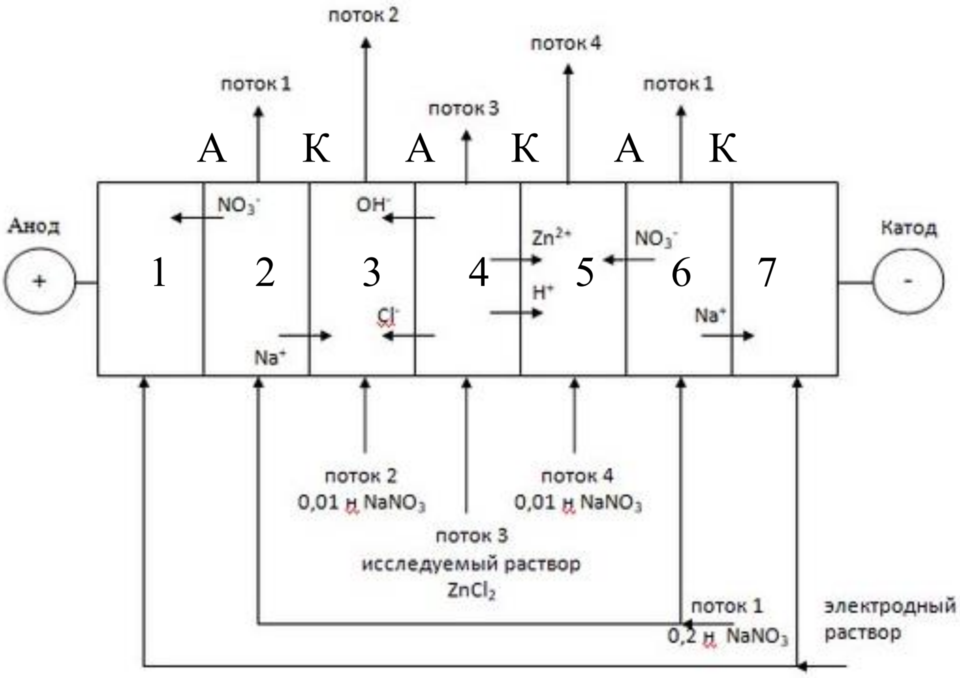


Рисунок 1 – Схема электродиализатора. А– анионообменные мембраны, К – катионообменные мембраны, 1-7 – номера камер

В камеры электродиализатора (рис.1) подавались растворы $NaNO_3$ с концентрацией, исключающей наступление предельного тока на всех мембранах, кроме ограничивающих исследуемую камеру обессоливания (4). Благодаря этому создавалась возможность по изменению pH в камерах, прилегающих к исследуемой, рассчитать потоки ионов H+(OH-) через мембраны. Для измерения pH применялся pH-метр И-160МИ.

Обсуждение результатов.

На Рис.2, а, б представлены результаты расчета потоков ионов через катионообменную (а) и анионообменную (б) мембраны. Обращает на себя внимание практически отсутствующий поток ионов гидроксила через анионообменную мембрану вплоть до превышения предельной плотности тока в 4 раза.

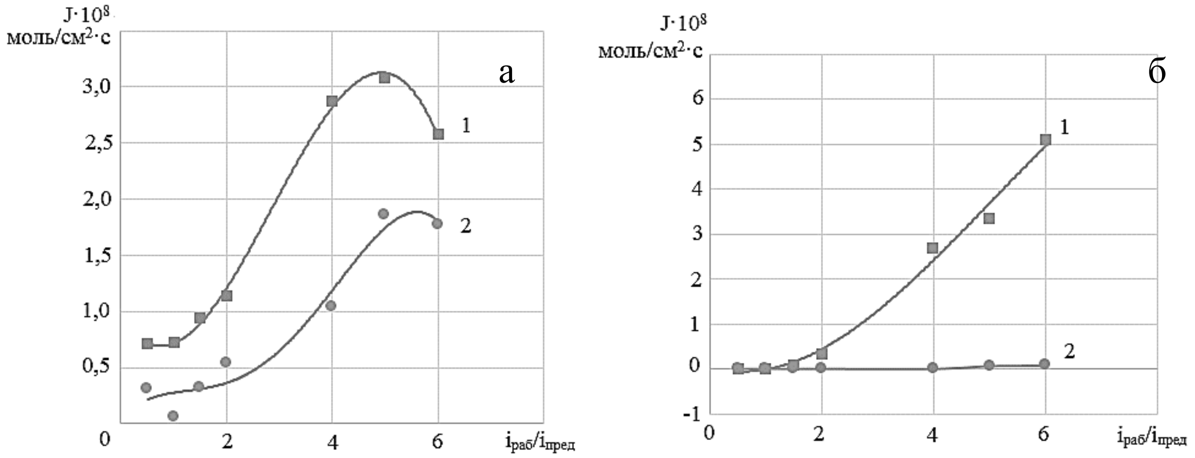


Рисунок.2. Зависимости потоков ионов через мембраны от безразмерной плотности тока в растворе хлорида цинка: (а) 1 – Cl^- (МА-40), 2 – Zn^{2+} (МК-40);
(б) 1– H^+(МА-40), 2 – OH^- (МК-40)

С учетом описанного в работе Заболоцкого В.И. и Ганыч В.В. процесса сорбции мембраной МА-40 катионов переходных металлов за счет комплексообразования с вторичными и третичными функциональными группами можно предположить следующий механизм этого явления. Ионы гидроксила, попадая в анионообменную мембрану, взаимодействуют в ее фазе с ионами цинка, находящимися в составе хелатных комплексов, с образованием гидроксида цинка.

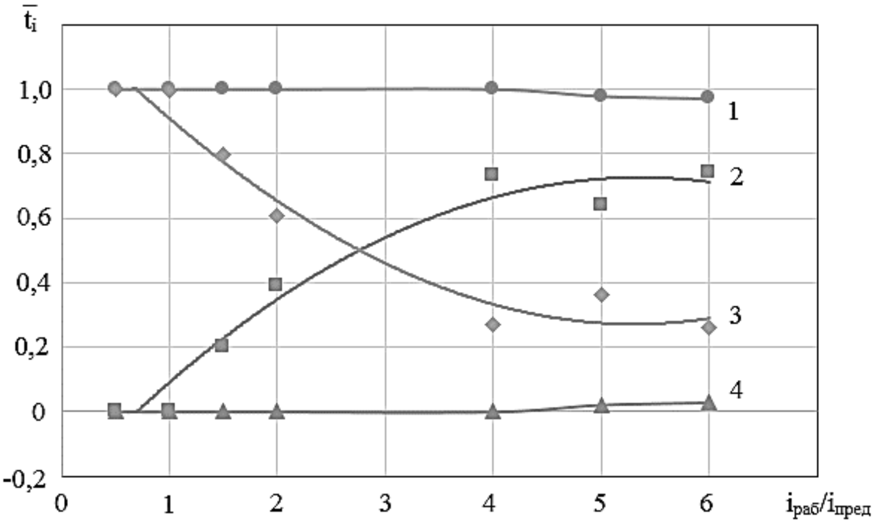


Рисунок 3. Зависимости чисел переноса ионов хлора (1), водорода (2), цинка (3) и гидроксила (4) от безразмерной плотности тока в растворе хлорида цинка 0.01Н

Это подтверждается близким к единице числом переноса аниона хлора через анионообменную мембрану (рис.3). В то же время число переноса иона цинка через катионообменную мембрану МК-40 существенно снижается при росте числа переноса ионов водорода. Этим объясняется достаточно резкое подкисление раствора в камере концентрирования, расположенной за катионообменной мембраной

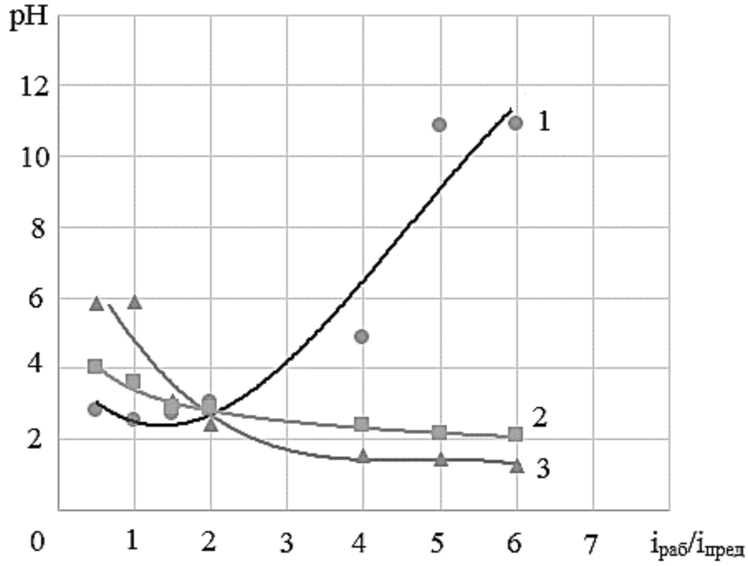


Рисунок.4. Изменение pH растворов в: 1 – потоке 2; 2 – потоке 3; 3 – потоке 4.(Рис.1)

В работах [Желонкина, с. 677; Желонкина, с. 333] показано, что камера с рабочим раствором ($CuCl_2$, $NiCl_2$) значительно подщелачивается вплоть до достижения pH гидратообразования. Образующиеся гидроксиды меди и никеля катализируют реакцию диссоциации воды, что приводит к переносу ионов водорода через катионообменную мембрану и возникновению потока ионов гидроксила в направлении анода. Камера с рабочим раствором подщелачивается.

В случае же электродиализа раствора хлорида цинка происходит подкисление раствора в рабочей камере. Это объясняется тем, что предельный ток мембраны МА-40 более чем в 2 раза превышает предельный ток катионообменной мембраны МК-40, который и ограничивает область рабочих плотностей тока электродиализатора. В нашем случае при выходе мембраны МК-40 на предельный ток, мембрана МА-40 находится в допредельной области. В то же время функциональные группы мембраны МА-40 и в еще большей степени присутствующие в ее фазе комплексы, образованные ионами цинка и вторичными и третичными аминогруппами, катализируют реакцию диссоциации воды. Это приводит к возникновению потока ионов водорода в направлении катода и подкислению камеры с рабочим раствором (рис.4).

На поверхности мембраны МК-40 очень редко наблюдались незначительные следы белого осадка гидроксида цинка. Это позволяет предполагать, что обедненный диффузионный пограничный слой, а в особенности область пространственного заряда, являющегося частью двойного электрического слоя, достаточно сильно подщелачивается. Но вследствие амфотерности цинка образующийся гидроксид, по-видимому, практически полностью растворяется в тонком примембранном слое раствора.

Список литературы

1. Roni F., Cláudia W., Andrea M., Zoppas F. Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater // Chem. Soc. 2002.Vol. 13, №. 4. P. 540-547.

2. Dermentzis K. Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 173. P. 647–652.

3. Li C.L., Zhao H.X., Tsuru T., Zhou D., Matsumura M. Recovery of spent electroless nickel plating bath by electrodialysis // Journal of Membrane Science. 1999. Vol. 157. P. 241-249.

4. Желонкина Е.А., Шишкина С.В., Ананченко Б.А. Влияние гидроксидов меди и никеля на реакцию диссоциации воды при электродиализе в сверхпредельном токовом режиме // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 4, С.674-681.

5. Желонкина Е. А., Шишкина С. В. Исследование электродиализа раствора хлорида меди при сверхпридельных токах// Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 5. С. 330–336.

Бестоковое диффузионное насыщение меди иттербием в расплавленной эквимолярной смеси NaCl-KCl с добавлением $YbCl_3$

Бушуев А.Н.[a], Елькин О.В.[b], Толстобров И.В[c]
м.н.с Центра компетенций «Экологические технологии и системы»[a, c]
к.х.н., в.н.с. Центра компетенций «Экологические технологии и системы»[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: usr08669@vyatsu.ru

Аннотация: в данной работе были определены параметры бестокового диффузионного насыщения медных образцов иттербием в расплавленной эквимолярной смеси хлоридов натрия и калия с добавлением 5 % масс. трихлорида иттербия при температурах 973 К и 1023 К. Было показано, что при всех исследованных условиях лимитирующий стадией процесса насыщения является реакционная диффузия в твердой фазе. При этом, интенсивность поверхностного сплавообразования закономерно возрастает с ростом температуры. В поверхностном слое медных образцов образуются сплавы-покрытия, состав которых изучался методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. В результате проведенных анализов полученных сплавов было установлено, что при всех изученных условиях образуется двухфазное покрытие интерметаллическими соединениями составов Cu_5Yb и Cu_2Yb.

Ключевые слова: бестоковый перенос, интерметаллические соединения, медь, иттербий, расплав.

Введение

Медь и сплавы на ее основе нашли широкое применение при производстве электротехнического и газосварочного оборудования, которое эксплуатируется в условиях контакта с агрессивными газами и абразивными веществами, вызывающими интенсивный износ и коррозию данных изделий. При высокой электро- и теплопроводности, медь обладает низкой жаростойкостью. Возможным методом устранения этого недостатка является создание защитного поверхностного слоя с высокими эксплуатационными свойствами. Это можно осуществить путем формирования защитных диффузионных покрытий. Известно, что поверхностные слои интерметаллических соединений (ИМС) редкоземельных металлов повышают эксплуатационные характеристики меди [Федоров, с. 166]. Одним из возможных способов получения таких покрытий является бестоковое диффузионное насыщение в солевом расплаве [Илющенко, с. 55].

Цель данной работы состояла в определении режима диффузионного насыщения медных образцов иттербием в эквимолярном расплаве хлоридов натрия и калия с добавлением 5 % масс. трихлорида иттербия при температурах 973 К и 1023 К.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворителя хлориды натрия и калия квалификаций ХЧ предварительно сушили под вакуумом с подъемом температуры до 900 К, а затем сплавляли в кварцевой ячейке в пропорциях, соответствующих эквимолярному составу. Трихлорид иттербия квалификации ХЧ обезвоживали тетрахлоридом углерода по известной методике [Ревзин, с. 126].

Диффузионное насыщение медных образцов иттербием осуществляли в расплаве NaCl–KCl+5% масс. $YbCl_3$ при температурах 973 К и 1023 К продолжительностью 0,5 – 3,0 ч. Опыты по насыщению проводили в ячейке из нержавеющей стали закрытого типа, представленной на рис. 1, в среде очищенного аргона в присутствии иттербия в виде пластин. Навеску солевой смеси массой 25,0 $\pm$1,0 г. помещали в тигель из оксида бериллия.

Собранную ячейку вакуумировали и заполняли очищенным аргоном. При достижении заданной температуры в расплав в токе аргона опускали образцы на молибденовых подвесах и фиксировали таким образом, чтобы исключить их контакт со стенками тигля и между собой. После выдержки образцов в расплаве в течение заданного времени, их вынимали, охлаждали в инертной среде и отмывали от остатков солей в дистиллированной воде.

В качестве количественной характеристики диффузионного насыщения принимали изменение удельной массы исследуемых образцов (P). Анализ полученных образцов ИМС осуществлялся методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью модуля рентгеновской дифрактометрии XRD-7000S (Shimadzu). Микрофотографии шлифов полученных образцов были получены с применением сканирующего электронного микроскопа с модулем рентгенофлюоресцентного анализа Jeol JSM-6510 LV.

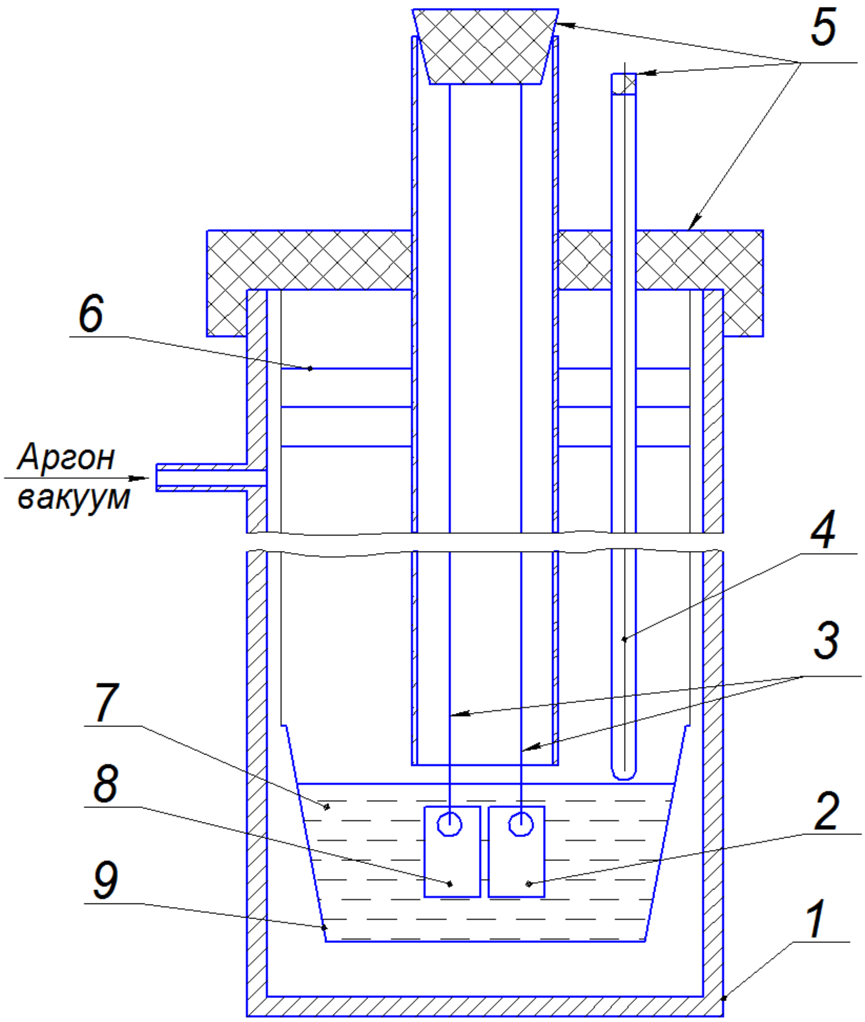


Рисунок 1. Схема установки для бестокового диффузионного насыщения: *1*–ячейка из нержавеющей стали; *2*–образец меди; *3*–молибденовый подвес; *4*–термопара;
5–пробки из вакуумной резины; *6*–защитные молибденовые экраны; *7*–солевой расплав;
8–образец иттербия; 9–тигель из оксида бериллия

Результаты экспериментов аппроксимировали уравнением:

$$P = k_m \tau^n, \text{ где:} \quad (1)$$

k_m–константа скорости процесса, (г/см^2)·ч^n, τ–продолжительность процесса насыщения, ч., n–показатель степени.

На рис. 2 представлены зависимости изменения удельного привеса образцов из меди от продолжительности процесса диффузионного насыщения.

При обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов было установлено, что характер зависимости удельного привеса медных образцов от продолжительности насыщения является параболическим ($n \approx 0{,}5$). Значение n близкое к *0,5* говорит о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в поверхностном слое образца, а процесс переноса ионов иттербия через солевую фазу протекает с достаточно большой скоростью [Ворошнин, с. 46]. С увеличением температуры интенсивность сплавообразования возрастает. Это можно объяснить ростом скорости диффузии в твердой фазе с увеличением температуры.

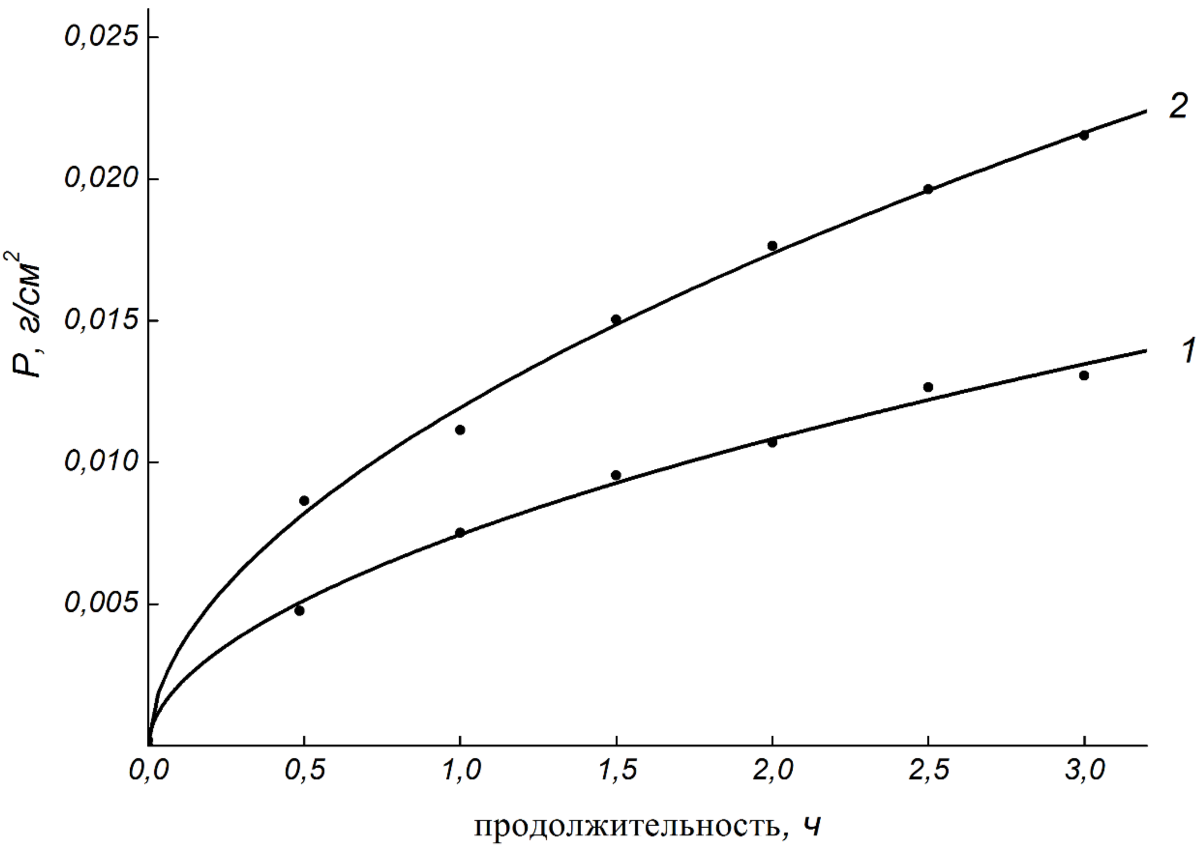


Рисунок 2. Зависимость удельного привеса медных образцов от продолжительности бестокового диффузионного насыщения иттербием в расплаве

$NaCl$-KCl+5 масс.% $YbCl_3$ при температурах: *1*-973 К; *2*-1023 К

Из рис. 2 также заметно, что после 2 часов процесса насыщения зависимость приобретает характер, близкий к прямолинейному. Поэтому, при такой сравнительно высокой скорости насыщения, можно ограничится таким временным интервалом для получения сплавов-покрытий достаточной толщины.

На рис. 3 представлена типичная микрофотография шлифа образца ИМС медь-иттербий. На микрофотографии видно, что покрытие состоит из двух фаз, которые идентифицируются как Cu_5Yb и Cu_2Yb. Эти данные подтверждаются рентгенофазовым анализом (рис. 4). Подобные фазы были получены при электроэкстракции ионов иттербия (III) на медном электроде в расплаве LiCl-KCl+$YbCl_3$ [Li, p. 60].

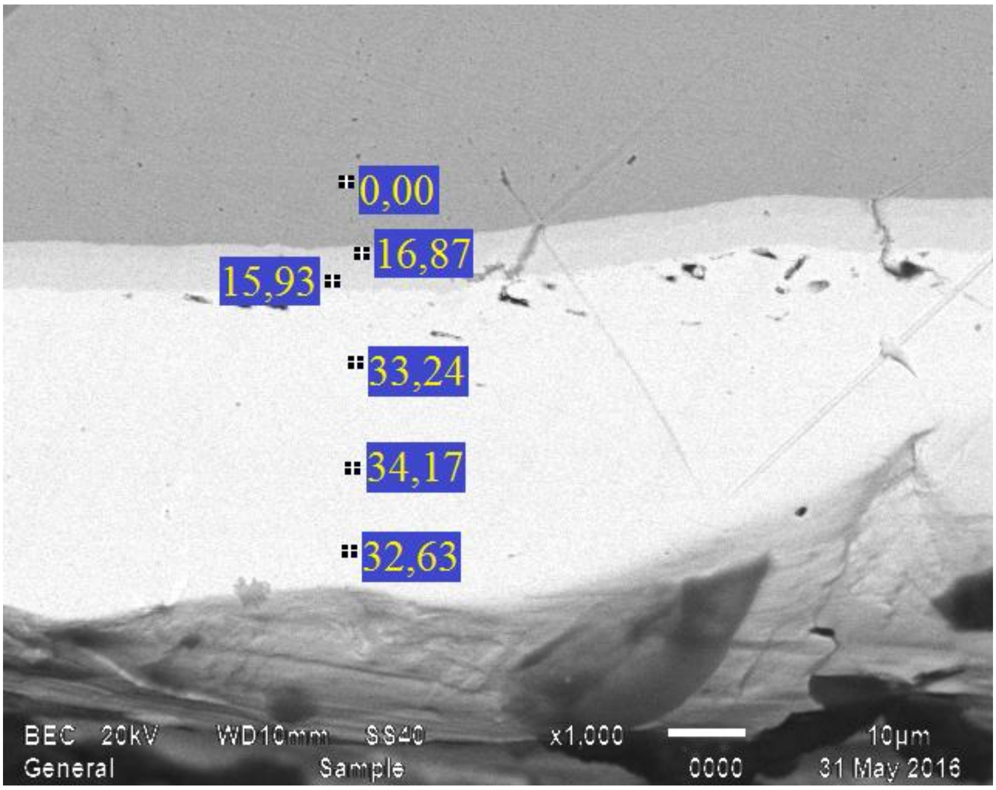


Рисунок 3. Микрофотография шлифа образца медь-иттербий, полученного диффузионным насыщением в расплаве NaCl–KCl+5 масс.% $YbCl_3$ в течение 2 ч. при 973 К (содержание
иттербия указано в мольных процентах)

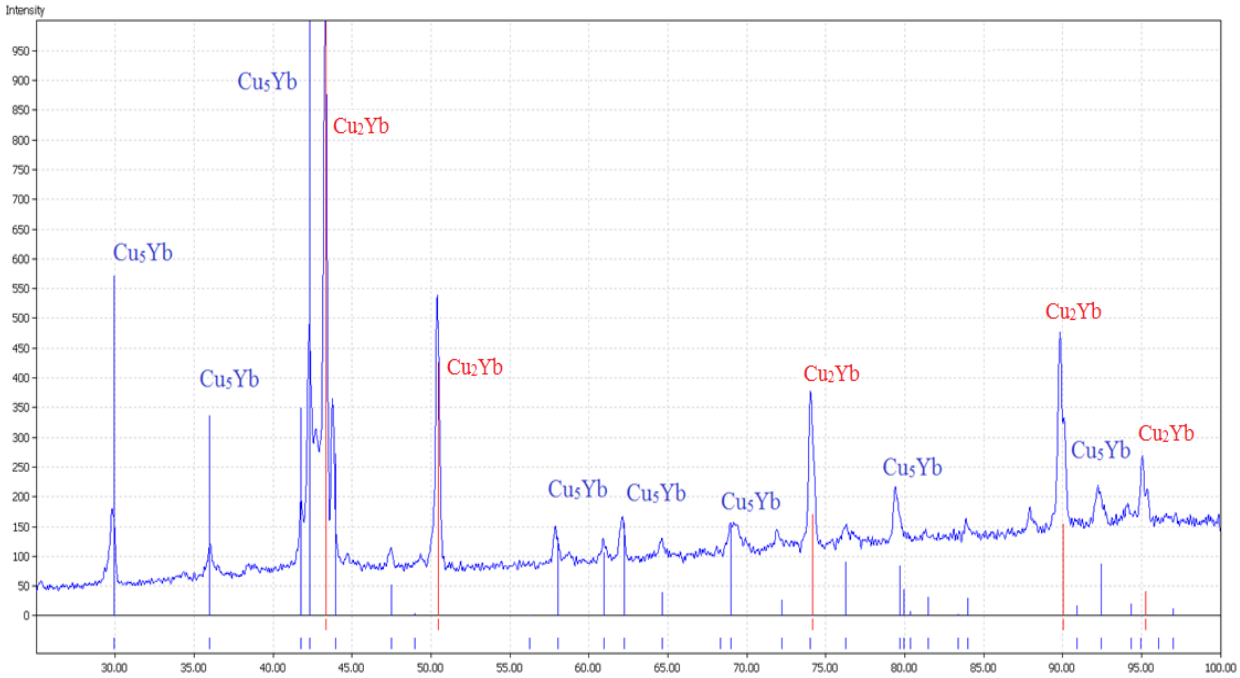


Рисунок 4. Рентгенограмма покрытия Cu-Yb, полученного методом диффузионного насыщения, T = 973 K, 2 ч.

Заключение

В данной работе были определены режимы бестокового диффузионного насыщения медных образцов иттербием в расплаве эквимолярной солевой смеси хлоридов натрия и калия с добавлением трихлорида иттербия. Состав формирующихся сплавов-покрытий определен как Cu_5Yb и Cu_2Yb и характерен для всех образцов, полученых в данном эксперименте.

Список литературы

1. Федоров В.Н., Журба А.А. Влияние иттрия на свойства меди // Металлы. 1975. №1. С. 166-169.

2. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.

3. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. М.: ИРЕА, 1967. вып. 16, С. 124-129.

4. Теоретические аспекты образования и роста фаз в защитных покрытиях / Ворошнин Л.Г. и др. // Исследование и разработка теоретических проблем в

области порошковой металлургии и защитных покрытий: сб. статей. Минск, 1984, ч. 3, С. 44-51.

5. Li M. et al. Electrochemical extracting variable valence ytterbium from LiCl-KCl-$YbCl_3$ melt on Cu electrode // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 193 P. 54-62. URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.020 (date of the application 4.02.2016).

Способ рециклинга отходов полиэтилентерефталата

Вохмянин М.А.[a], Веснин Р.Л.[b], Кислицына О.В.[c]
магистрант кафедры химии и технологии переработки полимеров[a]
кандидат технических наук, заведующий кафедры химии
и технологии переработки полимеров [b]
аспирант кафедры химии и технологии переработки полимеров [c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail:_Vmisha7@gmail.com[a], vesninroman@mail.ru[b], al-wood@list.ru[c]

Аннотация: Актуальность выбранной темы заключается в том, что ежегодно количество твердых бытовых отходов увеличивается, а процент повторной переработки отходов растет более низкими темпами ввиду сложности, либо экономической нецелесообразности существующих методов.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что данный метод позволяет не только экономически более выгодно использовать твердые бытовые отходы, но и открывает возможности для синтеза новых полимерных материалов.

В работе предложена технология проведения полиэтилентерфталата смесью аминоспиртов, подобраны оптимальные условия проведения процесса химической деструкции, а также приведена схема проведения реакции.

Практическая ценность проведенных исследований заключается в открывающихся возможностях получения новых сополимеров с отличительными от остальных полимерных материалов физико-химическими и физико-механическими свойствами, а также дальнейшее использование данных полимеров в качестве новых конструкционных материалов.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, рециклинг, моноэтаноламин, триэтаноламин, реакция деполимеризации.

Полимеры играют огромную роль в жизни человека, они нашли широкое применение в быту, народном хозяйстве, промышленности, авиастроении и во многих других областях, связанных с конструктивными особенностями и использованием разнообразных агрессивных продуктов – органических и неорганических кислот, растворителей, щелочей. Полимерные композиции устойчивы к нагрузкам, деформациям и другим видам воздействия, тем самым они все чаще вытесняют такие материалы как металлы, стекло, дерево и другие.

Успехи химической промышленности в области синтеза все новых полимеров и композитов открывают практически неограниченные возможности для изготовления материалов с разнообразными свойствами и применение их в различных областях промышленности и в быту.

В то же время стоит отметить и то, что полимерные материалы стойки к разрушению и биологической деградации, а процесс их химической деструкции не проработан должным образом и является весьма дорогостоящим. С каждым годом растет выпуск полимерных материалов, в том числе пластмасс, а процент их вторичной переработки сравнительно мал.

Решения глобальных проблем окружающей среды направлены на развитие технологий переработки для отходов пластмасс. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из универсальных инженерных пластмасс с отличными теплофизическими и механическими свойствами. Это полукристаллический, нетоксичный полиэфир с высокой прочностью и прозрачностью, в силу чего большие количества используются при изготовлении упаковки для пищевых продуктов и, особенно в производстве бутылок для различных напитков [Paszun p. 189].

Существенный вклад ПЭТ в образование твердых отходов и его высокая устойчивость к деградирующей ассимиляции в окружающую среду приписывает его к ядовитым материалом. Утилизация ПЭТ способствует сохранению сырьевых нефтехимических продуктов и энергии на уровне 50-60% по сравнению с получением одного и того же продукта из первичной смолы [Kawabata p.74].

Целью данной работы является исследование деполимеризации полиэтилентерефталата, как одного из направлений рециклинга (возвращения или повторного использования отходов в процессы техногенеза) самых распространенных твердых бытовых отходов – полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Стоит обозначить существующие на данный момент направления переработки твердых бытовых отходов (ТБО), а именно отходов полиэтилентерефталата.

В табл. 1 представлены три основных способа повторного использования отходов ПЭТ: механический, химический и термический способ, а так же не-большая характеристика каждого из них [Paszun p. 187, Керницкий с. 65, Зелке с. 312].

Таблица 1

Основные способы переработки вторичного ПЭТ.

Способ переработки	Степень загрязнения отходов	Доля способа*, %	Области применения веществ, полученных в результате переработки
Механический	Низкая и частично средняя	70-75	Производство ПЭТ-тары, волокон, нитей, нетканных материалов, пленок
Химический	Средняя	5	Получение исходного сырья для повторного синтеза ПЭТ и других полиэфиров для производства клеев, покрытий, кровли
Термический	Сильная	20-25	Сжигание для получения тепловой энергии или пиролиз для получения жидких и газообразных топлив
Примечание – *доля отходов, перерабатываемых данным способом, в общем объеме перерабатываемых отходов			

Как видно из приведенных выше данных в табл. 1, химический способ переработки занимает самую малую часть от общего объема повторного использования отходов, ввиду сложности технологий и экономической несостоятельности данных методов [Джайлз с. 69, Митрофанов с. 93, Siddiqui p. 145].

Химический рециклинг ПЭТ – сольволиз. При сольволизе ПЭТ подвергается деполимеризации при взаимодействии с химическими веществами, например, метанолом (матанолиз с получением мономера диметилтерефталат [Rikhil

V. Shah p. 26]); этиленгликолем (гликолиз с получением мономера бисгидроэтилтерефталата [Керницкий с. 28]); кислоты (гидролиз с получением терефталевой кислоты) или щелочи (омыление). Методы сольволиза достаточно энергоемки, требуют высокотехнологичного оборудования и поэтому весьма дорогостоящи.

Весьма распространенным способом химической переработки отходов ПЭТ является гликолиз и поликонденсация вторичного полиэтилентерефталата с добавлением ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения сравнительно недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы.

Процесс деполимеризации является относительно дорогим способом переработки вторичного ПЭТ поскольку предполагает значительные энергетические затраты или использование дорогих химических продуктов [Yogesh S. Parab p. 63].

Наиболее интересное направление химической переработки отходов ПЭТ является деполимеризация при взаимодействии с аминоспиртами [Керницкий с. 27], приводящее к получению амидов терефталевой кислоты, либо оксазолинов.

Реакции деполимеризации полиэтилентерефталата проводились смесью аминоспиртов – моноэтаноламин (МЭА) и триэтаноламин (ТЭА) – в соотношении 1:2:6 (соответственно для ПЭТ:МЭА:ТЭА). Температура деполимеризации составила не ниже 150°C и время 2-3 часа, при этом степень деструкции ПЭТ была 95%. Схема реакции аминолитической деполимеризации полиэтилентерефталата с применением МЭА и ТЭА приведена на рис. 1.

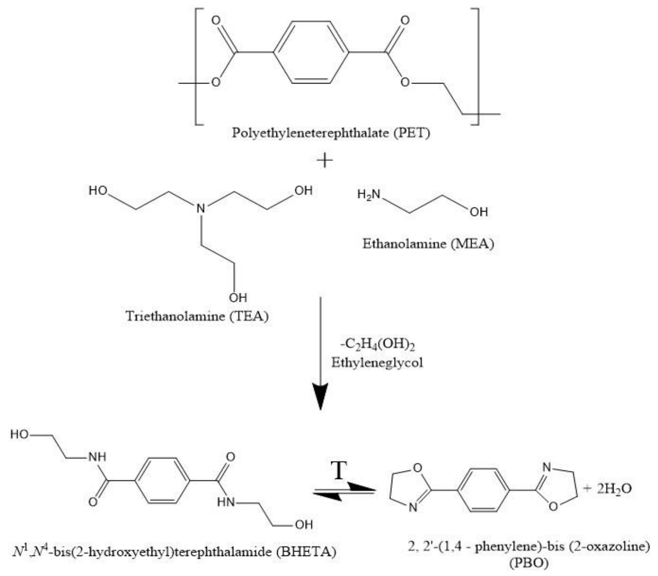


Рис. 1. Схема аминолитической деполимеризации ПЭТ.

В ходе реакции (рис. 1) получаются такие вещества как N, N'-бис(2-гидроксиэтил)терефталамид (BHETA) и 2, 2'-(1,4 – фенилен)-бис (2-оксазолин) (PBO). Данные вещества находятся в равновесном состоянии. При повышенной температуре из BHETA, происходит замыкание оксазолинового цикла с отщеплением молекул воды. В случае растворения в воде происходит постепенный гидролиз с раскрытием оксазолинового цикла и обратное образование линейной структуры. Во время охлаждения реакционной массы происходит постепенная кристаллизация продуктов деструкции полиэтилентерефталата в виде белого порошка, который труднорастворим в воде.

Образовавшиеся кристаллы имеют игольчатую форму.

Для очистки полученных кристаллов от остатков МЭА и ТЭА проводилось отстаивание реакционной массы с дальнейшим сливом верхних слоев смеси аминоспиртов, которые в дальнейшем могут быть повторно использованы для проведения деполимеризации. Окончательное выделение наиболее чистых кристаллов осуществляется за счет перекристаллизация реакционной массы. В качестве растворителя использовалась вода. Для получения чистых кристаллов требуется 2-х разовая перекристаллизация.

После очистки продуктов деполимеризации проводилась хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия полученных кристаллов.

На рис. 2 представлены данные, полученные при хромато-масс-спектрометрии.

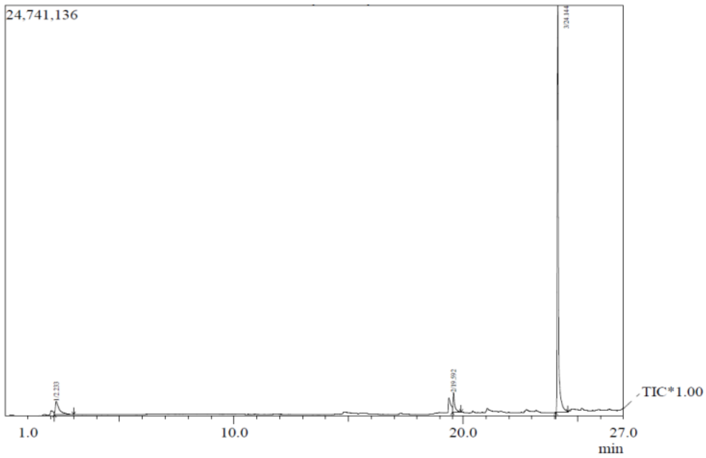


Рисунок 2. Данные хромато-масс-спектрометрии.

Самый большой пик указывает на наличие в пробе 2, 2’-(1,4 – фенилен) - бис (2-оксазолин) – 86,130% (рис. 1). Обработка данных проводилась при сравнении полученных масс-спектров с имеющимися спектрами библиотеки NIST05.

Получение оксазолинов вызывает особый интерес в течение последних десятилетий благодаря многостороннему использованию этих соединений в качестве лекарств и синтонов для их получения [Yogesh p. 29, Tao c. 277, Lait p. 786], в качестве структурных фрагментов, служащих для защиты реакционных центров, а также в качестве координирующих лигандов в разнообразных энантиоселективных каталитических реакциях, при этом последнее направление в настоящее время является превалирующим [Lait p. 785, Ito p. 519]. В работе [Cossu p. 67] приведены основные направления создания лекарственных средств, включающих оксазолиновые фрагменты или полученных превращением этих соединений. К ним относится разработка ингибиторов глюкозидазы, цереброзидов, синтез антибиотиков и противораковых агентов[V. T. Pham p. 319, Gwaltney p. 36].

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что продукты аминолитической деполимеризации полиэтилентерефталата (N, N'-бис(2-гидроксиэтил)терефталамид и 2, 2'-(1,4 – фенилен)-бис (2-оксазолин)) могут быть получены в мягкий условиях и они применимы для дальнейшего синтеза новых сополимеров, либо для получения сложных органических соединений.

Список литературы

1. Paszun D., and Spychaj T. (1997) Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate). IndEng Chem Res. 36, 1373-1383.
2. Kawabata N. (1999) Recycle for Polymers. Polymeric Materials Premised for Recycled Use Kobunshi (in Japanese). 48, 774-777.
3. Керницкий В. И., Микитаев А. К. Краткие основы производства и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ). М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева,2012. 208 с.
4. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс/ Пер. с англ.; Под ред. Г. Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2006. 400 с.
5. Зелке С., Кутлер Д., Хернандес Р. Пластиковая упаковка/ Пер. с англ. 2-го изд.; Под ред. А. Л. Загорского, П. А. Дмитрикова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 560 с.
6. Джайлз Д., Брукс Д., Сабсай О. Производство упаковки из ПЭТ. М.: Профессия, 2006. 368 с.
7. Митрофанов Р. Ю., Чистякова Ю. С., Северин В. П. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Твердые бытовые отходы. 2006. № 6. С. 12–13.
8. Siddiqui, N. M., Achilias, D. S., Redhwi, H. H., Bikaris, N. D., Kastogiannis, G. A., Karayannidis, G. P. Macromol Mater Eng 2010, 295, 575.
9. Rikhil V. Shah, Sanjeev R. Shukla Effective Aminolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste and Synthesis of Bisoxazoline Therefrom // Journal of Applied Polymer Science. 2012. №5.

10. В.И. Керницкий, Н.А. Жир Переработка отходов полиэтилентерефталата // Полимерные материалы. 2008. №8.

11. Yogesh S. Parab, Rikhil V. Shah and Sanjeev R. Shukla* Microwave irradiated synthesis and characterization of 1, 4-phenylene bis-oxazoline form bis-(2-hydroxyethyl) terephthalamide obtained by depolymerization of poly (ethylene terephthalate) (PET) bottle wastes // Current Chemistry Letters. 2012. №1.

12. Tao J. Recent Advances in Developing Chemoenzymatic Processes for Active Pharmaceutical Ingredients / J. Tao, L. Zhao, N. Ran // Org. Proc. Res. Dev. – 2007. – Vol. 11, № 2. – P. 259-267.

13. Lait S. M. 1,3-Aminoalcohols and their derivatives in asymmetric organic synthesis / S. M. Lait, D. A. Rankic, B. A. Keay // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107, № 3. – P. 767-796.

14. Ito J. Synthetic utility of chiral bis(oxazolinyl)phenyl transition-metal complexes/ J. Ito, H. Nishiyama // Synlett. – 2012. – №23. – P.509-523

15. Cossu, S. Unusual reactivity of 4-carboxyamido-2-oxazoline systems: new synthesis of optically active n-sulphonyl derivatives. / S. Cossu, G. Giacomelli, S. Conti, M. Falorni // Tetrahedron. – 1994. – Vol. 50, № 17. – P. 5083-5090.

16. Stereoselective total synthesis of (2S,3R)-3-hydroxypipecolic acid / V. T. Pham, J.-E. Joo, Y.-S. Tian et al. // Tetrahedron: Asymmetry. − 2008. − Vol. 19, №3. − P. 318-321.

17. Oxazoline antiproliferative agents / S. L. Gwaltney, H.-S. Jae, D. M. Kalvin et al.− № 09/360463 ; заявл. 23.07.1999 ; опубл. 08.05.2001 // РЖХим. 02.14. – 19О.100П.

Кинетические параметры восстановления гольмия и тербия из эквимольного расплава KCl-NaCl

Жуковин С.В.[a], Чернова О.В.[b], Кондратьев Д.А.[c]
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств[a]
кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств[b]
кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: Zhykovin@mail.ru[a], olgavc_kirov@mail.ru[b], denis512a@mail.ru[c]

Аннотация: одним из способов повышения жаропрочности, жаростойкости, коррозионной устойчивости и каталитической активности является получение диффузионных покрытий на основе редкоземельных металлов из ионных расплавов солей. Получаемые диффузионные покрытия осуществляются без применения внешних источников тока, хотя механизм их образования – электрохимический. В данной работе методами хронопотенциометрии (ХП) и хроновольтамперометрии (ХВА) были определены кинетические параметры (плотности тока обмена, коэффициенты переноса) восстановления трихлоридов гольмия и тербия на никеле из эквимольного расплава хлоридов калия и натрия. В работе определена зависимость плотности тока обмена от концентрации деполяризатора и температуры. Рассчитан стандартный ток обмена, определена зависимость коэффициентов переноса (αz) от концентрации трихлорида и температуры. Также указанными способами (ХП, ХВА) доказано, что процесс восстановления протекает необратимо во всем исследованном диапазоне концентраций (1-10 масс. %) и температур (1073-1173 К).

Ключевые слова: плотность тока обмена, коэффициенты переноса.

Введение. Редкоземельные металлы в последнее время нашли широкое применение в различных областях промышленности: стекольной, атомной, при производстве высокотемпературных керамических материалов, турбин реактивных двигателей, оптического стекла, магнитов, лазеров [Коган; Михайличенко; Савицкий; Цыганкова, с. 42; Gupta, с. 199; Косынкин, с. 12; Косынкин, с. 37; Кушков, с. 17; Косынкин, с. 76; Лахтин; Дощечкина, с. 56;]. Использование РЗМ в качестве легирующих добавок экономически невыгодно, поэтому целесообразнее их использование в виде компонента диффузионного покрытия. Такие покрытия обладают повышенной твердостью, износостойкостью, жаростойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью, каталитической активностью. Из-за значительного повышения экологических требований к выбросам двигателей внутреннего сгорания, быстро развивается рынок каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов. Рост спроса на редкоземельные катализаторы автомобильной промышленностью стимулируется резким повышением цен на их соединения, также применяемые в подобных системах [Ильин, с. 92; Крылова, с. 40].

Постановка цели и задач исследования. Целью данного исследования является определение кинетических параметров процесса восстановления ионов гольмия и тербия из ионных расплавов на никеле. Поставленная задача заключалась в определении зависимости плотности тока обмена, коэффициентов переноса при восстановлении указанных ионов из эквимольного расплава KCL-NaCl на никеле в диапазоне температур 1073-1173 К и концентраций 1-10 масс% методами хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии.

Методы исследования. Для определения кинетических параметров использовались релаксационные методы ХП и ХВА. Применялась стандартная трехэлектродная ячейка из оптического кварца с инертной атмосферой (аргон). Рабочий электрод-молибден, электрод сравнения-свинцовый. Тигель-стеклоуглерод. В работе использовался потенциостат-гальваностат P-150I. Соли квалификации хч.

Результаты исследований, их обсуждение. На кривых полученных методами ХП (Рис. 1а) и ХВА (Рис.1б) было обнаружено по одной площадке и одному пику, соответственно, что свидетельствует о наличии одного деполяризатора в расплаве. Значения коэффициентов переноса, полученные методами ХП и ХВА достаточно, хорошо совпадают между собой. Значения αz приведены в Табл. 1 и 2. Полученные значения позволяют сделать вывод об одноэлектронном процессе восстановления ионов гольмия и тербия. Значения плотности тока обмена при восстановлении гольмия меняются от 0,15 до 0,25 А/см^2 (1173 К) и от 0,05 до 0,11 А/см^2 (1073 К) при изменении концентрации от 1 до 10 масс. %. Для тербия также обнаружена аналогичная зависимость. Плотность тока обмена меняется от 0,07 до 0,15 А/ $см^2$ (1073 К) и от 0,22 до 0,31 А/$см^2$ (1173 К) при изменении концентрации от1 до 10 масс. %. Уменьшение плотности тока обмена в ряду Tb-Ho можно объяснить образованием более прочного комплекса $LnCl_6^{3-}$. Значения плотности стандартного тока приведены в Табл. 3.

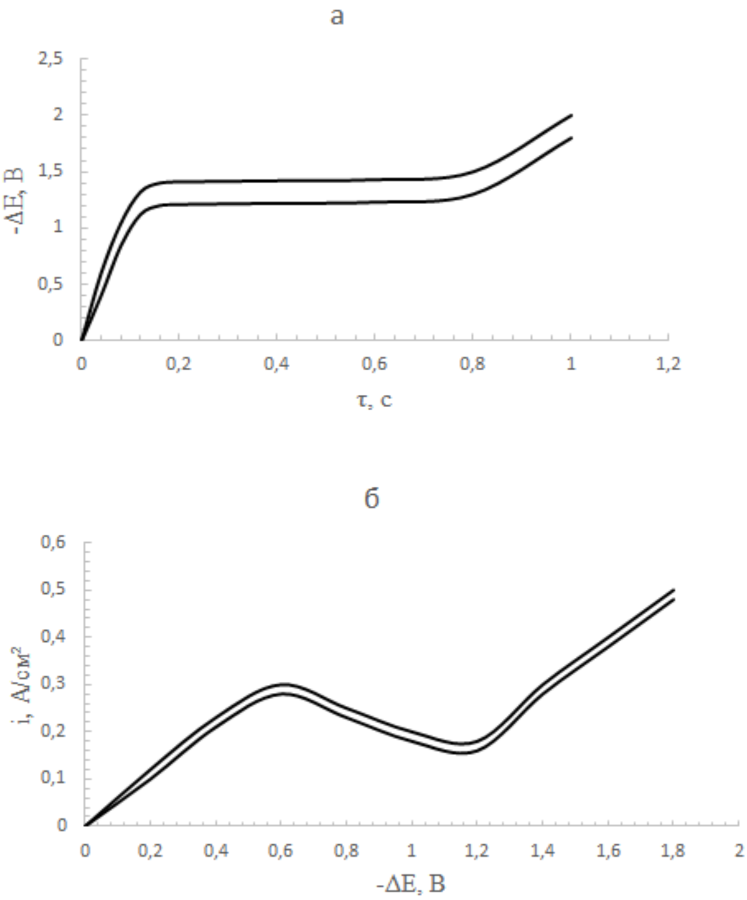


Рисунок 1. Хронопотенциограмма (а) и вольтамперограмма (б) восстановления $HoCl_3$ (1) и $TbCl_3$ (2) в расплаве 1M KCl+1M NaCl (T=1123 K, C= 7 масс. %)

Заключение. Методами ХП И ХВА определена зависимость величин плотностей тока обмена и коэффициентов переноса (αz) процесса восстановления трихлоридов гольмия и тербия от температуры (1073-1173 К) и концентрации деполяризатора (1-10 масс. %). Полученные данные могут быть использованы как справочные, а также при моделировании процесса восстановления РЗМ на различных металлах.

Таблица 1

Зависимость αz от температуры и концентрации при восстановлении $TbCl_3$

Температура, К	Концентрация $TbCl_3$, % масс.			
	1	3	5	7
1073		0,54		
1098		0,55		
1123	0,69	0,61	0,57	0,55
1148		0,62		
1173		0,63		

Таблица 2

Зависимость αz от температуры и концентрации при восстановлении $HoCl_3$

Т, К	Концентрация $HoCl_3$, % масс.				
	1	3	5	7	10
1073			0,47		
1098			0,49		
1123	0,63	0,58	0,56	0,52	0,50
1148			0,59		
1173			0,61		

Таблица 3

Значения I_0, А/см^2

	Т, К				
	1073	1098	1123	1148	1173
$TbCl_3$	1,51	2,70	3,54	3,80	4,01
$HoCl_3$	1,90	1,95	2,75	3,89	4,47

Список литературы

1. Коган Б.И. Редкие металлы. – М.: Наука, 1979. – 356 с.

2. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкие металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 232 с.

3. Редкоземельные металлы сплавы и соединения / сост. Е.М. Савицкий. – М.: Наука, 1973. – 355 с.

4. Цыганкова Г. В., Смирнова Н.Н., Капачинская О.Г. Производство, области использования, конъюнктура и перспективы развития мирового рынка редкоземельных металлов // Высокочистые вещества. – 1993. – № 1. – С. 40-48.

5. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths // International-al materials reviews. – 1992. – V. 37. – № 5. – P. 197-248.

6. Косынкин В. Д., Вдовичев В.С., Родина Т.И. Производство редкоземельных элементов в России и его перспективы // Хим. технология. – 2000. – № 8. – С. 11-16.

7. Косынкин В. Д., Шаталов В.В., Макаров В.И. Состояние и перспективы развития редкоземельной промышленности России // Металлы. – 2001. – № 1. – С. 35-41.

8. Кушхов Х.Б. Современное состояние проблемы электрохимии редкоземельных металлов в ионных расплавах // Тез.докл. XIII Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов – Екатеринбург. – 2004. – т. 1. – С. 16-18

9. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики // Пленарный доклад на III Международной конференции «Функциональные нано материалы и высокочистые вещества». – Суздаль. – 2010.

10. Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 424 с.

11. Дощечкина И.В., Ефименко Н.Г. Оценка конструкционной прочности иттрийсодержащей литой малоуглеродистой стали // Вестник Харьковского

национального автомобильно-дорожного университета. сборник научных трудов, 2009. – вып. 46.

12. Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю. Исследование физико-химических свойств железнооксидных катализаторов, промотированных лантаноидами // Журнал химия и химическая технология, издание Ивановского государственного химико-технологического университета, 2010. – Т. 53. – №5. – С. 90-93.

13. Крылова А.Ф., Нефедова Н.В., Агеева И.В., Михайличенко А.И. Церий содержащие оксидные катализаторы окисления СО // В сб.: Химия и химическая технология неорганических веществ. - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 1996. − С. 39−42.

Датчики активности двухвалентного железа на основе бета-глинозема

Калинина Л.А.[a], Кошелева Е.В.[b], Ушакова Ю.Н.[c]
кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии[a]
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии[b]
кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедры неорганической
и физической химии[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: lab230@rambler.ru[a,b,c]

Аннотация: Получена твердоэлектролитная мембрана, состоящая из спеченного керамического твердого электролита, покрытого с противоположных торцевых сторон слоем закиси железа. Разработана технология нанесения покрытия из закиси железа на поверхность железо-натриевого твердого электролита со структурой бета-глинозема. При различных температурах измерены электропроводность и средние ионные числа переноса образцов железо-натриевого бета-глинозема с пленкой из закиси железа и без пленки из закиси железа. Опробована возможность использования твердоэлектролитной мембраны в электрохимических ячейках с железным электродом сравнения для определения активности железа в сталях с высоким содержанием железа, в электроинструментальных сталях и в никеле со следами железа. Выяснено, что возможность применения железо-натриевого бета-глинозема с покрытием из закиси железа сильно зависит от состава измерительного электрода: природы составляющих компонентов и количества железа, входящего в сплав.

Ключевые слова: ионный обмен, твердоэлектролитная мембрана, закись железа, метод ЭДС.

Введение

Датчики активности двухвалентного железа востребованы для экспресс-анализа изделий из стали различных марок и цветных металлов без разрушения самих изделий, а также для анализа теплоносителя в атомных реакторах.

Уникальная структура β-глинозема позволяет получить целый спектр катионпроводящих твердых электролитов для использования их в электрохимических датчиков активности потенциометрического типа. Кристаллы бета-глинозема с формулой $Na_2O{\cdot}11Al_2O_3$ построены из кислородоалюминиевых блоков, в межблочных щелях которых распологаются мобильные ионы натрия, которые могут свободно перемещаться вдоль щели [Le Cars, p.4.; Иванов – Шиц, с.616]. Подвижные ионы натрия можно полностью или частично замещать другими одно- или двухвалентными катионами методом ионного обмена из расплава солей [А.с. 945073 (СССР) С 01 F 7/02], получая, таким образом, твердофазные материалы с проводимостью по катионам различной природы.

Однако во избежание обратного ионного обмена и повышения селективности на твердоэлектролитные мембраны необходимо наносить покрытия, отсекающие возможность участия ионов натрия в электродных процессах.

Цель и задачи исследования

В настоящей работе рассматривается возможность применения датчиков активности на основе твердоэлектролитной мембраны из железа-натриевого бета-глинозема для анализа сталей с различной содержанием железа и никеля, содержащего до 0,1% железа.

В этой связи необходимо было решить следующие задачи: получить железо-натриевый бета-глинозем; нанести ионоселективное покрытие на мембрану из железо-натриевого бета-глинозема; исследовать температурную зависимость электропроводности; определить вклад ионной проводимости мембраны с покрытием и без покрытия, измерив ионные числа переноса; определить активность железа в стали с различным содержанием железа и в никеле, содержащем до 0,1% железа.

Изложение и обсуждение результатов

Железо-натриевый бета-глинозём был получен методом ионного обмена из расплава $FeCl_2$ при температуре 973 К [А.с. 945073 (СССР) С 01 F 7/02].

С целью блокирования натриевой составляющей проводимости был использован метод нанесения на противоположные торцевые поверхности образцов твердого электролита слоя закиси железа в атмосфере аргона при 1450°С с дополнительной термообработкой при 600°С в течение 2 часов в равновесных условиях, которые задавались смесью Fe, FeO и атмосферой аргона.

Закись железа – это нестехиометрическое соединение ($Fe_{1-x}O$) с вакансиями в подрешетке железа, которые обеспечивают проводимость материала только по ионам железа.

Полученный образец твердого электролита с покрытием из закиси железа (твердоэлектролитная мембрана), который схематически можно изобразить следующим образом:

$$FeO/Fe^{2+} - Na^{+} - \beta - Al_2O_3/FeO, \quad (1)$$

является материалом, обладающим проводимостью только по иону железа и не способным обменивать ионы железа на другие катионы.

Для оценки электролитических свойств твердоэлектролитной мембраны и подтверждения результатов, полученных в предыдущих исследованиях, были измерены числа переноса образцов без покрытия и с покрытием из закиси железа.

Определение чисел переноса проводились с использованием метода электродвижущих сил в гальваническом элементе:

$$C, Fe_2O_3 / Fe^{2+}\text{-}Na^{+}\text{-}\beta\text{-}Al_2O_3 / ZnFe_2O_4, ZnO, C \quad (2)$$

в котором суммарной токообразующей реакцией является образование феррита цинка из индивидуальных окислов.

$$ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4. \quad (3)$$

При условии чисто ионной проводимости теоретическое значение ЭДС связано со свободной энергией. Средние ионные числа переноса определяли из соотношения экспериментальной ($E_{изм}$) и теоретической ($E_{теор}$) величины ЭДС, рассчитанной с учетом ΔG_T^0 токообразующей реакции при условии чисто ионной проводимости твердого электролита.

Измерение ЭДС проводилось в интервале температур 623-873 К, выбор которого обусловлен условиями работы датчика-анализатора. Полученные данные приведены в таблице 1. Там же приведены рассчитанные числа переноса ионов.

Таблица 1

Ионные числа переноса мембраны без покрытия и с покрытием.

№ п/п	Температура, К	Fe^{2+}-Na^{+}-β-Al_2O_3	FeO/Fe^{2+} - Na^{+} - β - Al_2O_3/FeO

		E, мВ	$t_i \pm 0,1$	E, мВ	$t_i \pm 0,1$
1	573	43,0	-	-	-
2	613	44,0	0,6	48,0	1,0
3	723	48,0	0,6	48,5	1,0
4	773	48,5	0,8	49,0	1,0
5	823	50,5	0,8	50,0	1,0
6	873	51,5	-	-	-

Результаты исследования показывают, что для образцов Fe^{2+}-Na^{+}-β-Al_2O_3 , покрытых закисью железа, числа переноса ионов во всем исследуемом интервале температур практически остаются постоянными и равными единице (с учетом погрешности измерений). Равновесное значение ЭДС устанавливается через 2-3 часа с момента достижения заданной температуры и остается неизменным в течение длительного времени наблюдения (2 часа).

Измерение электропроводности проводилось в ячейке с графитовыми электродами с помощью моста переменного тока Р-568, комплектуемого генератором низкочастотных сигналов ГЗ-56/I. Пределы измерения сопротивления 10^{-1}-10^{-6} Ом, емкости – 10^{-4}-10 мкФ.

Интервал измерения температур составлял 300-600°С. Исследовались образцы твердого электролита Na^{+}-β-Al_2O_3 и Fe^{2+}-Na^{+}-β-Al_2O_3 , как без покрытия, так и с покрытием слоем закиси железа. Температурная зависимость представлена на рисунке 1.

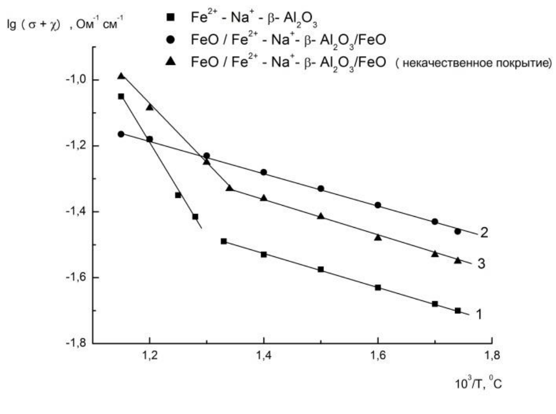


Рисунок 1. Температурные зависимости электропроводности.

Кривая 1 на рисунке 1, отвечающая Fe^{2+}-Na^{+}-β-Al_2O_3 , имеет плавное изменение наклона, связанное с переходом преимущественной проводимости по ионам Fe^{2+} к преимущественной проводимости по ионам Na^{+}. Кривая 2, отвечающая электролиту с покрытием из закиси железа, имеет одинаковый наклон во всем исследуемом температурном интервале, совпадающий по величине с первым участком кривой 1 (проводимость по ионам Fe^{2+}). Кривая 3, отвечающая образцу твердого электролита с некачественным покрытием, по виду и наклону похожа на кривую 1 для твердого электролита без покрытия, т.е. качество покрытия сильно влияет на характер проводимости.

Очевидно, что для создания униполярной проводимости по ионам двухвалентного железа в твердом электролите Fe^{2+}-Na^{+}-β-Al_2O_3 необходимо нанесение механически прочного, сплошного покрытия из закиси железа на торцевые поверхности образца.

Возможность практического применения полученной твердоэлектролитной мембраны была исследована для определения активности железа в сталях. Измерения проводились в ячейке

$$\text{C,Fe / FeO} \vdots\ Fe^{2+}\text{-}Na^{+}\text{-}\beta\text{-}Al_2O \vdots\ \text{FeO / сталь ЭИ-437} \qquad (4)$$

ЭДС которой определяется уравнением

$$E = -\frac{2{,}3RT}{2F}\lg a_{Fe(\text{сталь})} \qquad (5)$$

Первоначально была сделана попытка измерения активности железа в сталях с большим содержанием железа (~70-80 вес.%). При этом получились очень маленькие значения ЭДС (порядка 8-10 мВ), ошибка измерений была велика, что отрицательно сказывалось на достоверности результатов расчета активности железа.

Затем исследовалась сталь марки ЭИ-437, содержание железа в которой составляет 1,5 вес.% (ИМТУ-2961-51). Первоначально была рассчитана зависимость ЭДС от температуры для ячейки (4) в предположении, что активность железа в стали равна концентрации, то есть коэффициент активности $\gamma = 1$.

ЭДС ячейки (4) измеряли при температурах 450, 500 и 600 °С. Результаты расчета и экспериментальные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

ЭДС при разных температурах в ячейке (8).

Концентрация (ат. доли Fe)	Температура, °С	$E_т$, мВ	$E_{изм} \pm 3{,}3$, мВ	a_{Fe} , ат. доли	γ
0,0175	450	126	123	0,0180	1,05
ИМТУ	500	135	134	0,0179	1,02
2961-51	600	152	130	0,0184	1,03

Можно сделать вывод, что коэффициент активности практически равен единице и по измеряемой ЭДС ячейки (4) можно определить концентрацию железа в стали.

Исследовалась возможность применения твердого электролита для определения активности железа в никеле, содержащем до 0,1% железа: (Ni-99,6, Fe-0,1%, Cu-0,1%, Mg-0,1%, Co-0,1%). Для определения активности железа в никеле с содержанием менее 0,1 масс.% железа измерялось ЭДС ячеек

$$C,Fe\ /\ Fe^{2+}\text{-}Na^{+}\text{-}\beta\text{-}Al_2O\ /Ni_{0.996}\ Fe_{0.001},\ C \qquad (6)$$

$$\text{и } C,Fe\ /\ FeO\vdots\ Fe^{2+}\text{-}Na^{+}\text{-}\beta\text{-}Al_2O\vdots FeO\ /\ Ni_{0.996}\ Fe_{0.001},\ C \qquad (7)$$

т.е. использовались как образцы электролита с покрытием из закиси железа, так и без покрытия. Измерительный никелевый электрод в этом случае можно считать сплавом Fe_xNi_{1-x} при $x \to 0$. Подобная система со значительными величинами x исследовалась ранее [Куценок, с. 118] в ячейке:

$$Fe\ /\ Fe^{2+},\ aq\ /\ Fe_x,\ Ni_{1-x\ (\text{мартенсит, аустенит})}\ . \qquad (8)$$

Измеряемые значения ЭДС на порядок превышали разумные, отличались нестабильностью. Предлагаемый вариант объяснения – значительно отличающееся время установления равновесных потенциалов электродов. Основной причиной подобного поведения ячейки авторы считали чрезвычайно длительное установление равновесной ЭДС на границе железный электрод – водный раствор, содержащий ионы железа (П).

При переходе к ячейкам с твердоэлектролитными мембранами ожидалось получение сопоставимых временных интервалов установления равновесных потенциалов электродов.

Однако в ячейках (7, 8) в начальный момент ЭДС достигала порядка 1 В, а затем резко падала до 30-40 мВ и в дальнейшем медленно сползала до 6-10 мВ. Следовательно, измерения ЭДС ячеек (7, 8) с целью изучения активности железа в сплаве Fe_x, Ni_{1-x} могут привести к ошибкам, обусловленным двумя причинами: 1) бесконечно малым содержанием железа в никеле; 2) близостью радиусов ионов железа и никеля.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что использование ионселективной мембраны не позволяет определить активность железа в сплаве с никелем, где содержание железа менее 0,1 мас.%.

Тем не менее ранее было показано, что применение ионселективной мембраны по ионам двухвалентного железа для определения активности железа в электростали ЭИ-437, содержащей в качестве основного компонента никель (76%), в качестве существенной добавки хром (22%) и 1,5 % железа, дало хорошие результаты. Это может быть связано как с большим содержанием железа, так и с влиянием примеси хрома.

Заключение

Для выполнения основной цели, была получена ионселективная мембрана с проводимостью по ионам железа (II) из железо-натриевого бета-глинозема без покрытия и с покрытием из закиси железа $Fe_{1-x}O$.

Для мембран с покрытием и без покрытия исследована температурная зависимость электропроводности и определены ионные числа переноса. Сравнения исследований электроинструментальных сталей с железным электродом показали, что измерение активности железа в сталях с большим (70-80 вес.%) содержанием железа не дает достоверных значений из-за малых значений ЭДС ячейки и, как следствие, большой ошибки измерений. Хорошие результаты были получены при исследовании ЭИ-сталей с содержанием железа от 1 до 9 вес.%. В интервале 450-600^{0}С измеряемая ЭДС прямо пропорционально зависит от температуры, а коэффициент активности близок к единице, что позволяет определить не только активность, но и концентрацию железа в стали.

Вместе с тем, результаты опытов по использованию ТЭМ в датчике для определения активности железа в мартенсите и аустените, содержащих железо и никель, ионные радиусы которых близки, отличались нестабильностью.

Таким образом, очевидно, что возможность применения железо-натриевого бета-глинозема с покрытием из закиси железа сильно зависит от состава измерительного электрода: природы составляющих компонентов и количества железа, входящего в сплав. То есть, необходима апробация поведения датчика для каждой конкретной изучаемой среды.

Список литературы

1. Le Cars J., Thery G., Collongues R., C.R. Acad. Sei, 1972, v. 274, p.4.

2. Иванов - Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. Т.1. - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, - 2000. С. 616.

3. А.с. 945073 (СССР) С 01 F 7/02. Способ получения полиалюминатов щелочных металлов со структурой β-глинозема. /КирПИ; авт. Изобр. Комм Т.З., Кауль А.Р., Плохих А.А., Калинина Л.А., Третьяков Ю.Д. Опубл. 23.07.82 в Б.И. №27.

4. Куценок И.Б., Могутнов А.П. Относительная термодинамическая стабильность аустеннита и мартенсита в системе Fe-Ni. ДАН СССР, 1985, т.284, №1, 118 с.

Изучение типа ионной проводимости в сульфидных фазах $CaLn_2S_4 – Ln_2S_3$ методом Тубандта

Калинина Л.А.[a], Ушакова Ю.Н.[b], Куковякина Л.В.[c]
кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии[a]
кандидат химических наук, заведующий кафедры неорганической и физической химии[b]
студент 4 курса института химии и экологии[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: lab230@rambler.ru[a,b,c]

Аннотация: Рассматриваются сложные сульфидные фазы на основе известных твердых электролитов (ТЭ) CaY_2S_4 и $CaSm_2S_4$. Исследование вызвано необходимостью подтверждения анионного типа ионной проводимости для уточнения области применения данных ТЭ. Цель работы – доказательство сульфидного переноса в твердых электролитах $CaSm_2S_4$ – Sm_2S_3 и CaY_2S_4 – Y_2S_3 прямым методом Тубандта. Тиолантаноидаты кальция синтезированы методом высокотемпературных реакций из оксидной шахты в потоке аргона с сероуглеродом. Полученные сульфидные материалы аттестованы методами РФА и ЭЗМА. Степень сульфидизации 99,5 – 99,9%. Проведен электролиз в симметричных ячейках с мембранами из исследуемых сульфидов и электродами, обратимыми относительно сульфид-ионов, определен выход по току. Рассмотрен материальный баланс в измерительных ячейках, выведены закономерности расчета чисел переноса сульфид-ионов и ионов кальция. Доказано, что сульфидные материалы $CaSm_2S_4$ – Sm_2S_3 и CaY_2S_4 - Y_2S_3 являются твердыми электролитами с практически униполярной сульфидной проводимостью и незначительным вкладом катионной проводимости. Полученное подтверждение сульфид-ионной природы проводимости в $CaSm_2S_4$ – Sm_2S_3 и CaY_2S_4 – Y_2S_3 позволяет рекомендовать эти сульфидные материалы в целях экологии к использованию в составе твердоэлектролитных электрохимических устройств (ЭХУ): датчиках на серосодержащие газы и электролизерах для разложения сероводорода.

Ключевые слова: твердый электролит, сульфидионная проводимость, тернарные сульфиды, выход по току, числа переноса.

Введение

Функциональные свойства ионных проводников или твердых электролитов широко используются в различных областях науки и техники, таких как энергетика, медицина, экология и газосберегающие ресурсы, полупроводниковая техника. Создание твердотельных электрохимических устройств (ЭХУ), работающих как в твердых, так и в газообразных серосодержащих средах, возможно при условии получения твердых электролитов с проводимостью по ионам серы.

Принципиальная возможность сульфидионной проводимости долгое время подвергалось сомнению, однако достаточно полное электрохимическое исследование нестехиометрических фаз на основе тройных сульфидов типа $MeLn_2S_4$ (Me – ЩЗМ, Ln – РЗМ) с большой степенью достоверности позволяет судить о наличии проводимости по сере в таких ТЭ. Обоснование выбора систем с предполагаемой сульфидионной проводимостью рассматривается в работах [Калинина, с. 1324; Kalinina, p. 107; Ушакова, с. 428] и базируется на современных критериях. Для доказательства сульфидионного переноса авторами [Калинина, с. 1324; Кошурникова (Кошелева), НТК-2012 эл.диск] использовался метод ЭДС в концентрационных цепях с переносом, который можно отнести к косвенным.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является доказательство сульфидионного переноса в твердых растворах бинарных сульфидов Y_2S_3 и Sm_2S_3 в тернарных сульфидах CaY_2S_4 и $CaSm_2S_4$ прямым методом Тубандта [Лидьярд, с.222].

Для выполнения поставленной цели были решены следующие задачи: синтез тернарных сульфидов и твердых растворов на их основе, аттестация полученных материалов и проведение электролиза в симметричных ячейках, содержащих исследуемый сульфидный материал в качестве твердоэлектролитной мембраны и электроды, обратимые относительно сульфид-ионов, а также расчет выхода по току и расчет чисел переноса сульфид-иона и иона кальция по данным об изменении массы католита и анолита в зависимости от количества пропущенного электричества.

Методы исследования

Синтез сульфидных материалов из оксидной шихты проводили высокотемпературным методом в потоке аргона с сероуглеродом в качестве сульфирующего агента с последующим гомогенизирующим отжигом в инертной атмосфере с добавлением CS_2 для подавления термической десульфидизации.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-7000S, Shimadzu в Co K-α и Cu K-α с применением K-β фильтра при комнатной температуре на воздухе. Обработку результатов и определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием ПО JANA2006. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных PDF2 (ICDD).

Полноту сульфидизации и наличие возможных примесей оценивали с помощью электронно-зондового микроанализа. Степень сульфидизации составляет 99,5-99,9%.

В эксперименте по методу Тубандта использовалась ячейка, состоящая из двух электродов, обратимых относительно сульфид-иона, между которыми помещались три таблетки электролита одного и того же состава:

(-) C, Fe, FeS/ I табл ТЭ/II табл ТЭ/ II табл ТЭ/ FeS, Fe, S, C (+) (1)

католит ср. пространство анолит

При помощи потенциостата типа П-5827 на ячейку (1) подавался потенциал, меньше потенциала разложения электролита. Пределы задаваемых значений потенциала 1-4 В. Взвешивая продукты электролитического разложения, измеряя количество электричества, которое необходимо для того, чтобы вызвать такое разложение, можно определить числа переноса по аниону и катиону.

Изложение и обсуждение результатов

Для уменьшения погрешности при взвешивании измерительная ячейка собиралась из трех фрагментов: I - таблетка графита + таблетка Fe, FeS (катод) + таблетка ТЭ (католит); III – таблетка ТЭ (среднее пространство); II – таблетка графита + таблетка Fe, FeS (анод) + таблетка ТЭ (анолит). Причем во избежание потери серы в газовую фразу (за счет термической диссоциации сульфидов) все три фрагмента с торцевых сторон покрывались высокотемпературной замазкой.

Изменение массы фрагментов I и II, измерительной ячейки (1) при пропускании тока в случае катодного растворения FeS и биполярного переноса в объеме электролита должно быть связано с числами переноса ионов [Лидьярд, с.222] по уравнениям:

Катод (I): $-t_{-} = (q_{Ca}{}^{2+} - \Delta m_{L}/Q) / (q_{S}{}^{2-} + q_{Ca}{}^{2+})$ (2)

$$\text{Анод (II): } t_- = (\Delta m_{II}/Q + q_{Ca}{}^{2+}) / (q_S{}^{2-} + q_{Ca}{}^{2+}) \quad (3)$$

$$t_+ = 1 - t_- \quad (4)$$

где $q_{Ca}{}^{2+}$ - электрохимический эквивалент кальция; $q_S{}^{2-}$ - электрохимический эквивалент серы; Q – количество пропущенного электричества. Причем в случае корректного проведения эксперимента масса фрагмента III не должна измениться. Материальный баланс в измерительной ячейке при пропускании 1F электричества приведен в таблице 1.

Таблица 1

Материальный баланс в ячейке (1).

	Катод (I)	Анод (II)
Электродные реакции	$FeS + 2e \rightarrow Fe + S^{2-}$	$Fe + S^{2-} - 2e \rightarrow FeS$
1	2	3
Изменение массы фрагментов ячейки: 1) за счет электродной реакции: а) табл. электрода б) табл. электролита 2) за счет ионного переноса (таблетка ТЭ):	 -1 г-экв S^{2-} +1 г-экв S^{2-} - t_- г-экв S^{2-} + t_+ г-экв Ca^{2+}	 +1 г-экв S^{2-} -1 г-экв S^{2-} + t_- г-экв S^{2-} -t_+ г-экв Ca^{2+}
Суммарное изменение массы фрагментов при пропускании 1F электричества 1	-1 + (1- t_-) г-экв S^{2-} + + (1 - t_-) г-экв Ca^{2+} = = - [1 – (1 - t_-)] г-экв S^{2-} + + (1 - t_-) г-экв Ca^{2+} = = - t_- г-экв S^{2-} + + (1 - t_-) г-экв Ca^{2+} 2	1 - (1- t_-) г-экв S^{2-} - - (1 - t_-) г-экв Ca^{2+} = = t_- г-экв S^{2-} - - (1 - t_-) г-экв Ca^{2+} 3

Расчетные формулы при пропускании Q фарадеев электричества	$-t_- = (q_{Ca}^{2+} - \Delta m_L/Q) /$ $/ (q_S^{2-} + q_{Ca}^{2+})$ $t_+ = 1 - t_-$	$t_- = (\Delta m_{II}/Q + q_{Ca}^{2+}) /$ $/ (q_S^{2-} + q_{Ca}^{2+})$ $t_+ = 1 - t_-$

Фрагменты ячейки до и после электролиза взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Во избежание изменения массы фрагментов за счет удаления влаги из высокотемпературной замазки свежеприготовленные фрагменты высушивались в течение суток в эксикаторе, затем в течение 6 часов при 100^0C, а затем в течение 6 часов при температуре эксперимента. Кроме того, с этой же целью проводился холостой опыт: ячейка (1) в сборе трижды выдерживалась в атмосфере аргона в течение 9 часов при температуре опыта.

Электролиз проводился в течение 1100 часов, величина тока изменялась в интервале $8\cdot10^{-7}$ - $9\cdot10^{-7}$ А. Было пропущено 3,3934 Кл электричества в расчете изменения массы $5\cdot10^{-4}$ г по закону Фарадея при условии униполярной сульфидионной проводимости. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2

Измерение чисел переноса по методу Тубандта в ячейке (1) при температуре 623К с электролитом состава:

1) $CaSm_2S_4$ – 2 мол.% Sm_2S_3; 2) CaY_2S_4 – 6мол.% Y_2S_3

№	Элемент ячейки	Q, А·с	$\Delta m_{пр}$, г	Δm_T, г эл-да	Выход по току, %	t_{Ca}^{2+}, по методу		t_S^{2-}, по методу	
						Тубандта	ЭДС[1]	Тубандта	ЭДС
1	катод	21,0546	-0,0038	-0,00352	108	-	-	-	-
	католит	21,0546	+0,0009	-	-	0,11	0,03	0,89	1,00
	среднее	21,0546	0	-	-	-	-	-	-

	про-странство								
	анолит	21,0546	-0,0006	-	-	0,08	0,03	0,92	1,00
	анод	21,0546	0,0039	0,00352	110	-	-	-	-
2	катод	25,4348	-0,0042	-0,00425	99	-	-	-	-
	като-лит	25,4348	0,0005	-	-	0,04	0,05	0,96	1,00
	среднее про-странство	25,4348	0	-	-	-	-	-	-
	анолит	25,4348	-0,0006	-	-	0,05	0,05	0,95	1,00
	анод	25,4348	0,0039	0,00425	93	-	-	-	-

[1] [Иванов - Шиц, с.276]

Средний выход по току в пределах ошибки эксперимента составляет 100±10%.

Сопоставление величин катионных и анионных чисел переноса, определенных различными методами, подтверждает вывод о том, что фазы на основе тиосамарата и тиоиттрата кальция являются сульфидпроводящими ТЭ с незначительной долей проводимости по катионам.

Полученное подтверждение сульфид-ионной природы проводимости в $CaSm_2S_4 – Sm_2S_3$ и $CaY_2S_4 – Y_2S_3$ позволяет рекомендовать эти сульфидные материалы в целях экологии к использованию в составе твердоэлектролитных ЭХУ: датчиках на серосодержащие газы и электролизерах для разложения сероводорода.

Заключение

В результате настоящей работы

- синтезированы тернарные сульфиды $CaSm_2S_4$ и CaY_2S_4 и твердые растворы бинарных сульфидов РЗМ на их основе.

- полученные сульфидные материалы аттестованы методами РФА и ЭЗМА.

- прямым методом Тубандта в симметричных ячейках определены числа переноса ионов серы и ионов кальция. Доказано, что сульфидные материалы $CaSm_2S_4 – Sm_2S_3$ и $CaY_2S_4 – Y_2S_3$ являются твердыми электролитами с практически униполярной сульфидионной проводимостью и незначительным вкладом катионной проводимости.

Список литературы

1. Калинина, Л.А. Сульфидпроводящие твердые электролиты / Л.А. Калинина, Г.И. Широкова, И.В. Мурин, Ю.Н. Ушакова и др. // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, вып. 8. – С. 1324-1331.

2. Kalinina, L. A. Sulphur conductive solid electrolytes in $MeS–Ln_2S_3$ systems / Kalinina L., Ushakova Ju., Fominykh H., Medvedeva O. // Curr. Appl. Phys. - 2008. – Vol. 8, Issue 1. - P. 107-109.

3. Ушакова, Ю.Н. Электролитические свойства сульфидпроводящих фаз на основе $BaLn_2S_4$ и $CaLn_2S_4$ различных структурных типов / Ю.Н. Ушакова, Л.А. Калинина, Б.А. Ананченко, И.С. Юрлов, Г.И. Широкова, Е.Г. Фоминых // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 3. – с. 428-445.

4. Кошурникова (Кошелева), Е.В. Разделение ионной составляющей проводимости на катионную и анионную, обоснование механизма дефектообразования в сложных сульфидных фазах $CaYb_2S_4–Y_2S_3$ [электронный ресурс] / Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Д.А. Едигарев // Общество, наука, инновации (НТК-2012): ежегод. Открыт. Всерос. Науч.-технич. Конф.: сб.материалов / отв. ред. С.Г. Литвинец. – Киров : Вят. Гос. ун-т, хим. фак., секция «Твердые электролиты», 2012.

5. Лидьярд, А. Ионная проводимость кристаллов: Пер. с англ. /А. Лидьярд; ред. В. А. Чуенков. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962 . – 222 с.

6. Иванов - Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. Т.2. - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, - 2010. С. 276.

Электролитические свойства твердых растворов в системах, содержащих сульфиды бария, диспрозия и эрбия

Калинина Л.А.[a], Ананченко Б.А.[b], Ушакова Ю.Н.[c]
кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии[a]
ассистент кафедры неорганической и физической химии[b]
кандидат химических наук, доцент заведующий кафедры не органической и физической химии[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: lab230@rambler.ru[a,b,c]

Аннотация: Рассматриваются электролитические свойства сульфидных фаз в квазибинарных системах BaS – Dy_2S_3 и BaS – Er_2S_3, так как подобные системы, содержащие лантаноиды со вторичной периодичностью, слабо изучены. Целью данной работы являлось расширения класса сульфидпроводящих твердых электролитов (ТЭ) за счет получения сульфидных фаз в квазибинарных системах BaS – Dy_2S_3 и BaS – Er_2S_3. Была выбрана и отработана оптимальная методика синтеза твердых растворов на основе $BaDy_2S_4$ и $BaEr_2S_4$ - из оксидов в потоке аргона с сероуглеродом. Контроль за полнотой сульфидизации и фазовым состоянием полученных образцов осуществлялся методами химического анализа, электронным микрозондовым анализом (ЭЗМА) на приборе JSM-6510 LV, РФА на дифрактометре XRD-7000S в Cu-Kα излучении. Температурный электролитический интервал определяем методом кондуктометрии на частоте 100 кГц. Среднеионные числа переноса определяли методом ЭДС в химических цепях с электродами, обратимыми относительно сульфид-иона, среднеэлектронные числа переноса – поляризационным методом Хебба-Вагнера с одним электродом, обратимым относительно сульфид-иона, с другим – блокирующим. В результате аттестации полученных сульфидных продуктов были обнаружены тернарные соединения $BaDy_2S_4$ и $BaEr_2S_4$, кристаллизующиеся в структурном типе $CaFe_2S_4$, а также твердые растворы BaS и Dy_2S_3 в тиодиспрозиате бария и твердые растворы Er_2S_3 в тиоэрбиате бария. Изучение электрофизических свойств – электропроводности, вкладов электронной и ионной проводимости - позволили считать твердые растворы BaS в $BaDy_2S_4$ электронными проводниками, а твердые растворы Dy_2S_3 в $BaDy_2S_4$ – смешанными ионно-электронными проводниками с ионными числами переноса 0,7 – 0,8. Доля электронной проводимости в твердых растворах Er_2S_3 в $BaEr_2S_4$ сопоставима с ионной составляющей. Результаты проведенного впервые исследования являются оценочными, а электрохимические свойства в системе BaS – Er_2S_3 требуют дальнейшего тщательного изучения.

Ключевые слова: тиодиспрозиат бария, тиоэрбиат бария, твердофазный синтез, электрофизические свойства.

Введение

Конец XX и начало XXI века насыщены открытием множества новых кристаллических материалов, функциональной особенностью которых является преимущественно ионная проводимость [Иванов - Шиц, с. 276]. Значительный интерес представляют сульфидные материалы, проводимость в которых осуществляется ионами серы. Сфера применения таких материалов – твердых электролитов (ТЭ) достаточно велика – твердотельные топливные элементы, электрохимические газоанализаторы, электролизеры. К настоящему времени синтезирован и изучен целый ряд сульфидпроводящих ТЭ на квазибинарных разрезах $MeS – Ln_2S_3$ вблизи тернарных соединений $MeLn_2S_4$, где Me – щелочноземельные металлы Ba и Ca, Ln – лантаноиды подгруппы лантана – La, Pr, Sm, Nd, Gd [Иванов – Шиц, с. 616.; Ушакова, с. 428].

Подобные системы, содержащие лантаноиды подгруппы иттрия, характеризующиеся вторичной периодичностью, слабо изучены. Получены и определены как твердые сульфидпроводящие ТЭ только твердые растворы в системах $CaS –Y_2S_3$, $BaS – Tm_2S_3$, $CaS – Yb_2S_3$ [Ушакова, с. 428; Ананченко, с. 176]. Для расширения класса сульфидпроводящих электролитов необходимо получить квазибинарные системы, содержащие большее количество лантаноидов подгруппы иттрия.

Цели и задачи исследования

Целью данной работы являлось расширения класса сульфидпроводящих ТЭ за счет получения сульфидных фаз в квазибинарных системах $BaS – Dy_2S_3$ и $BaS – Er_2S_3$.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: выбрать и отработать оптимальную методику синтеза твердых растворов на основе $BaDy_2S_4$ и $BaEr_2S_4$; аттестовать полученные материалы; изучить их электрофизические свойства.

Методы исследования

Для получения тиодиспрозиата и тиоэрбиата бария использовали следующие методы: синтез из оксидов в потоке аргона с сероуглеродом; твёрдофазный синтез и отжиг из индивидуальных сульфидов в вакуумированных ампулах при 1473К; твёрдофазный синтез из бинарных сульфидов в вакуумированных ампулах с последующим отжигом в атмосфере сероуглерода.

Контроль за полнотой сульфидизации и фазовым состоянием полученных образцов осуществлялся методами химического анализа, электронного микрозондового анализа (ЭЗМА) на приборе JSM-6510 LV , РФА на дифрактометре XRD-7000S в Cu-Kα излучении.

Для определения температурного электролитического интервала использовали метод кондуктометрии на переменном токе в области частотно-независимого сопротивления (частота 100 кГц). Среднеионные числа переноса определяли методом ЭДС в химических цепях с электродами, обратимыми относительно сульфид-иона, среднеэлектронные числа переноса – поляризационным методом Хебба-Вагнера с одним электродом, обратимым относительно сульфид-иона, с другим – блокирующим.

Йодометрический анализ на серу сульфидную и электронно-зондовый микроанализ указывают на полную сульфидизацию в случае использования сероуглеродного метода.

Изложение и обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных сероуглеродным методом, показал наличие только одной фазы—$BaDy_2S_4$, кристаллизующейся в орторомбической решётке типа $CaFe_2O_4$. Образцы, полученные вакуумно-термическим методом, кроме тернарного сульфида содержат вторую фазу—Dy_2S_3, появление которой можно объяснить частичной термической диссоциацией стехиометрического $BaDy_2S_4$ при отжиге образцов в вакууме и потерей более лёгкого сульфида щелочноземельного металла на стенках ампулы.

Проведённое исследование позволило рекомендовать в качестве основного метод высокотемпературного сульфидирования оксидов бария и диспрозия сероуглеродом в потоке аргона при 1323 К в течение восьми часов с последующим отжигом в атмосфере сероуглерода и аргона в течение десяти часов.

Изучение температурной зависимости электропроводности (Рис. 1) показало, что в образцах с избытком BaS природа проводимости в основном электронная, а в стехиометрическом $BaDy_2S_4$ и в фазах с избытком Dy_2S_3 – смешанная ионно-электронная. В области температур 520 – 750 К этот вывод базируется на величинах энергии активации электропроводности: для образцов с избытком BaS Ea = 0,01 эВ, для стехиометрического $BaDy_2S_4$ Ea = 0,6 эВ, а для фазы с избытком Dy_2S_3 Ea = 1,2 эВ.

Вклад электронной проводимости определяли, изучая вольтамперные зависимости в ячейке (1)

$$(-)\ C/Fe/FeS/ТЭЛ,S^{2-}/C\ (+) \tag{1}$$

Вольтамперные зависимости для образцов с избытком Dy_2S_3 и BaS приведены на рисунке 2.

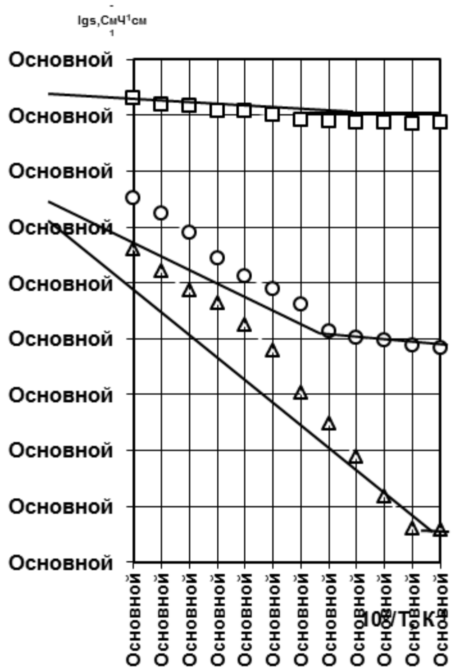
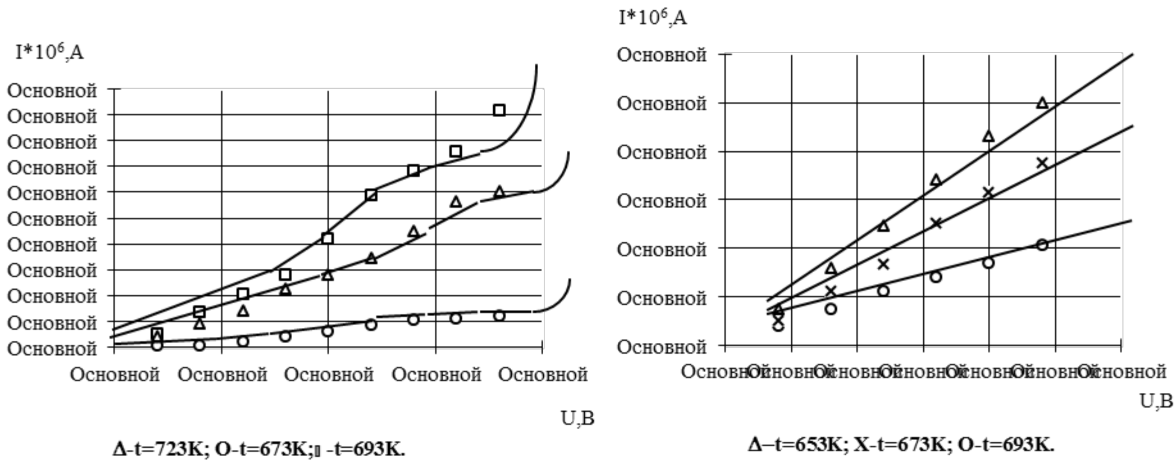


Рисунок 1. Температурная зависимость электропроводности системы (1-x) мол. дол. – x мол. дол. Dy_2S_3, где 1 - x= 0,50; 2- x=0,53; x=0,47



а) б)

Рисунок 2. Вольт-амперные характеристики ячейки C,Fe,FeS/ТЭЛ,S^{2-}/C а-$BaDy_2S_4$-6мол.%Dy_2S_3; б-$BaDy_2S_4$-6мол.%BaS.

На основании данных об электронном токе насыщения были рассчитаны электронная проводимость и электронные числа переноса по уравнениям:

$$\sigma_{эл} = \frac{z \cdot j \cdot e \cdot l}{k \cdot T}, \qquad (2)$$

где z – число электронов, участвующих в реакции; k – константа Больцмана; j – плотность тока (отношение электронного тока насыщения и площади образца); e – заряд электрона; l – толщина образца ТЭ. Электронные числа переноса рассчитывали по уравнению:

$$t_{эл.} = \frac{\sigma_{эл.}}{\sigma_{общ.}} \qquad (3)$$

Электронный ток насыщения для преимущественно ионного проводника $BaDy_2S_4$-xDy_2S_3 чётко выражен и растёт с увеличением температуры. Нулевой наклон зависимости J=f(U) у образца $BaDy_2S_4$-xBaS практически отсутствует, что подтверждает преимущественно электронную природу проводимости фаз с избытком BaS.

Средние ионные числа переноса ($\overline{t_i}$) измеряли в гальваническом элементе

$$C/Fe/FeS/ТЭЛ/Cu_2S/Cu/C \qquad (4)$$

и определяли по уравнению $\overline{t_i} = \frac{E_{эксп}}{E_{теор}}$, где $E_{теор}$ – термодинамические значения ЭДС гальванического элемента (4), в состав которого входит ТЭ с исключительно ионной проводимостью

В образцах с избытком сульфида диспрозия $\overline{t_i} \cong 0{,}8\text{-}0{,}9$. Ионная проводимость возникает за счёт ионизированных вакансий по уравнению

$$Dy_2S_3(\rightarrow BaDy_2S_4)\Leftrightarrow 2Dy_{Dy^*} + 3S_S^* + V_{Ba''} + V_S^{\bullet\bullet} \qquad (5)$$

Среднеионные числа переноса стехиометрического тиодиспрозиата бария невелики, что может быть связано с существенным вкладом электронной проводимости за счёт обмена с газовой фазой.

Сравнительный анализ данных комплексного исследования электролитических свойств показал, что образцы, полученные сероуглеродным методом, обладают лучшими электролитическими свойствами.

Синтез образцов системы, образованной сульфидами бария и эрбия, проводили сероуглеродным методом по режиму, отработанному для тиодиспрозиата бария.

РФА показал присутствие в синтезированных образцах, кроме тиоэрбиата бария $BaEr_2S_4$ со структурой $CaFe_2O_4$, бинарных сульфидов BaS и ErS, которые могут образовывать ряд непрерывных твердых растворов $Er_xBa_{1-x}S$.

На аррениусовских кривых электропроводности образцов с избытком BaS и ErS присутствуют изломы в области 550 – 600 К, свидетельствующие об изменении механизма проводимости.

На рисунке 3 приведена зависимость электропроводности от состава в области с избытком сульфида эрбия.

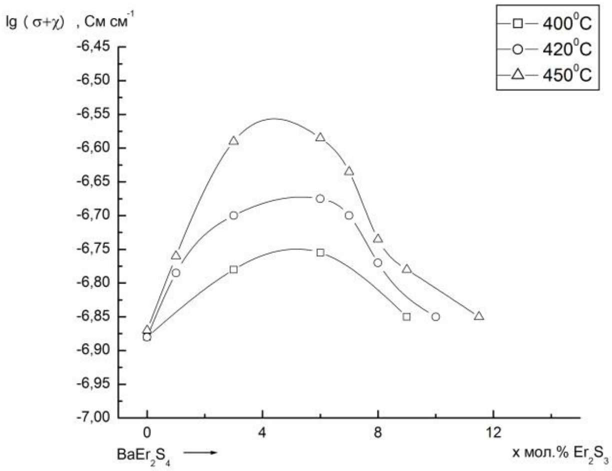


Рисунок 3. Зависимость электропроводности от состава системы BaS – Er_2S_3 в области $BaEr_2S_4$ – х мол.% Er_2S_3

Минимальные значения электропроводности для стехиометрического $BaEr_2S_4$ подтверждают данные РФА о существовании такого соединения. В области составов 3 – 6 мол.% Er_2S_3 электропроводность максимальна. Природа этого явления пока не изучена.

Измеренные поляризационным методом электронные числа переноса достаточно велики (0,12 – 0,22) даже в области с избытком сульфида эрбия, что характеризует сульфидные фазы в системе BaS – Er_2S_3 как смешанные ионно-электронные проводники со значительным вкладом электронной проводимости.

Однако надо отметить, что результаты проведенного впервые исследования являются оценочными, а электрохимические свойства в системе BaS – Er_2S_3 требуют дальнейшего тщательного изучения.

Заключение

С целью расширения класса сульфидпроводящих ТЭ, используемых в твердотельных электролизерах, были впервые получены сульфидные фазы квазибинарных системах BaS – Dy_2S_3 и BaS – Er_2S_3.

Из трех опробованных методик синтеза была выбрана и отработана методика получения сложных сульфидов из оксидов в потоке аргона с сероуглеродом при температуре 1323 К в течение 8 часов с последующим гомогенизирующим отжигом.

В результате аттестация полученных сульфидных продуктов были обнаружены тернарные соединения $BaDy_2S_4$ и $BaEr_2S_4$, кристаллизующихся в структурном типе $CaFe_2S_4$, а также твердые растворы BaS и Dy_2S_3 в тиодиспрозиате бария и твердые растворы Er_2S_3 в тиоэрбиате бария.

Изучение электрофизических свойств – электропроводности, вкладов электронной и ионной проводимости - позволили считать твердые растворы BaS в $BaDy_2S_4$ электронными проводниками, а твердые растворы Dy_2S_3 в $BaDy_2S_4$ – смешанными ионно-электронными проводниками с ионными числами переноса 0,7 – 0,8. Доля электронной проводимости в твердых растворах Er_2S_3 в $BaEr_2S_4$ сопоставима с ионной составляющей.

Полученные результаты требуют дальнейших исследований с привлечением современных методов, таких как импенсспектрометрия, метод радиоактивных изотопов.

Список литературы

1. Иванов - Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 1 т. Т.2. - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, - 2010. С. 276.

2. Иванов - Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т. Т.1. - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, - 2000. С. 616.

3. Ушакова, Ю.Н. Электролитические свойства сульфидпроводящих фаз на основе $BaLn_2S_4$ и $CaLn_2S_4$ различных структурных типов / Ю.Н. Ушакова, Л.А. Калинина, Б.А. Ананченко, И.С. Юрлов, Г.И. Широкова, Е.Г. Фоминых // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 3. – с. 428-445.

4. Ананченко Б.А. Синтез и исследование электролитических свойств фаз на основе тиоиттербиата кальция : диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.21. СПб., 2017. 176 с.

Лакокрасочные композиции, содержащие соединения цинка

Камалов К.О.[a], Ахмаров Ф.И.[b]
Старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств[a]
Кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская федерация[a,b]
E-mail: kamalovko@mail.ru[a], fahmarov@inbox.ru[b]

Цинксодержащие материалы входят как пигменты в состав масляных, водных, силикатных и порошковых красок. Оксид цинка применяют как пигмент при производстве масляных и алкидных красок, флуоресцирующих покрытий на основе нитроцеллюлозного и пентафталевого лаков, используется при производстве цветных густотертых масляных красок. Цинковые белила можно вводить в обычные дисперсионные краски для внутренних и наружных работ при условии повышенной щелочности в присутствии щелочных фосфатов, которые резко понижают равновесную концентрацию ионов цинка в дисперсионной среде и химическую активность пигментной поверхности в результате образования на ней нерастворимой пленки основных фосфатов цинка. Для защиты стальных конструкций, для декоративной отделки внутренних и наружных элементов зданий применяются покрытия на основе неорганических силикатов и этилсиликатов. Пленкообразующие содержат кремниевую кислоту, которая составляет ядро полимерной цепи, и воду, необходимую для конденсации и образования поперечных связей. Соединения цинка - оксид, хлорид, нитрат и кремнефторид химически взаимодействуют с жидким стеклом, образуя гидроксиды цинка и кремнезема. Оксид и кремнефторид цинка хорошо смешиваются со стеклом, при этом вязкость раствора смеси сильно возрастает. В состав порошковых лакокрасочных композиций входят оксид, сульфид, алюминат, титанат и другие соединения цинка

Ключевые слова: Краски, эмали, грунтовки, антикоррозионные и необрастающие покрытия, порошковые композиции.

Лакокрасочные композиции состоят из различных компонентов: пленкообразующего вещества (основы), растворителей, пигментов, наполнителей, сиккативов (ускорителей высыхания) и пластификаторов. Краски на основе олифы из натуральных растительных масел являются классическими. Олифами называют лакокрасочные материалы, содержащие переработанные растительные масла (подсолнечное, льняное, конопляное), сиккативы и иногда растворители. Классифицируются олифы по составу и назначению. По составу олифы подразделяются на натуральные, синтетические, комбинированные и олифы «Оксоль».

Нейтральные олифы готовят на основе высыхающих масел путем термообработки. При продувке воздуха через масло получают оксиполимеризованные олифы. Синтетические олифы получают на основе переэтерифицированных полувысыхающих масел. К синтетическим олифам так же относят 50-70% раствора полиэфиров, модифицированных льняными или другими маслами. Они используются в производстве печатных красок.

Масляные краски на основе олифы имеют ряд достоинств: долговечность покрытий, хорошую укрывистость, малую газопроницаемость, стабильность цвета, высокую адгезию. Краски на основе синтетической или комбинированной олифы образуют покрытия с улучшенным внешним видом и высокой адгезионной способностью.

Краски на основе олифы «Оксоль» образуют покрытия с высоким глянцем и высокой адгезией, но невысокой водостойкостью.

Оксид цинка марки А высшего, первого и второго сорта применяют как пигмент при производстве масляных и алкидных красок, флуоресцирующих красок на основе натуральной (подсолнечной) олифы [Афанасьева, с. 32] оксида цинка марки Б высшего и первого сорта используется при производстве цветных густотертых масляных красок [Толмачев, с. 47].

Оксид цинка входит в состав флуоресцирующих покрытий на основе нитроцеллюлозного (НЦ-222), пентафталевого (ПФ-053) лаков [Афанасьева, с. 33].

Цинковые белила, как добавку используют в водных красках. При использовании оксида цинка в воднодисперсионных красках возможно нарушение их стабильности. Однако этот пигмент можно вводить в обычные дисперсионные краски для внутренних и наружных работ при условии повышенной щелочности до рН 10-10,5 или в присутствии щелочных фосфатов. Последние резко понижают равновесную концентрацию ионов цинка в дисперсионной среде и химическую активность пигментной поверхности в результате образования на ней нерастворимой пленки основных фосфатов цинка [Верхоканцев, с. 76].

Для противокоррозионной защиты стальных конструкций в различных областях машиностроения и металлообработки, для декоративной отделки внутренних и наружных элементов зданий с давних пор применяются покрытия на основе неорганических силикатов и этилсиликатов. Оба пленкообразующие обладают известным сходством, например, наличием кремниевой кислоты, которая составляет ядро полимерной цепи, и наличием воды, которая необходима для конденсации и образования поперечных связей. Но механизм образования пленки, ее химическая реакционная способность, специфические свойства покрытия и жизнеспособность связующего зависит от вида и свойств введенного пигмента.

Прочная и долговечная пленка силикатной краски образуется в результате длительного процесса твердения, основанного на реакциях взаимодействия жидкого стекла с различными окислами, пигментами, наполнителями. Соединения цинка - оксид, хлорид, нитрат и кремнефторид химически взаимодействуют с жидким стеклом, образуя гидрооксиды цинка и кремнезема. Оксид и кремнефторид цинка хорошо смешиваются со стеклом, при этом вязкость раствора смеси очень возрастает [Баризовский, с.44].

Связующее на основе неорганических силикатов представляет собой водный раствор, содержащий 20-23% кремниевой кислоты и 2,5-8% оксидов щелочных металлов (Li_2O, Na_2O, K_2O).

Растворение неорганических силикатов сопровождается гидратацией и гидролизом.

$$Na_2O \bullet nSiO_2 + kH_2O = Na_2O \bullet nSiO_2 \bullet xH_2O + (k\text{-}x)H_2O$$

$$Na_2SiO_3 + H_2O = NaHSiO_3 + NaOH$$

Процесс образования пленки начинается с дегидратации, затем связующее и пигмент химически реагирует друг с другом и образуют матрицу поликонденсированного силиката металла. Например, в случае металлического цинка происходит реакция, которая приводит к образованию нерастворимых силикатных комплексов ($ZnSiO_3$, $ZnSiO_6$). Образовавшиеся молекулы агломерируют в результате взаимной адсорбции, при этом ускоряется желатинизация, которая придает связующему тиксотропные свойства.

Для перевода жидких стекол в нерастворимое состояние используют различные отверждающие добавки в виде кислот, оснований, солей щелочных и щелочноземельных металлов, основные оксиды CaO, BaO, SrO, HgO, PbO, ZnO, Pb_3O_4, Al_2O_3, Fe_2O_3 и кислотные оксиды [Агафонов, с. 46].

Цинксиликатные покрытия применяются для антикоррозионной защиты металлопроката и конструкций, но имеют невысокую адгезию к металлической подложке, вследствие чего их рекомендуют наносить их шероховатую поверхность [Бутузова, с.39]. Покрытия на основе этилсиликатного связующего по своим защитным и технологическим свойствам полностью удовлетворяют требованиям современной технологии многих металлообрабатывающих отраслей промышленности [Клименко, с. 22].

Силикатная краска, предназначенная для декоративной отделки зданий, содержит жидкое калиевое стекло, тальк и оксид цинка. Краска наносится в 2 слоя на грунтовку из жидкого стекла и отверждается в естественных атмосферных условиях примерно одни сутки. Ускоренное формирование покрытия путем применения тепловой термообработки, приводит к неравномерному распределению геля кремниевой кислоты между частицами наполнителя, к образованию высоких внутренних напряжений, к растрескиванию и расслаиванию покрытий. Краска обладает низкими водо-морозо - атмосферостойкостью [Китайчик, с. 23].

Замена талька на другие кремнийсодержащие наполнители (мел, молотую слюду, аэросил А-175) позволяет сократить время образования покрытия в 10 раз и значительно повысить защитные свойства покрытия. Каждый из 2-х слоев краски сушат при 60-100^{o}C в течение 10-15 мин, затем подвергают кратковременной термообработке при 180-200^{o}C.

Силикатная краска светлых тонов, предназначенная для облицовки сухих бетонных поверхностей, состоит из неорганического силикатного связующего, натриевого жидкого стекла, кремнийсодержащих наполнителей (до 40% молотый стеклобой, молотый белый волластанит, молотый электротермофосфорный шлак) и пигмент (до 9% оксид хрома, цинковые белила). Она обладает повышенной прочностью, водо- и морозостойкостью.

На основе оксида цинка и этилсиликата готовят краски с пониженной вязкостью и повышенной жизнеспособностью [Крутько, с. 184].

Силикатные покрытия легко отверждаются в атмосферных условиях, долговечны, стойки к истиранию, стабильны при хранении. Лучшими по своим свойствам считаются краски на основе силиката лития, затем идут краски на основе силиката калия, на последнем месте находятся краски на основе силиката натрия.

Порошковые краски представляют собой мелкодисперсные гомогенные смеси твердых полимеров, пластификаторов, стабилизаторов, отвердители, пигментов и так далее. В отличие от обычных красок они не содержит растворителей и вследствие этого практически пожаро- и взрывобезопасны, менее токсичны. При производстве и применении порошковых красок окружающая среда не загрязняется так как при формировании покрытия не происходит выделение паров растворителя. Для образования монолитного слоя покрытия необходимо слипания частиц порошка в процессе оплавления на подложке, процесс слипания ускоряется при нагревании. При подборе пигментов и наполнителей для порошковых красок необходимо учитывать, что их плотности в 2-8 раз больше плотности самих полимеров [Орлова, с.371]. Во избежание расслоения в процессе псевдоожижения во время нанесения краски на поверхность необходимо увеличивать дисперсность пигмента. Увеличение удельной поверхности пигмента - соединения цинка (оксида, фосфата, хромата), которые добавляются в количествах 0,5-30% в термореактивные порошковые лакокрасочные композиции влияет на каталитический эффект ускорителя, т.е. такие композиции имеют сокращенное время отверждения.

Покрытия с улучшенной эластичностью и стойкостью при ударе получают на основе порошковых композиций, содержащих полиэфиры и ZnO, а также модификаторы разлива, пигменты и т.д. [Яковлев, с. 341].

Для получения эпоксидной порошковой композиции для покрытий с металлическим блеском в шнековом смесителе гомогенизируют в расплаве компоненты композиции: эпоксидную смолу Э-23 (77%), димотол (1,39%), дициандиамид (1,31%), поливинилбутираль (1,54%), винилин (1,54%), 11,55% TiO_2, 3,85% ZnO, 0,16% сажи, 0,19% крона лимонного свинцового, 0,04% Fe_2O_3- пигмента; 1,43% аэросила и 1% алюминия. Полученную массу охлаждают и измельчают на ударно-центробежной мельнице до получения порошка. Затем композицию смешивают с алюминиевой пудрой в смесителе. Отверждают композицию при нагревании. Получаемые покрытия обладают достаточно высокими показателями металлического блеска и физико-механических свойств. Композиция предназначена для защиты от коррозии дисков колес автомобилей [Яковлев, с. 407].

Кроме оксида в состав порошковых композиций входит фосфат и титанат и сульфид цинка. Фосфат цинка совместно с фосфатом железа входит в состав нового порошкового материала для защиты деталей автомобилей. Титанаты цинка, алюминия, бария, как неорганические вещества с температурой плавления выше 600°С входят в количестве 0,2-15% в порошковые композиции для термостойких покрытий. Кроме этих соединений композиция содержит 5-50% органополисилоксана; 2-35% ПЭФ, 20-80% низкоплавкой стеклофритты с температурой плавления 300-600°С (боросиликатное) и 2-35% эпоксидной смолы.

Эмали - суспензии пигмента, или смесь пигментов с наполнителями и другими компонентами лакокрасочного материала в лаке. Эмалями докрывают верхний слой покрытия. Они придают декоративность покрытиям и обеспечивают стойкость к внешним воздействиям [Орлова, с.368]. Эмалевые краски, содержащие оксид цинка, используют для непрозрачной или укрывистой отделки древесины, когда необходимо скрыть естественный цвет, текстуру дерева [Беляева, с. 137].

Для зашиты металлов от коррозии в растворах и в течение длительного времени от окисления и разрушения в газовых средах при 600°С и выше используются силикатные жаростойкие эмали.

Эмали А-418, ЭВ-55, 108, ЭВ-300 (4% масс. % ZnO), 165 (4,7 масс. % ZnO), 16 (5,25 масс. % ZnO), БП, содержащие по 5 масс. % ZnO, наносят на легированные хромникелевые стали, а также на сплав никонель, покрытый эмалью А-418 сохраняет свои свойства после 500 ч работы при 900°С. [Аппен, с. 247].

На поверхности металлов применяют двухслойное эмалирование. Способ предусматривает последовательное электростатическое нанесение грунтовой и покровной эмалей на поверхность металлов, и совместный их обжиг. Высококачественное эмалирование указанным способом без характерных пороков достигается при удельном электрическом сопротивлении грунтовой эмали 10^{12}-10^{14} Ом·см. Фритта грунтовой эмали содержит 20-30 вес. % двухвалентных металлов, причем количество ZnO <12, MnO или FeO- 9 вес. %. Толщина слоя грунтовой эмали после обжига 0,02-0,03 мм.

ZnO входит в состав (5,5 масс. %) ситаллового жаростойкого покрытия, пригодного для нанесения на никелевые сплавы, медь и другие металлы с высоким коэффициентом температурного расширения.

ZnO входит в состав электроизолирующих стеклопокрытий легкоплавких марок 16 (5 масс. % ZnO), БСЦВ (47 масс. % ZnO), СЦ-90-1 (12 масс. % ZnO), БСЦ (8 масс. % ZnO) и тугоплавких марок Ам (3,2 масс. % ZnO), 4172 (12 масс. % ZnO). Легкоплавкие покрытия предназначены преимущественно для изоляции благородных и малоактивных металлов (платина, серебро, медь, никель) в окислительной среде. Используются легкоплавкие электроизолирующие стекла в качестве припоев в электровакуумной промышленности [Аппен, с. 182].

Список литературы

1. Афанасьева А.В. Применение метода флуоресцентного спектрального анализа для изучения старения лакокрасочных покрытий / А.В.Афанасьева,

Т.В.Майорова, А.Д.Яковлева // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 1. С.32 -34.

2. Толмачев И.А., Петренко Н.А. Пигменты и их применение в красках. М.: 2012. 104 с.

3. Верхоканцев В.В. Вододисперсионные краски на основе синтетических полимеров. Л.: Химия. 1968. 200 с.

4. Баризовский Ю.А., Климонова Е.А. Силикатные краски. М.: Стройиздат. 1968. 86 с.

5. Неорганические покрытия на основе растворов силикатов щелочных металлов / Г.И.Агафонов, Э.Ф.Ицко, Э.Э.Калаус и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 3. С. 44 – 48.

6. Бутузова Г.П. Взаимодействие цинксодержащих покрытий с металлической подложкой / Г.П.Бутузова, Э.Э.Калаус, И.Ю.Лещ // Лакокрасочные матери алы и их применение. 1981. № 1. С. 37-40.

7. Клименко В.С. Цинкнаполненные покрытия на этилсиликатном связующем / В.С.Клименко, В.А.Орлов, А.А.Пащенко // Лакокрасочные материалы и их применение. 1981. № 2. С. 18 -23.

8. Китайчик Ф.С. Силикатные фасадные краски. Состав и строение // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. № 3. С. 18 – 24.

9. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий. Минск: БГТУ. 2004. 314 с.

10. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. М.: Химия, 1990. 384 с.

11. . Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб. : 2008. 448 с.

12. Беляева К.Н. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.Н.Беляева, Т.В.Тодорова, М.Г.Шпинько. М.: Химия. 1971. 160 с.

13. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия Л.: Химия. 1976. 296 с.

Синтез и применение соединений цинка в качестве пигмента

Камалов К.О.[a], Ахмаров Ф.И.[b]
Старший преподаватель кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств[a]
Кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская федерация[a,b]
E-mail: kamalovko@mail.ru[a], fahmarov@inbox.ru[b]

Основным белым пигментом из неорганических соединений цинка является оксид цинка. Условия образования частиц оксида цинка в пирометаллургических и гидрометаллургических способах различны. Эти условия определяют физико-химические и пигментные свойства продукта. Для пирометаллургических способов характерна игольчатая или смесь игольчатой и палочкообразной структуры, а для гидрометаллургических – зернистая, близкая к сферической, форма частиц. Кроме оксида к белым цинксодержащим неорганическим пигментам относятся гидроксид, сульфид, карбонат, алюминат, фосфат, титанат цинка и их смеси. Соединения цинка входят в состав цветных – желтых, лимонно-желтых и зеленых пигментов. К желтым пигментам относятся цинковые крона – хроматы цинка различного типа. Оксид цинка входит в состав кобальтового зеленого пигмента, который по химическому составу представляет собой твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка. Устойчивый к нагреванию желтый пигмент получают прокаливанием смеси оксидов железа, цинка и титана. Пигмент обладает пониженной токсичностью и повышенной устойчивостью к нагреванию по сравнению с желтым кадмиевым пигментом. Сульфид цинка входит в состав желтого кадмиевого пигмента. Меняя соотношение между сульфидами цинка и кадмия получают целую гамму цветов от лимонного до оранжево-желтого.

Ключевые слова: Цинковые белила, фосфат цинка, алюминат цинка, сульфид цинка, цинковые крона, кобальт зеленый, желтый кадмиевый пигмент.

Пигментами называют высокодисперсные вещества, нерастворимые в дисперсионных средах (воде, органических растворителях, олифах, лаках) и обладающие комплексом химических, физических и технических свойств, позволяющих использовать их для получения защитных и декоративных покрытий различного назначения. Пигменты относятся к красящим веществам, т.е. веществам, способным придавать свою окраску другим веществам или телам. Известны органические и неорганические красящие вещества. Так как неорганические пигменты имеют превосходную прочность и высокую кроющую способность, качество красок на их основе (особенно кроющих) значительно выше, чем из органических пигментов, менее устойчивых и более прозрачных при одинаковой интенсивности цвета. Пигменты делят по цвету на две основные группы: ахроматические (белые, черные, серые) и хроматические (цветные). По химическому составу пигменты разделяют на элементы, оксиды и соли [Орлова, с.232].

Основным белым пигментом из неорганических соединений цинка является оксид цинка, получаемый из цинксодержащих руд, лома металлического цинка и их отходов заводов цветной металлургии и различных производств.

Цинковые белила представляют собой по химическому составу оксид цинка, кристаллизующийся в гексагональной системе с размером основной массы частиц менее 1 мкм [Беленький, с. 109].

Эксплуатационно - технические свойства оксида цинка как пигмента: белизна, укрывистость, кроющая и разбеливающая способность, атмосферостойкость, водостойкость, меление, маслоемкость, диспергируемость, стойкость к пожелтению, высокий глянец, устойчивость к плесени и ультрафиолетовым лучам, реологические свойства в лакокрасочных системах – зависят не только от химической чистоты и наличия тех или иных примесей, но и весьма существенно от физических характеристик: формы и величины частиц, их распределения по размерам, дефектности кристаллической структуры. Последние связаны с условиями кристаллизации частичек оксида цинка, которые определяются способом и режимом производства [Беленький, с.60, Горелик, с. 12].

Условия образования частиц оксида цинка в пирометаллургических и гидрометаллургических способах различны. Эти условия определяют форму и размеры, активность поверхности частиц пигмента, а следовательно, физико-химические и пигментные свойства продукта. Для пирометаллургических способов характерна игольчатая или смесь игольчатой и палочкообразной структуры, а для гидрометаллургических - зернистая, близкая к сферической форма частиц. Для лакокрасочных целей наибольший интерес представляют цинковые белила игольчатой формы, так как такие частицы как бы «армируют» лакокрасочную пленку и способствуют повышению атмосферостойкости покрытий. Форма и размер частиц цинковых белил определяют способность вызывать меление лакокрасочной пленки. С уменьшением размера частиц увеличивается кроющая и разбеливающая способность белил и одновременно повышается их фотохимическая активность [Эстрин, с.24].

Тонкодисперсные частицы обладают способностью ускорять меление красочной пленки, с увеличением размера кристаллических частиц пленка краски становится более атмосферостойкой и меньше мелит.

Установлено, что оптимальный размер частиц цинковых белил для лакокрасочной промышленности 0,4 - 0,6 мкм, и игольчатая структура повышает атмосферостойкость пленок [Беленький, с. 109]. В оксиде цинка, полученном различными способами, размер частиц колеблется в очень широких пределах. Прямые способы определения формы и размера частиц весьма сложны, поэтому в исследовательской практике часто пользуются косвенным методом определения степени дисперсности - определением удельной поверхности. В зависимости от способа получения оксида цинка его удельная поверхность достигает 25 $м^2/г$.

Цинковые белила реагируют со свободными жирными кислотами маслосодержащих пленкообразующих веществ, образуя мыла, которые улучшают защитные свойства лакокрасочного покрытия. Срок службы такого покрытия удлиняется также за счёт того, что оксид цинка взаимодействует и с низкомолекулярными кислотами - продуктами деструкции пленкообразующих веществ. Способность образовывать цинковое мыло приводит к улучшению смачиваемости пигмента, облегчает диспергирование его пленкообразующих веществ и способствует образованию пространственных структур в красках, что повышает их стабильность. Из-за химической активности цинковые белила не могут применяться для пигментирования пленкообразующих веществ с повышенными кислотными числами, т.к. в этом случае может произойти загустевание красок при их хранении [Орлова, с. 237]. Для улучшения диспергируемости в различных средах и уменьшения теплоемкости проводились исследования по обработке оксида цинка поверхностно - активными веществами .

Применяются цинковые белила в различных отраслях промышленности. Основная масса их используется в лакокрасочной промышленности для производства густотертых и готовых к употреблению масляных красок, водоэмульсионных красок, строительных и силикатных красок, входит в состав порошковых красок и красок для подводных поверхностей, необрастающих животными и растительными организмами, силикатных жаростойких эмалей, глазурей и стеклянных покрытий. В небольших количествах оксид цинка включается в состав грунтовок для стали и древесины, в качестве неорганического наполнителя, а также в композиции для электронографического копирования, термостойких электроизоляционных покрытий, консервных покрытий, маслостойких герметиков.

Кроме оксида цинка к белым цинксодержащим неорганическим пигментам относятся гидроксид, сульфид, карбонат, алюминат, фосфат, титанат цинка и их смеси. Гидроксид цинка используют в лакокрасочных покрытиях для защиты металлов от коррозии. Сульфид цинка и сульфат бария в виде механической смеси образуют белый пигмент литопон [Орлова, с.283]. Сульфид цинка также является люминофором и входит в состав люминесцентных покрытий, которые широко употребляются в осветительной технике и технике невидимых радиаций. Совместно с оксидом цинка сульфид цинка используют для приготовления фотопроводников [Родный, с. 814].

Алюминат цинка можно получать термическим и комбинированным способом. Используют его в эмалях для окраски оптических приборов [Орлова, с. 289].

Фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ является антикоррозионным пигментом и используется, главным образом, в антикоррозионных грунтах. Получают его способом осаждения из сульфата цинка, фосфорной кислоты и фосфатов [Корсунский, с.83].

Титанат цинка обладает хорошими пигментными свойствами, его получают термическим способом, выпускается в небольших количествах и как неорганическое вещество с температурой плавления выше 600°С он входит в состав для термостойких покрытий. Цинкат алюминия используется не только в лакокрасочных композициях, но и как наполнитель с вулканизующими свойствами в производстве каучука [Скороходова, с. 56]. Из большого многообразия сложных неорганических белых пигментов следует отметить гидраты алюминийцинкфосфата и основные гидраты алюминийцинкфосфата, которые применяются в лакокрасочных продуктах, как антикоррозионное средство, основной фосфаткарбонат цинка и цинкаммоний карбонат .

Из других неорганических соединений цинка в лакокрасочных композициях используют сульфат, хлорид цинка и тетрафтороборат цинка. Сульфат цинка используют как добавку к необрастающей краске, хлорид цинка вводят в низкоусадочные, устойчивые к действию влаги композиции. Водный раствор тетрафторобората цинка используют при получении гидрофобных пленок.

Из органических соединений широко применяются светлые пигменты: ацетат цинка и бензоат цинка. Ацетат цинка используют как добавку к полимерным композициям для покрытий, бензоат цинка используют для антикоррозионных грунтовок.

Большое количество органических соединений цинка используется в качестве стабилизаторов каучуков и смол.

Соединения цинка кроме белых пигментов входят в состав цветных – желтых, лимонно-желтых и зеленых пигментов. К желтым пигментам относятся цинковые крона.

Цинковые крона представляют собой целую группу хроматов цинка различного типа. Наибольшее значение имеет высокоосновные крона состава $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ или $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ и двойные хроматы цинка и калия состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot F_2O \cdot H_2O$ или $3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$.

Высокоосновной хромат цинка имеет блеклый вид, большую маслоемкость, малую интенсивность, низкую укрывистость и небольшую светостойкость, однако он обладает очень высокими антикоррозионными свойствами. Объясняется это тем, что вода медленно выщелачивает из крона ионы CrO_4^{2-}, которые оказывают пассивирующее действие на металл.

Двойные хроматы цинка и калия имеют насыщенный лимонно-желтый цвет. В отличие от высокоосновного хромата этот пигмент обладает очень хорошими пигментными свойствами, чем больше в нем групп CrO_3^-, тем они лучше: светлее и насыщеннее цвет, выше укрывистость, интенсивность и светостойкость, меньше маслоемкость.

Высокоосновной хромат цинка применяют для изготовления материалов для грунтования легких металлов, а двойной хромат цинка и калия - для изготовления красок и эмалей разных типов, а также материалов для грунтования черных металлов [Орлова, с. 314]. Хромат цинка добавляют в грунты, стойкие к морской воде [Ермилов, с. 131].

Желтая грунтовка ГФ - 032 в качестве пигмента содержит хромат цинка. Он применяется для нанесения грунтовочного слоя под нитроцеллюлозные, перхлорвиниловые, нитроалкидно - эпоксидные, алкидно-стирольные и алкидно - карбоксидные эмали [Беляева, с. 73].

Хромат цинка используют для приготовления быстросохнущего покрытия, состоящего кроме органических связующих (скипидар, винилтолуол, подсолнечное и соевое масло, фталевый и малеиновый ангидрид) из пигментов-хромата цинка и оксида железа [Яковлев, с. 287].

Смесь цинкового крона и железной лазури носит название цинковой зелени. Цвет цинковой зелени очень яркий и насыщенный, устойчив к солнечному цвету, но с течением времени цвет цинковой зелени существенно изменяется от ярко - зеленого до оливково - зеленого, что объясняется взаимодействием лазури с оксидом цинка в присутствии влаги.

Оксид цинка входит в состав кобальтового зеленого пигмента. Кобальт зеленый по химическому составу представляет собой твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка $CoO \cdot nZnO$, где $n=15$-50. Цвет пигмента от светло до темно-зеленого и зависит от содержания оксида цинка - чем выше содержание, тем светлее пигмент.

Кобальт зеленый обладает высокой светло-, атмосферо- и термостойкостью. Применяется кобальт зеленый для изготовления художественных красок разного типа, а также в производстве керамики, эмалей для термостойких покрытий, для окраски пластмасс и др.

Кобальт зеленый $CoO•nZnO$ вводят в небольших количествах в состав пигмента кобальта синего $CoO•Al_2O_3$ для улучшения цвета. Кобальт синий очень дорогостоящий пигмент применяется для изготовления художественных красок, термостойких эмалей, в керамической и стекольной промышленности [Орлова, с. 334].

Устойчивый к нагреванию желтый пигмент получают прокаливанием в интервале 880 - 1100°С смеси оксидов железа, цинка и титана. В качестве исходного сырья используют Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeOOH$, ZnO, $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$ и TiO_2. Прокаленный продукт измельчают в порошок с удельной поверхностью 3-6 $м^2/г$ по БЭТ. Пигмент обладает пониженной токсичностью и повышенной устойчивостью к нагреванию по сравнению с желтым кадмиевым пигментом.

Сульфид цинка входит в состав желтого кадмиевого пигмента. Этот пигмент по химическому составу представляет собой сульфид кадмия CdS или его изоморфную смесь с сульфидом цинка $CdS•nZnS$. Меняя соотношения между сульфидами кадмия и цинка получают целую гамму цветов от лимонного до оранжево-желтого [Игнатьева, с. 11].

Эти пигменты обладают высокой свето - и атмосферостойкостью.

Плотность желтых пигментов 4200 - 4700 $кг/м^3$, маслоемкость 26 - 45, укрывистость 30 - 60 $г/м^2$. Дисперсность зависит от способа получения пигмента.

Желтые кадмиевые пигменты имеют высокую стоимость и поэтому применяются, главным образом, в производстве художественных красок. Кроме того, они используются для окрашивания синтетических волокон, пластмасс, а также для изготовления цветного стекла. Для чернения светозащитных устройств, диаграмм, тепловых экранов, ослабителей световых потоков и т.п.

хорошо зарекомендовало себя черное никелевое покрытие, в состав которого входит 36% сульфида цинка.

Хлоридом цинка обрабатывают ультрамарин, пригодный для применения в качестве синьки для конструкционных материалов покрытий, в печатных красках, для красок крашения бумаги, текстильных материалов и т.п. [Беленький, с.136].

Список литературы

1. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. М.: Химия, 1990. 384 с.

2. Беленький Е.Ф., Рискин И.Ф. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.

3. Горелик И.В. Свойства пигментной окиси цинка, полученной разными способами / И.В.Горелик, М.А.Штерн, Л.Н.Гогина // Лакокрасочные материалы и их применение. 1974. № 6. С. 12 -16.

4. Эстрин И.А. Дисперсные характеристики оксида цинка, полученного разными способами / И.А.Эстрин, В.Ф.Фурсенко, Л.Н.Гогина // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 5. С. 24 – 28.

5. Родный П.А., Ходюк И.А. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 111 № 5 С. 814 – 824.

6. Корсунский Л.Ф. Неорганические пигменты / Л.Ф.Корсунский, Т.В.Калинская, С.Н.Степин. СПб.: Химия. 1992. 336 с.

7. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. М.: ООО Пэйнт-Медиа. 2005. 168 с.

8. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И.Ермилов, Е.А.Индейкин, И.А.Толмачев. Л.: Химия. 1987. 200 с.

9. Беляева К.Н. Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева / К.Н.Беляева, Т.В.Тодорова, М.Г.Шпинько. М.: Химия. 1971. 160 с.

10. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: 2008. 448 с.

11. Разработка желтых кадмиевых пигментов с пониженным содержанием кадмия / И.В.Игнатьева, Т.В.Каменская, Л.Ф.Корсунский и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1965. № 1. С. 10 -13.

Разработка состава и технологии выпуска липкой массы многоразового использования

Кацак Л.А.[a], Широкова Е.С.[b], Бурков А.А.[c]
студент IV курса бакалавриата [a]
кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров[b,c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: lkrabbit@mail.ru[a], clevergirl@mail.ru[b], aa_burkov@vyatsu.ru[c]

Аннотация: работа посвящена разработке состава и технологии выпуска продукта – липкой массы, предназначенной для крепления легких предметов на вертикальные поверхности. В работе проведен анализ состава и свойств импортных аналогов данной продукции, представленных на рынке, методами газовой хроматомасс-спектрометрии, термического анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии. На основе полученных данных предложены композиции, включающие в себя различные полимерные основы, а также комбинации масел и наполнителей в различных соотношениях. Проведены сравнительные испытания ряда лабораторных образцов различного состава на основе отечественных ингредиентов, с их импортными аналогами, показавшие, что лабораторные образцы не уступают аналогам по пределу прочности при отрыве, однако могут оставлять легкоудаляемые следы на шероховатых поверхностях. Отобраны перспективные рецептуры для дальнейшей работы.

Ключевые слова: крепление, адгезия, липкость, многократное использование.

Мир совершенствуется каждый день, изобретая и открывая что-то новое. Многие ученые, исследователи и разработчики пытаются воплотить то, что упростит нашу жизнь, сделает ее комфортнее и интереснее.

Так изобретение скотча подарило возможность прикреплять на вертикальную поверхность легкие предметы – бумагу, плакаты, фотографии. Однако при его использовании могут оставаться трудноудаляемые следы или может происходить повреждение поверхности прикрепления. Такие же сложности могут возникнуть и при использовании канцелярских скрепок и кнопок.

Во многих офисах и учреждениях стены покрывают специальной грунтовкой, обеспечивающей возможность использования поверхности в качестве доски. Применение стандартных канцелярских крепежей для крепления чего-либо на такие поверхности также приводит к их повреждению.

В результате встает вопрос о разработке материала, решающего возникшее техническое противоречие: необходимо обеспечить надежное крепление предметов и при этом отсутствие загрязнений и порчу поверхностей, после их удаления.

Решить возникающее противоречие позволяет использование липких масс. Липкая масса представляет собой резиноподобный продукт в виде пластинки. Специфичность рецептуры обеспечивает возможность многократного использования без снижения качества крепежа, легкость удаления и отсутствие следов.

На сегодняшний день на российском рынке представлены липкие массы импортного производства. Но они отсутствуют в широком доступе, во многих магазинах о таком продукте не знают, и чтобы приобрести его, необходимо делать заказ на интернет сайтах. Отечественные производители отсутствуют. Стоимость импортных продуктов составляет порядка 140-190 руб./50 грамм без учета доставки.

Что касается российского рынка канцелярских принадлежностей, то согласно исследованиям [1] в 2017 году импорт канцелярских принадлежностей снизился. Хорошую конкуренцию составляет отечественное производство. Многие российские производители [2] в целом наблюдали рост продаж различных канцелярских товаров с учетом сокращения среднего чека потребителей. Поэтому целью данной работы является разработка продукта на основе отечественных ингредиентов, а также технологии его выпуска, который обеспечивал бы надежное крепление легких предметов и отсутствие следов на поверхности прикрепления после удаления.

Для выявления конкурентных преимуществ и оценки свойств представленных на рынке продуктов был проведен анализ их состава. Были отобраны образцы Faber-Castell «Tack-It» (Германия), UHU «Patafix» (Германия) и Quelyd «Blu Tack» (Великобритания). Для проведения испытаний использовались газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010 Plus ф.Shimadzu, прибор синхронного термического анализа DTG-60 ф.Shimadzu и энергодисперсионный рентгеновский спектрометр EDX-720 ф.Shimadzu.

По результатам анализа было выявлено, что представленные на рынке липкие массы представляют собой высоконаполненные (до 75-80%) композиции. Среди продуктов пиролиза образцов были обнаружены многочисленные фрагменты полиизобутиленовых цепей (трет-бутила) с различной молекулярной массой, что позволяет предположить наличие в образцах в качестве полимерной основы полиизобутилена. Продуктов пиролиза остальных широко распространенных полимеров/добавок обнаружено не было. Содержание основных компонентов изменяется от марки к марке незначительно.

На основании полученных данных, были приготовлены композиции на основе полиизобутилена П 20 с различным содержанием наполнителя. В качестве наполнителя использовалась комбинация мела и диоксида титана в различных соотношениях.

Изготовление композиции осуществлялось на вальцах путем последовательного введения ингредиентов, температура валков составляла 30 °С.

Образцы на основе полиизобутилена П 20 не соответствовали заданным требованиям. Уже при комнатной температуре композиции проявляли хладотекучесть, а также оставляли следы на поверхностях различного типа, в том числе на бумаге.

В ходе дальнейшей работы была произведена замена полимерной основы композиции на бутилкаучук. Полученные образцы оказались жесткими и также не отвечали ранее заданным требованиям. Для снижения жесткости композиции в нее вводилось вазелиновое масло, а также варьировалось содержание наполнителя. Ряд полученных композиций обеспечивал возможность многократного использования без снижения качества крепежа и легкость удаления.

Для дальнейших испытаний были отобраны следующие образцы: Л-1 – образец с повышенным содержанием наполнителя; Л-2 – образец с оптимальным соотношение компонентов; Л-3 – образец с повышенным содержанием масла.

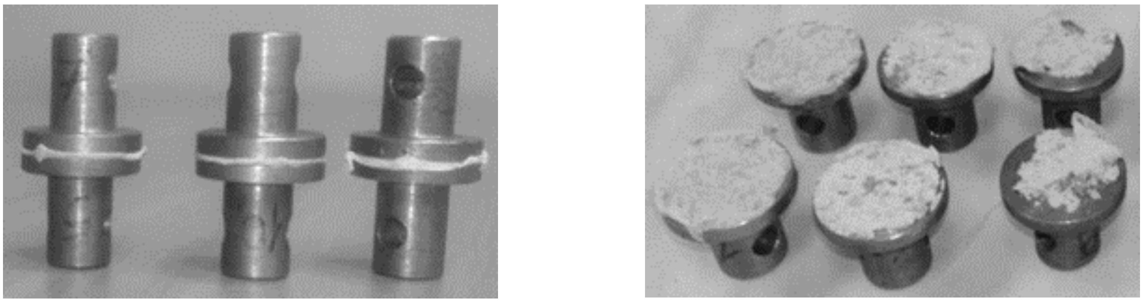
Для сравнения свойств полученных композиций с импортными аналогами была определена прочность при отрыве в соответствии с ГОСТ 14760-69 [3]. Образцы склеивались из двух одинаковых частей («грибков») и выдерживались не менее 12 ч до испытания (рис.1, а). До испытания образцы измерялись по диаметру с двух сторон клеевого шва с точностью до 0,1 мм и определялась толщина клеевого шва. Испытания проводились с постепенным нарастанием нагрузки до разрушения образца. Скорость движения зажима машины составляла 20 мм/мин. Фиксировалась наибольшая нагрузка. Испытания проводились на разрывной машине AGX ф.Shimadzu.

После испытания обе части образцов подвергались визуальному осмотру для определения характера разрушения (рис.1, б), а по полученным данным производился расчет предела прочности. Результаты расчета прочности при отрыве представлены ниже (рис.2). Как видно из представленных данных, лабораторные образцы не уступают аналогам по пределу прочности.

Визуальный осмотр «грибков» после проведения испытания показал, что в основном, разрушение происходит по липкому образцу, что свидетельствует о том, что в момент разрыва силы адгезии превышают силы когезии.

Образцы «Patafix», «Blu Tack» и Л-2 на «грибках» оставили меньше следов, которые легко удалялись. Трудноудаляемые следы оставил образец Л-3.

Испытания образца Л-2 в реальных условиях эксплуатации показали, что в отличие от липких масс импортного производства, которые не оставляют следов на поверхностях различного типа, опытный образец может оставлять следы на шероховатых поверхностях. Также отмечено, что в случае использования опытного образца Л-2 для длительного крепления предметов на поверхности прикрепления остаются следы, которые, однако, можно легко удалить.



а б

Рисунок 1. Определение прочности при отрыве по ГОСТ 14760-69: а – склеенные образцы до испытания; б – образцы после испытания.

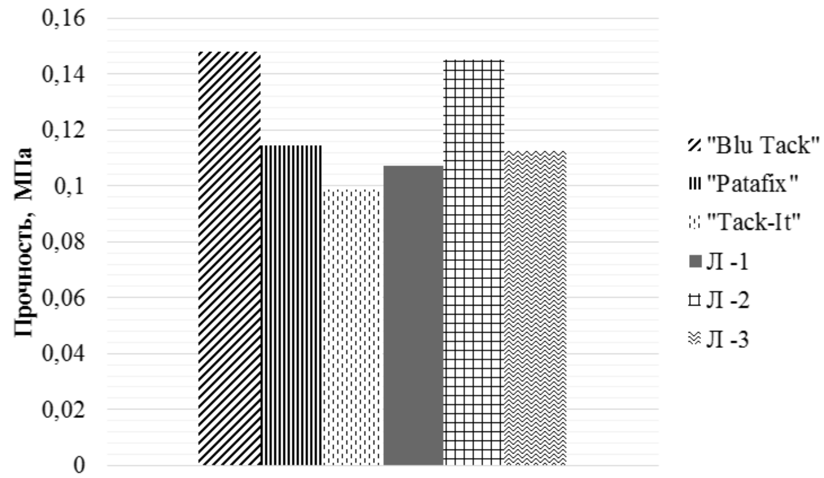


Рисунок 2. Результаты определения предела прочности соединений при отрыве.

Дальнейшую работу предполагается проводить в направлении снижения адгезии композиции к шероховатым поверхностям и повышения когезии за счет введения модифицирующих добавок.

Список литературы

1. Объем рынка канцтоваров в I пол. 2017 года составил $985 млн // СЕГМЕНТ. Первый национальный канцелярский портал URL: http://www.segment.ru/review/news_business/obyem_ryinka_kantstovarov_v_i_pol_2017_goda_sostavil_9850_mln/ (дата обращения: 21.01.2018).

2. Засилие СТМ, сокращение среднего чека и непростой 2018-й // СЕГМЕНТ. Первый национальный канцелярский портал URL: http://www.segment.ru/review/interview/zasilie_stm_sokraschenie_srednego_cheka_i_neprostoy_2018y/ (дата обращения: 21.01.2018).

3. ГОСТ 14760-69 Клеи. Метод определения прочности при отрыве. Прин. 01.01.70 № 708 // Издательство стандартов № 1988// Copyright © 2001-2018 URL: https://ohranatruda.ru/ot_biblio/norma/238761 (дата обращения 18.01.2018).

Технология получения и регенерации твердоэлектролитной мембраны датчика активности двухвалентного железа

Кошелева Е. В.[a], Ананченко Б. А.[b], Пентин М. А.[c]
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии[a]
ассистент кафедры неорганической и физической химии[b]
аспирант кафедры неорганической и физической химии[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: lab230@rambler.ru[a,b,c]

Аннотация: В ранее выполненной на кафедре НиФХ ВятГУ работе в составе датчиков активности двухвалентного железа была использована твердоэлектролитная мембрана (ТЭМ) из железо-натриевого бета-глинозема с покрытием из нестехиометрической закиси железа, технология получения которой была предварительно разработана. Однако указанная технология достаточно трудоемка и отличается слабой воспроизводимостью, что приводит к ошибке измерения активности Fe^{2+} в случае некачественного нанесения покрытия. Целью настоящей работы явилось усовершенствование технологии получения железо-натриевого β-глинозема из натриевого β-Al_2O_3 и технологии нанесения покрытия железопроводящего твердого электролита (ТЭ) нестехиометрической закисью железа, а также исследование возможности регенерации отработанных железопроводящих твердоэлектролитных мембран. Фазовый состав полученных образцов контролировался РФА на дифрактометре УРС-50ИМ в FeK_α излучении, качество покрытия оценивалось при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV. Электролитические свойства синтезированной ТЭМ исследованы кондуктометрическим методом на переменном токе с частотой 100 кГц и методом ЭДС в ячейках, обратимых относительно ионов железа. Апробацию мембраны проводили в датчиках активности со сплавами железо-сурьма и железо-свинец в качестве измерительных электродов. Железо-натриевый бета-глинозем получен из Na^+ - β-Al_2O_3 методом ионного обмена из расплава $FeCl_2$. Определены параметры синтеза для получения максимальной степени ионного обмена (99%). Разработана методика удаления избытка расплава $FeCl_2$ из синтезированного Fe^{2+} - Na^+ - β - Al_2O_3. Усовершенствована технология нанесения покрытия из закиси железа на железо-натриевый бета-глинозем, при этом аналогичные качества покрытия достигаются при выполнении процесса в одну стадию вместо двух при температуре 1100 - 1360 К в равновесной атмосфере, создаваемой аргоном и присутствием порошка закиси железа. Исследована возможность регенерации ТЭМ путем повторного ионного обмена и повторного нанесения покрытия. Измерены электропроводность и средние ионные числа переноса регенерированных ТЭМ. Выяснено, что регенерация только частично восстанавливает электролитические свойства. Исследована возможность применения регенерированной ТЭМ для определения содержания железа в сплаве железа с сурьмой. Использование регенерированной ТЭМ возможно с предварительной калибровкой для иссле-

дования сплавов системы $Fe - Sb$ с содержанием железа в области концентрации от 4,85 до 10,3 вес.%.

Ключевые слова: железо-натриевый бета-глинозем, криохимический метод, закись железа, ионный обмен.

Введение

Керамические ионселективные мембраны с униполярной проводимостью, высокой подвижностью ионов и высокой механической прочностью в широком интервале температур являются основой для создания новых типов источника тока, электрохимических датчиков и преобразователей [Чеботин, с.312]. Одним из перспективных керамических материалов является натриевый бета-глинозем, способный к обмену подвижных ионов натрия на другие одно- и двухвалентные ионы, размеры которых сопоставимы с размерами иона натрия [Иванов - Шиц, с. 276]. Имеются сведения о железо-замещенном бета-глиноземе, апробированном в качестве твердоэлектролитной мембраны в датчиках активности двухвалентного железа в сталях и сплавах [Комм, А.с. 945073 (СССР) С 01 F 7/02]. В работе [Калинина, эл. диск НПК-2018] рассмотрена возможность увеличения селективности такой мембраны по отношению к ионам Fe^{2+} путем нанесения на Fe^{2+} - Na^{+} - β-Al_2O_3 покрытия из нестехиометрической закиси железа $Fe_{1-x}O$ и разработана технология нанесения покрытия с последующей термообработкой. Однако указанная технология достаточно трудоемка и отличается слабой воспроизводимостью, что приводит к ошибке измерения активности Fe^{2+} в случае некачественного нанесения покрытия.

Цели и задачи

Целью настоящей работы явилось усовершенствование технологии получения железо-натриевого β-глинозема из натриевого β-Al_2O_3 и технологии нанесения покрытия железопроводящего твердого электролита (ТЭ) нестехиометрической закисью железа, а также исследование возможности регенерации отработанных железопроводящих твердоэлектролитных мембран.

В этой связи решались следующие задачи: отработка технологии получения железо-натриевого бета-глинозема, усовершенствование технологии нанесения покрытия из закиси железа на твердый электролит Fe^{2+} - Na^{+} - β-Al_2O_3; разработка технологии регенерации твердоэлектролитной мембраны после длительного использования в электрохимических ячейках (ЭХЯ); исследование электролитических свойств свежеприготовленных, отработанных и регенерированных образцов твердоэлектролитной мембраны; изучение возможности практического применения регенерированных мембран для анализа сплавов Fe-Sb с малым содержанием железа.

Экспериментальная часть. Обсуждение результатов.

Исходным материалом для получения Fe^{2+}-β-Al_2O_3 служили поликристаллические образцы полиалюмината натрия со структурой β-глинозема, синтезированные по криохимической технологии [Комм, А.с. 945073 (СССР) С 01 F 7/02; Калинина, эл. диск НПК-2018] на кафедре неорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова . Для замещения натрия на железо образцы натриевого β-глинозема обрабатывались в многократном избытке расплава хлористого железа (марки «ч.д.а.»), в котором происходила следующая химическая реакция

$$Na_2O\cdot nAl_2O_{3(\text{тв.})}+x/2FeCl_{2(\text{ж.})}\rightleftarrows(Na_{2-x}Fe_{x/2})O\cdot nAl_2O_{3(\text{тв.})}+xNaCl_{(\text{ж.})} \quad (1)$$

В процессе ионного обмена происходит пропитка поликристаллических образцов расплавом хлористого железа, наличие которого нарушает однофазность материала. Расплав $FeCl_2$ удаляли очищением образцов β-Al_2O_3 от закристаллизовавшегося расплава механически, а затем отмывкой в кипящем этиловом спирте с обратным холодильником. Отмывка считалась законченной по достижении постоянного веса образцов. Степень ионного обмена натрия на железо оценивалась из результатов химического анализа на натрий. Фазовый состав полученных образцов контролировался на дифрактометре УРС-50 ИМ со сцинтилляционным счетчиком на FeK_{α}-излучении.

Для отработки технологии получения железо-бета-глинозема варьировались температура и продолжительность обработки образцов в расплаве $FeCl_2$. Полученные экспериментальные данные показали, что время выдержки не играет существенной роли. Интенсивно процесс обмена идет только в начальный период, что подтверждается [Dunn, p. 203]. В большей степени результаты ионного обмена зависят от температуры, однако повышать температуру выше 1000 К нецелесообразно из-за летучести расплава.

Методика получения покрытия из закиси железа на железонатриевом твердом электролите, разработанная нами в [Калинина, эл. диск НПК-2018], состояла из двух стадий термообработки образцов: высокотемпературной и низкотемпературной. Параметры стадий приведены в таблице 1. Указанная методика позволяет получить прочное сплошное покрытие из закиси железа, но обладает рядом недостатков.

Во-первых, на качество получаемого покрытия влияет очень много факторов: подготовка поверхности образца перед нанесением покрытия, способ нанесения порошка закиси железа, толщина слоя закиси железа, температура и продолжительность термообработки, атмосфера опыта. Поэтому технология получения является плохо воспроизводимой.

Во-вторых, вследствие применения высоких температур термообработки (1450°С) появляется опасность выделения второй фазы α-Al_2O_3, что снижает электропроводность твердого электролита.

В- третьих, наличие двух стадий термообработки делает методику трудоемкой и усложняет технология нанесения покрытия.

Для упрощения технологии исследовалась возможность получения покрытия в одну стадию, при этом варьировались атмосфера и температура опыта.

Качество покрытия оценивалось на сканирующем микроскопе JSM-6510 LV. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты исследования упрощения технологии нанесения покрытия окиси железа

<table>
<tr><td rowspan="2">№ п/п</td><td colspan="3">Условия термообработки</td><td rowspan="2">Качество покрытия</td></tr>
<tr><td>атмосфера</td><td>Температура, ^{0}C</td><td>Время, мин</td></tr>
<tr><td>1.</td><td>Аргон

Аргон + Fe, FeO</td><td>Первая стадия 1450
Вторая стадия 600</td><td>5 – 10

120</td><td>FeO</td></tr>
<tr><td>2.</td><td>Гелий</td><td>1420</td><td>5 – 10</td><td>Fe, FeO</td></tr>
<tr><td>3.</td><td>Гелий</td><td>1360</td><td>5 – 10</td><td>FeO, не сплошное</td></tr>
<tr><td>4.</td><td>Гелий + Fe, FeO</td><td>1360</td><td>5 – 10</td><td>следы Fe, FeO</td></tr>
<tr><td>5.</td><td>Гелий + Fe, FeO</td><td>600</td><td>120</td><td>FeO, непрочное</td></tr>
<tr><td>6.</td><td>Аргон + FeO</td><td>1360</td><td>5 – 10</td><td>FeO, прочное</td></tr>
<tr><td>7.</td><td>Аргон + FeO</td><td>1100 – 1200</td><td>5 – 10</td><td>FeO, прочное</td></tr>
<tr><td>8.</td><td>Аргон + FeO</td><td>980 – 1080</td><td>5 – 10</td><td>Fe, FeO непрочное</td></tr>
</table>

Упрощение технологии нанесения покрытия из закиси железа на железо-натриевый бета-глинозем, было достигнуто при выполнении процесса в одну стадию вместо двух при температуре 1100-1360°C в равновесной атмосфере, создаваемой аргоном и термической диссоциацией присутствующей закиси железа.

Исследовалась возможность регенерации твердоэлектролитной мембраны (ТЭМ) путем повторного ионного обмена и повторного нанесения покрытия. В результате многократного использования полученных ТЭМ в составе датчика-анализатора на двухвалентное железо в сплавах и сталях с течением времени электролитические свойства твердоэлектролитной мембраны ухудшаются и результаты измерений ЭДС ячеек становятся недостоверными. Ухудшение электролитических свойств проявляется в увеличении сопротивления образцов и уменьшении средних ионных чисел переноса вплоть до полного исчезновения ионной проводимости ТЭМ. Величины ЭДС в ячейках для измерения ионных чисел переноса

$$C, Fe_2O_3|FeO : Fe^{2+} - Na^{+} - \beta - Al_2O_3 : FeO|ZnFe_2O_4, ZnO, C \qquad (2)$$

с мембранами, многократно использованными в составе датчиков (далее – отработанные мембраны) значительно превышают теоретические э.д.с. в интервале температур 500-600°С. Электропроводность ТЭМ (Рис.1) уменьшается примерно на 0,5 порядка, а характер зависимости $\lg(\sigma + \chi) = f(\frac{1}{T})$ отработанных образцов (кривая 2) резко меняется по сравнению с первоначальной (кривая 1).

Это свидетельствует о том, что ТЭМ в рабочих условиях, находясь в контакте со сплавами Fe-Sb и Fe-Pb, претерпевает структурные и химические изменения. Так, на границе закиси железа – сплав Fe-Pb может происходить химическая реакция с образованием феррита свинца $PbFe_2O_4$, кроме того, в местах, не имеющих покрытия, свинец может механически проникать в поры поликристаллического твердого электролита, создавая вероятность появления доли электронной проводимости. Свинец может также внедряться в кристаллическую решетку бета-глинозема и замещать ионы железа, уменьшая тем самым концентрацию носителей заряда. Именно нарушением сплошности покрытия в процессе работы, уменьшением концентрации ионов двухвалентного железа и возможным появлением электронной проводимости можно объяснить увеличением сопротивления и резкое сужение зоны проводимости по ионам железа (участок 1 кривой 2) по сравнению с кривой 1 для свежеприготовленной ТЭМ и появление на ней участков со смешанной, по ионам Fe^{2+} и Na^{+}, и чисто натриевой проводимостью (участки 2 и 3 на кривой 2).

Очевидно по этой причине измеренные величины ЭДС ячейки значительно превышают теоретические и отражают не только ожидаемые электрохимические процессы, но и побочные процессы.

Высокая механическая прочность поликристаллических образцов твердого электролита и ее сохранение в процессе работы послужило основанием для исследования возможности регенерации ТЭМ. С учетом разработанной ранее технологии получения ТЭМ было выбрано три направления регенерации: 1) повторный ионный обмен; 2) повторное нанесение покрытия; 3) повторный ионный обмен и повторное нанесение покрытия.

Оценка целесообразности того или иного направления проводилось по следующим критериям: механическая прочность; средние ионные числа переноса; уровень и характер зависимости электропроводности от температуры.

Результаты измерения чисел переноса регенерированных ТЭМ свидетельствуют о том, что с помощью повторного ионного обмена или повторного нанесения покрытия удается только наполовину восстановить числа переноса ТЭМ по сравнению с первоначальным.

Повторный ионный обмен несколько повышает электропроводность образцов, что объясняется увеличением ионной составляющей проводимости, однако уменьшает механическую прочность образцов: образцы после повторного ионного обмена имели трещины. Ухудшением механических свойств можно объяснить низкие ионные числа переноса регенерированной ТЭМ.

Повторное нанесение покрытия снижало электропроводность образцов (кривая 4, Рис.1), так как при высоких температурах термообработки выделяется непроводящая фаза α-Al_2O_3. Механическая прочность ТЭМ при этом не ухудшается.

На основании полученных результатов применять третий метод регенерации оказалось нецелесообразно.

Таким образом, как показали исследования, путем регенерации восстановить первоначальные электролитические свойства отработанных ТЭМ не представляется возможным. Можно наполовину восстановить электролитический свойства методом повторного нанесения покрытия, но при этом появляется опасность образования второй фазы.

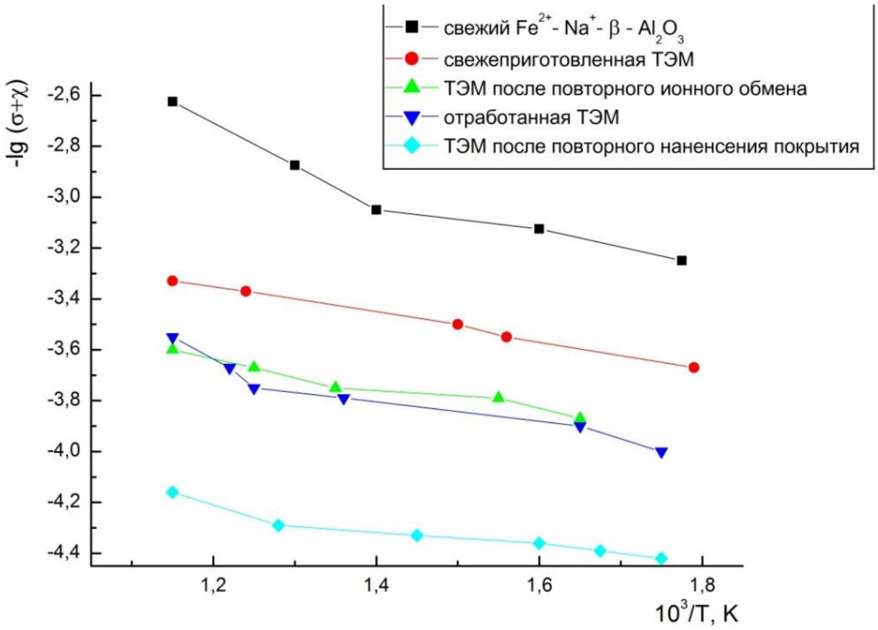


Рисунок 1. Зависимость электропроводности от температуры

Для выяснения принципиальной возможности использования регенерированной ТЭМ в составе датчиков на ионы двухвалентного железа проводились измерения ЭДС в гальваническом элементе

$$\mathrm{C, Fe|FeO : Fe^{2+} - Na^{+} - \beta - Al_2O_3 : FeO|Fe - Sb\ (сплав), C} \qquad (3)$$

с системой $\mathrm{Fe - Sb}$ с содержанием железа 4,85 вес.% в качестве измерительного электрода.

Расчет $E_{теор.}$ проводился по формуле:

$$E_т = -\frac{2{,}3\ RT}{zF} \lg C_{Fe(сплав)} \qquad (4)$$

в предположении, что активность равна концентрации железа в сплавах с малым содержанием железа.

Сходимость измеренных и рассчитанных величин ЭДС для регенерированных ТЭМ можно считать удовлетворительной. Она находится примерно на том же уровне, что для свежеприготовленной ТЭМ.

Таким образом, можно сделать вывод, что для сплавов системы $Fe - Sb$ с содержание железа от 4,85 до 10,3 вес.% регенерированная ТЭМ с соответствующей калибровкой может быть использована в электрохимическом датчике-анализаторе на ионы двухвалентного железа.

Заключение

Определены параметры синтеза железо-натриевого бета-глинозема методом ионного обмена. Выяснено, что степень ионного обмена максимальна (97%) при температуре 1000 K. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно из-за летучести расплава $FeCl_2$.

Усовершенствована технология нанесения покрытия из закиси железа на железо-натриевый бета-глинозем, при этом аналогичные качества покрытия достигаются при выполнении процесса в одну стадию вместо двух при температуре 1100 - 1360°C в равновесной атмосфере, создаваемой аргоном и присутствием порошка закиси железа.

Исследована возможность регенерации ТЭМ путем повторного ионного обмена и повторного нанесения покрытия. Измерены электропроводность и средние ионные числа переноса регенерированных ТЭМ. Выяснено, что регенерация только частично восстанавливает электролитические свойства.

Исследована возможность применения регенерированной ТЭМ для определения содержания железа в сплаве железа с сурьмой. Использование регенерированной ТЭМ возможно с предварительной калибровкой для исследования сплавов системы $Fe - Sb$ с содержанием железа в области концентрации от 4,85 до 10,3 вес.%.

Список литературы

1. Чеботин, В.Н. Электрохимия твердых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – М. : «Химия», 1978. – 312 с.

2. Иванов - Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 1 т. Т.2. - СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, - 2010. С. 276.

3. А.с. 945073 (СССР) С 01 F 7/02. Способ получения полиалюминатов щелочных металлов со структурой β-глинозема. /КирПИ; авт. Изобр. Комм Т.З., Кауль А.Р., Плохих А.А., Калинина Л.А., Третьяков Ю.Д. Опубл. 23.07.82 в Б.И. №27.

4. Калинина Л.А., Кошелева Е.В., Ушакова Ю.Н. Датчики активности двухвалентного железа на основе бета-глинозема // Общество, наука, инновации (НПК-2018) [Электронный ресурс]: сб. статей: Всерос. ежегод. науч.-практ. конф., апрель 2018 г. – Киров : [Науч. изд-во ВятГУ], 2018. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

5. Dunn B., Ostrom R.M., Seevers R., Farrington G.C. Solid State Jonics, 1981, №5, p. 203-204.

Оценка трофности Омутнинского водохранилища по физико-химическим и биологическим показателям

Кутявина Т. И.[a], Поникаровская А. Ю.[b]
кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры экологии и природопользования[a]
магистрант кафедры экологии и природопользования[b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b]
E-mail: usr12097@vyatsu.ru[a],ponikarovskaia@bk.ru[b]

Аннотация: Проблема загрязнения поверхностных вод с каждым годом становится всё более актуальной. Связано это в основном с развитием промышленности, ростом городов, поступлением в водоёмы огромного количества загрязняющих веществ, биогенных элементов через сточные воды поселений, сельскохозяйственных угодий, промышленных предприятий, что приводит к значительному увеличению количества эвтрофированных водоёмов, деградации в них как отдельных компонентов экосистемы, так и целых сообществ организмов. Данное исследование направлено на оценку степени загрязнения и трофности Омутнинского водохранилища Кировской области. Экспериментальная часть работы включала в себя проведение гидрохимического анализа с использованием современных физико-химических методов и биологического анализа проб макрозообентоса. По физико-химическим и биологическим показателям определены индексы загрязнения и классы сапробности воды для трёх участков Омутнинского водохранилища. Наиболее информативными показателями для определения трофности Омутнинского водохранилища и степени его загрязнения стали биологические показатели.

Ключевые слова: водохранилище, индекс загрязнения воды, сапробность, трофность.

Введение. Развитие промышленности и сельского хозяйства в последние десятилетия шло в основном с использованием традиционных методов без особого учета современных экологических требований. Это привело к проблеме качества водных ресурсов, так как они наиболее подвержены антропогенному прессу. Актуальная задача современности – разработка оптимальных методов и технологий очистки водных объектов, мер их социальной защиты и реабилитации. Важным этапом при этом является оценка экологического состояния водного объекта и его трофности. В научной литературе широко представлены методики определения трофности по биологическим показателям [Макарцева, Трифонова; Штина, Кондакова; Чертопруд; ГОСТ 17.1.2.04-77, с. 4], реже приводятся методики, основанные на результатах физико-химического анализа воды и донных отложений [ГОСТ 17.1.2.04-77, с. 1-2].

Цель исследования – оценить по физико-химическим и биологическим показателям степень загрязнения и трофность Омутнинского водохранилища.

Данный водоём образован в 1773 году с целью водоснабжения металлургического завода. Омутнинское водохранилище является русловым равнинным, создано путем сооружения земляной плотины на реке Омутной, левом притоке реки Вятки. Полный объём водоёма составляет 32,5 млн.$м^3$, площадь зеркала – 9,5 $км^2$. Бассейн р. Омутной и Омутнинского водохранилища охватывает часть территории Удмуртской республики и Кировской области, преимущественно располагается в пределах Омутнинского района Кировской области. Гидроэлектростанций в бассейне Омутной нет, судоходство и лесолав по реке в настоящее время отсутствуют. Площадь водосбора в основном занята лесами. [Кутявина, Домнина, Ашихмина, с. 132-133]

Методы исследования. Работа включала в себя отбор и проведение физико-химического и биологического анализа проб воды из Омутнинского водохранилища. Анализ проб проводился по аттестованным методикам на базе аккредитованной экоаналитической лаборатории института химии и экологии ВятГУ.

Отбор проб проводился ручным методом в октябре 2016 года на трёх участках Омутнинского водохранилища: верховье, центральном и приплотинном. Глубина отбора составляла 0,3 м. В приплотинной части водоёма предполагается более сильная степень антропогенной нагрузки, так как на берегу располагаются жилые дома и хозяйственные постройки. В средней части водохранилища степень антропогенной нагрузки ниже. В верховье водоёма антропогенная деятельность практически отсутствует, берега водохранилища используются местными жителями в целях рекреационной деятельности, охоты, рыбалки.

Результаты исследования, их обсуждение. Качество воды в Омутнинском водохранилище оценивали по ряду физико-химических показателей (табл. 1). Наиболее распространёнными загрязнителями поверхностных вод являются соединения азота и фосфора, вещества органической природы, присутствующие в хозяйственно-бытовых и ливневых сточных водах, а также поверхностно-активные вещества, входящие в состав синтетических моющих средств.

Таблица 1

Содержание загрязняющих веществ и химических показателей в воде Омутнинского водохранилища

Показатель, единицы измерения	Верховье	Центральный участок	Приплотинный участок
Ион аммония, мг/дм^3	0,31±0,11	0,25±0,09	0,22±0,08
Нитрит-ион, мг/дм^3	0,042±0,008	0,046±0,009	<0,02
Нитрат-ион, мг/дм^3	4,9±0,6	5,0±0,6	<0,1
Фосфат-ион, мг/дм^3	0,012 (менее 0,05)	0,072±0,012	0,33 (менее 0,05)
Кремний, мг/дм^3	1,21±0,29	0,97±0,27	1,08±0,26
Железо общее, мг/дм^3	0,32±0,08	0,29±0,07	0,29±0,07
Электропроводность, мкСм/см	137±14	118±12	117±12
Водородный показатель, ед. pH	7,5±0,2	6,6±0,2	7,5±0,2
АПАВ, мг/дм^3	0,026±0,010	<0,025	<0,025
Перманганатная окисляемость, мгО/дм^3	8,0±0,8	10,8±1,1	7,7±0,8
БПК$_5$, мгO_2/дм^3	4,0±0,6	5,4±0,8	3,9±0,5
ХПК, мгO_2/дм^3	32±10	43±13	31±9
Цветность, град. цветности	42±4	23,0±3,7	31,0±3,9

В ходе исследований проведено определение класса сапробности Омутнинского водохранилища. Результаты отражены в табл. 2.

Таблица 2

Определение класса сапробности для участков Омутнинского водохранилища [ГОСТ 17.1.2.04-77, с. 2]

Показатель	Участок водохранилища		
	Верховье	Центральный	Приплотинный
	Класс сапробности		
Растворенный кислород, % насыщения	β-мезосапробность	β-мезосапробность	β-мезосапробность
БПК$_5$, мгO_2/дм^3	полисапробность	полисапробность	полисапробность
Перманганатная окисляемость по Кубелю, мгO_2/дм^3	олигосапробность	β-мезосапробность	олигосапробность
Аммоний, мг/дм^3	β-мезосапробность	β-мезосапробность	β-мезосапробность
Нитраты, мг/дм^3	ксеносапробность	ксеносапробность	ксеносапробность
Нитриты, мг/дм^3	олигосапробность	олигосапробность	α-мезосапробность
Фосфаты, мг/дм^3	олигосапробность	β-мезосапробность	олигосапробность

В разных участках водоема класс сапробности изменяется от ксеносапробного до полисапробного, что связано с характером загрязнения водоёма, а также с неравномерным распределением химических веществ по акватории Омутнинского водохранилища.

Соответствие классов сапробности уровням природной трофии [ГОСТ 17.1.2.04-77, с. 6] следующее: классу ксеносапробности соответствует класс олиготрофии, олигосапробности – мезотрофии, бетамезосапробности – евтрофии, альфамезосапробности и полисапробности – класс гипертрофии.

В ходе работы была проведена оценка степени загрязнения воды Омутнинского водохранилища по индексу загрязнения воды (ИЗВ). Результаты представлены в табл.3.

Таблица 3

Определение степени загрязнения воды по индексу загрязненности воды на участках Омутнинского водохранилища

Участок водохранилища	Верховье	Срединная часть	Приплотинная часть
ИЗВ	<0,2	<0,2	<0,2
Характеристика качества воды по ИЗВ	Очень чистая	Очень чистая	Очень чистая

Качество воды на всех обследуемых участках Омутнинского водохранилища соответствует I классу, вода характеризуется как «очень чистая».

В ходе работы был определен индекс экологического состояния, по которому определяли категорию водоёма.

Индексы экологического состояния рассчитывались по 2 группам показателей: химическим и биологическим. Балльная оценка для Омутнинского водохранилища по этим группам представлена в табл. 4 и табл. 5.

Таблица 4

Вычисление балльной оценки для Омутнинского водохранилища по концентрации химических веществ

Показатель	Верховье	Центральный участок	Приплотинный участок
	Баллы		
ХПК	2	2	2

Нитраты	1	1	4
Нитриты	2	2	3
Фосфаты	4	3	3

Биологические показатели определялись в ходе выполнения научного исследования автором [Кутявина, с. 99-100].

Таблица 5

Вычисление балльной оценки для Омутнинского водохранилища по биологическим показателям

Показатель	Верховье	Центральный участок	Приплотинный участок
	Баллы		
Биомасса	0	0	0
Численность макрозообентоса	4	4	4
Индекс видового разнообразия Шеннона	2	2	1

Числовые диапазоны индекса экологического состояния экосистемы варьировались от 2,1 до 2,4 на трёх обследованных участках водохранилища, что соответствует категории «зона экологического кризиса» (2-3).

Заключение. Результаты физико-химического и биологического анализа воды из Омутнинского водохранилища позволили определить индексы загрязнения воды и классы сапробности водоёма. Качество воды на всех участках Омутнинского водохранилища, определённое по физико-химическим показателям, соответствует I классу, вода характеризуется как «очень чистая». Однако, согласно данным физико-химического и биологического анализа, в разных участках водоёма класс сапробности изменяется от ксеносапробного до полисапробного, что связано с характером загрязнения водоёма. Таким образом, наиболее информативными показателями для определения трофности Омутнинского водохранилища и степени его загрязнения стали биологические показатели. В дальнейшем планируется расширить перечень определяемых биологических характеристик водохранилища для определения экологического состояния данного водного объекта.

Список литературы

1. Макарцева Е. С., Трифонова И. С. Особенности сезонного функционирования сообществ фито- и зоопланктона в озерах различной трофии // Антропогенные изменения экосистемы малых озёр (причины, последствия, возможность управления). СПб., 1991. С. 300–304.

2. Штина Э. А., Кондакова Л. В., Маркова Г. И. Биоиндикация качества воды с использованием водорослей (альгоиндикация) // Экология родного края. Киров: Вятка, 1996. С. 297–302.

3. Чертопруд М. В. Модификация метода Пантле-Бука для оценки загрязнения водотоков по качественным показателям макрозообентоса // Водные ресурсы. 2002. Том 29, № 3. С. 337–342.

4. ГОСТ 17.1.2.04-77. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов. Прин. 27.06.1977 ; действ. с 01.07.1978. М. : Государственный комитет стандартов, 1977. URL: http://docs.cntd.ru/document/1200026772 (дата обращения 07.02.2018).

5. Кутявина Т.И., Домнина Е.А., Ашихмина Т.Я. Оценка качества воды Омутнинского водохранилища с использованием физико-химических и биоиндикационных методов // Проблемы региональной экологии. 2014. №1. С.131–137.

6. Кутявина Т. И. Изучение процессов эвтрофикации водных объектов Кировской области : диссертация ... кандидата биол. наук : 03.02.08. Киров, 2017. 139 с.

Исследование питтинговой коррозии нержавеющих сталей в растворе NaCL

Лихачев В.А.[a], Сметанина М. В.[b], Тупицин М. А.[c]
кандидат химических наук, доцент кафедры ТЭП[a]
магистрант кафедры ТЭП[b]
студент кафедры ТЭП[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail: lihachev@vyatsu.ru[a]

Аннотация

Исследование склонности нержавеющих сталей к питтинговой коррозии проводилось электрохимическим методом. Снимались полные анодные кривые и анодные кривые с циклированием. Отработана методика снятия анодных поляризационных кривых с циклированием на примере коррозии нержавеющих сталей AISI 430(хромистой) и AISI-321(хром-никелевой) в 3% растворе NaCl. Из анодных кривых с циклированием определялись базисы питингообразования и репассивации. Показано, что величина базисов питтингообразования и репассивации, использующихся в качестве критериев для определения склонности сталей к питтинговой коррозии хорошо согласуется с их составами и реальной стойкостью сталей в хлоридных растворах. Отработанная методика использована при организации лабораторной работы для магистрантов направления «Химическая технология» в курсе «Современные проблемы коррозии и защиты металлов». Созданная лабораторная установка может также активно использоваться в научной работе и УНИРС при исследовании питтинговой коррозии промышленных нержавеющих сталей в конкретных коррозионных средах.

Ключевые слова: Питтинговая коррозия, анодные кривые с циклированием, базисы питтингообразования и репассивации, стали AISI 430 и AISI-321.

Среди многочисленных видов коррозии одним из наиболее часто встречающихся и опасных, вызывающих выход оборудования из строя, является питтинговая коррозия [Семенова, с.123]. Она особенно характерна для коррозионноустойчивых нержавеющих сталей, широко применяемых в химической промышленности, в частности, на производствах по получению минеральных удобрений.

Чтобы успешно бороться с таким опасным врагом, как питтинговая коррозия необходимо ознакомиться с особенностями ее возникновения и протекания, влиянием различных факторов на ее скорость и знать методы исследования питтинговой коррозии.

В этой связи в курс «Современные проблемы коррозии», читаемый для магистрантов направления «Химическая технология» введен раздел «Питтиговая коррозия». Для лучшего усвоения этого раздела недостаточно лекционного рассказа о питтинговой коррозии и желательна разработка новой лабораторной работы, позволяющей студентам приобрести практические навыки исследования питтинговой коррозии.

Целью настоящей работы и является разработка методики проведения новой лабораторной работы в рамках курса для магистрантов «Современные проблемы коррозии и защиты металлов».

Согласно литературным данным питтинговая коррозия нержавеющих сталей чаще всего наблюдается в растворах NaCl, поэтому именно 3% нейтральный раствор NaCl был выбран для отработки методики лабораторной работы. Исследование питтинговой коррозии проводилось на сталях AISI 430 (12Х17) и стали AISI 321 (08Х18Н10Т). Эти стали являются одними из наиболее распространенных сталей, широко использующихся на производствах большой химии. Кроме того, сталь 12Х17 относится, согласно работе [Журавлев, с. 234], к группе сталей, использующихся в средах с низкой коррозионной агрессивностью, а сталь 08Х18Н10Т в средах со средней коррозионной агрессивностью. В качестве основного метода исследования, в соответствии с литературным обзором, был выбран метод снятия циклических поляризационных кривых с последующим определением базисов питтингообразования и репассивации в соответствии с ГОСТ 9.912-89 [ГОСТ 9.912-89, стр. 7].

Исследования проводились на потенциостате Р-30 на образцах из нержавеющих сталей площадью 1-2 см^2. Нерабочая часть электродов изолировалась кислотостойким лаком ХВ-784.

Перед снятием каждой поляризационной кривой рабочая часть электрода зачищалась с помощью алмазного надфиля, а далее шлифовальной бумагой так, чтобы поверхность всегда была идентичной. В опытах использовалась ячейка, выполненная из органического стекла размером 3 и 8 см и высотой 7 см, рабочий объем ячейки составлял 100 $см^3$. В качестве вспомогательного электрода использовался электрод из никеля площадью $18 см^2$ (так как никель достаточно пассивен в исследуемых средах, и на нем идут только реакция выделения водорода). В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод с 0,1н раствором KCl и потенциалом 0,201В. Электрод сравнения помещался в стакан объемом 50 мл с электролитом. Стакан и ячейку соединяли с помощью капилляра Габера-Луггина, подводя один конец капилляра вплотную к исследуемому электроду. Растворы для исследований готовились на дистиллированной воде с использованием сухой соли NaCl (ХЧ ГОСТ 4233-77).

Первоначально на исследуемых сталях снималась общая анодная кривая с измеренного значения потенциала свободной коррозии до значения максимального тока в 0,8А, что близко к предельному току потенциостата.

На рис 1. и 2 приведены общие поляризационные кривые для сталей AISI 430 и AISI-321.

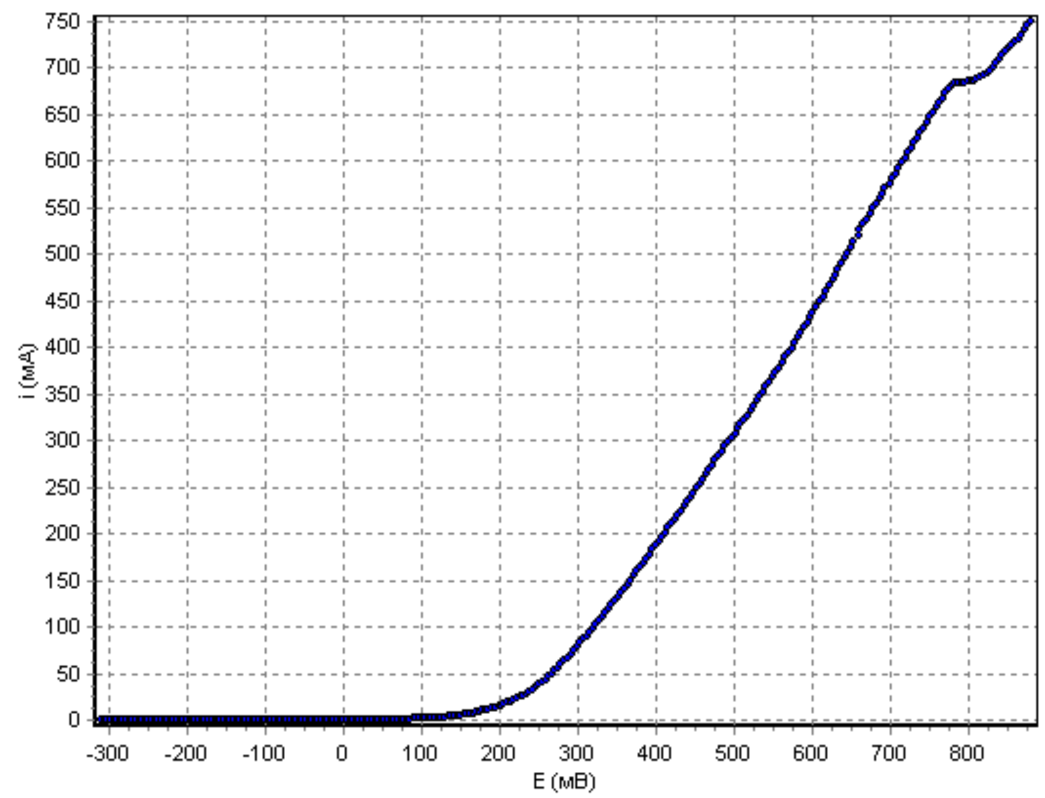


Рисунок 1. Общая анодная поляризационная кривая для стали AISI 430 в растворе NaCl

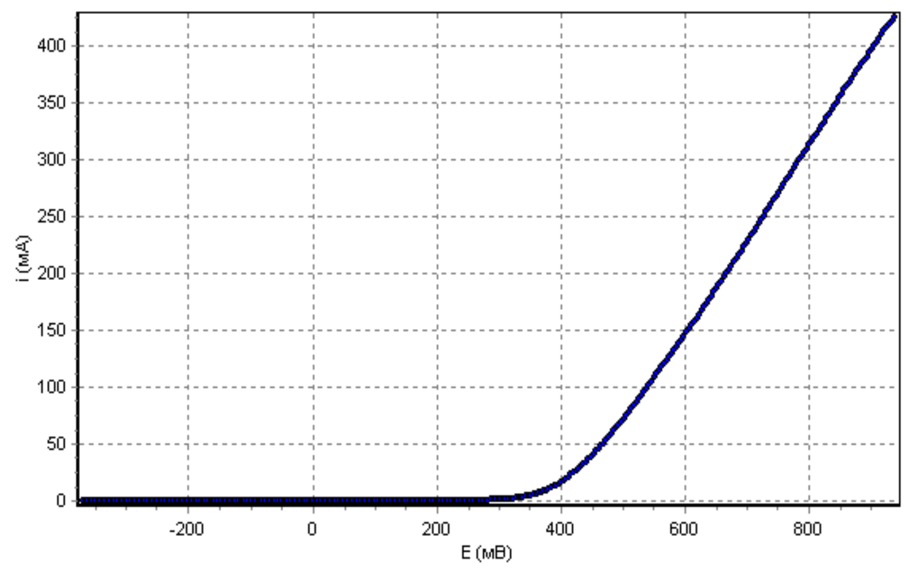


Рисунок 2. Общая анодная поляризационная кривая для стали AISI 321 в растворе NaCl

Как видно из рисунков исследуемые стали при потенциале коррозии пассивны, но при положительных потенциалах в 150-250 мВ по хлорсеребряному электроду стали активируются и на них наблюдается интенсивная питтинговая коррозия, хорошо заметная даже при однократном снятии анодной поляризационной кривой.

С помощью общей анодной поляризационной кривой определялся потенциал переключения анодной поляризационной кривой на обратный ход при снятии кривых циклирования согласно ГОСТ 9.912-89. Как показали предварительные опыты наиболее целесообразно переключать анодную поляризационную кривую на обратный ток при потенциале, дающем на общей поляризационной кривой значение анодного тока равное 350-500 мА. В этом случае кривая циклирования всегда укладывается в допустимый диапазон тока, который способен давать потенциостат.

На рис. 3 и 4 приведены анодные поляризационные кривые с циклированием.

Для каждой стали кривые с циклированием снимались для оценки воспроизводимости не менее 5 раз. Из кривых циклирования были определены базисы питтингообразования и репассивации в соответствии с ГОСТ 9.912-89. Средние значения базисов питтингообразования и репассивации приведены в таб.1.

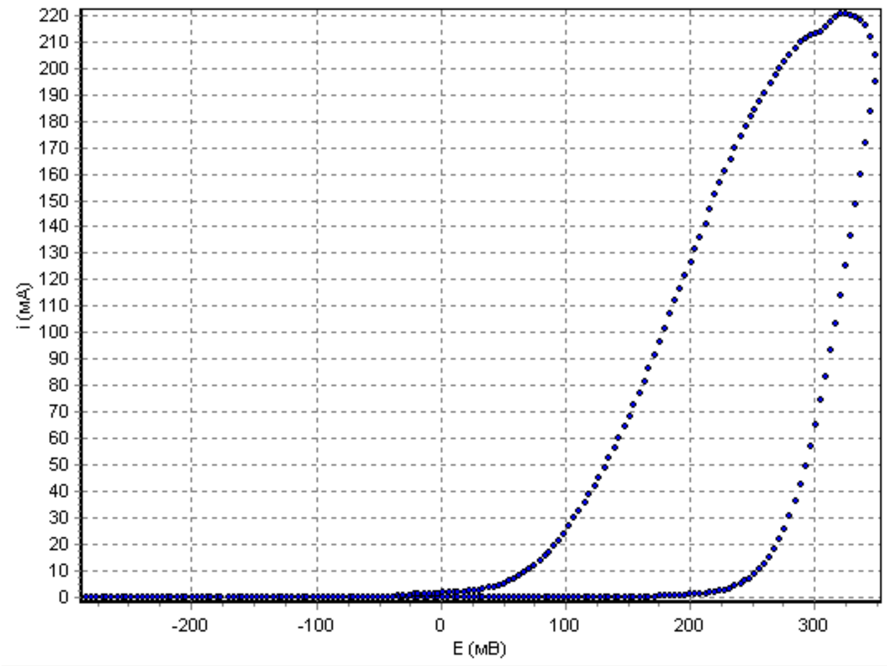


Рисунок 3. Анодная поляризационная кривая с циклированием для стали AISI 420 в растворе NaCl

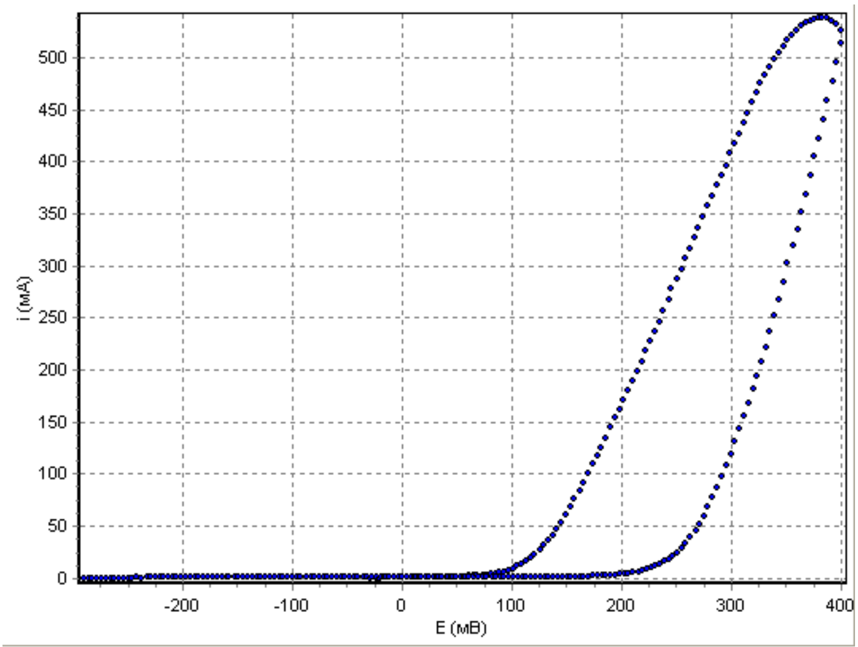


Рисунок 4. Анодная поляризационная кривая с циклированием для стали AISI 321 в растворе NaCl

Таблица 1

Значения базисов питингообразования и репассивации исследованных сталей в 3% растворе NaCl

Сталь	$\mathcal{E}_{кор}$	$\mathcal{E}_{пит}$	$\mathcal{E}_{реп}$	$\Delta\mathcal{E}_{пит}$	$\Delta\mathcal{E}_{реп}$

AISI 430	-300	180	0	480	300
AISI 321	-300	220	80	520	380-

Как видно из таблицы сталь 430 имеет меньшие значения, как базиса питингообразования так и базиса репассивации, что говорит о ее большей склонности к питтинговой коррозии, это хорошо согласуется с составом изученных нержавеющих сталей. Сталь AISI-321 за счет дополнительного легирования никелем является более стойкой к локальным формам коррозии, в частности к питтинговой коррозии [Сокол, с.72].

Таким образом, опробованная в работе методика определения склонности нержавеющих сталей к питтнговой коррозии может быть вполне использована в качестве лабораторной работы для магистрантов. Методика позволяет проводить лабораторную работу, как исследовательскую, задавая разные варианты сталей и разные варианты коррозионных сред, в том числе реальных. Лабораторная установка может также активно использоваться в научной работе и УНИРС при исследовании питтинговой коррозии промышленных нержавеющих сталей в конкретных коррозионных средах.

Список литературы

1.Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии М.: ФИЗМАТЛИТ,2006. 376 с

2. Журавлев В.И., Николаева О.И. Машиностроительные стали. Справочник. М.: Машиностроение. 1981. 391 с.

3. ГОСТ 9.912-89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. Введен 01.01 1991 М.: Издательство стандартов. 1993.

4. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справочник/ И.Я. Сокол и др. –М.: Металлургия, 1989. 400 с

Синтез нитрофоски в учебной лаборатории

Михайлова И. Ю.[a], Саввина А.В.[b]
кандидат технических наук, доцент кафедры неорганических веществ и электрохимических производств [a]
студент кафедры неорганических веществ и электрохимических производств [b]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a b]
E-mail: inna.mikhailova13@yandex.ru[a]

Аннотация: Работа посвящена исследованию возможности получения и анализа сложных минеральных удобрений в условиях учебной лаборатории, отработке методики выполнения эксперимента.

Актуальность работы связана с тем, что ее результаты используются в учебном процессе подготовки студентов, обучающихся по направлению «Химическая технология», профиля подготовки «Технология неорганических веществ», всех форм обучения, а также для учебно-методического сопровождения учебного процесса в качестве учебно-методического пособия.

Цель работы. Отработка методики выполнения необходимых расчетов и эксперимента и определение оптимальных условий технологии получения нитрофоски в учебной лаборатории.

Результаты работы использованы для постановки лабораторного практикума по дисциплине «Химическая технология неорганических веществ» и написания учебно-методического пособия для выполнения лабораторных работ.

Выводы по работе. Определены оптимальные условия выполнения операций технологии получения нитрофоски тремя способами. Работа рекомендована к использованию в учебном процессе.

Ключевые слова: Минеральные фосфорные удобрения. Нитрофоска. Технология получения нитрофоски.

Нитрофоска – сложное концентрированное фосфорное удобрение, содержащее три основных питательных элемента (азот, фосфор и калий). Благодаря тому, что количественное соотношение этих элементов может быть различным, нитрофоска применяется на разных почвах и для разных культур – универсальное удобрение.

Исходное сырьё для получения нитрофоски – апатитовый концентрат.

Технология производства нитрофосок основана на разложении апатита азотной кислотой по уравнению:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10HNO_3 \leftrightarrow 3H_3PO_4 + 5Ca(NO_3)_2 + HF + 290 \text{ кДж}, \quad 1$$

с последующей переработкой образующегося раствора (азотно-кислотной вытяжки (АКВ)), в сложные азотно-фосфорно-калийные удобрения.

Получение нитрофоски в лабораторных условиях фосфатным, карбонатным, сернокислотным способами заключается в нейтрализация АКВ аммиаком:

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3, \qquad 2$$

и введении дополнительного количества фосфорной кислоты (фосфатная):

$$Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 + 3NH_3 = CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 + 2NH_4NO_3, \qquad 3$$

карбоната калия (карбонатная):

$$3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 + 2K_2CO_3 + 3NH_3 =$$
$$CaHPO_4 + 2CaCO_3 + NH_4H_2PO_4 + 4KNO_3 + 2NH_4NO_3, \qquad 4$$

или серной кислоты (сернокислотная):

$$3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 + 2H_2SO_4 + 7NH_3 =$$
$$CaHPO_4 + 2CaSO_4 + NH_4H_2PO_4 + 6NH_4NO_3. \qquad 5$$

Расчет необходимых количеств реагентов ведется с учетом их норм расхода: 100 % для кислот и K_2CO_3 и 120 % для аммиака.

При выполнении работы используются следующие приборы, оборудование, материалы, посуда:

- ✓ установка синтеза нитрофосок: полипропиленовый стакан емкостью 0,8 л – нейтрализатор, водяная баня для охлаждения, магнитная мешалка, две капельные воронки, спиртовый термометр;
- ✓ электронные весы;
- ✓ электроплитка;
- ✓ фарфоровая чашка для выпаривания, фарфоровая ложка;
- ✓ сушильный шкаф;
- ✓ ступка с пестиком для растирания готового продукта;
- ✓ мерные цилиндры на 10, 50, 100 мл;
- ✓ универсальная индикаторная бумага.

Магнитная мешалка необходима для механического перемешивания реакционной смеси (пульпы) в нейтрализаторе. В результате улучшаются условия диффузии реагентов, ускоряется процесс, обеспечивается подвижность пульпы и предотвращается её загустевание.

Водяная баня для охлаждения необходима для того, чтобы температура пульпы не поднималась выше определённого значения (40, 60 и 110°С при фосфатном, карбонатном и сернокислотном способах соответственно).

Спиртовой термометр необходим для контроля температуры. В случае резкого подъёма температуры приостанавливают прибавление реагентов в нейтрализатор и понижают температуру пульпы интенсивным перемешиванием и добавлением холодной воды в водяную баню.

Капельные воронки используются для ввода реагентов малыми порциями, что не допускает резких скачков температуры и позволяет регулировать скорость изменения pH среды. Быстрый рост значения pH способствует обильному образованию осадка, приводит к сильному загустеванию пульпы, при этом вращение мешалки может приостановиться, и нормальный ход процесса нарушается. Изменение pH пульпы контролируют универсальной индикаторной бумагой.

Перед началом синтеза нитрофоски проводятся расчёты количеств необходимых реагентов при условии, что известны количества $Ca(NO_3)_2$, H_3PO_4, HNO_3, содержащихся в АКВ, методики анализов и расчеты представлены в [Михайлова с. 12].

Пример расчёта количеств аммиака и фосфорной кислоты для получения фосфатной нитрофоски. Состав азотно-кислотной вытяжки приведён в табл. 1.

Таблица 1

Состав азотно-кислотной вытяжки

Объём вытяжки $V_{выт}$, см^3	Содержание компонентов					
	в расчёте на 1 дм^3, г/ дм^3			в расчёте на $V_{выт}$, г		
	$X^0_{HNO_3}$	$X^0_{H_3PO_4}$	$X^0_{Ca(NO_3)_2}$	X_{HNO_3}	$X_{H_3PO_4}$	$X_{Ca(NO_3)_2}$
200	37,17	55,86	132,25	7,43	11,17	26,45

Масса ортофосфорной кислоты:

$$m_{H_3PO_4} = \frac{26{,}45 \cdot 2 \cdot 98 \cdot 100}{164 \cdot 100} - 11{,}17 = 20{,}44 \text{ г.}$$

Для синтеза нитрофоски взята ортофосфорная кислота плотностью 1,705 г/см^3, что соответствует концентрации 86,8 %.

Масса и объем ортофосфорной кислоты с учётом концентрации и плотности:

$$m_{H_3PO_4} = \frac{20{,}44}{0{,}868} = 23{,}55 \text{ г.} \qquad V_{H_3PO_4} = \frac{23{,}55}{1{,}705} = 13{,}81 \text{ см}^3.$$

Масса аммиака:

$$m_{NH_3} = \left[\frac{26{,}45 \cdot 3 \cdot 17}{164} + \frac{7{,}43 \cdot 17}{63}\right] \cdot \frac{120}{100} = 12{,}28 \text{ г.}$$

Аммиак водный взят плотностью 0,915 г/см^3, что соответствует концентрации 22,45 %.

Масса и объем аммиака с учётом концентрации и плотности:

$$m_{NH_3} = \frac{12{,}28}{0{,}2245} = 54{,}7 \text{ г.} \qquad V_{NH_3} = \frac{54{,}7}{0{,}915} = 59{,}8 \text{ см}^3.$$

По такому же принципу рассчитываются количества аммиака и карбоната калия для синтеза карбонатной нитрофоски и количества аммиака и серной кислоты для синтеза сернокислотной нитрофоски.

Результаты расчетов количеств реагентов для синтеза нитрофосок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов количества реагентов

Вещество	Масса вещества, г	Концентрация, %	Масса вещества с учётом концентрации, г	Плотность, г/см^3	Объем раствора, см^3
Получение нитрофоски фосфатным способом					
H_3PO_4	20,44	86,80	23,55	1,705	13,81
NH_3	12,28	22,45	54,70	0,915	59,80

Получение нитрофоски карбонатным способом					
K_2CO_3	22,26	-	-	-	-
NH_3	5,70	22,45	25,39	0,915	27,75
Получение нитрофоски сернокислотным способом					
H_2SO_4	10,54	98,00	10,76	1,005	10,70
NH_3	10,08	22,45	44,90	0,915	49,07

При синтезе нитрофоски любым способом в пульпу добавляют (10–30 г) соли KCl или KNO_3 в количествах, приведённых в табл. 3.

Таблица 3

Количество добавок солей KCl и KNO_3 в нитрофосках

Вид нитрофоски	Масса добавки, г	
	KCl	KNO_3
Фосфатная	15	15
Карбонатная	10	10
Сернокислотная	10	10

Упаривание нитрофоски проводят при такой интенсивности нагрева, чтобы не происходило разбрызгивания пульпы.

Сушку готового продукта проводят при температуре 50–60 °С. Использование более низких температур увеличивает продолжительность сушки. Процесс при более высоких температурах ведёт к тому, что кристаллы соли сплавляются, и она высыхает с образованием монолитного камня, сложно поддается извлечению из выпарной чаши, не растирается в ступке. При соблюдении температурного режима сушки нитрофоска достаточно легко извлекается из фарфоровой чаши и измельчается в ступке. После этого нитрофоску взвешивают на электронных весах.

Теоретическое количество образовавшихся продуктов рассчитывают по уравнениям реакций 2–5.

Результаты теоретических расчётов количеств нитрофосок по уравнениям реакций и полученных экспериментально приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты расчётов количества нитрофоски

Вид нитрофоски	Теоретическое количество нитрофоски, г	Практическое количество нитрофоски, г	Погрешность, %
Фосфатная	107,6	106,9	0,65
Карбонатная	103,2	98,6	4,5
Сернокислотная	92,4	84,7	8,3

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что практическая масса готового продукта меньше теоретической на 0,65–8,3 %. Это объяснятся потерями продукта при упаривании пульпы посредством его разбрызгивания и испарения легколетучих компонентов, входящих в состав удобрения. Для снижения потерь продукта рекомендуется проводить упаривание при невысокой интенсивности нагрева.

Заключение

Выполнен литературный поиск и сбор информации об основных стадиях промышленного получения нитрофоски. Найдены методики ее получения в лабораторных условиях тремя способами: фосфатным, карбонатным и сернокислым, моделирующие промышленный синтез сложных фосфатных удобрений.

Предложена схема лабораторной установки для синтеза нитрофоски, описана методика выполнения эксперимента и технология получения нитрофоски.

Получены в лабораторных условиях удобрения: фосфатная, карбонатная и сернокислая нитрофоски Результаты синтеза (материальный баланс) представлены в таблицах.

Все три способа получения нитрофоски можно рекомендовать к использованию при выполнении лабораторных работ по дисциплине «Химическая технология неорганических веществ» для студентов, обучающихся по направлению «Химическая технология», профиля подготовки «Технология неорганических веществ».

Список литературы

1. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / под ред. М. Е. Позина. – 4-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1980. 368 с. : ил.

2. Михайлова, И. Ю. Лихачев В. А. Разложение апатита. Получение и анализ азотно-кислотной вытяжки. Учебно-методическое пособие. Киров: ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2014. 18 с.

Влияние магниточувствительного катализатора синтеза углеродных нанотрубок на их способность ориентироваться в магнитном поле

Питиримова Е.А[a], Ануфриева А.М.[b], Толстобров И.В.[c]
студент I курса магистратуры[a]
студент I курса магистратуры[b]
младший научный сотрудник ЦК «Экологические технологии и системы»[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a, b, c]
E-mail: pitirimova.elena@yandex.ru, murena.anufrieva28@mail.ru, eksikator@yandex.ru

Аннотация: В работе исследуется влияние катализатора синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) на способность трубок ориентироваться в магнитном поле в процессе вакуумного фильтрования суспензии УНТ в легколетучем растворителе. Установлено, что катализатор синтеза нанотрубок, локализованный во внутренней полости УНТ и в межпучковом пространстве является магниточувствительным к полю, создаваемому неодимовыми магнитами. По данным изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что в образцах листового углеродного материала, полученного в присутствии шарообразных магнитов появляются области с направленным расположением УНТ и их надмолекулярных образований. По данным измерения электрических характеристик образцов частицы катализатора равномерно располагаются в объеме материала при наличии магнитов в основании подложки УНТ-бумаги, нежели в их отсутствии.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, УНТ-бумага, ориентация в магнитном поле

Углеродным аналогом традиционной бумаги является УНТ-бумага (buckypaper), полученная методом вакуумного фильтрования суспензии УНТ в органическом растворителе. В этом материале могут быть реализованы ценные механические и функциональные свойства нанотрубок. Среди них: огнезащитные свойства нанобумаги в виде тонкого слоя на поверхности материала, газобарьерные, радиопоглощающие, адсорбционные, электропроводящие, армирующие, демпфирующие свойства нанобумаги, листы которой встроены в полимерные матрицы на основе реакто-, термопластов и прочих полимеров. Конструкционно-функциональные свойства нанобумаги могут быть усилены за счет направленной ориентации главных осей УНТ и/или их пучков в пространстве (перпендикулярно, вдоль плоскости листа УНТ-бумаги или сочетание различных ориентаций в одном объекте).

По литературным данным существует несколько факторов, способствующих ориентации УНТ в пространстве (за исключением ориентации УНТ на стадии синтеза наноструктур): действие сдвиговых усилий на раствор УНТ [Il T.Kim], действие магнитного или электрического (постоянного/переменного) полей [Haiping Hong, p.87] на массив, суспензию УНТ в растворителе/мономере/растворе полимера. Установлено, что УНТ (одно- или многослойные) обладают низкой магнитной восприимчивостью, их выравнивание в пространстве, преодоление тепловой подвижности требует применения сильного магнитного поля, порядка 32 Тс. В тоже время, магнитная восприимчивость УНТ может быть усилена за счет декорирования поверхности УНТ магнитными наночастицами. По данным [Il T.Kim], такими магниточувствительными частицами являются наночастицы оксида железа: магнетит Fe_3O_4 и маггемит Fe_2O_3. Декорирование поверхности УНТ наночастицами за счет их последовательного окисления смесью H_2SO_4/HNO_3 и обработки нитратом железа в водно-спиртовом растворе с последующей термообработкой в присутствии ПАВ приводит к получению магнитных УНТ. Ультразвуковое диспергирование последних в водном растворе в присутствии ПАВ, а затем осаждение и высушивание на кремниевой подложке под действием внешнего магнитного поля с интенсивностью 0,32 Тс приводит к легкому выравниванию многослойных УНТ в одном направлении.

Представленный способ создания материалов с ориентированными частицами не приемлем для однослойных УНТ, т.к. процесс окисления смесью минеральных кислот достаточно жесткий, нарушает целостность графеновой стенки нанотрубки, и, как следствие, приводит к потере механических и иных свойств. Вместе с тем однослойные УНТ, полученные методом CVD синтеза неизбежно содержат частицы катализатора, как во внутренней полости нанотрубок, так и в межпучковом пространстве. Состав катализатора у каждого производителя УНТ является коммерческой тайной. Однако, известно, что в основном используются металлы 3d-группы (Fe, Ni, Co), их бинарные смеси и сплавы с другими металлами (Co/Fe, Fe/Mo, Fe/Cu, Ni/Co/Fe и др.). В свою очередь железо, кобальт и никель обладают ферромагнетизмом, т. е. особенно высокой магнитной восприимчивостью.

Целью настоящей работы является оценка влияния катализатора на способность УНТ ориентироваться под действием магнитного поля.

Объектом исследования являются УНТ серии «Tuball», полученные методом CVD технологии (OCSiAl, г. Новосибирск). Исходные УНТ являются малослойными (1 – 2 слоя), величина внешнего диаметра составляет ~ 1,5 нм, длина - более 5 мкм. По данным производителя в массиве УНТ содержатся металлические примеси в количестве 16 вес. %, по данным проведенного термогравиметрического анализа (ДСК анализатор ф. “Shimadzu”, скорость подъема температуры 2 °С/мин) содержание металлических примесей составляет 23 вес. %. Частицы катализатора не проницаемы для электронного луча и хорошо визуализируются на изображениях просвечивающей электронной микроскопии (JEM2100 ф. “JEOL”, ускоряющее напряжение 200 кВ) (рис. 1).

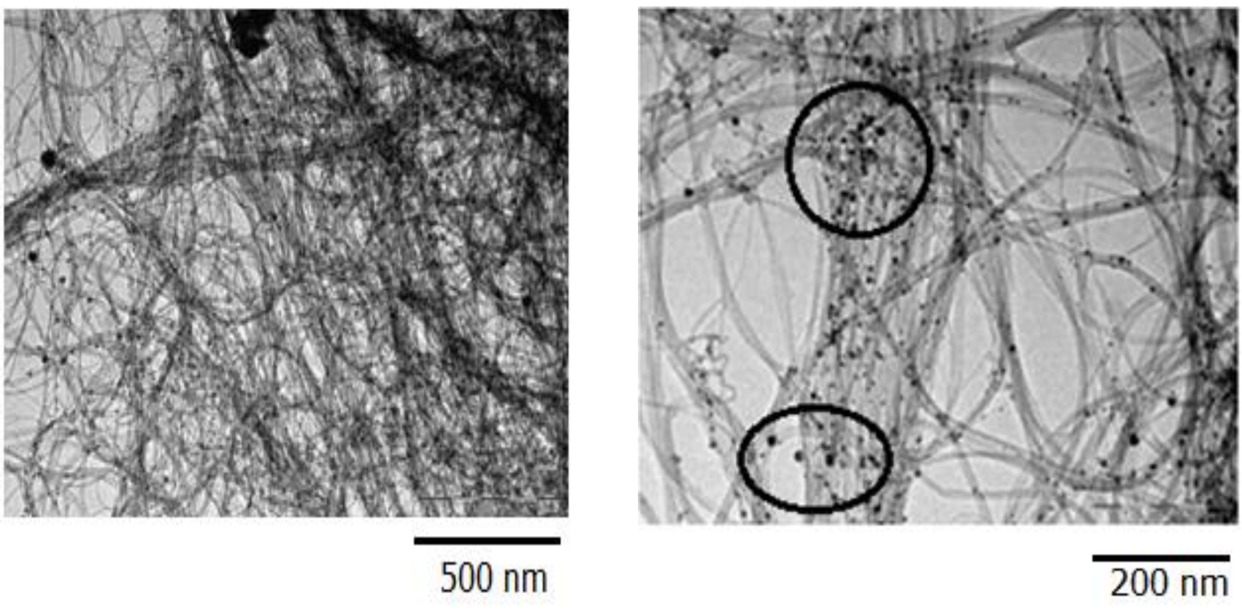
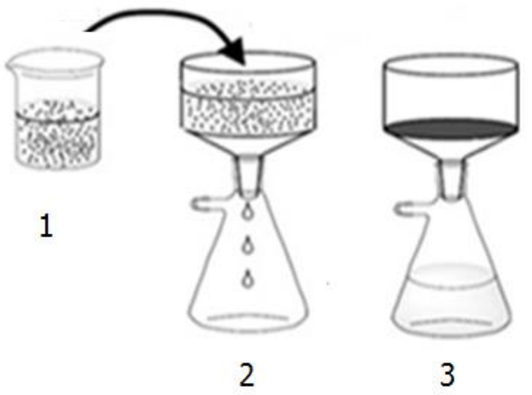


Рисунок 1. ПЭМ –изображения УНТ серии «Tuball».

Простым экспериментом показано, что массив УНТ серии «Tuball» чувствителен к магнитному полю, создаваемому неодимовым магнитом. Массив

УНТ, будучи расположенным на листе обычной бумаги целиком перемещался вслед за магнитом, расположенным под плоскостью листа.

В работе использовали магниты шарообразной формы, которые размещали под поверхностью подложки при получении УНТ-бумаги методом вакуумного фильтрования суспензии УНТ в легколетучем растворителе (вода, этанол, в присутствии или в отсутствии анионного ПАВ) (рис. 2).



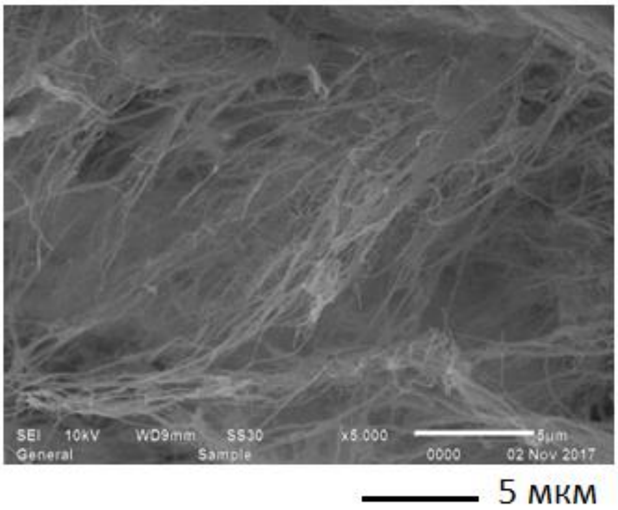
а

б

Рисунок 2. Стадии получения УНТ-бумаги (а): 1 – суспензия УНТ в растворителе; 2 – фильтрование суспензии под уменьшенным давлением; 3 – формирование листа УНТ-бумаги на подложке; (б) способ расположения шарообразных магнитов в основании подложки УНТ-листа.

Влияние магниточувствительного катализатора на способность УНТ ориентироваться в магнитном поле оценивали по данным СЭМ (GSM 6510 LV ф. “JEOL”, режим SEI), по изменению механических (в виде лопаток, тест-машина AG-5KNX, ф. “Shimadzu”) и электрических свойств (согласно [Бурков, с. 178]) образцов листового материала.

По данным СЭМ в образцах УНТ бумаги появляются области ориентации, где главные оси пучков УНТ имеют направленную ориентацию (рис. 3). Однако, в условиях эксперимента (содержание УНТ в суспензии, интенсивность и длительность ультразвукового воздействия при получении суспензии УНТ и др.) не удалось получить образцы с ярко выраженной направленной ориентацией УНТ по всей поверхности образца при виде сверху или с торца образца (направление электронного луча).



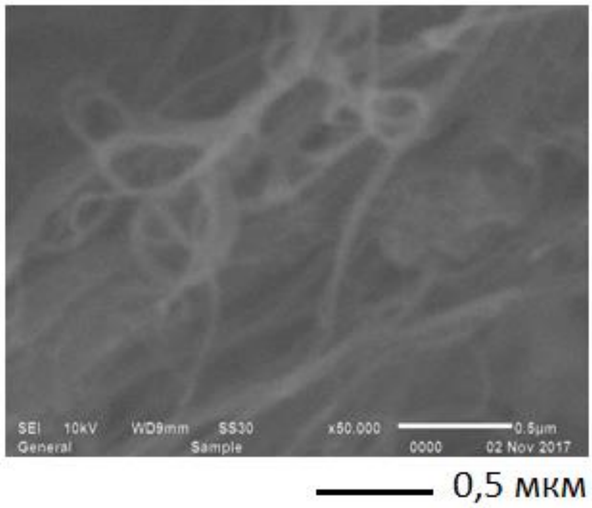


Рисунок 3. СЭМ изображение образца УНТ бумаги (растворитель - вода, содержание УНТ - 50 мг; длительность ультразвуковой обработки (УЗД погруженного типа с частотой и интенсивностью воздействия 22 кГц и 250 Вт/см^2) - 20 минут; шарообразные магниты в основании подложки.

Анализ механических свойств образцов УНТ-бумаги в условиях одноосного растяжения проводили из следующих соображений. Контрольный образец УНТ-бумаги представляет собой совокупность сильно переплетенных, спутанных между собой нанотрубок и их пучков, имеющих клубкообразную форму (рис. 4). По данным механических испытаний установлено, что разрывная прочность образцов УНТ-бумаги, полученных в присутствии магнитов снижается более, чем на 50 %. Это указывает на изменение укладки нанотрубок в пространстве, что может быть связано со снижением степени спутанности, переплетений в массиве УНТ.

Исследование электрических характеристик материала показало, что электропроводность образцов УНТ-бумаги, содержащих остаточный катализатор возрастает в сравнении с образцами на основе УНТ, очищенных от остатков катализатора. Очевидно, что рост электропроводности в данном случае обусловлен наличием в материале электропроводящих металлических частиц. Однако, в образце УНТ бумаги, полученного в присутствии магнитов, прирост составляет более 60 %, в отличие от образца, полученного без магнитов, где прирост составляет 43 % при интервале разброса значений электропроводности, превышающего 10 %. Можно сделать вывод, что наличие шарообразных магнитов в основании подложки УНТ-бумаги способствует равномерному распределению каталитических частиц в материале.

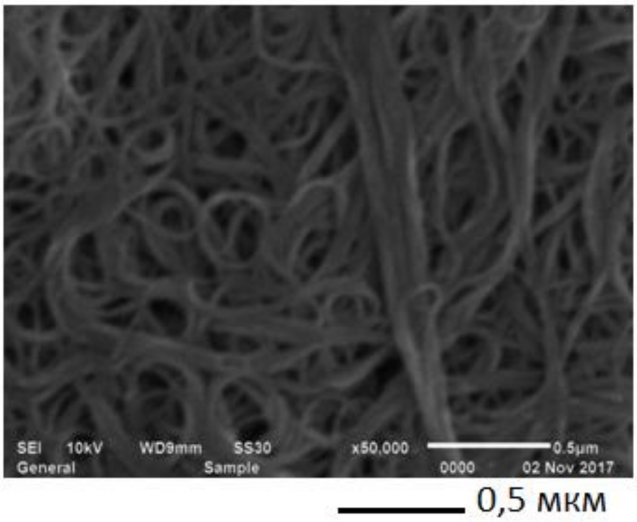


Рисунок 4. СЭМ изображение контрольного образца УНТ-бумаги.

Список литературы

1. Magnetic Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Anisotropic Electrical Properties /InTechOpen, Published on: 2011-07-27. Authors: Il T.Kim, Rina Tannenbaum. URL: https://www.intechopen.com/books/electronic-properties-of-carbon-nanotubes/magnetic-carbon-nanotubes-synthesis-characterization-and-anisotropic-electrical-properties (дата обращения 01.02.2018)

2. Haiping Hong, Xinning Luan, Mark Horton, Chen Li, G.P. Peterson. Alignment of carbon nanotubes comprising magnetically sensitive metal oxides In heat transfer nanofluids. // Thermochimica Acta 2011. 525. P. 87–92.

3. Бурков А.Т., Федотов А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. Методы и устройства измерения термоэдс и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2015. Т. 15. № 2. С. 173 - 195.

Исследование влияния эпоксидсодержащих технологических добавок на свойства резин с кремнекислотными наполнителями

Седлова Н.Г.[a], Шилов И. Б.[b], Бурков А.А.[c]
аспирант кафедры химии и технологии переработки полимеров[a]
кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров [b]
кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров [c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация[a,b,c]
E-mail:_ksasng@mail.rub[a], ishi124@yandex.ru[b], andrey_burkov@mail.ru[c]

Аннотация: Хорошая диспергируемость наполнителя в матрице каучука является одним из важных условий для получения технически ценных резин. Гидрофобизация полярной поверхности кремнекислотного наполнителя имеет большое значение, так как влияет на конечные свойства резин. Создание ингредиентов улучшающих диспергирование частиц кремнекислотного наполнителя актуально. Целью работы было исследование ингредиентов резиновых смесей, способных блокировать силанольные группы на поверхности кремнекислотного наполнителя. Исследовано влияние эпоксидсодержащих соединений на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Для определения характеристик резиновых смесей и вулканизатов применяли стандартизованные методики. Было обнаружено, что предлагаемые соединения существенно снижают вязкость резиновых смесей. Показано, что предлагаемые соединения улучшают динамическую выносливость вулканизатов. Областью применения результатов работ является промышленность шин и резиновых технических изделий.

Ключевые слова: гидрофобизация, вязкость, диспергирование, выносливость.

Кремнекислотный наполнитель (ККН) является одним из наиболее часто используемых усиливающих наполнителей, поскольку он способен обеспечить комплекс требуемых характеристик резин [Rodgers с. 253, Marcus Braum с. 173].

Известно [Rodgers с. 253, Гришин с. 305, Пичугин с. 149], что основным фактором, определяющим раскрытие уникальных свойств ККН, является хорошее распределение частиц наполнителя в матрице каучука. Высокая полярность и малый размер частиц ККН обусловливают плохое диспергирование его в полимерной матрице. Одним из способов для улучшения совместимости наполнителя с полимером является использование технологических добавок [Гришин с. 319] которые препятствуют процессу флокуляции частиц наполнителя. Создание ингредиентов улучшающих диспергирование частиц кремнекислотного наполнителя актуально.

Из технологических добавок наибольший интерес представляют соединения, способные к химическому взаимодействию с полярными силанольными группами на поверхности ККН [Гришин с. 324].

Эдвардс и др. [Edwards с. 66] описали реакцию взаимодействия гидроксильных групп, присутствующих на ККН с эпоксидированным бутадиен-стирольным каучуком. Применение эпоксидированных бутадиен-стирольных каучуков приводит к улучшению диспергирования ККН в матрице каучука. В работах [Martin с. 392, Kaewsakul с. 291] приводятся сведения о применении эпоксидированного натурального каучука в рецептурах с ККН. Сарамоле и др. [Saramolee с. 320] предложили использовать эпоксидированный низкомолекулярный натуральный каучук для улучшения обрабатываемости резиновых смесей, содержащих ККН. Показано, что при использовании низкомолекулярного эпоксидированного каучука с содержанием эпоксидных групп порядка 28 - 51 мол. % вязкость смеси снижается до уровня вязкости смесей, содержащих известный каплинг агент бис (триэтоксисилилпропил) тетрасульфид (TESPT).

В работе [Шилов с. 493] исследовали взаимодействие эпоксидных и силанольных групп с помощью ИК-спектроскопии. По результатам исследования ИК спектров было обнаружено, что происходит смещение пика валентных колебаний силанольных групп наполнителя в сторону больших волновых частот. По мнению авторов работы, [Шилов с. 494] эпоксидные группы образуют водородные связи с силанольными группами на поверхности наполнителя. В работах [Шилов с. 492, Marcus Braum с. 174] показано, что эпоксидные группы реагируют с силанольными группами ККН с образованием химических связей.

С целью улучшения технологических и физико-механических характеристик резин с кремнекислотным наполнителем в качестве технологических добавок были исследованы продукт взаимодействия триглицидилового эфира триметилолпропана с 2-меркаптобензтиазолом (КАП) и продукт взаимодействия триглицидилового эфира триметилолпропана с гидроперекисью изопропилбензола (ГИП).

При получении технологических добавок использовали триглицидиловый эфир триметилолпропана (лапроксид ТМП производства фирмы ООО «НПП «Макромер»), 2-меркаптобензтиазол согласно ГОСТ 739-74 и гидроперекись изопропилбензола согласно ТУ 38.402-62-121-90. Эпоксидное число продукта взаимодействия 2-меркаптобензтиазола с триглицидиловым эфиром триметилолпропана составляло 18,2. Для продукта взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с триглицидиловым эфиром триметилолпропана эпоксидное число составляло 14,9.

Продукты взаимодействия триглицидилового эфира триметилолпропана с 2-меркаптобензтиазолом и триглицидилового эфира триметилолпропана с гидроперекисью изопропилбензола исследовали в резиновых смесях на основе комбинации бутадиен-стирольного СКС-30 АРК, бутадиенового СКД-Н и натурального каучука. Исследуемые добавки вводили в количестве 5 массовых частей на 100 массовых частей каучука. Параллельно исследовали резиновые смеси, без добавок наполненные ККН марки Newsil 1165 MP и резиновые смеси с Coupsil 8113 GR. Coupsil 8113 GR представляет собой ККН модифицированный органосиланом.

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах при температуре 50-60ºС. Исследуемые смеси вулканизовали при температуре 150ºС в течение 20 мин.

Определяли вязкость резиновых смесей и физико-механические характеристики вулканизатов. Вязкость резиновых смесей определяли по ГОСТ 10722-76 при температуре 100°С. Упруго-прочностные свойства вулканизатов (условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при удлинении 100% и напряжение при удлинении 300%) определяли в соответствии с ГОСТ 270-75. Твердость по Шору А определяли в соответствии с ГОСТ 263-75. Сопротивление раздиру определяли в соответствии с ГОСТ

262-93. Эластичность по отскоку определяли в соответствии с ГОСТ 27110-86. Динамическую выносливость определяли в соответствии с ГОСТ 261-79.

Результаты исследования продуктов взаимодействия триглицидилового эфира триметилолпропана с 2-меркаптобензтиазолом (КАП), триглицидилового эфира триметилолпропана с гидроперекисью изопропилбензола (ГИП) в резиновых смесях и вулканизатах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исследованных резин

Наименование показателя	Наполнитель			
	Coupsil 8113 GR	Newsil 1165 MP		
		без добавок	технологическая добавка 5 мас.ч.	
			ГИП	КАП
Вязкость при 100ºС, ед. Муни	57	115	51	60
Напряжение при удлинении 100%, МПа	4,2	1,7	1,6	1,5
Напряжение при удлинении 300%, МПа	10,6	4,4	4,3	4,0
Условная прочность при растяжении, МПа	16,5	22,9	20,6	21,7
Относительное удлинение при разрыве, %	420	810	740	760
Сопротивление раздиру, кН/м	73	76	61	72
Твердость по Шору А, усл. ед	70	61	62	58
Эластичность по отскоку, %	43	32	33	32

Динамическая выносливость в режиме ε_o=const, циклы	585	2723	2502	1958
Состав смесей, мас. ч.: натуральный каучук - 50; бутадиен-стирольный каучук СКС-30 АРК – 30,0; полибутадиеновый каучук СКД-Н – 20,0; кремнекислотный наполнитель - 55,0; масло ПН-6 Ш – 10,0; белила цинковые- 4,0; стеарин технический - 2,0; IPPD – 1,5; воск – 2,0; сера – 2,0; ускоритель CBS (сульфенамид Ц) – 2,55; TMQ (ацетонанил Н) – 2,0; Сантогард PVI – 0,2; триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ)– 0,1; кислота бензойная – 0,5.				

По данным табл. 1 можно сделать следующее заключение, что применение предлагаемых продуктов позволяет существенно снизить вязкость резиновых смесей с ККН и повысить динамическую выносливость вулканизатов в режиме ε_o=const по сравнению с вулканизатами содержащими Coupsil 8113 GR. Резины, содержащие в качестве ККН Coupsil 8113 GR имеют высокие значения напряжения при 100% и 300% удлинении, твердости и эластичности по отскоку. Резины с предлагаемыми технологическими добавками по условной прочности при растяжении и относительному удлинению не уступают резинам без добавок.

Таким образом, в качестве технологических добавок для резин с кремнекислотным наполнителем были исследованы продукты взаимодействия триглицидилового эфира триметилолпропана с 2-меркаптобензтиазолом, триглицидилового эфира триметилолпропана с гидроперекисью изопропилбензола. Применение предлагаемых продуктов позволяет существенно снизить вязкость резиновых смесей с кремнекислотным наполнителем и повысить динамическую выносливость вулканизатов по сравнению с вулканизатами содержащими Coupsil 8113 GR.

Предлагаемые эпоксидсодержащие соединения можно рекомендовать в качестве технологических добавок для резин, наполненных кремнекислотным наполнителем.

Список литературы

1. Rodgers B. Rubber Compounding: Chemistry and Applications. 2th ed. Taylor & Francis Group. LLC, 2016. 624 p.

2. Marcus V. Braum, Marly A. M. Jacobi Silica grafted with epoxidized liquid polybutadienes: its behavioras filler for tire tread compounds // Rubber chemistry and technology. 2017. Vol. 90, № 1. P. 173–194

3. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): Монография. Ч. 1. Казань.: КГТУ, 2010. 506 с.

4. Пичугин А.М. Материальный аспекты создания шинных резин. Научное издание. М., 2008. 383 с.

5. Edwards D. C., Kyosaku Sato Interaction of Silica with Functionalized SBR // Rubber Chemistry and Technology. March 1980. Vol. 53, № 1. P. 66-79.

6. Silica-reinforced epoxidezed Natural rubber tire treads — performance and durability / P. J. Martin et al. //Rubber Chemistry and Technology. September 2015. Vol. 88, № 3. P. 390-411.

7. Cooperative effecns of epoxide functional groups on Natural rubber and Silica coupling agents on reinforcing efficiency of Silica / W. Kaewsakul // Rubber Chemistry and Technology. June 2014. Vol. 87, № 2. P. 291-310.

8. Comparative properties of silica- and carbon black-reinforced natural rubber in the presence of epoxidized low molecular weight polymer/ P. Saramolee et al.// Rubber Chemistry and Technology. June 2014, Vol. 87, № 2, p. 320-339.

9. Влияние модификации поверхности кременекислотного наполниткля продуктами взаимодействия метакриловой кислоты и триглицидилового эфира триметилолпропана на свойства резиновых смесей и вулканизатов / И.Б. Шилов и др. //Журнал прикладная химия. 2017. Т.90. Вып. 4. С. 492-498.

Перспективы разработки строительного материала на основе отходов производств фтористого водорода и хлористого кальция

Филатов В.Ю.[a], Мусихина Т.А.[b], Шаманина Е.А.[c]
кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной и прикладной экологии[a]
кандидат географических наук, заведующий кафедры промышленной и прикладной экологии[b]
магистрант кафедры промышленной и прикладной экологии[c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация
E-mail: vyfilatov@mail.ru[a], usr04011@vyatsu.ru[b]

Аннотация: рост объемов строительства в настоящее время увеличивает потребность в строительных материалах, для производства которых необходимы минимальные энерго- и ресурсозатраты и капиталовложения. К таким материалам можно отнести композиты на основе техногенного сырья - фторгипса и остатка растворения известняка (крупнотоннажных отходов производств фтористого водорода и хлористого кальция). Они эффективны с точки зрения минимальной стоимости и экологически эффективны с точки зрения охраны окружающей среды. В настоящее время указанные материалы складируются как отходы производства, занимая значительные территории и негативно влияя на окружающую среду. В целом по России их накоплено более 10 млн. тонн. В Кирово-Чепецке накоплено 2 млн. тонн отходов производств фтористого водорода и хлористого кальция, занимаемая этими отходами площадь – 10 га. Ежегодно их объем увеличивается на 500 тысяч тонн в год. Предложенная технология использования промышленных отходов производств фтористого водорода и хлористого кальция позволит значительно снизить техногенную нагрузку на окружающую среду и получить конкурентоспособную строительную продукцию.

Ключевые слова: производственные отходы, технология переработки, фторгипс, известняк, керамика.

Современное производство фтористого водорода и хлористого кальция неизбежно связано с образованием отходов, которые представляют собой остатки от переработки сырья (плавикового шпата и известняка).

Данные об удельном образовании отходов при производстве фтористого водорода и хлористого кальция приведены в таблице 1.

Таблица 1

Образование отходов производств HF и $CaCl_2$

Наименование продукции	Вид отходов	Ед. измерения	Образование отходов
Фтористый водород	Фторгипс	т/т	3,8-4,5
Хлористый кальций	Остаток растворения известняка	т/т	0,1÷0,14

В настоящее время объем производства предприятиями России жидкого хлористого кальция составляет около 800 тыс. тонн в год, фтористого водорода – около 100 тыс. тонн в год. При этом суммарное образование отходов данных производств достигает 500 тыс. тонн/год.

Повышение спроса на фтористый водород и хлористый кальций со стороны таких отраслей промышленности как нефте- и газодобыча, производство химических продуктов, продуктов питания, строительство, способствует росту производства фтористого водорода и хлористого кальция, который составляет около 4% в год. Соответственно увеличивается образование отходов этих производств - фторгипса и остатка растворения известняка.

В хозяйственных целях данные отходы используется весьма редко и традиционно размещаются в отвалах, что приводит к разрушению в районе отвалов естественного ландшафта (почвенного, растительного покрова) и формирует техногенный ландшафт.

Из-за отсутствия использования фторгипса и остатка растворения известняка площади отвалов постоянно увеличиваются.

В Кировской области в отвалах бывшего Кирово-Чепецкого химического комбината находится около 2 млн. тонн отходов фторгипса и остатка растворения известняка. Отвалы занимают территорию более 10 га. В целом по России объем накопленных отходов такого рода составляет 10 млн тонн.

Химический состав отходов представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав отходов производств фтористого водорода и хлорида кальция

Наименование отхода	Компоненты	Содержание, % масс
Фторгипс	$CaSO_4$ CaF_2 $Ca(OH)_2$ Вода	91,5 2,5 0,5 5,5
Остаток растворения известняка	CaCO3 CaCl2 CaF2 MgCl2 FeCl3 Песок, глина Вода	29.8 15.3 1.4 1.0 0.7 32,8 19,0

Складируемые в отвалах отходы неоднородны по свойствам, химическому составу, твердости, дисперсности, водонепроницаемости. Они подвергаются постоянному воздействию воздушных потоков, температуры, атмосферных осадков и поверхностных вод, микроорганизмов, что приводит к выделению в окружающую среду широкого спектра загрязняющих веществ, которые накапливаются и формируют вторичное загрязнение.

Несмотря на отнесение фторгипса и шлама растворения известняка к отходам малоопасного четвертого класса их негативное воздействие на окружающую среду заметно и приводит к трансформации всех компонентов окружающей среды.

Размещение отходов на площадках без твердого покрытия, отсутствие обваловки и дренажа приводит к изменению природного химического состава грунтовых вод. Наблюдения показали, что содержание кальций-иона, хлорид-иона и фторид-иона в грунтовых водах вблизи места складирования отходов производства фтористого водорода и хлористого кальция в настоящее время не превышает санитарно-гигиенические нормативы, но выше фоновых показателей. Результаты исследования состояния грунтовых вод по химическим показателям приведены в таблице 3.

Таблица 3

Содержание загрязняющих веществ в грунтовых водах в районе расположения отвала Кирово-Чепецкого химического комбината.

Наименование загрязняющего вещества	ПДКх.п., мг/дм^3	Содержание загрязняющих веществ, мг/дм^3			Содержание загрязняющих веществ, ед. ПДКх.п.		
		2015	2016	2017	2015	2016	2017
Кальций-ион	200*	160	172	166	0,80	0,86	0,83
Хлорид-ион	350	264	280	275	0,75	0,80	0,78
Фторид-ион	1,5	<0,3	<0,2	<0,2	0,20	0,13	0,13

*ПДКрыб.хоз

Для отказа от складирования промышленных отходов производств фтористого водорода и хлористого кальция предлагается технология их переработки и дальнейшего использования. Рациональным способом переработки данных отходов является их совместное использование для получения дешёвых строительных материалов.

Как показали результаты исследования, фторгипс и известняковый шлам имеют химический и фракционный состав, близкий к составу природных строительных материалов, что дает возможность исследовать перспективы использования отходов для изготовления строительных материалов.

В настоящее время начата разработка рецептур, ведется исследование физико-механических свойств продукта, получены опытные образцы изделий из следующих ингредиентов:

1) глина;

2) глина + фторгипс;

3) глина + шлам $CaCl_2$;

4) глина + фторгипс + шлам $CaCl_2$.

Материалы, полученные путём переработки фторгипса и известнякового шлама, имеют перспективу для использования в дорожном и индивидуальном строительстве, в строительстве промышленных объектов, благоустройстве мест общественного пользования, при обустройстве и рекультивации полигонов твёрдых бытовых и промышленных отходов (в частности как противофильтрационные, гидроизоляционные покрытия, дренаж), а также для получения мелкоштучных изделий. В ходе работы показана возможность вовлечения фторгипса и остатка растворения известняка в хозяйственный оборот в качестве техногенного сырья для получения композиционных материалов строительного назначения.

Использование техногенного сырья эффективно с точки зрения минимальных затрат для его добычи и капиталовложений и экологически эффективно с точки зрения снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Предложенная технология позволяет использовать имеющуюся базу техногенного сырья и предложить конкурентоспособную строительную продукцию, не уступающую по качественным показателям отечественным и зарубежным аналогам.

В ходе работы исследованы образцы керамических изделий, содержащие от 5 до 50% техногенного сырья. Изучение физико-механических свойств показало, что качественные показатели полученных композиционных материалов соответствуют требованиям ГОСТ 530-2012. Класс средней плотности изделий варьируется от 1,0 до 1,3, коэффициент теплопроводности составляет 0,21÷0,25 Вт/(м·°С), что позволяет оценить теплотехнические характеристики образцов как эффективные и высокоэффективные.

На образцах, полученных с применением отходов, известковые включения не превышают 0,5-2 мм, растрескивание, шелушение и выкрашивание отсутствуют. Образцы имеют высокую гидростойкость, при этом отсутствуют высолы, за счет выхода водорастворимых солей на поверхность изделия при контакте с влагой. Полученный продукт будет представлять собой мелкозернистый материал светло-серого цвета пожаро- и взрывобезопасный, стойкий к воздействию огня, не опасный для окружающей среды.

Материалы, полученные путём переработки фторгипса и известнякового шлама, имеют перспективу для использования в дорожном и индивидуальном строительстве, в строительстве промышленных объектов, благоустройстве мест общественного пользования, при обустройстве и рекультивации полигонов твёрдых бытовых и промышленных отходов (в частности, как противофильтрационные, гидроизоляционные покрытия, дренаж), а также для получения мелкоштучных изделий.

Объёмы потребления цемента на душу населения в РФ в период до 2030 года (по данным Минэкономразвития России) постоянно увеличиваются:

2011 год - 392,8 кг\чел;

2016 год - 466,2 кг\чел;

2020 год - 594,4 кг\чел;

2030 год - 783,2 кг\чел.

Из приведенных данных можно заключить, что в ближайшее время и на перспективу потребность промышленности в строительных материалах растет, что потребует поиска новых источников сырья для производства строительных материалов. В этом случае поиск технологий по переработке крупнотоннажных малоопасных отходов для их полезного использования представляется весьма актуальным.

На рынке строительных материалов имеются различные виды строительного гипса, в том числе содержащего фторангидрид. Однако все они характеризуются высокой стоимостью.

Результаты анализа рынка материалов для производства строительных изделий показал, что цены на строительный гипс в зависимости от производителя составляют: от 5000 рублей за тонну (ООО НовЭвра г.Челябинск); 4500 рублей за тонну (ООО «Рэмикс» г.Санкт-Петербург); 3300 рублей за тонну (ООО «Уфа-гипс» г.Уфа); 2200 рублей за тонну (ООО «Петрострой» г.Санкт-Петербург).

Предлагаемый продукт имеет ожидаемую себестоимость - 300 рублей за тонну, при этом на рынок продукт возможно поставлять по цене 500 рублей за тонну, что кратно ниже рыночной цены.

Такой подход позволит расширить сырьевую базу недорогих строительных материалов и повысить экологическую безопасность в регионе.

Таким образом, экономический эффект от реализации проекта - это расширение ассортимента строительных материалов, обеспечение строительной отрасли качественным, относительно недорогим и доступным сырьем.

Экологический эффект - это прекращение ежегодного размещения в Кировской области порядка 10 тыс. тонн отходов производств фтористого водорода и хлористого кальция, а также перспектива переработки и ликвидации накопленных отвалов Кирово-Чепецкого химического комбината (около 2 млн. тонн отходов фторгипса и остатка растворения известняка), возможность рекультивации и возвращения в хозяйственный оборот земель, где эти отвалы расположены, общей площадью более 10 га.

Подводя итог, можно отметить, что при реализации предложенного проекта повышается экологическое благополучие региона, стимулируется развитие промышленного производства, создаются новые рабочие места, а также формируется позитивная социально-экономическая ситуация.

Напряжение на ванне электрохимического обезжиривания: экономические аспекты

Хранилов Ю. П. [a], **Лобанова Л.Л.** [b], **Еремеева Т.В.** [c]
кандидат технических наук, профессор кафедры ТЭП [a]
кандидат технических наук, доцент кафедры ТЭП [b]
кандидат технических наук, доцент кафедры ТЭП [c]
Вятский государственный университет, Киров, Российская Федерация [a,b,c]
E-mail: khran-yurij@yandex.ru [a]

В лабораторных условиях проведены систематические измерения напряжения при электрохимическом обезжиривании (ЭХО) в диапазоне концентраций NaOH от 5 до 55 г/л (при изменении температуры от 20 до 70 ^{0}C). Показано, что напряжение при ЭХО закономерно снижается с увеличением концентрации NaOH и температуры. Проведена экстраполяция результатов лабораторных измерений на промышленные значения межэлектродного расстояния в ваннах ЭХО. Результаты измерений и экстраполяции включены в базу данных для курсового и дипломного проектирования гальванических линий. С использованием полученных результатов и производственных данных проведены расчёты влияния концентрации NaOH на экономические затраты при ЭХО. Показано, что для проведения ЭХО при цеховой температуре наиболее целесообразно использовать электролиты, содержащие 30 – 40 г/л NaOH.

Ключевые слова: концентрация щёлочи, температура, расход электроэнергии.

Электрохимическое обезжиривание (ЭХО) широко применяется в качестве подготовительной технологической операции перед нанесением гальванических покрытий [Ямпольский, с.73; Грилихес, с.15]. Составы электролитов и режимы ЭХО весьма разнообразны. В большинстве составов компонентами электролитов служат едкий натр NaOH, тринатрийфосфат $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$, кальцинированная сода Na_2CO_3 в концентрациях с диапазоном несколько десятков г/л. Температура обычно варьируется от цеховой до 70 ^oC, плотность тока – от 1 до 10 А/дм^2. Столь широкое изменение параметров ЭХО существенно влияет на величину напряжения при электролизе, что, в свою очередь, определяет выбор выпрямителя и сказывается на экономических показателях процесса.

Необходимое напряжение при электролизе U представляет сумму нескольких составляющих [Агладзе, с.20]. Это напряжение разложения (E_p) при электролизе воды (поскольку электродные процессы при ЭХО соответствуют электрохимическому разложению воды на водород и кислород); поляризационные потери; омические потери напряжения в электролите $IR_{ом}$. Таким образом,

$$U = E_p + \Sigma\eta + IR_{ом}\,, \qquad (1)$$

где $\Sigma\eta$ - сумма перенапряжений выделения водорода и кислорода; I - сила тока; $R_{ом}$ - сопротивление электролита. Величина E_p мало зависит от температуры (1,23 В при 20 ^{O}C и 1,18 В при 80 ^{O}C [Якименко, с.39]).

В свою очередь,

$$IR_{ом} = i\frac{\lambda}{\chi}K_г\,, \qquad (2)$$

где i - плотность тока; l - межэлектродное расстояние (МЭР); χ - удельная электропроводность электролита; $K_г$ - коэффициент газонаполнения электролита (> 1). При проведении ЭХО в производственных условиях при больших типовых МЭР, равных 30 см для однорядных ванн и 22,5 см для двухрядных ванн, газонаполнением можно пренебречь.

Ранее были выполнены лабораторные исследования [Лобанова, с.353] по экспериментальному определению напряжения при ЭХО в электролите базового состава, г/л: NaOH - 15, Na_2CO_3 – 30, $Na_3PO_4 \cdot 12\, H_2O$ – 40 в диапазоне плотностей тока от 1 до 8 А/дм^2, температур от 20 до 70°C и МЭР от 4 до 16 см. Было выяснено, что зависимости напряжения от МЭР и плотности тока в исследованном диапазоне параметров носят чётко выраженный прямолинейный характер и хорошо аппроксимируются уравнениями $U = U_o + b_1\, l$ и $U = U_o + b_2\, i$ (коэффициент корреляции не ниже 0,992). Линейный характер зависимостей в координатах U - l даёт право провести их экстраполяцию на промышленные значения МЭР (30 и 22,5 см). Экстраполированные значения U в настоящее время включены в банк данных для курсового и дипломного проектирования.

Кроме того, было выяснено, что изменения концентрации тринатрийфосфата и кальцинированной соды в электролите для ЭХО (при неизменной концентрации NaOH) почти не влияют на величину *U*. Это обусловлено малым влиянием этих двух компонентов на электропроводность раствора для ЭХО. В то же время увеличение содержания NaOH приводит к существенному снижению напряжения вследствие роста электропроводности. С учётом сказанного были проведены систематические измерения напряжения при ЭХО в диапазоне концентраций NaOH от 5 до 55 г/л (при изменении температуры от 20 до 70 ^{o}C). Содержание соды и тринатрийфосфата соответствовало базовому составу; плотности тока в опытах составляли 4 и 6 А/дм^2, значения МЭР – 8 и 16 см.

После проведения опытов была проведена экстраполяция измеренных значений напряжения при МЭР 8 и 16 см на величины МЭР 30 и 22,5 см. Результаты вошли в базу данных для курсового и дипломного проектирования.

Типичные зависимости расчётных значений *U* от концентрации NaOH и от температуры приведены на рис. 1.

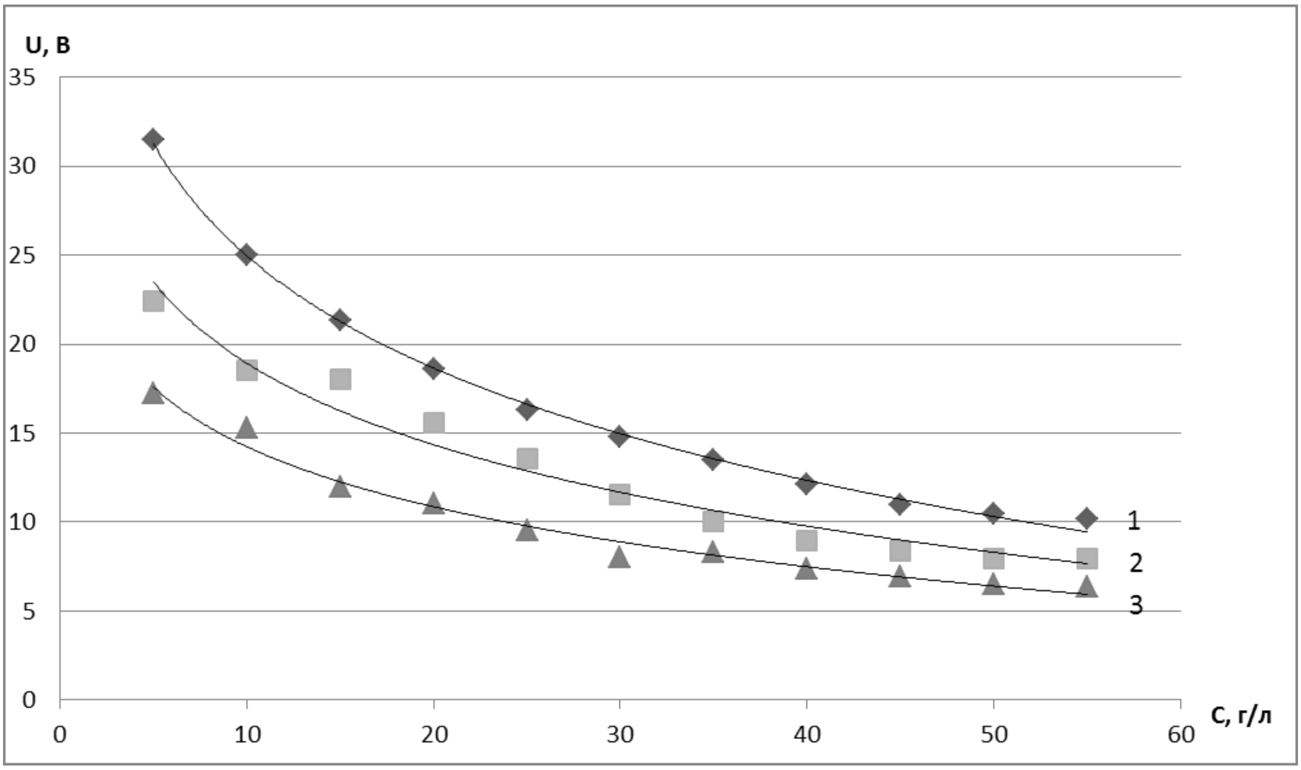


Рисунок 1. Расчётные зависимости *U* от концентрации NaOH в ванне ЭХО при различных температурах, ^{o}C: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60. Расчёт проведён для МЭР = 30 см и i = 6 А/дм^2.

Повышение C (концентрации NaOH) с одновременным повышением электропроводности раствора приводит к снижению напряжения U на ванне и снижению энергозатрат W на ЭХО (при цеховой температуре), что иллюстрируется рис. 2 (кривая 2). Но одновременно повышаются затраты на едкий натр (прямая 1). При построении рис. 2 были приняты следующие исходные данные: суммарное годовое время ЭХО τ 1620 ч; сила тока I 480 А (для ванны длиной1,25 м, шириной 0,8 м и высотой 1м); годовая производственная программа S гальванической линии 25000 м^2; норма расхода электролита n_p 0,53 л/м^2 [ОНТП, с.30]; стоимость 1 кг NaOH 41 руб., тариф на электроэнергию 3,8 руб/(кВт·ч) (стоимостные показатели взяты как средние по данным нескольких предприятий). Годовой расход электроэнергии рассчитывали как

$$W = UI\tau \quad (3);$$

расход NaOH на корректировку ванны – по уравнению

$$M = n_pSC \quad (4)$$

Как видно из рис. 2 (кривая 3), зависимость суммарных затрат переменного характера от концентрации NaOH при 20 °С проходит через минимум, соответствующий C = 35 г/л. Таким образом, из экономических соображений целесообразно при цеховой температуре проводить ЭХО в электролитах, содержащих 30 – 40 г/л NaOH.

Для ванн, работающих с нагревом (с помощью ТЭНов), дополнительные энергозатраты, обусловленные необходимостью поддержания рабочей температуры (компенсация теплопотерь), превышают уменьшение энергозатрат на электролиз, обусловленное снижением напряжения с ростом температуры (рис. 3, кривые 1 и 2). Расчёты теплопотерь через стенки и дно полипропиленовой ванны и от зеркала электролита выполнены по [Хранилов, с.40]. В некоторой степени затраты электроэнергии от ТЭНов снижаются за счёт выделения джоулевого тепла при электролизе, которое может быть рассчитано по уравнению

$$Q = (U - 1{,}48)I\tau \quad (5),$$

где 1,48 В – тепловое напряжение разложения при электролизе воды. Таким образом, с чисто экономических позиций проведение ЭХО при высоких температурах является более затратным, несмотря на снижение напряжения при ЭХО. При принятии решения о режиме ЭХО следует руководствоваться требованиями обеспечения качественной очистки поверхности деталей от жировых загрязнений. В общем случае более качественная очистка достигается при повышенных температурах. Если в конкретном техпроцессе принято решение о высокой температуре ЭХО, целесообразно уменьшить теплопотери от стенок ванны с помощью теплоизоляции её корпуса, а теплопотери от зеркала электролита - с помощью крышки над ванной.

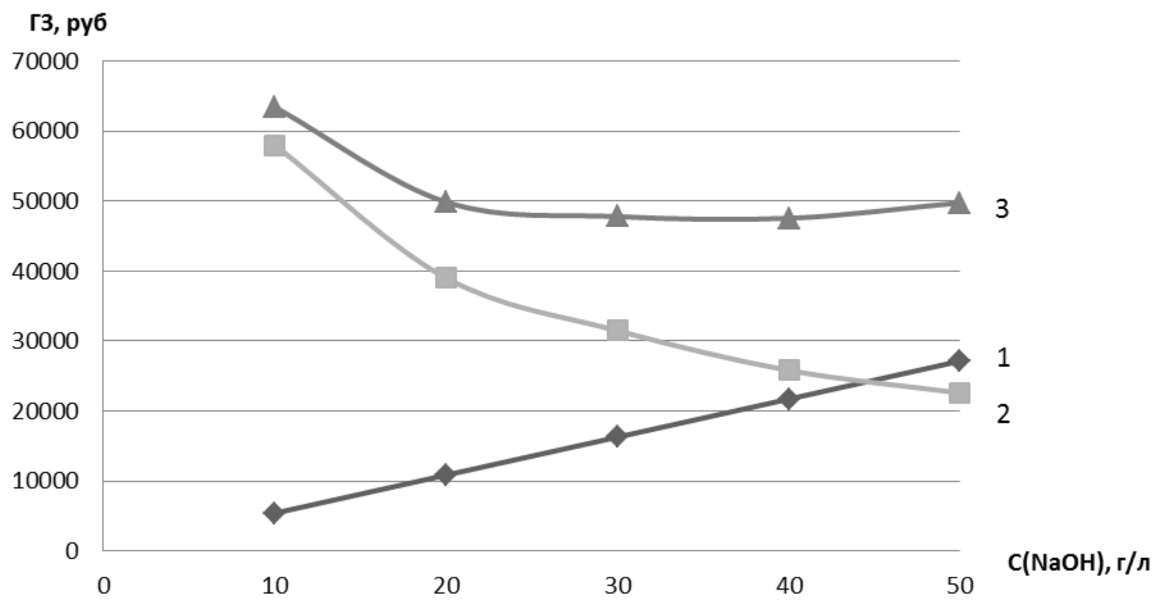


Рисунок 2. Расчётные зависимости годовых затрат (ГЗ) переменного характера (в денежном выражении) от концентрации NaOH в ванне при 20 ^{o}C: 1 – затраты на NaOH; 2 – затраты на электроэнергию; 3 – суммарные затраты. Расчёт проведён для МЭР = 30 см и i = 6 А/дм^2.

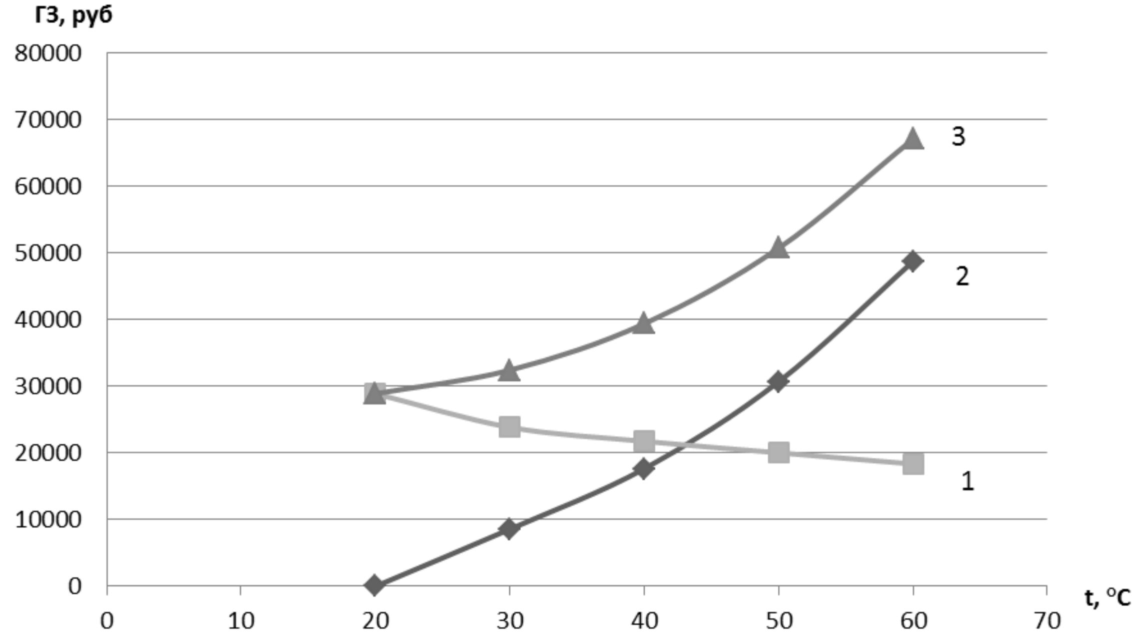


Рисунок 3. Расчётные зависимости годовых затрат (ГЗ) переменного характера (в денежном выражении) от температуры раствора при C_{NaOH} = 35 г/л: 1 – затраты на электролиз; 2 – затраты на электроэнергию для ТЭНов; 3 – суммарные затраты без учёта джоулева тепла. Расчёт проведён для МЭР = 30 см и *i* = 6 А/дм^2.

Список литературы

1. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника / 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение, 1981. 270 с.

2. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов: прил. к журн. "Гальванотехника и обработка поверхности". М.: [б. и.]. - (Б-чка гальванотехника). Вып. 1. 1994. 191 с.

3. Прикладная электрохимия: учеб. / Р. И. Агладзе и др./ под ред. А. П. Томилова. 3-е изд., перераб. М.: Химия, 1984. 520 с.

4. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. М.: Химия, 1970. 264 с.

5. Лобанова Л.Л., Хранилов Ю.П. Расчёт напряжения на ванне электрохимического обезжиривания // Общество, Наука, Инновации (НПК-2016): Всерос. ежегод. научно-практ. конф.: сб. статей, 18-29 апреля 2016 г. Киров, 2016. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). С. 353-358.

6. ОНТП 05-95. Отраслевые нормы технологического проектирования предприятий автомобильной промышленности. Цехи металлопокрытий [Электронный ресурс] : прин. 04.07.1996 / Автопром Роскоммаша. - М.: Гипродвигатель, 1996. Доступ из норматив.-техн. системы «Техэксперт».

7. Хранилов Ю.П., Мамаев В.И. Автооператорные гальванические линии. Курсовое и дипломное проектирование: учебное пособие для студентов специальности 240302 «Технология электрохимических производств» и для студентов направления подготовки бакалавров 240100.62 «Химическая технология» всех форм обучения. Киров: ПРИП ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2012. 86 с.