

ISSN 0372-5340

2

СЕРИЯ 2, 1986

# ВЕСТНИК

Белорусского государственного  
университета имени В.И. Ленина

Химия  
Биология  
География



## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Козыро А. А., Гусаков А. Г., Вечер А. А.</i> Термодинамические функции образования твердых растворов системы $\text{Bi-Sb}$ . . . . .                                                                                 | 3  |
| <i>Петрова-Куминская С. В., Роганов Г. Н., Кабо Г. Я.</i> Статистический расчет термодинамических свойств 1,4-пентадиена и транс-1,3-пентадиена . . . . .                                                                | 6  |
| <i>Скоропанов А. С., Булгак И. А., Кизина Т. А., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.</i> Термический анализ слоистого соединения графита $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ . . . . .                                  | 8  |
| <i>Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Снигирева Н. М.</i> Взаимосвязь параметров экстракции и гидратации дифильных аннонов . . . . .                                                                                     | 12 |
| <i>Егоров В. В., Старобинец Г. Л., Колешко Л. В., Лецев С. М.</i> Прогнозирование констант распределения органических веществ между фазами в случае сильного кислотно-основного взаимодействия с растворителем . . . . . | 17 |
| <i>Иванова Т. Г., Гулько Н. В., Люблинер И. П., Лазерко Г. А., Ермоленко И. Н.</i> Получение и сорбционные свойства угольных волокнистых сорбентов из отходов производства . . . . .                                     | 22 |
| <i>Сытин В. Н., Тищенко И. Г.</i> Восстановление транс-3-алкил(арил)-2-алканонил-оксидов алюмогидридом лития . . . . .                                                                                                   | 26 |

### БИОЛОГИЯ

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Сенчук В. В., Пикулев А. Т., Шолух М. В.</i> Выделение и характеристика актомиозиноподобного белка из саркомы-45 крыс . . . . .                                             | 32 |
| <i>Шуканов А. С., Рыковский Г. Ф., Антонов Г. Н., Масловский О. М.</i> Индикация загрязненности атмосферного воздуха в г. Минске с помощью лишайников и мохообразных . . . . . | 36 |
| <i>Бурко Л. Д.</i> Особенности минерализации костной ткани птиц . . . . .                                                                                                      | 41 |
| <i>Рябушко Т. А., Чепелевич Л. Н.</i> Совместное культивирование дрожжей и бактерий . . . . .                                                                                  | 43 |
| <i>Татаринев Б. А., Жуковская Л. Н.</i> Влияние озонной обработки лука на его прорастание . . . . .                                                                            | 46 |

### ГЕОГРАФИЯ

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Ермоленко В. А., Жмойдяк Р. А., Клементьев В. П., Тяжкевич И. А.</i> Контроль засоления подземных вод при разработке калийных месторождений с использованием аэрометодов . . . . . | 50 |
| <i>Липская Г. А.</i> Обработка семян кобальтом и урожай ячменя . . . . .                                                                                                              | 53 |
| <i>Витченко А. Н., Полевой А. Н.</i> Методика агроэкологической оценки сельскохозяйственной продуктивности ландшафтов Белоруссии . . . . .                                            | 56 |
| <i>Тушишская С. Ф., [Медведев А. Г.]</i> Прогнозирование эффективности мелиорации и оптимизации почв в ландшафтах Солигорского района Минской области . . . . .                       | 59 |
| <i>Гурьянова Л. В., Шыбеко Е. А., Базыленко Г. М.</i> Статистическая модель прогнозирования гидродинамического объема водоема . . . . .                                               | 65 |
| <i>Овчинникова Р. И.</i> География водного транспорта Белоруссии в конце XVIII—XIX веках . . . . .                                                                                    | 69 |
| <i>Кудло Т. А., Кудло К. К.</i> Влияние техногенных выбросов через атмосферу на содержание тяжелых металлов в почве . . . . .                                                         | 72 |

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Тищенко И. Г., Нахар С., Бубель О. Н.</i> Взаимодействие диэтилацеталей формилоксирана и формилтирани с основаниями Шиффа . . . . . | 75 |
| <i>Юрочко Е. С.</i> Максимальная плодовитость культивируемого рачка <i>Daphnia Magna</i> . . . . .                                     | 76 |
| <i>Абдель-Сабур М. С., Кульба А. М.</i> Исследование модификации ДНК фага Erh14 <i>Erwinia Herbicola</i> in vivo . . . . .             | 78 |

2

СЕРИЯ 2, 1986

---

# ВЕСТНИК

---

Белорусского государственного  
университета имени В.И. Ленина

Химия  
Биология  
География



МИНСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
„УНИВЕРСИТЕТСКОЕ“  
1986

*Главный редактор В. Г. РУДЬ*  
*Ответственный секретарь П. Н. БАРАНОВСКИЙ*

**Редакционная коллегия серии:**

*И. Г. ТИЩЕНКО (ответственный редактор),*  
*А. Т. ПИКУЛЕВ (зам. ответственного редактора), М. Ф. КУ-*  
*КУЛЯНСКАЯ (ответственный секретарь), Р. А. ЖМОЙДЯК,*  
*И. К. ЛОПАТИН, Л. А. ПАВЛОВИЧ, Е. П. ПЕТРЯЕВ,*  
*Т. О. ПРИТЫЦКАЯ, В. В. СВИРИДОВ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ,*  
*В. Ф. ТИКАВЫЙ, Ю. К. ФОМИЧЕВ, В. М. ШИРОКОВ,*  
*А. С. ШУКАНОВ, О. Ф. ЯКУШКО*

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени В. И. ЛЕНИНА

Серия 2, хим., биол., геогр.— 1986.— № 2

*Редактор И. П. Стрельченя*  
*Младший редактор Л. Ф. Милушева*  
*Художественный редактор С. В. Баленок*  
*Технический редактор и корректор Г. И. Хмарун*

Сдано в набор 21.03.86. Подписано в печать 09.06.86. АТ 07247. Формат  
70×108<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Высокая печать. Усл. печ. л. 7,0. Усл.  
кр.-отт. 7,44. Уч.-изд. л. 7,59. Тираж 905 экз. Заказ 882. Цена 85 к.

Издательство «Университетское». 220048, Минск, проспект Машерова, 11.  
Адрес редакции: 220080, Минск, Университетский городок, ул. Бобруй-  
ская, 7, тел. 20-65-42.

Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК КП  
Белоруссии. 220041, Минск, Ленинский пр., 79.



УДК 536.63

А. А. КОЗЫРО, А. Г. ГУСАКОВ, А. А. ВЕЧЕР

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Bi — Sb

Твердые растворы системы висмут — сурьма, содержащие 5—50 ат. % сурьмы, являются полупроводниками, обладают значительной термо-э.д.с. и используются для изготовления микрохолодильников и термогенераторов [1]. Система висмут — сурьма характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и представляет интерес для теории твердых металлических растворов замещения, поскольку образована компонентами с одинаковым типом кристаллической решетки и схожей внешней электронной структурой, но различными радиусом и массой атомов.

В результате систематического калориметрического исследования различных по составу твердых сплавов Bi — Sb в интервале температур от 10 К до точки солидуса [2—4] нами установлено, что в большей части температурного интервала теплоемкость сплавов  $C_p$  в пределах погрешности измерений (0,2—1,5 %) близка к аддитивной величине, рассчитанной на основании соответствующих данных для исходных компонентов. Полученные результаты коррелируют с характером изменения упругих постоянных [5] и параметров решетки [6] в зависимости от концентрации.

Сведения по свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{обр(ТВ)}}$  и энтропии образования  $\Delta S_{\text{обр(ТВ)}}$  твердых растворов Bi — Sb отсутствуют, а результаты измерения энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр(ТВ)}}$  весьма скудны и противоречивы. Так, Кубашевский и Сайс [7] на основании измерения теплоты, выделяющейся при выливании расплавленной сурьмы на твердый висмут с последующим охлаждением калориметрической системы до комнатной температуры, получили значение  $\Delta H_{\text{обр(ТВ)}} = 0 \pm 0,84$  кДж·г·ат<sup>-1</sup> для трех составов с содержанием 40; 50 и 60 ат. % сурьмы. Однако, на наш взгляд, такая методика в данном случае может дать лишь ориентировочные результаты, так как при медленном охлаждении расплава в результате ликвации состав полученного твердого раствора будет неоднородным.

Гергузин и Пинес [8] на основании измерения теплоты плавления и теплоемкости в области плавления твердого раствора с содержанием 37 ат. % сурьмы нашли  $\Delta H_{\text{обр(ТВ)}} = 3,37$  кДж·г·ат<sup>-1</sup>. Кроме того, ими установлено, что в однофазных областях теплоемкость твердого и жидкого сплава примерно одинакова: 57,3 Дж·г·ат<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Ввиду того, что приведенное значение теплоемкости больше чем в два раза превышает классический предел  $3R$ , результаты калориметрического исследования этих авторов следует признать сомнительными.

Ввиду отсутствия достоверных данных по термодинамике образования твердых растворов Bi — Sb становится целесообразным применение расчетных методов для получения необходимой информации. В настоя-

щей работе проведен расчет термодинамических функций образования твердых растворов Bi—Sb на основании литературных сведений по термодинамике образования жидких растворов, энтальпии плавления твердых растворов, а также данных по диаграмме состояния системы висмут — сурьма.

Наиболее надежные результаты по энтальпии образования жидких растворов Bi—Sb получены методом адиабатической калориметрии [9, 10], где смешение жидких исходных компонентов проводилось непосредственно в калориметре. В результате установлено, что зависимость  $\Delta H_{\text{обр(ж)}}$  от состава такая же, как и для регулярных растворов, причем для эквиатомного состава величина  $\Delta H_{\text{обр(ж)}}$  сравнительно мала и не превышает 0,7 кДж·г·ат<sup>-1</sup>. В то же время значения  $\Delta H_{\text{обр(ж)}}$ , рассчитанные на основании измерения активности компонентов методом э.д.с. [11] и методом определения парциального равновесного давления пара сурьмы над расплавами Bi — Sb [12], сложным образом зависят от состава и существенно отличаются по величине и знаку от результатов прямых калориметрических измерений [9, 10], что свидетельствует о методических несовершенствах в работах [11, 12].

Предполагая, что для теплоемкости твердых и жидких сплавов выполняется правило аддитивности, в соответствии с законом Гесса устанавливаем связь между энтальпиями образования твердых и жидких растворов:

$$\Delta H_{\text{обр(тв)}} = \Delta H_{\text{обр(ж)}} + [x \cdot \Delta H_{\text{пл Bi}} + (1 - x) \Delta H_{\text{пл Sb}}] - \Delta H_{\text{пл сплав}}, \quad (1)$$

где  $x$  — мольная доля висмута в сплаве.

Для расчетов величин  $\Delta H_{\text{обр(тв)}}$  (см. таблицу) использовались значения энтальпий образования жидких растворов, энтальпий плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  висмута, сурьмы и сплавов Bi — Sb [9, 13, 14].

Термодинамические функции образования  $\Delta H_{\text{обр}}$  (Дж·г·ат<sup>-1</sup>),  $\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}$  (Дж·г·ат<sup>-1</sup>) и  $\Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}$  (Дж·г·ат<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) твердых растворов Bi—Sb

| Sb, ат. % | $\Delta H_{\text{обр}}$ | $\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}$ | $-\Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}$ | Sb, ат. % | $\Delta H_{\text{обр}}$ | $\Delta G_{\text{обр}}^{\text{изб}}$ | $-\Delta S_{\text{обр}}^{\text{изб}}$ |
|-----------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 10        | 230                     | 420                                  | 0,34                                  | 60        | 1080                    | 1460                                 | 0,60                                  |
| 20        | 450                     | 910                                  | 0,80                                  | 70        | 900                     | 1410                                 | 0,76                                  |
| 30        | 640                     | 1050                                 | 0,71                                  | 80        | 650                     | 1230                                 | 0,80                                  |
| 40        | 820                     | 1270                                 | 0,75                                  | 90        | 370                     | 840                                  | 0,59                                  |
| 50        | 990 ± 300               | 1400                                 | 0,67 ± 0,50                           |           |                         |                                      |                                       |

Расчет свободной энергии Гиббса образования твердых растворов  $\Delta G_{\text{обр(тв)}}$  вдоль линии солидуса основан на равенстве химических потенциалов компонентов в сосуществующих равновесных твердых и жидких растворах:

$$\mu_{\text{Bi(ж)}}^0 + RT \ln a_{\text{Bi(ж)}} = \mu_{\text{Bi(тв)}}^0 + RT \ln a_{\text{Bi(тв)}}, \quad (2)$$

$$\mu_{\text{Sb(ж)}}^0 + RT \ln a_{\text{Sb(ж)}} = \mu_{\text{Sb(тв)}}^0 + RT \ln a_{\text{Sb(тв)}}, \quad (3)$$

где  $\mu^0$  — стандартный химический потенциал компонента;  $a$  — активность компонента;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Поскольку

$$\mu_{\text{(ж)}}^0 - \mu_{\text{(тв)}}^0 = \Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{пл}}, \quad (4)$$

где  $\Delta G_{\text{пл}}$  и  $\Delta S_{\text{пл}}$  — свободная энергия Гиббса и энтропия плавления, из уравнений (2) и (3) следует:

$$\ln a_{\text{Bi (ТВ)}} = \ln a_{\text{Bi (Ж)}} + \frac{\Delta H_{\text{пл Bi}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{пл Bi}}}{R}, \quad (5)$$

$$\ln a_{\text{Sb (ТВ)}} = \ln a_{\text{Sb (Ж)}} + \frac{\Delta H_{\text{пл Sb}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{пл Sb}}}{R}. \quad (6)$$

В результате

$$\Delta G_{\text{обр (ТВ)}} = RT [x \ln a_{\text{Bi (ТВ)}} + (1-x) \ln a_{\text{Sb (ТВ)}}]. \quad (7)$$

Избыточная свободная энергия Гиббса образования твердых растворов вдоль линии солидуса:

$$\Delta G_{\text{обр (ТВ)}}^{\text{изб}} = RT \left[ x \ln \frac{a_{\text{Bi (ТВ)}}}{x} + (1-x) \ln \frac{a_{\text{Sb (ТВ)}}}{(1-x)} \right]. \quad (8)$$

Расчет активности компонентов в твердых растворах проводился на основании уравнений (5) и (6). При этом термодинамические функции неравновесного плавления компонентов рассчитывались на основании теплот плавления висмута и сурьмы при соответствующих равновесных температурах плавления [13], а также данных по теплоемкости висмута и сурьмы в твердом и жидком состояниях [3, 15—18]. Кроме того, предполагалось, что жидкие растворы Bi—Sb по свойствам близки к идеальным. Это подтверждается обширными исследованиями активности компонентов в расплавах методом э.д.с. в интервале температур 950—1250 К [19], а также отсутствием изменения объема при сплавообразовании [20]. Равновесный состав твердой и жидкой фаз при данной температуре  $T$  определялся из диаграммы состояния системы висмут—сурьма, изученной нами ранее [3].

Результаты расчетов значений  $\Delta G_{\text{обр (ТВ)}}^{\text{изб}}$  вдоль линии солидуса приведены в таблице. Здесь же представлены величины избыточной энтропии образования твердых растворов, найденные из соотношения

$$\Delta G_{\text{обр (ТВ)}}^{\text{изб}} = \Delta H_{\text{обр (ТВ)}} - T_{\text{sol}} \cdot \Delta S_{\text{обр (ТВ)}}^{\text{изб}}, \quad (9)$$

где  $T_{\text{sol}}$  — температура солидуса.

Оценка погрешности результатов расчета величин  $\Delta H_{\text{обр (ТВ)}}$  и  $\Delta S_{\text{обр (ТВ)}}^{\text{изб}}$  для эквимолярного состава дана с учетом неопределенности в измерении энтальпии плавления указанного сплава [14].

Из таблицы следует, что избыточные термодинамические функции образования твердых растворов сравнительно невелики, что позволяет рассматривать систему висмут—сурьма как слабо отличающуюся от идеальной.

### Список литературы

1. Гицу Д. В. // Полуметаллы и узкозонные полупроводники.— Кишинев.—1979.— С. 3.
2. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А. Теплоемкость и термодинамические свойства сурьмы и твердых растворов висмут—сурьма в интервале температур 45—350 К.— Рукопись деп. в ВИНТИ.— № 4968-80.— Деп. от 27.11.80.
3. Вечер А. А., Полещук П. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1982.— № 3.— С. 3.
4. Вечер А. А., Полещук П. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г. // ЖФХ.—1983.— Т. 57.— № 4.— С. 871.
5. Джумиго А. И., Иванов Г. А. // Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы V Всесоюз. симпозиума.— Львов.—1980.— Ч. 2.— С. 243.
6. Berger H., Christ B., Troschke J. // Crystal Res. and Technol.—1982.— V. 17.— № 10.— P. 1233.
7. Kubaschewski O., Seith W. // Z. Metallkunde.—1938.— B. 30.— Heft 1.— S. 7.
8. Герузин Я. Е., Пинес Б. Я. // ЖФХ.—1952.— Т. 26.— № 1.— С. 27.
9. Wittig F. E., Gehring E. // Naturwissenschaften.—1959.— B. 46.— Heft 6(2)— S. 200.
10. Yazawa A., Kawashima T., Itagaki K. // J. Japan Inst. Metals.—1968.— V. 32.— № 8.— P. 1288.
11. Ломов А. Л., Крестовников А. Н. // ЖФХ.—1964.— Т. 38.— № 11.— С. 2569.

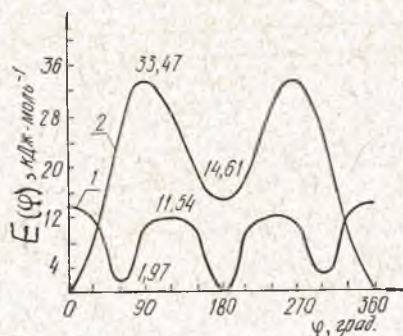
12. Кажлаева Р. И., Шахтактинский М. Г., Кулнев А. А., Вигдорович В. Н. // ЖФХ.— 1970.— Т. 44.— № 10.— С. 2460.
13. Глазов В. М., Лазарев В. Б., Жаров В. В. // Фазовые диаграммы простых веществ.— М., 1980.— С. 120, 123.
14. Савицкий А. А., Мечковский Л. А., Вечер А. А. // ЖФХ.— 1975.— Т. 49.— № 11.— С. 2921.
15. Охотин В. С., Разумейченко Л. А., Андрианова Т. Н. // Исследования теплофизических свойств веществ и процессов теплообмена: Труды Московского энергетического ин-та.— М.— 1982.— Вып. 588.— С. 60.
16. Gronvold F. // Acta Chem. Scand.— 1975.— V. A 29.— № 10.— P. 945.
17. Kramer W., Nolting J. // Acta Metallurgica.— 1972.— V. 20.— P. 1353.
18. Смитлз К. Дж. Металлы: Справ. изд. / Пер. с англ.— М., 1980.— С. 176.
19. Itoh S., Azakami T. // J. Japan Inst. Metals.— 1984.— V. 48.— № 3.— P. 293.
20. Berthou P. E., Tougas R. // Metal Trans.— 1970.— V. 1.— № 10.— P. 2978.

УДК 536.775

С. В. ПЕТРОВА-КУМИНСКАЯ, Г. Н. РОГАНОВ, Г. Я. КАБО

## СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 1,4-ПЕНТАДИЕНА И ТРАНС-1,3-ПЕНТАДИЕНА

Значения термодинамических функций 1,4-пентадиена (1,4-ПД) и транс-1,3-пентадиена (транс-1,3-ПД), принятые в справочнике [1], найдены инкрементным методом. При этом величина энтропии газообразного 1,4-ПД  $S_{298,15}^0 = 333,5$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> [1] практически совпадает, а энтропия транс-1,3-ПД  $S_{298,15}^0 = 319,7$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> [1] заметно выше значений, определенных из низкотемпературных измерений теплоемкости от 11 К [2] (334,00 и 315,60 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно). Статистический расчет термодинамических свойств выполнен только для транс-1,3-ПД [3], но вклады внутреннего вращения винильной группы в этой работе вычислены по торсионной частоте, и расчет [3] дал завышенную относительно экспериментальной величину энтропии  $S_{298,15}^0 = 321,75$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Из изучения температурной зависимости ИК спектров и спектров КР [3] сделан вывод о существовании транс-1,3-ПД в виде плоской s-транс-формы; s-цис-форма не обнаружена, хотя исследования ЯМР-спектров [4] ее не исключают. Факт вступления этого соединения в реакцию Дильса — Альдера также указывает на реализацию s-цис-конфигурации.



Кривые потенциальной энергии вращения винильных групп  $E(\varphi)$  в 1,4-пентадиене (1) и транс-1,3-пентадиене (2)

Выполненный нами статистический расчет термодинамических свойств 1,4-ПД и транс-1,3-ПД согласован с экспериментальными значениями  $S_{298,15}^0$  этих соединений.

Структурные параметры 1,4-ПД взяты из работы [5], интерпретация колебательного спектра предложена в [6]. Форма кривой потенциальной энергии вращения двух винильных волчков выбрана в соответствии с расчетом *ab initio*, подкрепленном спектральными измерениями [5], при условии согласования расчетной энтропии 1,4-ПД с экспериментальной:  $V(\varphi)$  Дж·моль<sup>-1</sup> =  $= 1314(1 + \cos \varphi) + 5439(1 + \cos 3\varphi) + 1925(1 - \cos 6\varphi)$  (см. рисунок).

Произведение главных моментов энергии молекулы транс-1,3-ПД и приведенных моментов инерции волчков взяты из работы [7], набор частот нормальных колебаний — из [6]. Барьер вращения метильного волчка  $V_3 = 10,38$  кДж·моль<sup>-1</sup> [3]. Ряд упомянутых выше фактов показывает, что транс-1,3-ПД реализуется в двух конформациях: более устойчивой

Термодинамические свойства 1,4- и транс-1,3-пентадиенов\*.

| $T, K$              | $S_T^0$ | $C_p$  | $\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$ | $-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$ | $\Delta H_f^0$ |
|---------------------|---------|--------|---------------------------|----------------------------|----------------|
| 1,4-пентадиен       |         |        |                           |                            |                |
| 298,15              | 333,88  | 109,03 | 77,65                     | 256,23                     | 105,65         |
| 300                 | 334,55  | 109,54 | 77,86                     | 256,69                     | 105,56         |
| 400                 | 370,37  | 134,10 | 89,25                     | 281,12                     | 101,13         |
| 500                 | 402,79  | 155,56 | 100,29                    | 302,50                     | 97,24          |
| 600                 | 432,79  | 172,84 | 110,96                    | 321,83                     | 94,01          |
| 700                 | 460,66  | 187,40 | 120,88                    | 339,78                     | 91,46          |
| 800                 | 486,60  | 200,00 | 129,96                    | 356,64                     | 89,37          |
| 900                 | 510,82  | 211,04 | 138,40                    | 372,42                     | 87,86          |
| 1000                | 533,67  | 220,66 | 146,19                    | 387,43                     | 86,90          |
| транс-1,3-пентадиен |         |        |                           |                            |                |
| 298,15              | 315,85  | 101,92 | 65,65                     | 250,20                     | 75,81          |
| 300                 | 316,52  | 102,42 | 65,90                     | 250,62                     | 75,73          |
| 400                 | 349,82  | 130,12 | 78,58                     | 271,24                     | 70,58          |
| 500                 | 381,58  | 154,64 | 91,42                     | 290,16                     | 66,48          |
| 600                 | 411,62  | 174,89 | 103,68                    | 307,94                     | 63,39          |
| 700                 | 439,86  | 191,50 | 115,06                    | 324,80                     | 61,13          |
| 800                 | 466,39  | 205,18 | 125,52                    | 340,87                     | 59,54          |
| 900                 | 491,20  | 216,61 | 135,02                    | 356,18                     | 58,53          |
| 1000                | 514,55  | 226,27 | 143,64                    | 370,91                     | 53,07          |

\*  $\Delta H_f^0$  в кДж·моль<sup>-1</sup>, остальные функции в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

s-транс [3, 4, 6, 7] и менее энергетически выгодной s-цис-конформации, присутствующей, вероятно, в небольших количествах. Аналогии в конфигурации молекул 1,3-бутадиена и транс-1,3-ПД позволяют предположить, что функции потенциальной энергии внутреннего вращения винильных групп этих соединений также сходны. Вклады в термодинамические функции внутреннего вращения винильного волчка транс-1,3-ПД вычислялись в псевдоклассическом приближении с использованием кривой потенциальной энергии вращения винильной группы 1,3-бутадиена [8] с несколькими измененными для согласования расчета с экспериментальной энтропией параметрами:  $V(\varphi)$  Дж·моль<sup>-1</sup> =  $6070(1 - \cos \varphi) + 13080(1 - \cos 2\varphi) + 1260(1 - \cos 3\varphi) - 63(1 - \cos 4\varphi)$  (см. рисунок). При этом барьер перехода s-транс → s-цис-конформаций 33,5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Разность энергий между ними 14,6 кДж·моль<sup>-1</sup>. Энтальпии образования 1,4-ПД и транс-1,3-ПД при 298,15 К рекомендованы в [19]. Результаты вычислений представлены в таблице.

### Список литературы

1. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений.— М., 1971.
2. Messerly J. F., Todd S. S., Guthrie G. B. // J. Chem. Eng. Data.— 1970.— V. 15.— P. 227.
3. Compton D. A. C., George W. O., Maddams W. F. // J. Chem. Soc. Perkin II.— 1977.— P. 1311.
4. Harris R. K., Cunliffe A. V. // Org. Magn. Reson.— 1978.— V. 9.— P. 483.
5. Gallinella E., Cadioli B. // J. Chem. Soc. Faraday II.— 1975.— P. 781.
6. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М., 1970.

7. Hsu S. L., Flygare W. H. // J. Chem. Phys.—1970.—V. 52.—P. 1053.  
 8. Durig J. R., Bucy W. E., Cole A. R. H. // Canad. J. Phys.—1975.—V. 53.—P. 1832.  
 9. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds.—London; New York, 1970.

УДК 541.11

А. С. СКОРОПАНОВ, И. А. БУЛГАК, Т. А. КИЗИНА,  
 А. А. ВЕЧЕР, Ю. Н. НОВИКОВ, М. Е. ВОЛЬПИН

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОИСТОГО СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА $C_{7,73}CuCl_2$

Задачи оптимизации процесса синтеза искусственных алмазов, получения термически расщепленного графита и слоистых соединений углеродных волокон определяют необходимость физико-химического изучения особенностей поведения слоистых соединений графита (ССГ) при повышенных температурах.

Цель настоящей работы — продолжение исследования ССГ с хлоридами  $d$ -элементов в качестве компонентов внедрения, в том числе и с дихлоридом меди [1—3, 5, 6]. Ранее нами были детально изучены свойства ССГ составов  $C_{6,35}CuCl_2$ ,  $C_{6,97}CoCl_2$ ,  $C_{16,8}CoCl_2$ ,  $C_{7,7}FeCl_3$  и  $C_{11,83}FeCl_3$  [1—6].

Синтез и идентификацию соединения выполняли, как и ранее в [7]:  $C_{7,73}CuCl_2$  содержит 59,15 мас. %  $CuCl_2$  и представляет собой ССГ (согласно результатам рентгенофазового анализа) преимущественно первой ступени с примесью (8—10 %) второй.

Исследования проводили до 1300 К методами динамической термогравиметрии (ТГ), количественного дифференциального термического анализа (ДТА), термодилатометрией и рентгенофазовым анализом (РФА), экспериментальные особенности применения которых сообщались в [3, 4]. Отметим, что термодилатометрия прессованных образцов  $C_{7,73}CuCl_2$  проводилась через 5—10 мин после их формирования (рис. 1—3).

Как следует из рис. 1, при скорости нагрева 5 К/мин в вакууме (1,2—1,5 Па) порошкообразных образцов ССГ— $CuCl_2$  (дисперсностью менее 0,25 мм) изменение их массы фиксируется при температуре выше 460—480 К. С ростом температуры степень разложения  $\alpha$  и скорость убыли массы  $d\alpha/dT$  резко возрастают: к 1200 К из ССГ практически полностью удаляется хлорид меди, при этом  $d\alpha/dT$  при 720—730 К достигает максимума в 0,23 %/К. В эксперименте визуально наблюдалось появление в холодной зоне сосуда налета, интенсивность которого увеличивалась по мере продолжения опытов, а цвет менялся от светлосерого к желтому, а затем и к коричневому. РФА углеродного остатка фикси-

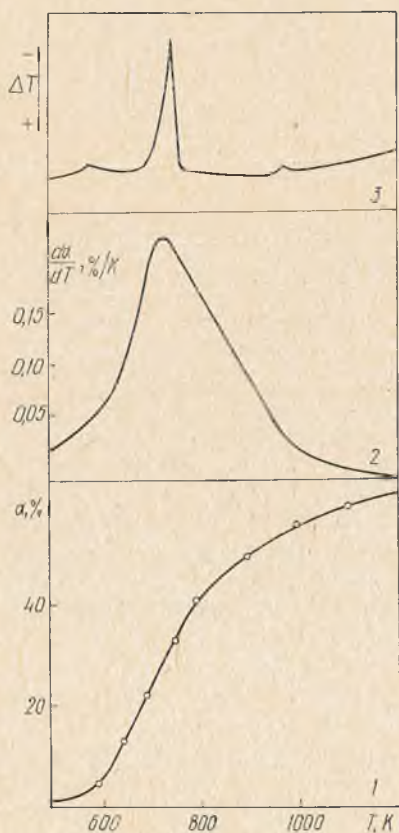


Рис. 1. ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) кривые для нагрева в вакууме соединения  $C_{7,73}CuCl_2$

рует наличие в нем только графита, а в возгоне присутствуют ди- и моноклориды меди, соотношение между которыми изменяется в зависимости от температурной стадии процесса и внешних экспериментальных условий.

Процессу нагрева  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$  до 1300 К в вакууме соответствуют кривые ДТА (см. рис. 1, 3), характеризующиеся наличием трех эндозффектов: растянутого по шкале температур эндопика с  $T^1$  при  $590 \pm 15\text{K}$ , а также двух ярко выраженных эндопиков с  $T^2$  при  $748 \pm 1\text{K}$  и с  $T^3$  при  $976 \pm 2\text{K}$ . Наличие эндозффекта с  $T^1$  обусловлено, по-видимому, удалением из ССГ краевых молекул хлорида, а также воды и хлористого водорода, которые присутствуют в материале в силу особенностей его синтеза [7]. Эндозффект с  $T^2$  (это значение согласуется с температурой, при которой  $da/dT$  максимальна) связан с основным термодеструкционным процессом, а эндозффект с  $T^3$  — вероятно, с протеканием в пиролизированном остатке твердофазного превращения, которое воспроизводится при повторных нагревах вещества.

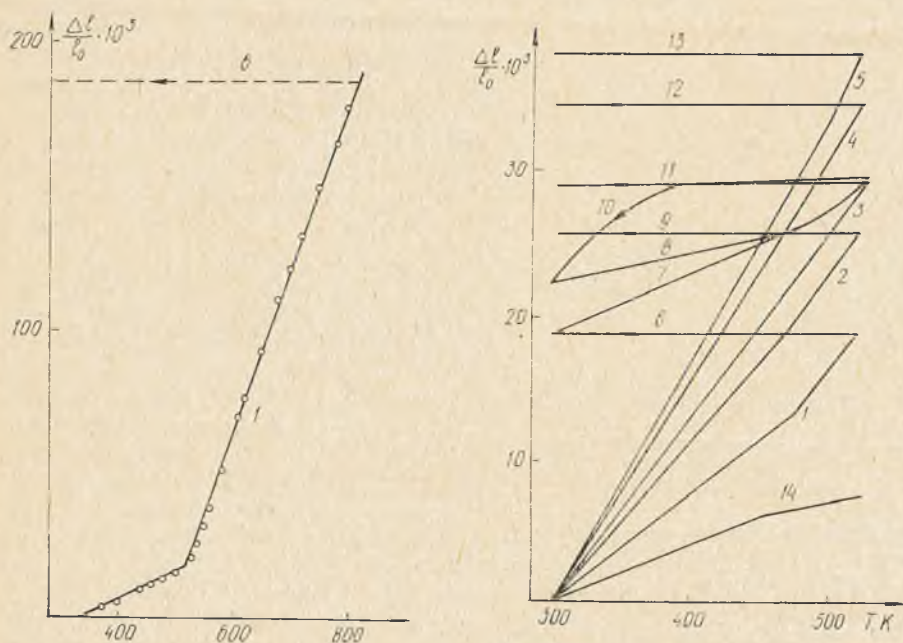


Рис. 2 Температурная зависимость относительного удлинения прессованных образцов  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ :

1—13 — эксперимент; 14 — аддитивные значения; 1—5, 7, 8, 14 — нагрев; 6, 9—13; 14 — охлаждение; циклы «нагрев до 523 К — охлаждение до 300 К» — 1 и 6 (первый), 7 и 10 (второй), 8 и 10 (третий и последующие); циклы «нагрев до 523 К — охлаждение до 300 К — прессование» — 1 и 6 (первый), 2 и 9 (второй), 3 и 11 (третий), 4 и 12 (четвертый), 5 и 13 (пятый)

Изменение внешних условий эксперимента (скорости нагрева, массы навески и ее дисперсности, переход от вакуума к инертной среде), не ведет к изменению формы ТГ и ДТА кривых, однако их характеристики изменяются в направлении, отмеченном нами ранее для ССГ —  $\text{FeCl}_3$  [4].

Указанные термодеструкционные процессы накладывают свой отпечаток на термическое расширение прессованных образцов ССГ —  $\text{CuCl}_2$ . Как видно на рис. 2, нагрев  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$  до 523 К ведет к увеличению в осевом направлении относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  на 1,9 %, причем это увеличение сохраняется при охлаждении материала до 300 К. При этом диаметр остывших образцов увеличился на 0,7 % и зафиксирована потеря массы в 0,1—0,2 мас.%. Отмеченные особенности характера теплового расширения вещества полностью проявляются и с увеличением нагрева ССГ до 823 К: высота образца необратимо увеличивается (на 18,6 %), превышая соответствующий показатель в радиальном направлении (4,6 %), при этом зафиксирована существенно большая потеря мас-

сы образцами (2, 3 мас. %). Как следует из сравнения кривых 1 и 14 на рис. 2, экспериментальные величины  $\Delta l/l_0$  для ССГ —  $\text{CuCl}_2$  значительно больше соответствующих аддитивных значений, вычисленных по  $\Delta l/l_0$  прессованных цилиндрических образцов графита Завальевского месторождения и безводного хлорида меди (II). Удалением из материала воды, хлористого водорода и хлорида меди объясняется, по-видимому, необратимость термического расширения материала и его «сверхаддитивность». Отмеченная анизотропия в расширении для  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$  фиксировалась нами и для других ССГ и вызвана, очевидно, преимущественной ориентацией кристаллитов материала при их твердофазном прессовании в процессе формирования образцов для исследования.

В [3] нами установлено наличие зависимости термического расширения ССГ от термической и барической предыстории материала, поэтому для  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$  нами изучалось влияние и этих факторов на его  $\Delta l/l_0 = f(T)$ .

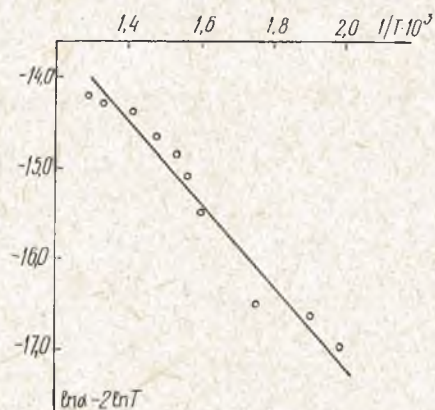


Рис. 3. Зависимость  $\ln \alpha - 2 \ln T = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для процесса линейного пиролиза  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$  в вакууме

Повторные dilatометрические исследования ССГ —  $\text{CuCl}_2$ , подвергшихся ранее термообработке до 523 К (до температуры, при которой еще не начинается протекать основной термодеструкционный процесс) в процессе их термомеханического анализа, приводят к получению результатов по  $\Delta l/l_0$ , существенно отличающихся от приведенных на рис. 2 для первого нагрева. Второй цикл «нагрев до 523 К — охлаждение до 300 К» дает вторую серию экспериментальных данных: нагрев ведет к дальнейшему увеличению  $\Delta l/l_0$  (до 3 %), остаточные  $\Delta l/l_0$  повышаются до 2,2 % (для осевого направления) и до 1,3 % (для радиального направления). Третий цикл дает данные (см. рис. 2, кривые 8 и 10), различающиеся по «ветви нагрева», но совпадающие по «ветви охлаждения» с данными второго цикла (при этом дальнейшее увеличение размеров образцов после их остывания не наблюдалось).

Последующие опыты дают такую же картину температурных изменений  $\Delta l/l_0$ , что и для третьего цикла, т. е. реализуется гистерезис в  $\Delta l/l_0 = f(T)$ . Следует отметить, что в этом случае тепловое расширение  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$  сравнимо в пределах погрешности измерений и расчетов с соответствующими величинами для механической смеси: графит (7,73) —  $\text{CuCl}_2$ .

К получению третьей серии данных по  $\Delta l/l_0$  для  $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$  ведет применение приема «нагрев — охлаждение — прессование» до первоначальных размеров. Как видно из рис. 2, барическая обработка ССГ —  $\text{CuCl}_2$  дает более высокие значения  $\Delta l/l_0$  по сравнению с первым нагревом, причем, чем больше номер цикла, тем выше  $\Delta l/l_0$ . Отметим, что с помощью электронной сканирующей микроскопии в термобарообработанных образцах зафиксированы новые фазы до 1 мкм октаэдрической формы.

Установление причин реализации гистерезиса в  $\Delta l/l_0$  и влияния на  $\Delta l/l_0$  барической обработки вещества требует проведения дополнительных исследований, в частности, выяснения механизма возможных механохимических процессов, протекающих в материале при его холодном твердофазном прессовании.

С помощью результатов ТГ-анализа проводилась оценка, как и ранее в [8], значения кажущейся энергии активации пиролиза ССГ (см. рис. 3), которая для температурного интервала 500—850 К оказалась равной  $30 \pm 2$  кДж/моль (для скорости нагрева 5 К/мин). По данным ДТА для термодеструкционного процесса определены величины теплот разложе-

ния (при температуре разложения):  $170 \pm 10$ ,  $115 \pm 10$ ,  $75 \pm 7$  кДж/моль для вакуума, воздуха и стальной запаянной ампулы соответственно. Используя эти величины, а также данные по теплоемкости ССГ и веществ, его образующих [6, 9], устанавливали изменения энтальпии и энтропии в ходе реакции разложения ( $C_{7,73}CuCl_2 \rightarrow 7,73C + CuCl_2$ ):  $\Delta H_{298}^0 = 133 \pm 17$  кДж/моль;  $\Delta S_{298}^0 = 69 \pm 5$  Дж/моль·К. По значению  $\Delta H$  разложения на воздухе определены стандартные термодинамические характеристики  $C_{7,73}CuCl_2$ :  $\Delta H_{298}^0$  ССГ =  $-349 \pm 25$  кДж/моль;  $S_{298}^0$  ССГ =  $83 \pm 15$  Дж/моль·К.

Математическая обработка данных по тепловому расширению ССГ представлена в таблице.

Линейные коэффициенты термического расширения (ЛКТР)  
в осевом направлении прессованных цилиндрических образцов  
слоистого соединения графита  $C_{7,73}CuCl_2$

| Температурный интервал, ТК | ЛКТР·10 <sup>3</sup> , К <sup>-1</sup> | Условия эксперимента                          |
|----------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 290—450                    | $86 \pm 6$                             | Первый нагрев                                 |
| 460—520                    | $119 \pm 8$                            | —»—                                           |
| 530—820                    | $560 \pm 30$                           | —»—                                           |
| 290—450                    | $42 \pm 3$                             | Второй нагрев без подпрессовки                |
| 460—520                    | $50 \pm 4$                             | —»—                                           |
| 290—450                    | $16 \pm 1$                             | Третий и последующие нагревы без подпрессовки |
| 460—520                    | $50 \pm 4$                             | —»—                                           |
| 300—460                    | $90 \pm 6$                             | Второй нагрев с подпрессовкой                 |
| 470—520                    | $105 \pm 7$                            | —»—                                           |
| 300—460                    | $97 \pm 6$                             | Третий нагрев с подпрессовкой                 |
| 470—520                    | $150 \pm 9$                            | —»—                                           |
| 300—460                    | $120 \pm 8$                            | Четвертый нагрев с подпрессовкой              |
| 470—520                    | $160 \pm 10$                           | —»—                                           |
| 300—500                    | $120 \pm 10$                           | Пятый нагрев с подпрессовкой                  |
| 500—520                    | $170 \pm 10$                           | —»—                                           |

Отмеченные особенности термического поведения ССГ, а также полученные нами данные для чистой первой ступени ССГ —  $CuCl_2$  состава  $C_6CuCl_2$  [3] позволяют заключить, что присутствие в графитовом материале второй ступени несколько повышает его термическую стабильность и существенно изменяет характер термического расширения.

#### Список литературы

1. Вечер А. А., Вольпин М. Е., Новиков Ю. Н., Самаль Г. И., Скоропанов А. С. // Материалы VIII Всесоюз. совещ. по термическому анализу.— Куйбышев.— 1982.— С. 65.
2. Вечер А. А., Вольпин М. Е., Новиков Ю. Н., Петров Г. С., Самаль Г. И., Скоропанов А. С. // Термический анализ и фазовые равновесия.— Пермь.— 1984.— С. 92.
3. Skoropanova A. S., Bulgak I. A., Petrov G. S., Gusev E. A., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Volpin M. E. // Synth. Met.— 1984.— V. 9.— P. 361.
4. Skoropanova A. S., Kizina T. A., Samal G. I., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Volpin M. E. // Synth. Met.— 1984.— V. 9.— P. 355.
5. Булгак И. А., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // ИФЖ.— 1984.— Т. 46.— № 4.— С. 694.
6. Петров Г. С., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // ЖФХ.— 1984.— Т. 58.— № 11.— С. 3121.
7. Petrov G. S., Skoropanova A. S., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Volpin M. E. // Thermochem. Acta.— 1985.— V. 90.— P. 339.
8. Пилоян Г. О., Новикова О. С. // ЖНХ.— 1967.— № 3.— С. 602.

### ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ И ГИДРАТАЦИИ ДИФИЛЬНЫХ АНИОНОВ

Существование корреляции между сродством анионов к фазе жидкого или твердого анионита и параметрами его гидратации отмечено, по-видимому, впервые в работах Даймонда. В работах Шмидта и сотрудников [1], Гиндина и сотрудников [2—3] на большом экспериментальном материале было показано, что зависимость между параметрами экстракции и гидратации линейна для большинства минеральных анионов. Линейность этих параметров используется для предсказания экстрагируемости ионов в других экстракционных системах. Кроме того, линейные корреляции применяются для оценки экспериментально труднодоступных значений энергий гидратации некоторых сложных ионов. Наблюдающиеся отклонения экстрагируемости гидрофильных анионов от величин, соответствующих экспериментальным значениям их энергии гидратации, объяснены авторами [4] неполной их дегидратацией при экстракции, в других случаях — неточными значениями параметров гидратации, приведенными в работе [5].



Рис. 1. Зависимость свободной энергии (II) и энтальпии (I, III, IV) гидратации от логарифма константы обмена на  $\text{Cl}^-$  в толуоле ●; хлороформе Δ; гептаноле ○ следующих анионов:

1 —  $\text{ClO}_4^-$ ; 2 —  $\text{CNS}^-$ ; 3 —  $\text{J}^-$ ; 4 —  $\text{ClO}_3^-$ ; 5 —  $\text{NO}_3^-$ ; 6 —  $\text{Br}^-$ ; 7 —  $\text{Cl}^-$

В настоящем обзоре обобщены экспериментальные данные, полученные на кафедре аналитической химии и в лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИ ФХП БГУ имени В. И. Ленина (часть данных опубликована ранее [6—8]). Экспериментальный материал представляет собой ряд анионообменных равновесий соли с участием минеральных и органических (алкилсульфаты, арилсульфонаты, диалкиламинотолуолсульфонаты, высшие карбоновые и алкоксипбензойные кислоты, красители) анионов. Органическая фаза представляла собой толуольные растворы четвертичных аммониевых солей (ЧАС) таких, как соли тринилоктадециламмония, триоктил-октадециламмония и трибутилоктадециламмония в форме кислотных красителей с добавками гексилового, гептилового и октилового спиртов. Концентрация ЧАС находилась в интервале  $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л преимущественно в форме ионного ассоциата, что позволило пренебречь долей ионов и ионных тройников, а также ионных и нейтральных самоассоциатов. Невысокие концентрации солей в водной фазе позволяли в пределах ошибок опыта считать отношение  $f^{\text{A}}/f^{\text{ст.}} \approx 1$ , поэтому

полученные значения констант обмена близки к термодинамическим.

При существовании линейной корреляции  $\Delta G_{\text{экст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}$  для данного растворителя справедливы следующие уравнения:

$$(\Delta G_{\text{ст.}}^{\text{A-}})_{\text{экст.}} = a (\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{A-}}) \quad (1)$$

$$\lg K_{\text{ст.}}^{\text{A-}} = a' (\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{A-}} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}), \quad (2)$$

где  $(\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экт.}}$  — свободная энергия обмена аниона  $A^-$  на стандартный анион в каком-либо растворителе;  $\Delta G_{\text{гидр.}}^A$ ,  $\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}$  — энергии гидратации обменивающегося и стандартного анионов;  $\lg K_{\text{ст.}}^{A-}$  — логарифм константы обмена аниона  $A^-$  на стандартный в каком-либо растворителе;  $a$ ,  $a'$  — коэффициенты, зависящие от природы растворителя и не зависящие от природы анионов.

Таблица 1  
Значения коэффициентов  $a$ ,  $a'$ ,  $d$ ,  $d'$

| Растворитель ЧАС              | $a$                  | $a'$                 | $d$                  | $d'$                 |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Толуол                        | $5,98 \cdot 10^{-2}$ | $4,54 \cdot 10^{-2}$ | $5,93 \cdot 10^{-2}$ | $4,54 \cdot 10^{-2}$ |
| Гексанол                      | $1,79 \cdot 10^{-2}$ | $1,34 \cdot 10^{-2}$ | $1,67 \cdot 10^{-2}$ | $1,24 \cdot 10^{-2}$ |
| Гептанол                      | $1,82 \cdot 10^{-2}$ | $1,36 \cdot 10^{-2}$ | $1,82 \cdot 10^{-2}$ | $1,27 \cdot 10^{-2}$ |
| Октанол                       | $1,86 \cdot 10^{-2}$ | $1,39 \cdot 10^{-2}$ | $1,72 \cdot 10^{-2}$ | $1,29 \cdot 10^{-2}$ |
| Толуол + 50 % ТБФ             | $6,62 \cdot 10^{-2}$ | $4,95 \cdot 10^{-2}$ | $6,17 \cdot 10^{-2}$ | $4,61 \cdot 10^{-2}$ |
| Толуол + 90 % $\text{CHCl}_3$ | $3,97 \cdot 10^{-2}$ | $2,96 \cdot 10^{-2}$ | $3,68 \cdot 10^{-2}$ | $2,75 \cdot 10^{-2}$ |
| 1М гептанол в толуоле         | $3,06 \cdot 10^{-2}$ | $2,29 \cdot 10^{-2}$ | $2,84 \cdot 10^{-2}$ | $2,13 \cdot 10^{-2}$ |

Аналогичные уравнения с коэффициентами  $d$  и  $d'$  записываются и для энтальпии. Из рис. 1 видно, что такая зависимость имеет место для ряда простых минеральных ионов. Коэффициенты  $a$ ,  $a'$ ,  $d$ ,  $d'$  снижаются по мере усиления способности растворителя сольватировать анионы. Однако даже в рамках этой зависимости видно, что экстрагируемость  $\text{CNS}^-$ -иона несколько выше, чем это должно наблюдаться, исходя из его энергии гидратации. Можно оценить энергию и энтальпию гидратации этого аниона по его экстрагируемости. Полученные при этом значения энергии гидратации  $\text{CNS}^-$ -иона зависят от природы растворителя ЧАС. Основной причиной такого отклонения поведения  $\text{CNS}^-$ -иона от линейной корреляции является изменение его положения в ряду экстрагируемости по мере изменения природы растворителя от слабосольватирующих по отношению к анионам к сильносольватирующим. Когда растворителем ЧАС является толуол,  $\text{CNS}^-$ -ион располагается в ряду экстрагируемости между  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{J}^-$ -ионами. При использовании спирта в качестве растворителя ЧАС сродство  $\text{CNS}^-$ -иона уже превышает сродство  $\text{ClO}_4^-$ -иона. Это указывает на более сильную сольватацию спиртом  $\text{CNS}^-$ -иона, что обусловлено неравномерностью распределения заряда на его поверхности. Отрицательный заряд этого иона локализован на небольшом по размерам атоме азота и равен — 0,79. Слабозаряженные атомы C и S с зарядами +0,09 и — 0,31 гидрофобны и выталкиваются из воды [9]. Это обуславливает сравнительно высокое для всех растворителей сродство  $\text{CNS}^-$ -иона к фазе ЧАС. Усиление сродства  $\text{CNS}^-$ -иона к фазе спиртового раствора ЧАС относительно, например,  $\text{ClO}_4^-$ -иона обусловлено выгодностью его сольватации по атому азота. Еще более резкие нарушения в рядах экстрагируемости наблюдаются для органических ионов (рис. 2). При переходе от неполярных растворителей к «кислым» наблюдаются многочисленные перемещения анионов в ряду экстрагируемости. Константы обмена алкилсульфатов, арилсульфонатов, алкиламинотолуолсульфонатов снижаются при увеличении содержания спирта в смеси. Напротив, значения констант обмена анионов карбоновых кислот и низших алкилсульфатов возрастают по мере увеличения сольватирующей способности растворителя. Для соблюдения линейной корреляции  $\Delta G_{\text{экт.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}$  требуется сходимость к нулю всех прямых в точке, которая соответствовала бы равенству сольватирующих способностей растворителя ЧАС и воды.

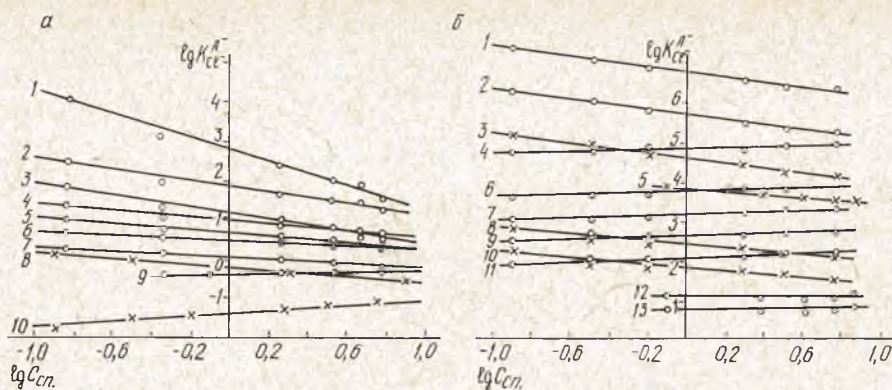


Рис. 2. Зависимость  $\lg K_{Cl}^{A-}$  от логарифма концентрации спирта в толуольных растворах ЧАС для неорганических анионов и простейших групп (а):  $\text{ClO}_4^-$  (1);  $\text{J}^-$  (2);  $\text{ClO}_3^-$  (3);  $\text{NO}_3^-$  (4);  $\text{Br}^-$  (5);  $\text{BrO}_3^-$  (6);  $\text{JO}_3^-$  (7);  $\text{SO}_3^-$  (8);  $\text{SO}_4^-$  (9);  $\text{COO}^-$  (10) и органических анионов (б):  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  (1);  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4^-$  (2);  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4^-$  (3);  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-$  (4);  $\text{АСК}(2\text{C}_3)$  (5);  $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{COO}^-$  (6);  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO}^-$  (7);  $\text{ТСК}$  (8);  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$  (9);  $\text{БСК}$  (10);  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COO}^-$  (11);  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$  (12);  $\text{C}_1\text{H}_3\text{SO}_4^-$  (13)

Но из рис. 2 видно, что только часть ионов удовлетворяет этому условию. Преимущественно это минеральные ионы, одноатомные или многоатомные, но все атомы которых несут значительный заряд. Отклонения наблюдаются для анионов, содержащих атомы и группы с небольшим зарядом ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CS}$  и др.). Нагляднее всего это видно на примере экстракции гомологов. Увеличение размера иона за счет незаряженных гидрофобных групп и атомов приводит к резкому увеличению их экстрагируемости и мало влияет на его энергию гидратации. Так, свободная энергия обмена органического аниона снижается на 3,64 кДж/моль при увеличении радикала на одну  $\text{CH}_2$ -группу. Свободная энергия гидратации возрастает при этом на 0,69 кДж/моль [10], т. е. становится более положительной. Для гомологов можно записать следующие соотношения:

$$\Delta G_{\text{гидр.}}^{A-} = \Delta G_{\text{ион.}}^{\text{гидр.}} + n \cdot I_{\text{гидр.}}^{\text{CH}_2}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{экст.}}^{A-} = \Delta G_{\text{ион.}}^{\text{экст.}} + n \cdot I_{\text{экст.}}^{\text{CH}_2}, \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{CH}_2} = I_{\text{экст.}}^{\text{CH}_2} / I_{\text{гидр.}}^{\text{CH}_2} = 5,3, \quad (5)$$

где  $\Delta G_{\text{экст.}}^{A-}$  — свободная энергия экстракции обменивающегося иона;  $\Delta G_{\text{ион.}}^{\text{гидр.}}$ ,  $\Delta G_{\text{ион.}}^{\text{экст.}}$  — вклад ионогенной группы в свободную энергию соответственно гидратации и экстракции обменивающегося иона;  $I_{\text{гидр.}}^{\text{CH}_2}$ ,  $I_{\text{экст.}}^{\text{CH}_2}$  — вклад  $\text{CH}_2$  группы в свободную энергию соответственно гидратации и экстракции обменивающегося иона;  $n$  — число  $\text{CH}_2$  групп в органическом ионе.

Итак, незначительное изменение свободной энергии гидратации гомологов сопровождается значительным возрастанием экстрагируемости.

Уменьшение плотности заряда на поверхности анионов, не содержащих гидрофобных групп, приводит к резкому снижению энергий их гидратации и сравнительно небольшому возрастанию свободных энергий экстракции. Для минеральных ионов, подчиняющихся корреляции  $\Delta G_{\text{экст.}} = \Delta G_{\text{гидр.}}$ , справедливо уравнение (1). Причем  $a$  — небольшая величина. Для толуольных растворов она составляет  $5,98 \cdot 10^{-2}$ , а для спиртовых —  $1,82 \cdot 10^{-2}$ . Это означает, например, что при возрастании энергии гидратации на 16,7 кДж/моль при переходе от  $\text{OH}^-$  к  $\text{ClO}_4^-$  ионам,  $\Delta G_{\text{экст.}}$  толуольным раствором ЧАС возрастает всего на 1 кДж/моль, а спиртовым раствором — на 0,3 кДж/моль.

Таким образом, поведение ионогенных и гидрофобных участков молекулы в экстракционной системе резко различается, их вклады в свободную энергию экстракции неоднозначно коррелируют со свободной энергией гидратации в водной среде. Единая для простых и дифильных ионов линейная зависимость  $\Delta G_{\text{экст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}$  возможна лишь при равенстве коэффициентов  $a$  и  $a_{\text{СН}_2}$ . На практике величина  $a_{\text{СН}_2}$  для всех растворителей ЧАС  $\approx 5,5$ ; величина  $a$  ниже  $5,98 \cdot 10^{-2}$  и меняется с природой растворителя.

Значения  $a_i = \Delta G_{\text{экст.}}^i / \Delta G_{\text{гидр.}}^i$  для других ионогенных групп определить невозможно из-за отсутствия данных по их вкладам в свободную энергию гидратации. Однако есть все основания считать, что их значения будут лежать в интервале от  $a$  до  $a_{\text{СН}_2}$ . Маловероятно, что они будут совпадать со значениями  $a$ , поэтому применение принципа линейного соотношения свободных энергий (ЛСЭ) для дифильных анионов не представляется возможным. Зато применение принципа ЛСЭ перспективно к ионогенным группам дифильных молекул. Ионогенный участок дифильных молекул по вкладам в энергии гидратации и сольватации вероятно близок к минеральным анионам. Если это верно, то  $(\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экст.}} = a (\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{A-})$ .

Это допущение открывает простой путь оценки энергий гидратации ионогенных групп и дифильных анионов и оценки по ним экстрагируемости дифильных анионов в других экстракционных системах. Вклад ионогенной группы в константу обмена можно найти, исходя из принципа аддитивности, по уравнению:

$$(\Delta G_{\text{ст.}}^{\text{ион.}})_{\text{экст.}} = (\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экст.}} - \sum I_{\text{экст.}}^i, \quad (6)$$

где  $(\Delta G_{\text{ст.}}^{A-})_{\text{экст.}}$  — свободная энергия обмена аниона  $A^-$  на стандартный в каком-либо растворителе;  $(\Delta G_{\text{ст.}}^{\text{ион.}})_{\text{экст.}}$  — вклад ионогенной группы в энергию обмена аниона  $A^-$  на стандартный;  $I_{\text{экст.}}^i$  — инкременты групп в свободную энергию экстракции. По уравнению:

$$\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ион.}} = \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}} - \frac{1}{a} (\Delta G_{\text{ст.}}^{\text{ион.}})_{\text{экст.}} \quad (7)$$

можно оценить энергию гидратации ионогенного участка. Энергия гидратации дифильного аниона будет приблизительно:

$$\Delta G_{\text{гидр.}}^{A-} = \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ион.}} + \sum I_{\text{гидр.}}^i, \quad (8)$$

где  $I_{\text{гидр.}}^i$  — инкременты групп в свободную энергию гидратации.

Экстрагируемость аниона  $A^-$  в других экстракционных системах может быть оценена следующим образом:

$$\lg K_{\text{ст.}}^{A-} = -\frac{a}{2,3RT} (\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ион.}} - \Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}) + \sum I^i. \quad (9)$$

Большинство групп органических ионов имеет одинаковые ионогенные участки. В табл. 2 представлены значения их констант обмена на  $\text{Cl}^-$  для толуола и соответствующие им значения энергий гидратации. С помощью уравнений оценены энергии гидратации некоторых гомологов (табл. 3).

Таким образом, на большом экспериментальном материале показана возможность оценки энергий гидратации анионов на основании экстрак-

Таблица 2

Инкременты простейших групп для толуола и энергии гидратации некоторых простейших анионов

| Простей-<br>шие<br>группы | $I_{\text{гр.}}$ | $\Delta G_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}$<br>кДж/моль | $\Delta H_{\text{гидр.}}^{\text{ст.}}$<br>кДж/моль |
|---------------------------|------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $-\text{COO}^-$           | -2,11            | -383                                               | -404                                               |
| $-\text{SO}_4^-$          | 0,92             | -315                                               | -333                                               |
| $-\text{SO}_3^-$          | 0,80             | -318                                               | -336                                               |

Значения  $\lg K^{\text{А}}_{\text{Cl}^-}$  в толуоле и энергии гидратации  
некоторых органических ионов

| Анионы                       | $\lg K^{\text{А}}_{\text{Cl}^-}$ | $\Delta G_{\text{гидр.}}$<br>кДж/моль,<br>по уравне-<br>нию (7) | $\Delta G_{\text{гидр.}}$<br>кДж/моль,<br>по уравне-<br>нию (2) | Анионы                             | $\lg K^{\text{А}}_{\text{Cl}^-}$ | $\Delta G_{\text{гидр.}}$<br>кДж/моль,<br>по уравне-<br>нию (7) | $\Delta G_{\text{гидр.}}$<br>кДж/моль,<br>по уравне-<br>нию (2) |
|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\text{C}_1\text{SO}_4^-$    | 1,89                             | —314                                                            | —293                                                            | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ | 1,50                             | —360                                                            | —301                                                            |
| $\text{C}_2\text{SO}_4^-$    | 2,35                             | —313                                                            | —283                                                            | (БК)                               |                                  |                                                                 |                                                                 |
| $\text{C}_4\text{SO}_4^-$    | 3,58                             | —312                                                            | —255                                                            | $\text{C}_3\text{O}-\text{БК}$     | 2,75                             | —360                                                            | —272                                                            |
| $\text{C}_6\text{SO}_4^-$    | 4,90                             | —310                                                            | —225                                                            | $\text{C}_4\text{O}-\text{БК}$     | 3,27                             | —360                                                            | —264                                                            |
| $\text{C}_8\text{SO}_4^-$    | 6,14                             | —309                                                            | —197                                                            | БСК                                | 2,62                             | —318                                                            | —276                                                            |
| $\text{C}_{10}\text{SO}_4^-$ | 7,16                             | —308                                                            | —174                                                            | ТСК                                | 3,21                             | —318                                                            | —264                                                            |
| $\text{C}_{12}\text{SO}_4^-$ | 8,33                             | —306                                                            | —147                                                            | НСК                                | 4,39                             | —318                                                            | —234                                                            |
| $\text{C}_{14}\text{SO}_4^-$ | 9,21                             | —305                                                            | —128                                                            | АСК ( $2\text{C}_2$ )              | 3,72                             | —318                                                            | —251                                                            |
| $\text{C}_{16}\text{SO}_4^-$ | 10,31                            | —304                                                            | —103                                                            | АСК ( $2\text{C}_3$ )              | 5,39                             | —318                                                            | —213                                                            |
| $\text{C}_6\text{COO}^-$     | 1,73                             | —379                                                            | —297                                                            | ДНФ                                | 6,10                             | —247                                                            | —197                                                            |
| $\text{C}_7\text{COO}^-$     | 2,33                             | —378                                                            | —283                                                            | ПК                                 | 8,24                             | —197                                                            | —151                                                            |
| $\text{C}_8\text{COO}^-$     | 2,92                             | —377                                                            | —270                                                            | МК                                 | 3,32                             | —393                                                            | —259                                                            |
| $\text{C}_9\text{COO}^-$     | 3,50                             | —377                                                            | —266                                                            | МО                                 | 6,20                             | —330                                                            | —197                                                            |
| $\text{C}_{11}\text{COO}^-$  | 4,70                             | —375                                                            | —229                                                            | БО                                 | 9,68                             | —330                                                            | —163                                                            |
| $\text{C}_{15}\text{COO}^-$  | 7,05                             | —373                                                            | —176                                                            | ТОО                                | 7,70                             | —330                                                            | —163                                                            |
| $\text{C}_{17}\text{COO}^-$  | 8,20                             | —371                                                            | —150                                                            |                                    |                                  |                                                                 |                                                                 |

ционных параметров, а также возможность прогнозирования по известным энергиям гидратации экстрагируемости анионов в различных экстракционных системах.

### Список литературы

1. Шмидт В. С., Рыбаков К. А., Рубисов В. Н. // ЖНХ.— 1980.— Т. 25.— № 7.— С. 1915; ЖНХ.— 1982.— Т. 27.— № 2.— С. 454; ЖНХ.— 1983.— Т. 38.— № 7.— С. 1182.
2. Иванов И. М., Гиндин Л. М., Чичагова Г. Н. // Химия процессов экстракции.— М.— 1972.— С. 207.
3. Гиндин Л. М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.— Вып. 6.— № 14.— С. 36.
4. Чичагова Г. Н., Гиндин Л. М., Иванов И. М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.— 1973.— Вып. 2.— № 4.— С. 58.
5. Иванов И. М., Гиндин Л. М., Чичагова Г. Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.— 1967.— Вып. 3.— № 7.— С. 100.
6. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. // Ж. аналит. химии.— 1978.— Т. 33.— № 8.— С. 2213.
7. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Гулевич А. Л. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол.— 1981.— Т. 24.— Вып. 10.— С. 1272.
8. Петрашкевич С. Ф., Старобинец Г. Л., Конечкая Т. Н. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук.— 1980.— № 4.— С. 8.
9. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана.— М., 1977.— С. 71.
10. Каковский И. А. // Труды Ин-та горного дела.— 1956.— Т. 3.— С. 255.

В. В. ЕГОРОВ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ,  
Л. В. КОЛЕШКО, С. М. ЛЕЩЕВ

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОНСТАНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ ФАЗАМИ В СЛУЧАЕ СИЛЬНОГО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

Прогнозирование констант распределения — одна из важнейших проблем теории экстракции органических веществ. Наибольшее распространение получили два подхода к ее решению: метод корреляционных зависимостей и метод инкрементов групп, основанный на принципе аддитивности свободной энергии распределения.

Данные многочисленных исследований [1—3] свидетельствуют о том, что корреляционные зависимости между экстракционной способностью и различными физико-химическими параметрами растворителей (поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость, параметр растворимости Гильдебранда, дипольный момент и функции от них) дают хорошие результаты только в пределах гомологических рядов растворителей. Несколько большим диапазоном действия характеризуются корреляции между экстракционной способностью и эмпирическими параметрами полярности растворителей, например, сольватохромным параметром  $E_T$  Димрота — Райхардта [4], отражающим влияние растворителя на положение полосы поглощения в спектре N-(4-фенилоксид)пиридиния, которые, однако, также нарушаются при наличии сильных специфических взаимодействий между экстрагируемым веществом и растворителем.

С целью возможно более полного учета сольватационных взаимодействий различных типов предложено использовать для прогнозирования констант распределения полипараметровые корреляционные уравнения, описывающие логарифм константы распределения как линейную функцию от ряда параметров растворителя (полярность, поляризуемость, кислотность, основность и плотность энергии когезии) [5—8]. Однако, чтобы найти из экспериментальных данных большое количество эмпирических коэффициентов, требуется изучить соответствующее число независимых экстракционных систем, причем очень высокие требования должны предъявляться к точности эксперимента. Как правило, удовлетворительной предсказательной способностью обладают уравнения, полученные в результате изучения экстракции определенного вещества не менее, чем десятью растворителями различной природы. Необходимо отметить, что подобные корреляционные зависимости позволяют, как правило, предсказывать только константы распределения одного конкретного вещества, реже — его гомологов в экспериментально не изученных экстракционных системах и неприемлемы для предсказания экстрагируемости веществ других классов.

В этом отношении выгодно отличается инкрементный метод, позволяющий, пользуясь значениями инкрементов сравнительно небольшого числа функциональных групп в логарифм константы распределения вещества между фазами, рассчитывать с достаточной точностью значения констант распределения самых разнообразных веществ. Возможности этого метода убедительно продемонстрированы в [9] на примере прогнозирования констант распределения различных веществ между водой и н. октанолом. Однако использование его для прогнозирования констант распределения веществ между водой и другими органическими растворителями существенно ограничивается отсутствием надежных значений инкрементов групп.

Априорные методы расчета инкрементов групп, основанные на учете энергии образования полости и взаимодействий различной природы [10, 11], сопряжены со значительными трудностями, прежде всего из-за

отсутствия точных значений некоторых параметров, используемых в этих расчетах.

В последнее время рядом исследователей [12, 13] установлено, что 90—98 % изменений эффекта взаимодействия растворенного вещества с растворителем (по-видимому, исключая гидрофобные и сольвофобные взаимодействия) может быть описано уравнением линейной регрессии, включающим только два параметра: кислотность и основность.

Рассмотрим возможности оценки инкрементов групп, способных к сильному кислотно-основному взаимодействию с растворителем, в логарифм константы распределения между фазами на основании известных параметров распределяемых веществ и растворителей с использованием минимального количества экспериментальных данных.

В соответствии с концепцией мультипликативности [14] эффект взаимодействия может быть приближенно рассчитан как произведение двух величин, каждая из которых характеризует реакционную способность одного из компонентов в данной реакции. Другими словами, если растворенное вещество является, например, основанием Льюиса, а растворитель — кислотой Льюиса, кислотно-основное взаимодействие может быть охарактеризовано выражением:

$$E = k \times A \times B, \quad (1)$$

где  $A$  — кислотность растворителя;  $B$  — основность растворенного вещества;  $k$  — коэффициент, зависящий от выбора шкал кислотности и основности и единиц измерения эффективности кислотно-основного взаимодействия.

Удобной количественной характеристикой изменения эффективности кислотно-основного взаимодействия растворенного вещества с различными растворителями может служить изменение инкремента функциональной группы растворенного вещества в логарифм константы распределения в зависимости от природы растворителя:

$$\Delta E_x = I_{X \text{ вода}}^{\text{р-ль II}} - I_{X \text{ вода}}^{\text{р-ль I}}. \quad (2)$$

В соответствии с термодинамическим циклом переноса вещества из растворителя I в растворитель II (р-ль I  $\leftrightarrow$  вода  $\leftrightarrow$  р-ль II  $\leftrightarrow$  р-ль) уравнение (2) по существу описывает инкремент переноса полярной группы X из растворителя I в растворитель II, который в рамках концепции мультипликативности может быть описан уравнением:

$$I_{X \text{ р-ль I}}^{\text{р-ль II}} = k B_x (A_{II} - A_I). \quad (3)$$

Таким образом, если уравнение (3) справедливо, существует простая возможность априорной оценки инкрементов полярных групп в логарифм константы распределения между водой и различными растворителями путем определения коэффициента регрессии  $k$  из минимального числа экспериментальных данных и использования табулированных параметров кислотности и основности.

Рассмотрим применимость изложенного подхода на примере экстракции органических веществ различных классов, являющихся типичными основаниями Льюиса.

Из экспериментальных значений констант распределения этих веществ, приведенных в табл. 1, определены инкременты метиленовой и полярных групп в логарифм константы распределения между водой и органическими растворителями. Инкременты метиленовой группы рассчитывались из констант распределения гомологов — триэтиламина и трипропиламина:

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{\lg P_{\text{ТПА}} - \lg P_{\text{ТЭА}}}{3}. \quad (4)$$

При расчете инкрементов полярных групп полагалось, что  $I_{\text{CH}_2}$  не зависит от природы распределяемого вещества, а  $I_{\text{CH}_2}$  принимался равным  $1/3 I_{\text{CH}_2}$  [15]. Вычисленные таким образом инкременты групп в логариф-

мы констант распределения веществ между водой и органическими растворителями приведены в табл. 2.

Таблица 1

Значения констант распределения веществ между водой и органическими растворителями

| Вещество        | Растворитель |        |            |             |           |
|-----------------|--------------|--------|------------|-------------|-----------|
|                 | гексан       | толуол | амилацетат | н. гексанол | хлороформ |
| Триэтиламин     | 10,0         | 14,9   | 7,3        | 28          | 60        |
| Трипропиламин   | 750          | 1000   | 450        | 1070        | 4000      |
| Диэтиловый эфир | 7,0          | 10,3   | 6,6        | 8,6         | 26        |
| Этилацетат      | 5,0          | 8,8    | 6,3        | 9,0         | 12        |
| Ацетон          | —            | —      | —          | 0,77        | 1,9       |
| Метилэтилкетон  | 1,0          | 2,4    | 2,1        | —           | —         |
| Триэтилфосфат   | 0,07         | 1,9    | 1,5        | 11,0        | 112       |

Таблица 2

Значения инкрементов групп в логарифм константы распределения веществ между водой и органическими растворителями

| Вид группы                                   | Растворитель                     |                                  |                                  |                                  |                                  |
|----------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                              | гексан                           | толуол                           | амилацетат                       | н. гексанол                      | хлороформ                        |
| $\text{—N<}$                                 | $\text{—3,41}$<br>$\text{—3,41}$ | $\text{—3,10}$<br>$\text{—2,98}$ | $\text{—3,35}$<br>$\text{—3,00}$ | $\text{—2,67}$<br>$\text{—2,67}$ | $\text{—2,50}$<br>$\text{—2,50}$ |
| $\text{—O—}$                                 | $\text{—2,10}$<br>$\text{—2,10}$ | $\text{—1,84}$<br>$\text{—1,79}$ | $\text{—1,98}$<br>$\text{—1,80}$ | $\text{—1,54}$<br>$\text{—1,56}$ | $\text{—1,43}$<br>$\text{—1,43}$ |
| $\text{—C=O}$<br>$\text{—O—}$                | $\text{—1,61}$<br>$\text{—1,61}$ | $\text{—1,29}$<br>$\text{—1,40}$ | $\text{—1,40}$<br>$\text{—1,41}$ | $\text{—0,99}$<br>$\text{—1,24}$ | $\text{—1,16}$<br>$\text{—1,16}$ |
| $\text{O=P}$<br>$\text{—O—}$<br>$\text{—O—}$ | $\text{—5,57}$<br>$\text{—5,57}$ | $\text{—3,99}$<br>$\text{—4,00}$ | $\text{—4,02}$<br>$\text{—4,07}$ | $\text{—2,67}$<br>$\text{—2,84}$ | $\text{—2,22}$<br>$\text{—2,22}$ |
| $\text{—C—}$<br>$\text{  }$<br>$\text{O}$    | $\text{—2,31}$<br>$\text{—2,31}$ | $\text{—1,86}$<br>$\text{—1,86}$ | $\text{—1,88}$<br>$\text{—1,88}$ | $\text{—1,53}$<br>$\text{—1,53}$ | $\text{—1,35}$<br>$\text{—1,35}$ |
| $\text{—CH}_2\text{—}$                       | 0,63                             | 0,61                             | 0,60                             | 0,53                             | 0,61                             |

Характерно, что значения инкремента метиленовой группы в логарифм константы распределения между водой и органическими растворителями мало зависят от природы большинства растворителей, составляя  $0,61 \pm 0,02$ . Исключением является н. гексанол, для которого  $I_{\text{CH}_2}$  существенно ниже (0,53). По-видимому, это связано с высокой растворимостью воды в н. гексаноле, следствием чего является возникновение пространственной структуры и проявление заметного сольвофобного эффекта.

В табл. 3 приведены значения параметров основности распределяемых веществ в наиболее распространенных шкалах: Коппеля — Паю В [16], Камлета — Тафта  $\beta$  [17] (сольватохромные параметры основности), донорных чисел Гутмана  $DN$  [18], а также параметров кислотности растворителей в сольватохромной шкале Коппеля — Паю  $E$  [19] и в объединенной шкале кислотности Свейна  $A$  [13], построенной на основании кинетических, равновесных и спектральных данных. Шкалы кислотности Камлета — Тафта  $\alpha$  и акцепторных чисел ( $AN$ ) Гутмана, как и параметры влияния растворителя  $BP$  и  $BP^*$  Шмидта, нами не использовались по причине отсутствия данных для большинства исследуемых веществ, а па-

параметр  $E$ т Димрота — Райхардта был исключен из рассмотрения, поскольку он является в большей степени функцией общей полярности растворителя, чем его кислотности [20].

Таблица 3

Параметры основности и кислотности  
распределяемых веществ и растворителей

| Распределяемое<br>вещество | $B$              | $\beta$           | $DN$              | Растворитель    | $E$               | $A$               |
|----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Триэтиламин                | 650 <sup>a</sup> | 0,71 <sup>b</sup> | 30,7 <sup>d</sup> | Гексан          | 0 <sup>f</sup>    | 0 <sup>h</sup>    |
| Диэтиловый эфир            | 280 <sup>a</sup> | 0,47 <sup>b</sup> | 19,2 <sup>c</sup> | Толуол          | 1,3 <sup>f</sup>  | 0,13 <sup>h</sup> |
| Этилацетат                 | 209 <sup>a</sup> | 0,45 <sup>b</sup> | 17,1 <sup>c</sup> | Амилацетат **   | 1,6 <sup>g</sup>  | 0,21 <sup>h</sup> |
| Ацетон                     | 224 <sup>a</sup> | 0,48 <sup>b</sup> | 17,0 <sup>c</sup> | н. Гексанол *** | 10,8 <sup>g</sup> | 0,58 <sup>h</sup> |
| Метилэтилкетон             | 209 <sup>a</sup> | 0,48 <sup>b</sup> | —                 | Хлороформ       | 3,3 <sup>f</sup>  | 0,42 <sup>h</sup> |
| Триэтилфосфат *            | 331 <sup>a</sup> | 0,77 <sup>b</sup> | 23,7 <sup>e</sup> |                 |                   |                   |

\*) Значение  $DN$  для триэтилфосфата принято равным соответствующему значению для трибутилфосфата.

\*\*) Значение  $A$  для амилацетата принято равным значению для этилацетата.

\*\*\*) Значения  $E$  и  $A$  для н. гексанола получены интерполяцией данных для ряда первичных спиртов ( $E$  — бутилового, амилowego и октилового,  $A$  — метилового, пропилового и бутилового).

Значения параметров взяты из следующих источников:  $a$  — [15],  $b$  — [16],  $c$  — [17],  $d$  — [23],  $e$  — [24],  $f$  — [25],  $g$  — [7],  $h$  — [12].

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2 и 3, видно, что четкая зависимость между величинами инкрементов групп и параметрами кислотности растворителей и основности распределяемых веществ отсутствует. Например, во всех шкалах кислотности н. гексанол является значительно более сильной кислотой, чем хлороформ, в то время как инкременты переноса основных групп из воды в эти растворители близки. С другой стороны, третичные амины в шкалах  $B$  и  $DN$  значительно более сильные основания, чем триэтилфосфат (по шкале  $\beta$  основности этих веществ близки), однако инкремент фосфатной группы в логарифм константы распределения при переходе от гексана (растворителя с нулевой кислотностью) к кислым растворителям во всех случаях изменяется гораздо сильнее. Отмеченные противоречия объясняются несоответствием условий измерения параметров кислотности и основности рассматриваемых веществ с условиями их проявления в экстракционных системах. При определении параметров кислотности или основности веществ взаимодействие, как правило, протекает в разбавленных растворах, так что одна молекула донора электронов взаимодействует с одной молекулой акцептора. В случае экстракции одна молекула распределяемого вещества при наличии нескольких активных центров может взаимодействовать с несколькими молекулами растворителя. Этим и объясняется более высокая чувствительность инкремента фосфатной группы к кислотности растворителя по сравнению с третичной аминогруппой.

С другой стороны, как показано в [21], необходимо различать понятия «полярность молекулы» и «полярность растворителя». Определенные из спектральных и калориметрических данных параметры кислотности и основности характеризуют чаще всего свойства индивидуальных молекул, в то время как эффективная сольватирующая способность растворителя в значительной степени определяется не только строением его молекул, но и характером их взаимодействия друг с другом, иными словами, — структурой растворителя. В частности, сольватирующие свойства спиртов как растворителей значительно ослаблены в результате сильной самоассоциации [22, 23], чем и объясняется наблюдаемая близость инкрементов переноса полярных групп в хлороформ и н. гексанол.

При попытке установления корреляционных зависимостей между инкрементами переноса полярных групп из гексана в другие растворители, найденными из экспериментальных данных и рассчитанными на основании параметров основности распределяемых веществ и кислотности растворителей, получены уравнения с очень низкими значениями коэффициентов корреляции:  $I_{X_{\text{гексан}}}^{\text{р-ль}} = 3,52 \cdot 10^{-4} E \cdot B$ ,  $r = 0,163$ ,  $n = 20$ ;  $I_{X_{\text{гексан}}}^{\text{р-ль}} = -6,35 \cdot 10^{-3} E \cdot DN$ ,  $r = 0,345$ ,  $n = 20$ ;  $I_{X_{\text{гексан}}}^{\text{р-ль}} = 2,70 \cdot 10^{-1} E \cdot \beta$ ,  $r = 0,436$ ,  $n = 20$ ;  $I_{X_{\text{гексан}}}^{\text{р-ль}} = 4,66 A \cdot \beta$ ,  $r = 0,637$ ,  $n = 20$ .

Таким образом, применение общепринятых шкал кислотности и основности органических веществ для прогнозирования экстрагируемости веществ и экстрагирующей способности растворителей следует осуществлять с большой осторожностью, особенно если речь идет о веществах и растворителях различных классов.

Учитывая изложенное, мы предприняли попытку оценить инкременты групп с использованием эффективных шкал основности распределяемых веществ и кислотности растворителей, полученных непосредственно из данных по экстракции.

Мерой эффективной кислотности растворителей выбран инкремент переноса кето-группы  $\text{—C—}$  из гексана (кислотность которого принята



равной нулю) в соответствующий растворитель:

$$A_{\text{р-ль}} = I_{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—C—} \end{array} \text{гексан}}^{\text{р-ль}} \quad (5)$$

Мерой эффективной основности полярной группы, характеризующей способность сольватироваться кислыми растворителями, выбран инкремент переноса полярной группы из гексана в хлороформ, отнесенный к инкременту «стандартной» кето-группы:

$$B_x = \frac{I_{X_{\text{гексан}}}^{\text{хлороформ}}}{I_{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \text{—C—} \end{array} \text{гексан}}^{\text{хлороформ}}} \quad (6)$$

При таком выборе шкал кислотности и основности коэффициент  $k$  в уравнении (3) принимает значение, равное 1.

Оказалось, что значения инкрементов переноса различных полярных

групп ( $\text{—O—}$ ,  $\text{—C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O—} \end{array}$ ,  $\text{O=P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O—} \\ \searrow \text{O—} \end{array}$ ,  $\text{N} \equiv$ ) из гексана в растворители

различной природы (толуол, амилацетат, н. гексанол), рассчитанные по уравнению:

$$I_{X_{\text{гексан}}}^{\text{р-ль}} = A \times B_x \quad (7)$$

хорошо коррелируют с найденными из экспериментально определенных значений констант распределения (коэффициент корреляции  $r = 0,976$ ,  $n = 12$ ).

В табл. 2 сопоставлены инкременты переноса полярных групп из воды в органические растворители, найденные из констант распределения (числитель) и рассчитанные по уравнению (8) (знаменатель):

$$I_{X_{\text{вода}}}^{\text{р-ль}} = I_{X_{\text{вода}}}^{\text{гексан}} + A \times B_x \quad (8)$$

Хорошее совпадение значений инкрементов свидетельствует о возможности использования такого подхода для оценки инкрементов полярных групп в логарифм константы распределения между водой и органическими растворителями в экспериментально не изученных экстракционных системах.

## Список литературы

1. Коренман И. М. Экстракция органических веществ.— Горький, 1973.— С. 98.
2. Коренман Я. И. Экстракция фенолов.— Горький, 1973.— С. 96.
3. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ.— М., 1977.— С. 200.
4. Фролов Ю. Г., Сергневский В. В. // Радиохимия.—1971.— Т. 13.— № 4.— С. 530.
5. Koppel I. A., Palm V. A. // Advances in Linear Free Energy Relationships.— Ed. Plenum — Press.— 1972.— P. 203.
6. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н., Фильц Д. И. // Реакц. способ. орг. соедин.— 1979.— Т. 16.— № 2.— С. 261.
7. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н. // Реакц. способ. орг. соедин.—1978.— Т. 15.— № 4.— С. 547.
8. Макитра Р. Г. // ЖФХ.—1983.— Т. 57.— № 10.— С. 2579.
9. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem Rev.—1971.— V. 71.— P. 525.
10. Старобинец Г. Л., Лещев С. М., Рахманько Е. М. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук.—1980.— № 1.— С. 124.
11. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Лещев С. М., Фурс С. Ф. // Докл. АН БССР.—1983.— Т. 27.— № 11.— С. 1009.
12. Swain C. G., Swain M. S., Pavell A. L., Alunni S. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 3.— P. 502.
13. Krygowski T. M., Milczarek E., Wrona P. K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.—1980.— Part 2.— № 11.— P. 1563.
14. Терентьев В. А. // ЖФХ.—1972.— Т. 46.— № 8.— С. 1918.
15. Коппель И. А., Паю А. И. // Реакц. способ. орг. соедин.—1974.— Т. 11.— № 1.— С. 121.
16. Kamlet M. J., Abbond J. L. M., Taft R. W. // Progress in Physical Organic Chem.—1981.— V. 13.— P. 485.
17. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах.— М., 1971.— С. 224.
18. Коппель И. А., Паю А. И. // Реакц. способ. орг. соедин.—1974.— Т. 11.— № 1.— С. 139.
19. Bekarek V. // Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur Chem.—1982.— V. 73.— № 21.— P. 45.
20. Claessens M., Palombini L., Stien M. L., Reisse J. // Naw. j. chim.—1982.— V. 6.— № 11.— P. 595.
21. Егоров В. В., Старобинец Г. Л. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук.—1974.— № 5.— С. 26.
22. Kamlet M. J., Ruth D., Taft R. W., Abraham M. H. // J. Amer. Chem. Soc.—1983.— V. 105.— № 22.— P. 6741.
23. Taft R. W., Pienta N. J., Kamlet M. J., Arnett E. M. // J. Org. Chem.—1981.— V. 46.— № 2.— P. 661.
24. Макитра Р. Г., Пиринг Я. Н. // Реакц. способ. орг. соедин.—1979.— Т. 16.— № 1.— С. 103.
25. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л., 1977.— С. 360.

УДК 541.183:661.183.2

Т. Г. ИВАНОВА, Н. В. ГУЛЬКО, И. П. ЛЮБЛИНЕР,  
Г. А. ЛАЗЕРКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

## ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Угльные волокнистые материалы (УВМ) по своим физико-химическим свойствам обладают существенными преимуществами по сравнению с синтетическими смолами и гранулированными углями при использовании их для поглощения вредных газов и паров [1—5]. Так, высокая химическая, термическая и радиационная стойкость УВМ дает возможность применять сорбенты на их основе в более жестких режимах эксплуатации. Развитая поверхность материала, сочетающаяся с малым диаметром волокна (порядка 6—10 мкм), обеспечивает хорошие кинетические параметры сорбции и одновременно высокую проницаемость УВМ для газовых потоков. Кроме того, волокнистая форма позволяет создавать сорбенты в различной текстильной форме (ткани, лента, тесьма и др.).

Несмотря на столь очевидные преимущества сорбенты на основе УВМ не нашли еще широкого применения из-за их высокой стоимости. Снижение стоимости может быть достигнуто, в частности, благодаря использованию более дешевого сырья при получении УВМ и увеличению их выхода, а также в результате снижения энергетических затрат при получении сорбентов на основе УВМ.

Целью данной работы явилось изучение условий получения УВМ на основе отходов производства и исследование сорбционных свойств полученных УВМ по отношению к аммиаку и аминам, наиболее распространенным загрязнителям атмосферы.

Исходным волокнистым сырьем для получения УВМ служил нетканый иглопробивной материал из отходов вязкого производства Могилевского ЗИВ имени В. В. Куйбышева, стоимость которого в пять раз ниже стоимости сортовых материалов. Перед карбонизацией этого материала осуществляли его пропитку водными растворами, приготовленными из возгонов отходов плавов Усть-Каменогорского титано-магниевого комбината. В возгонах содержится до 50 % хлорида алюминия и железа (остальное — хлориды калия, натрия, магния, кадмия и др.). Пропитку осуществляли из растворов, содержащих 30 г/л плава, при pH 3 и модуле ванны 1:10 в течение 24 ч. Карбонизация пропитанного материала проводилась в инертной среде при скорости нагревания 1,5 град/мин до конечной температуры 1173 К.

Наличие хлоридов металлов в составе целлюлозного материала повышает выход УВМ и позволяет улучшить физико-механические характеристики последних. Так, если выход УВМ при карбонизации в отсутствие плавов составляет 18 % массы исходного материала, то в их присутствии — 31,5 %. Прочность УВМ при разрыве также возрастает на 70 % и достигает 515 МПа.

Для придания УВМ сорбционной активности по отношению к газам основного характера их подвергали модифицированию тремя способами: 1) парогазовому активированию; 2) введению неорганических солей; 3) окислительной обработке.

Активирование угольного материала проводили при 1073 К; активирующий агент — перегретый водяной пар при удельном расходе 200 г/ч на 10 г угольного материала. Требуемую степень обгара достигали варьированием продолжительности активирования.

Для карбонизированных и активированных образцов определяли величину удельной поверхности из данных по сорбции азота при 77 К по методике [6]. Размер пор оценивали по данным малоуглового рентгеновского рассеяния на основании метода Гинье [7], общий объем пор — пикнометрическим методом [8].

Характеристика исследуемых угольных волокнистых материалов

| Степень обгара, мас. % | Не содержащие компонентов отходов плавов |                                         |                                         | Включающие компоненты отходов плавов |                                         |                                         |
|------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                        | Продолжительность активирования, мин     | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г | Продолжительность активирования, мин | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г |
| 0                      | —                                        | 0,5                                     | 0,008                                   | —                                    | 23                                      | 0,100                                   |
| 22                     | 60                                       | 1011                                    | 0,229                                   | 30                                   | 813                                     | 0,420                                   |
| 42                     | 120                                      | 381                                     | 0,439                                   | 60                                   | 928                                     | 0,833                                   |

Из приведенных в таблице данных видно, что введение в целлюлозу отходов плавов обуславливает увеличение удельной поверхности получаемых УВМ (от 0,5 до 23 м<sup>2</sup>/г), а также пористости (от 0,008 до 0,100 см<sup>3</sup>/г), причем развиваются в основном супермикро- и мезопори-

ность. Благодаря этому облегчается поступление водяного пара при взаимодействии его с УВМ в процессе активирования и, таким образом, наличие компонентов отходов плавов в составе УВМ обеспечивает вдвое меньшую продолжительность активирования для достижения одинаковой степени обгара.

При глубоком активировании (обгар  $> 40\%$ ) УВМ в отсутствие компонентов отходов плавов наряду с увеличением суммарной пористости происходит сокращение удельной поверхности. Это в соответствии с [1] обусловлено укрупнением пор, развитием в результате смыкания мезопор макропористости.

При активировании образцов, включающих компоненты отходов плавов, развивается преимущественно мезопористая система с порами 4—37 нм и наблюдается увеличение удельной поверхности с ростом степени обгара. Последнее благоприятствует дальнейшему увеличению сорбционной активности материалов. С ростом объема супермикро- и мезопор интенсифицируются процессы диспергирования и закрепления на поверхности реагентов (например, солей-комплексобразователей), придающих поверхности хемосорбционные свойства, а также процессы окисления. Так, при окислении расплавом кристаллогидрата нитрата алюминия в течение 2 ч материала с обгаром 42 мас.%, не содержащего отходов плавов, достигается катионообменная емкость 1,9 ммоль/г, тогда как для образцов с тем же обгаром, но содержащим плавы, — 4,1 ммоль/г.

Таким образом, можно полагать, что сорбенты, получаемые на основе активированных УВМ, содержащих компоненты отходов плавов (АУВМ), должны обладать сорбционной активностью к газам основного характера.

Изучение кинетики поглощения аммиака АУВМ показало, что сорбционная емкость увеличивается в результате активирования (рис. 1). Так, при давлении 60 гПа и температуре 293 К АУВМ со степенями об-

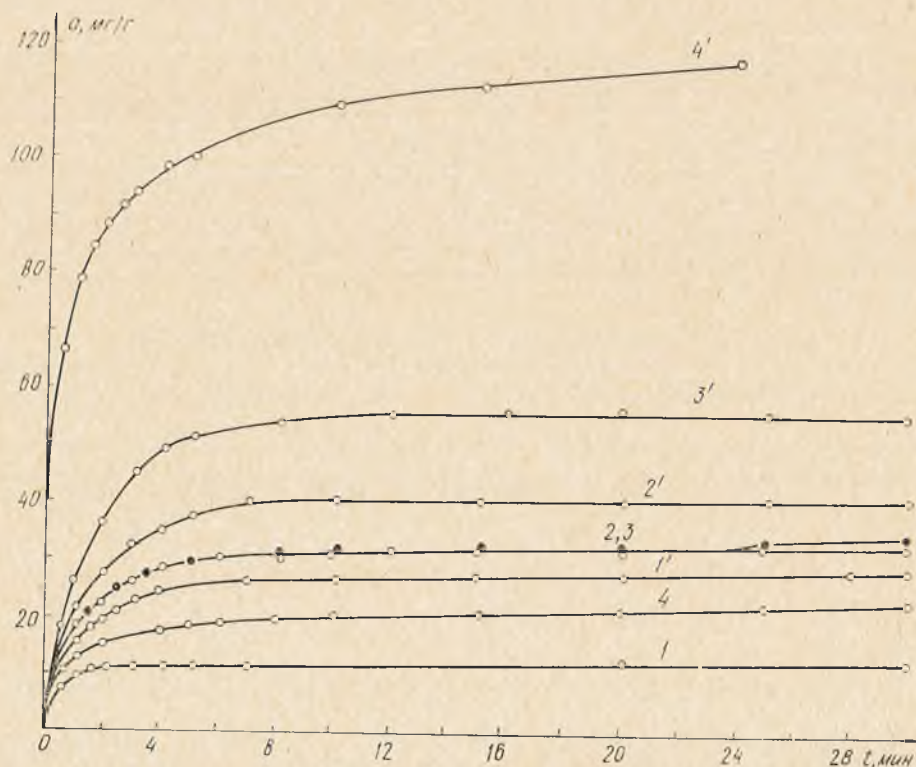


Рис. 1. Поглощение  $\text{NH}_3$  УВМ без добавки и с добавкой  $\text{CuCl}_2$  (1,1) с обгаром, мас. %: 25,6 (2,2'), 36,0 (3,3'), 56,0 (4,4')

гара 25,6 и 36,0 мас. % поглощают почти в 2,5 раза больше аммиака, чем неактивированные материалы. Однако с увеличением степени обгара выше 40 мас. % сорбционная активность по аммиаку уменьшается. Это обусловлено тем, что по мере увеличения степени обгара уменьшается объем микропор с критическим размером 0,5—0,6 нм, которые, как показано нами в [9], участвуют в процессе физической адсорбции аммиака.

Материалы с высокой степенью обгара, а следовательно, с большим объемом сорбционного пространства являются эффективными при их модифицировании неорганическими комплексообразователями.

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения аммиака образцами АУВМ с добавкой хлорида меди (II), введенного путем обработки АУВМ 30 %-ным водным раствором  $\text{CuCl}_2$ . Емкость полученных хемосорбентов значительно увеличивается с ростом степени обгара. Если исходные образцы в условиях опыта поглощают 29 мг/г аммиака, то содержащие  $\text{CuCl}_2$  АУВМ с обгарами 25,6, 36,0 и 56,0 мас. % — 42, 60 и 134 мг/г соответственно.

Об увеличении сорбционной активности модифицированных хлоридом меди АУВМ свидетельствуют и изотермы поглощения аммиака, снятые при 293 К в интервале давлений 0—530 гПа (рис. 2). Кривая поглощения для образца АУВМ с обгаром 56 мас. % идет выше изотермы, характерной для образца с обгаром 13,4 мас. % во всей области изучаемых давлений.

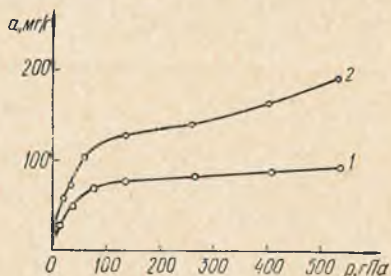


Рис. 2. Изотермы сорбции  $\text{NH}_3$  АУВМ с обгаром 13,4 (1) и 56,0 мас. % (2)

Были исследованы также сорбционные свойства волокнистых угольных ионитов (ВУИ), полученных при окислении АУВМ (обгар 25,2 мас. %) по методике [10]. На рис. 3 представлена кинетика сорбции на ВУИ с обменной емкостью 2,4 ммоль/г при 60 гПа и 293 К. Сравнение изотерм показывает, что емкость к сорбатам, выраженная в количестве миллимолей на 1 г сорбента, уменьшается в ряду:  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . В условиях опыта ВУИ поглощают 110 мг/г аммиака, 125 мг/г метиламина и 90 мг/г диметиламина. В случае поглощения  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  величина сорбции превышает значение обменной емкости. Это указывает на то, что исследуемые сорбенты обладают не только ионообменной, но и адсорбционной способностью. Последнее

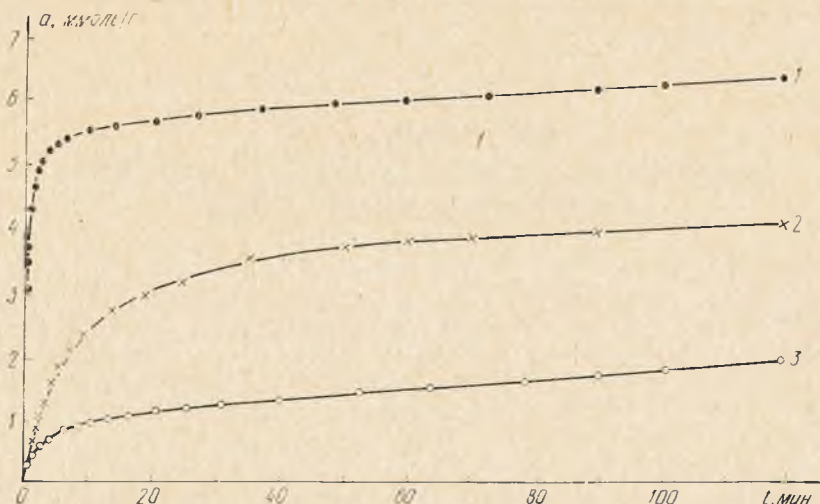


Рис. 3. Поглощение  $\text{NH}_3$  (1),  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (2),  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (3) волокнистым угольным ионитом

обусловлено развитой системой пор угольных ионитов, что повышает эффективность их использования при поглощении газов.

Следует отметить, что скорость сорбции аммиака рассмотренными УВМ высокая: около 90 % всего сорбированного аммиака поглощается в течение первых 5—10 мин, что обязано волокнистой природе сорбентов (см. рис. 1 и 3). Установлено также, что исследуемые угольные сорбенты могут многократно использоваться для поглощения аммиака и аминов. В случае активированных УВМ наблюдается воспроизводимость циклов сорбции — десорбции, в случае АУВМ с добавками  $\text{CuCl}_2$  и ВУИ происходит уменьшение емкости после нескольких начальных циклов (на 30—40 %), затем сорбционная емкость стабилизируется.

Таким образом, на основе отходов вязкого и титано-магниевого производства могут быть созданы сравнительно дешевые волокнистые сорбенты аммиака и аминов с высокими кинетическими параметрами поглощения, достаточной емкостью; эти сорбенты могут регенерироваться и повторно использоваться.

### Список литературы

1. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько Н. В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. — Минск, 1982.
2. Фридман Л. И., Перлин В. А., Тарасова В. В. Получение, свойства и применение угольных волокнистых адсорбентов. — М., 1981.
3. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. Сорбционно-активные волокнистые угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве. — Минск, 1976.
4. Фридман Л. И., Морозова А. А., Перлин В. А. и др. // Хим. волокна. — 1977. — № 1. — С. 11.
5. Aroons G. N., Macnaair R. N. // Textile Res. J. — 1972. — V. 42. — № 1. — Р. 60.
6. Самойлов В. М., Рябов А. Н. // Кинетика и катализ. — 1978. — Т. 19. — № 1. — С. 250.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. — М., 1961.
8. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. — Л., 1972.
9. Брунько Т. Г., Ермоленко И. Н., Лазерко Г. А. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. — 1979. — № 6. — С. 45.
10. Ермоленко И. Н., Гулько Н. В., Люблинер И. П. и др. — А. с. 715457 (СССР). — БИ. — 1980. — № 6.

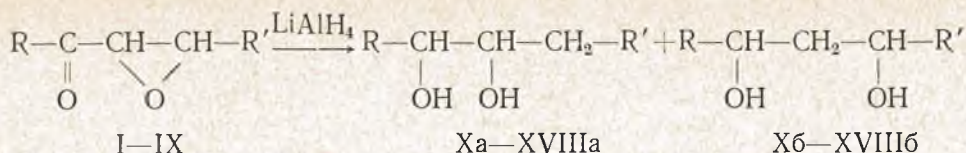
УДК 547.459+541.44.49

В. Н. СЫТИН, И. Г. ТИЩЕНКО

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ транс-3-АЛКИЛ(АРИЛ)-2-АЛКАНОИЛОКСИРАНОВ АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ

Ранее [1] нами изучено стереоселективное восстановление карбонильной группы в транс-3-алкил(фенил)-2-алканойлоксиранах посредством алюмогидрида лития до эритро- $\alpha$ -эпоксиспиртов. В работе [2] показано, что при восстановлении простейших 2-ацетил- и 2-бензойлоксиранов алюмогидридом лития в условиях избытка последнего образуются  $\alpha$ - и  $\beta$ -диоли, преимущественное образование одной из форм которых определяется степенью замещения у углеродных атомов оксиранового цикла.

С целью получения новых данных о влиянии характера замещения оксиранового цикла на направление процесса восстановления в настоящей работе нами изучено восстановление 3-алкил(арил)-2-алканойлоксиранов (I—IX) алюмогидридом лития в диэтиловом эфире действием 0,5 моля алюмогидрида лития на 1 моль ацилоксирана:



R=R'=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (I, Xa, Xб); R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R'=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (II, XIa, XIб); R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R'=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (III, XIIa, XIIб); R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R'=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (IV, Xa, XIIIб); R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=Ph (V, XIVa); R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (VI, XVa); R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R'=Ph (VII, XVIa); R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R'=Ph (VIII, XVIIa); R=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R'=β-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (IX, XVIIIa, XVIIIб).

При этом оказалось, что во всех случаях при восстановлении ацил-оксиранов (I—IX) наблюдалось восстановление как карбонильной группы, так и оксиранового цикла с образованием смесей соответствующих α- и β-диолов (X—XVIII). Соотношение указанных диолов при этом существенным образом зависит от характера заместителей у атома углерода С-3 оксиранового цикла. Так, при восстановлении ацилоксиранов (I—IV), содержащих алкильные заместители у С-3, раскрытие цикла происходит как со стороны α-, так и со стороны β-углеродного атома с образованием смеси изомерных диолов в отношении 1 : 1. Процентное содержание α-диола в смеси определено титрованием смеси диолов иодной кислотой [3]. Вследствие их меньшей растворимости последние выделены в индивидуальном состоянии из смеси диолов кристаллизацией, а β-диолы — после окисления маточников иодной кислотой.

Восстановление 3-арил-2-алканоиноксиранов (V—VIII) алюмогидридом лития протекает региоселективно с разрывом углерод-кислородной связи преимущественно у атома С-3 и приводит к образованию α-диолов по отношению к β-изомерам, как 9 : 1. Образующиеся α-диолы легко отделялись от небольших количеств маслообразных β-диолов кристаллизацией.

Склонность к гидридной атаке на β-углеродный атом оксиранового цикла в ряду 3-арил-2-алканоиноксиранов может быть объяснено электронным влиянием арильных заместителей на нуклеофильное замещение у бензильного атома углерода, заключающееся в их участии в стабилизации катионоидного центра, в результате чего более реакционным центром молекулы ацилоксирана становится атом углерода С-3.

Наличие, однако, объемного заместителя у С-3, как это имеет место в 3-(β-этоксинафтил)-2-гексаноинооксиране (IX), сдвигает направление атаки на атом углерода С-2 оксиранового цикла, что приводит к образованию в качестве преобладающего продукта β-диола (XVIII б) (59 %) наряду с α-диолом (XVIII а) (41 %), что свидетельствует о зависимости направления атаки при восстановлении от пространственных факторов.

Строение полученных диолов (X—XVIII) подтверждено спектральными данными и результатами элементного анализа (табл. 1). В ИК спектрах α- и β-диолов присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям свободной гидроксильной группы в области 3635—3595 см<sup>-1</sup> (узкая полоса) и связанной ОН-группы с максимумом в области 3510 см<sup>-1</sup> (широкая полоса). Полосы валентных колебаний связи С-О и деформационных колебаний ОН наблюдаются в области 1250—1210 и 1075—1055 см<sup>-1</sup>.

В спектрах ПМР диолов (X—XVIII) (табл. 2) сигналы гидроксильных протонов в β-диолах проявляются в виде синглета, в то время как в α-диолах — в виде мультиплета, которые в спектре ПМР были идентифицированы с помощью дейтерообмена с CD<sub>3</sub>OD.

Для установления конфигурации α-диолов нами получены ди-(п-нитробензоаты) 1-фенил-2,3-нонандиола (XIX) и 1-фенил-2,3-декандиола (XX), а также 2,2-диметил-1,3-диоксоланы (XXI, XXII).

Таблица 1

## Продукты восстановления ацилоксиранов алюмогидридом лития

| Номер соединения | Соединение                               | Общий выход диолов, % | Содержание $\alpha$ - и $\beta$ -диолов в смеси, % | $t_{пл.}$ , °C         | Найдено, % |       | Формула           | Вычислено, % |       |
|------------------|------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|------------------------|------------|-------|-------------------|--------------|-------|
|                  |                                          |                       |                                                    |                        | С          | Н     |                   | С            | Н     |
| X а              | 7,8-Пентадекандиол                       | 98                    | 50                                                 | 128                    | 73,85      | 13,32 | $C_{15}H_{32}O_2$ | 73,71        | 13,20 |
| X б              | 7,9-Пентадекандиол                       |                       | 50                                                 | 93                     | 73,80      | 13,38 | $C_{15}H_{32}O_2$ | 73,71        | 13,20 |
| XI а             | 7,8-Гексадекандиол                       | 99                    | 52                                                 | 121                    | 74,56      | 13,41 | $C_{16}H_{34}O_2$ | 74,36        | 13,26 |
| XI б             | 7,9-Гексадекандиол                       |                       | 48                                                 | 86                     | 74,47      | 13,20 | $C_{16}H_{34}O_2$ | 74,36        | 13,26 |
| XII а            | 6,7-Тетрадекандиол                       | 92                    | 53                                                 | 120                    | 73,01      | 13,29 | $C_{14}H_{30}O_2$ | 72,99        | 13,13 |
| XII б            | 5,7-Тетрадекандиол                       |                       | 47                                                 | 76                     | 73,20      | 13,20 | $C_{14}H_{30}O_2$ | 72,99        | 13,13 |
| X а              | 7,8-Пентадекандиол                       | 96                    | 50                                                 | 128                    | 73,54      | 13,41 | $C_{15}H_{32}O_2$ | 73,71        | 13,20 |
| XIII б           | 6,8-Пентадекандиол                       |                       | 50                                                 | 72                     | 73,62      | 13,32 | $C_{15}H_{32}O_2$ | 73,71        | 13,20 |
| XIV а            | 1-Фенил-2,3-гептандиол                   | 93                    | 90                                                 | 87                     | 74,78      | 9,60  | $C_{13}H_{20}O_2$ | 74,96        | 9,68  |
| XV а             | 1-( $\alpha$ -Нафтил)-2,3-гептандиол     | 96                    | 86                                                 | 84—85                  | 79,10      | 8,69  | $C_{17}H_{22}O_2$ | 79,03        | 8,58  |
| XVI а            | 1-Фенил-2,3-нонандиол                    | 98                    | 91                                                 | 96                     | 76,09      | 10,16 | $C_{15}H_{24}O_2$ | 76,23        | 10,24 |
| XVII а           | 1-Фенил-2,3-декандиол                    | 98                    | 92                                                 | 104                    | 76,87      | 10,54 | $C_{16}H_{26}O_2$ | 76,75        | 10,47 |
| XVIII а          | 1-( $\beta$ -Этоксинафтил)-2,3-октандиол |                       | 41                                                 | 100—101                | 76,04      | 9,10  | $C_{20}H_{28}O_3$ | 75,91        | 8,92  |
| XVIII б          | 1-( $\beta$ -Этоксинафтил)-1,3-октандиол | 94                    | 59                                                 | Маслообразная жидкость | 76,17      | 9,17  | $C_{20}H_{28}O_3$ | 75,91        | 8,92  |

Примечание: а —  $\alpha$ -диол; б —  $\beta$ -диол.

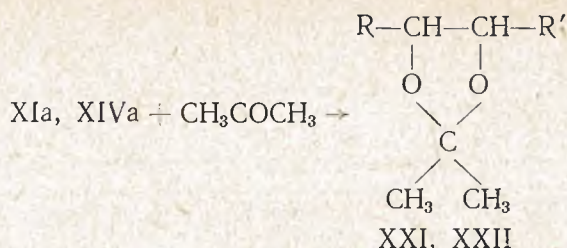
Таблица 2

## Спектры ПМР

| Номер соединения | Растворитель    | Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. |                   |                                        |                 |                         |                    |
|------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------|
|                  |                 | $\text{CH}_3^*$                     | $(\text{CH}_2)_n$ | $2\text{CH}$                           | $^* 2\text{OH}$ | $\text{CH}_2\text{-Aч}$ | Aч                 |
| X а              | пиридин         | 0,67 т                              | 0,83—1,85 м       | 3,46—3,80 м                            | 5,10—5,47 м     | —                       | —                  |
| X б              | $\text{CHCl}_3$ | 0,83 т                              | 0,97—1,66 м       | 3,60—4,06 м                            | 2,82 с          | —                       | —                  |
| XI б             | $\text{CDCl}_3$ | 0,77 т                              | 0,93—1,57 м       | 3,54—3,93 м                            | 2,99 с          | —                       | —                  |
| XV а             | $\text{CDCl}_3$ | 0,83 т                              | 1,03—1,71 м       | 3,22—3,87 м                            | 2,20—2,72 м     | 2,71—3,23 м             | 6,98—8,07 м        |
| XVI а            | $\text{CDCl}_3$ | 0,87 т                              | 1,08—1,69 м       | 3,45—3,93 м                            | 2,04—2,44 м     | 2,58—2,92 м             | 7,17 с             |
| XVII а           | $\text{CDCl}_3$ | 0,84 т                              | 1,07—1,63 м       | 3,43—3,87 м                            | 2,03—2,46 м     | 2,59—2,83 м             | 7,14 с             |
| XVIII а          | $\text{CDCl}_3$ | 0,83 т                              | 0,99—1,63 м       | 3,30—3,89 м                            | 2,33—2,67 м     | 3,17 д (6 Гц)           | 6,87—7,95 м**      |
| XIX              | $\text{CCl}_4$  | 0,81 т                              | 1,00—1,87 м       | 5,18—5,64 м ( $J_{\text{CH-CH}}$ 6 Гц) | —               | 3,03 д (6 Гц)           | 7,17 с 7,85—8,28 м |
| XX               | $\text{CCl}_4$  | 0,77 т                              | 0,97—1,87 м       | 5,13—5,60 м ( $J_{\text{CH-CH}}$ 6 Гц) | —               | 2,98 д (6 Гц)           | 7,03 с 7,74—8,18 м |
| XXI***           | $\text{CCl}_4$  | 0,82 т                              | 0,99—1,47 м       | 3,63—3,90 м                            | —               | —                       | —                  |
| XXII***          | $\text{CCl}_4$  | 0,84 т                              | 1,00—1,53 м       | 3,68—4,27 м                            | —               | 2,47—2,69 м             | 7,03 с             |

\* Протоны одной или двух групп  $\text{CH}_3$ .\*\* Протоны группы  $\text{OC}_2\text{H}_5$  — 4,00 м. д. (кв.,  $\text{CH}_2$ , J 7 Гц), 1,33 м. д. (т,  $\text{CH}_3$ , J 7 Гц).

\*\*\* Протоны двух метильных групп при C-2 1,3-диоксолана (XXI) — 1,16 и 1,24 м. д. и 1,3-диоксолана (XXII) — 1,16 и 1,34 м. д.



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{17}$  (XIa, XXI);  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Ph}$  (XIVa, XXII)

В спектрах ПМР ди-(*p*-нитробензоатов) (XIX, XX) (см. табл. 2) по сравнению с исходными диолами отсутствует сигнал гидроксильных протонов и появляются сигналы ароматических протонов, а также дублет вицинальных метиновых протонов дибензоатов с константой спин-спинового взаимодействия 6 Гц, величина которой находится в соответствии с аналогичными константами известных дибензоатов эритро- $\alpha$ -диолов [4].

В спектрах ПМР 2,2-диметил-1,3-диоксоланов (см. табл. 2) различие в химических сдвигах протонов метильных групп в положении 2 составляет 4,8 Гц для 1,3-диоксолана (XXI) и 10,8 Гц для 1,3-диоксолана (XXII), что также подтверждает строение  $\alpha$ -диолов как эритро-изомеров, так как известно [5], что в несимметричных транс-1,3-диоксоланах, образующихся из трео- $\alpha$ -диолов и ацетона, протоны групп 2- $\text{CH}_3$  эквивалентны.

Таким образом, на регионаправленность восстановления оксиранового цикла существенную роль оказывают стерические и электронные факторы. Обнаруженный факт высокой регио- и стереоселективности восстановления 3-арилзамещенных ацилоксиранов алюмогидридом лития может быть использован в синтезе бензилзамещенных эритро- $\alpha$ -диолов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры растворов диолов (X—XVIII) в хлороформе сняты на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 600—3800  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры ПМР получены на спектрометре Tesla BS-467 с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт — ТМС).

транс-3-Алкил-2-алканоиоксираны (I—IV) получены окислением щелочной перекисью водорода [6] соответствующих алкил- $\beta$ -алкилвинил-кетонов в растворе диоксана. Константы 3-алкил-2-гептаноилоксиранов (I, II) и 3-бутил-2-октаноилоксирана (III) соответствовали приведенным в работах [7, 1]. Не описанный в литературе 3-пентил-2-октаноилоксиран (IV) имел следующие константы:

3-Пентил-2-октаноилоксиран (IV), выход 89 %,  $t_{\text{кип}}$  134—135° (1 мм),  $d_4^{20}$  0,8938,  $n_D^{20}$  1,4473. Найдено, % : С 75,07; Н 11,91.  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . Вычислено, % : С 74,95; Н 11,74.

транс-3-Арил-2-алканоиоксираны (V—IX) получены аналогично окислением соответствующих ненасыщенных кетонов в метанольном растворе [8, 9]. Впервые полученные оксираны (VI, IX) имели константы:

3-( $\alpha$ -Нафтил)-2-пентаноилоксиран (VI), выход 79 %,  $t_{\text{кип}}$  172—174° (1,5 мм),  $n_D^{20}$  1,5812. Найдено, % : С 80,08; Н 6,98.  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислено, % : С 80,28; Н 7,13.

3-( $\beta$ -Этоксинафтил)-2-гексаноилоксиран (IX), выход 87 %,  $t_{\text{пл}}$  73°. Найдено, % : С 77,03; Н 7,85.  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$ . Вычислено, % : С 76,89; Н 7,74.

транс-Конфигурация оксиранов (IV, VI, IX) подтверждена спектрами ПМР, в которых сигнал  $\alpha$ -протона оксиранового цикла имеет структуру дублета с константой спин-спинового взаимодействия  $\sim 2$  Гц.

Восстановление 3-алкил-2-алканоиоксиранов (I—IV) алюмогидридом лития. К раствору 0,05 моль ацилоксирана в 100 мл сухого эфира прибавили при перемешивании по каплям 35 мл 1,06 М эфирного раст-

вора алюмогидрида лития в течение 20—25 мин. Реакционную смесь выдерживали еще 30 мин при кипении эфира, после чего избыток алюмогидрида лития разложили влажным эфиром, а затем смесь гидролизировали при перемешивании 10 %-ным раствором серной кислоты. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили поташом и после отгонки эфира и сушки твердого остатка в вакууме определяли соотношение диолов титрованием иодной кислотой, после чего  $\alpha$ -диолы выделяли дробной кристаллизацией из смеси диолов, растворитель гексан, четыреххлористый углерод или хлороформ. После отделения  $\alpha$ -диола маточник упаривали, остаток растворяли в метаноле и обрабатывали иодной кислотой для удаления остатка  $\alpha$ -диола. После окисления в течение 1 ч реакцию смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Вытяжки сушили поташом и после отгонки эфира  $\beta$ -диолы кристаллизовали из гексана. Выделенные  $\alpha$ - и  $\beta$ -диолы (X—XIII) — белые кристаллические вещества, причем  $\beta$ -диолы плавятся ниже, чем соответствующие  $\alpha$ -диолы, и легче растворяются.

**Восстановление 3-арил-2-алканоилоксиранов (V—IX) алюмогидридом лития** проводили аналогично и выделяли  $\alpha$ -диолы кристаллизацией из гексана.  $\alpha$ -Диол (XVIII а) кристаллизовали из смеси гексан — этилацетат 9:1 или из четыреххлористого углерода при охлаждении.  $\beta$ -Диол (XVIII б) — маслообразная жидкость.

**Ди-(п-нитробензоаты) 1-фенил-2, 3-нонандиола и 1-фенил-2, 3-декандиола (XIX, XX).** Из 0,01 моль  $\alpha$ -диола и 0,02 моль п-нитробензоилхлорида в растворе пиридина получили:

Ди-(п-нитробензоат) 1-фенил-2, 3-нонандиола (XIX),  $t_{пл}$ , 87,5° (из этанола). Найдено, % : N 5,08.  $C_{29}H_{30}N_2O_8$ . Вычислено, % : N 5,24.

Ди-(п-нитробензоат) 1-фенил-2, 3-декандиола (XX),  $t_{пл}$  78° (из этанола). Найдено, % : N 4,92.  $C_{30}H_{32}N_2O_8$ . Вычислено, % : N 5,11.

**2, 2-Диметил-4-октил-5-гексил-1, 3-диоксолан (XXI) и 2, 2-диметил-4-бензил-5-бутил-1, 3-диоксолан (XXII).** К раствору 0,01 моль 7, 8-гексадекандиола (XI а) или 1-фенил-2, 3-гептандиола (XIV а) в 50 мл ацетона прибавили 1 мл комплекса диметилформамида и диметилсульфата (1:1) в качестве катализатора. Через 2 ч реакцию смесь разбавили водой, экстрагировали эфиром, сушили поташом и после отгонки эфира остаток хроматографировали на силикагеле, элюент гексан — эфир, 1:1.

2, 2-Диметил-4-октил-5-гексил-1, 3-диоксолан (XXI), выход 90 %,  $n_D^{20}$  1,4431. Найдено, % : C 76,20; H 13,11.  $C_{19}H_{38}O_2$ . Вычислено, % : C 76,45; H 12,83.

2, 2-Диметил-4-бензил-5-бутил-1, 3-диоксолан (XXII), выход 94 %,  $n_D^{20}$  1,4913. Найдено, % : C 77,17; H 9,93.  $C_{16}H_{24}O_2$ . Вычислено, % : C 77,38; H 9,74.

### Список литературы

1. Сытин В. Н., Тищенко И. Г. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук.—1984.— № 3.— С. 82.
2. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук.—1979.— № 1.— С. 89.
3. Губен-Вейль. Методы органической химии.— М., 1967.— Т. 2.— С. 352.
4. Schmid G. H. // Canad. J. Chem.—1968.— V. 46.— P. 3415.
5. Chuche J., Dana G., Monot M.-R. // Bul. Soc. chim. France.—1967.— № 9.— P. 3300.
6. Weitz E., Scheffer A. // Ber.—1921.— Bd. 54.— S. 2327.
7. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф. // ЖОрХ.—1977.— Т. 13.— Вып. 6.— С. 1154.
8. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф. // ЖОрХ.—1971.— Т. 7.— Вып. 7.— С. 1410.
9. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Сытин В. Н. // ЖОрХ.—1977.— Т. 13.— Вып. 2.— С. 347.



УДК 577.11

В. В. СЕНЧУК, А. Т. ПИКУЛЕВ, М. В. ШОЛУХ

## ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА АКТОМИОЗИНОПОДОБНОГО БЕЛКА ИЗ САРКОМЫ-45 КРЫС

Проблема биологической подвижности занимает одно из центральных мест в современной биохимии и молекулярной биологии [1]. Постулированный механизм мышечного сокращения по принципу «скользящих нитей» в значительной степени обеспечивается высокоупорядоченной структурой организации сократительных белков [1, 2]. Немышечные клетки обладают более динамичными контрактильными элементами. Именно это свойство обеспечивает, по-видимому, разнообразные проявления контрактильности: деление клетки, фагоцитоз, секрецию, кэп-пинг, интернализацию рецепторов и др. [2].

В связи с затронутым вопросом особый интерес представляет изучение структуры и функции сократительных белков в трансформированных клетках мышечного происхождения.

Первые попытки выделения актомиозиноподобных белков (АМПБ) из сарком были предприняты в середине пятидесятих годов [3], тем не менее многие свойства этих белков остаются мало исследованными. Учитывая это, в настоящей работе мы сделали попытку выделить и охарактеризовать некоторые свойства актомиозиноподобного белка из саркомы-45 крыс.

### Материал и методика

Опыты вели с беспородными белыми крысами, которых содержали на обычном рационе вивария. Перевивку опухолевого штамма (саркома-45) проводили в НИИ онкологии и медицинской радиологии МЗ БССР по методу В. А. Чернова [4]. Животных декапитировали на 12—15-е сутки после прививки опухолевой ткани.

За основу выделения АМПБ из саркомы-45 и поперечнополосатой мышцы крыс был взят метод, разработанный в [5]. Исследуемые ткани очищали от кровеносных сосудов, соединительной и жировой ткани и отмывали от крови в 10 мМ фосфатном физиологическом растворе, рН 7,4. Все операции проводили при 4—6 °С. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Навеску ткани измельчали с помощью мясорубки и гомогенизировали в измельчителе тканей РТ-1 при 4000 об/мин дважды по 30 с в четырех объемах раствора, содержащего 0,6 М КСl; 0,05 М NaHCO<sub>3</sub>; 0,05 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 1 мМ фенолметилсульфонилфторида (ФМСФ); 1 мМ дитиотреитола (ДТТ); рН 9,2. Гомогенат оставляли на 16 ч при перемешивании и центрифугировали 30 мин при 10000 g. Осадок повторно гомогенизировали в том же растворе. После центрифугирования объединенные супернатанты пропускали через четыре слоя марли и медленно разводили бидистиллированной водой до концентрации КСl, равной 0,1 М. Доводили

pH до 6,3 0,2 М ацетатным буфером (pH 4,5) и оставляли на 2 ч. После центрифугирования при 2000 g в течение 40 мин гелеобразный осадок растворяли в 50 мМ трис-HCl буфере, pH 7,4, содержащем 0,6 М KCl, 1 мМ ДТТ, 1 мМ ФМСФ, 20 %-ный глицерин. Полученный препарат осветляли центрифугированием в течение 20 мин при 10000 g и хранили при 4°C не более двух недель.

Миозин из скелетной мышцы крыс, полученный методом [6], диализовали против 40 мМ пирогосфатного буфера, pH 7,5, содержащего 1 мМ ДТТ, и наносили на колонку 1,6×10 см с ДЭАЭ-целлюлозой, уравновешенной этим же буфером. После промывки на колонку подавали линейный градиент KCl (0—0,5 М). Скорость тока составляла 25 мл/ч. Фракции объемом 8 мл собирали и диализовали против 50 мМ трис-HCl буфера, pH 7,4, содержащего 0,6 М KCl и 1 мМ ДТТ. Пробы, обладающие K<sup>+</sup>, ЭДТА-АТФазной активностью с отношением  $A_{280}/A_{260} \geq 1,6$ , объединяли и использовали в работе.

Электрофорез в присутствии DS-Na проводили в вертикальных пластинах 10 %-ного полиакриламидного геля (ПААГ) [7]. Гели фиксировали в 50 %-ной ТХУ с 5 % изопропанола, отмывали в 7 %-ной уксусной кислоте и окрашивали 0,2 %-ным раствором кумасси R-250 в смеси 10 %-ной уксусной кислоты с 20 % метанола или этанола. От фона избавлялись, промывая гели в 7 %-ной уксусной кислоте с добавлением 5 % метанола [8].

АТФазную активность АМПБ и миозина определяли по накоплению в ходе реакции неорганического фосфата [9]. Пробы объемом 1 мл инкубировали при 37°C 15 мин в среде, состоящей из 100 мМ KCl; 50 мМ трис-HCl, pH 7,4; 1 мМ MgCl<sub>2</sub> и 0,5 мМ ЭГТА (для Mg<sup>2+</sup>, ЭГТА-АТФазы); 1 мМ CaCl<sub>2</sub> (для Ca<sup>2+</sup>-АТФазы); 1 мМ MgCl<sub>2</sub> и 1 мМ CaCl<sub>2</sub> (для Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-АТФазы), 0,5 мМ ЭДТА (для K<sup>+</sup>, ЭДТА-АТФазы). Реакцию запускали добавлением 0,1 мл 2 мМ нейтрализованного раствора АТФ. Количество вносимого белка составляло 2,5—13,0 мкг на пробу. Подбор оптимальных кинетических условий протекания АТФазной реакции осуществляли, согласно [10].

Концентрацию АТФ и п-ХМБ определяли спектрофотометрически, используя  $E_{260} = 15400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [11] и  $E_{232} = 16900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [12] соответственно. Белок определяли методом [13]. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов АМПБ регистрировали на спектрофотометре Spectromom-204 (ВНР).

В работе использовались следующие реактивы: АТФ осч (Reanal, ВНР), дополнительно очищенная перекристаллизацией из этанола, свободная от примесей, по данным ТСХ, на пластинах Silufol UV-254 (ЧССР) в системе растворителей диоксан — изопропанол — аммиак — вода (4:2:1, 5:4) [14]; акриламид, персульфат аммония, ДТТ, тетраметилэтилендиамин, N, N-метиленбисакриламид, ЭДТА, глицин, микрокристаллическая ДЭАЭ-целлюлоза, кумасси R-250 (Reanal, ВНР); трис (Merk, ФРГ); 2- меркаптоэтанол (Serva, ФРГ); п-ХМБ, ФМСФ, ЭГТА (Sigma, США); DS-Na (Ferak, Западный Берлин). Остальные реактивы отечественного производства.

### Результаты и их обсуждение

Для идентификации АМПБ применяются следующие критерии [15]: 1) способность растворяться в среде с высокой ионной силой; 2) наличие оубаин-нечувствительной, Ca<sup>2+</sup>- и Mg<sup>2+</sup>-стимулируемой, K<sup>+</sup>, ЭДТА-ингибируемой АТФазной активности; 3) способность к суперпреципитации в растворах с низкой ионной силой в присутствии MgАТФ; 4) чувствительность к реагентам, блокирующим тиоловые группы; 5) наличие прочно связанного нуклеотидного компонента; 6) сравнение молекулярных масс компонентов белкового спектра исследуемого АМПБ и актомиозина из скелетных мышц.

Белки, выделенные нами из скелетной мышцы и саркомы-45 крыс пу-

тем экстракции тканей раствором KCl с высокой ионной силой и последующим переосаждением в среде с низким значением ионной силы, исследовали на наличие у них АТФазной активности в зависимости от присутствия катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в среде инкубации.

Таблица 1

АТФазная активность АМПБ из саркомы-45 и скелетной мышцы крыс

| Источник АМПБ   | $\text{Mg}^{2+}$ , ЭГТА-АТФаза | $\text{Ca}^{2+}$ -АТФаза | $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ -АТФаза | $\text{K}^{+}$ , ЭДТА-АТФаза |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------|------------------------------|
| Скелетная мышца | $75,4 \pm 3,5$                 | $550 \pm 22$             | $326 \pm 17$                                | $22,1 \pm 2,6$               |
| Саркома-45      | $35,6 \pm 1,9$                 | $48,5 \pm 2,4$           | $49,7 \pm 2,2$                              | $12,2 \pm 3,1$               |

Примечание: здесь и в табл. 2 скорость реакции в нмоль  $P_i$  на 1 мг белка за 1 мин ( $\bar{x} \pm \sigma$ ,  $n=3$ ).

Таблица 2

Влияние п-ХМБ и строфантина К на скорость  $\text{Mg}^{2+}$ , ЭГТА-АТФазной реакции АМПБ из саркомы-45 и скелетной мышцы крыс

| Источник АМПБ   | Без добавок    | п-ХМБ, 1 мМ   | Строфантин К, 1 мМ |
|-----------------|----------------|---------------|--------------------|
| Скелетная мышца | $75,4 \pm 3,5$ | $3,8 \pm 1,2$ | $72,1 \pm 3,9$     |
| Саркома-45      | $35,6 \pm 1,9$ | $2,5 \pm 0,9$ | $33,2 \pm 2,8$     |

Белковые препараты из скелетной мышцы и саркомы-45 обладали  $\text{Ca}^{2+}$ -стимулируемой АТФазной активностью (табл. 1). Под влиянием ЭДТА наблюдалось значительное падение скорости АТФазной реакции для обоих белков.  $\text{Mg}^{2+}$  в присутствии ЭГТА стимулировал ферменты из скелетной мышцы и саркомы-45. При этом мышечный белок в 2,1 раза превосходил по удельной активности препарат из опухолевой ткани.

Внесение в среду с низкой ионной силой (0,1 М KCl, 50 мМ трис-HCl, pH 7,4) в присутствии 5 мМ MgATP вызывало суперпреципитацию обоих исследуемых белков.

Существенные отличия обнаружены в активности  $\text{Ca}^{2+}$ -АТФаз как в присутствии  $\text{Mg}^{2+}$ , так и без него (см. табл. 1). Скорость АТФазной реакции фермента из саркомы-45 в среде с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с  $\text{Mg}^{2+}$  была в 11,3 и 6,6 раза соответственно ниже мышечного. Активирующее действие ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на выделенные белки превышало действие  $\text{Mg}^{2+}$ , и этот эффект был значительно сильнее выражен для АТФазы мышечного белка, что в определенной степени близко к значениям для АМПБ из других источников [15].

Отсутствие ингибирующего влияния  $\text{Mg}^{2+}$  наряду с подавлением скорости АТФазной реакции в присутствии ЭДТА указывает на актомиозиновую природу выделенных белков из скелетной мышцы и саркомы-45 крыс [15]. Эти данные свидетельствуют и о том, что в приведенных экспериментальных условиях выделения не происходит диссоциации АМПБ с образованием миозина, для которого характерна  $\text{Mg}^{2+}$ -ингибируемая,  $\text{K}^{+}$ , ЭДТА-стимулируемая активность фермента [15, 16].

Установлена существенная роль сульфгидрильных групп в поддержании нативного состояния мышечных и неммышечных АМПБ [15, 16]. Добавление блокатора SH-групп п-ХМБ в концентрации 1 мМ приводит к полной потере АТФазной активности актомиозина [15, 16]. Выделенные нами белки обладали высокой чувствительностью к п-ХМБ (табл. 2). В то же время строфантин К не оказывал ингибирующего действия на  $\text{Mg}^{2+}$ , ЭГТА-АТФазу ферментов (табл. 2), что является характерным свойством миозиновой АТФазы [15, 16].

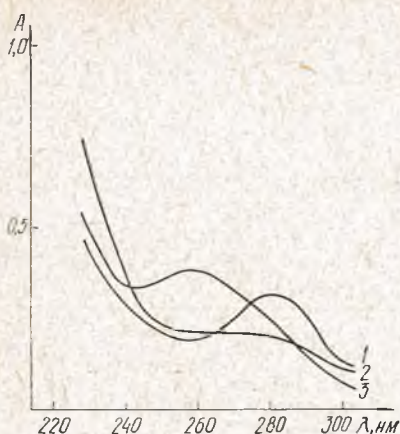


Рис. 1. Спектры поглощения миозина из поперечнополосатой мышцы (1), АМПБ из скелетной мышцы (2), АМПБ из саркомы — 45 (3) крыс. Концентрация белков в 0,6 М КСl, содержащем 50 мМ трис-НСl буфер, рН 7,4 составляла 428, 34, 47 мкг/мл соответственно (кювета 1 см, 20 °С)

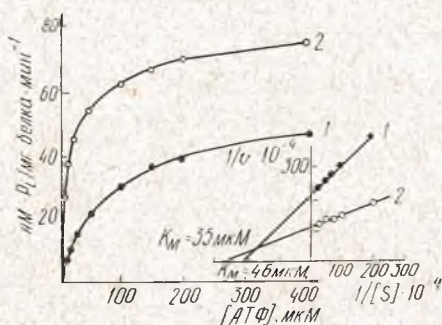


Рис. 2. Зависимость скорости  $Mg^{2+}$ , ЭГТА-АТФазной реакции АМПБ из саркомы-45 (1) и АМПБ из скелетной мышцы (2) от концентрации АТФ. На вставке та же зависимость в координатах Лайнуивера — Берка

Многочисленное переосаждение АМПБ приводит к потере регуляторных белков и, следовательно, к утрате  $Ca^{2+}$ -чувствительности, которую можно охарактеризовать как отношение  $Mg^{2+}$ -АТФазной активности в присутствии  $Ca^{2+}$  к активности фермента без него (т. е. с ЭГТА) [1, 15, 16]. Для сохранения высокой  $Ca^{2+}$ -чувствительности фермента мы проводили одно переосаждение в ходе выделения АМПБ из мышцы и саркомы-45. Из представленных в табл. 1 результатов видно, что  $Mg^{2+}$ -АТФазная активность АМПБ из мышц в присутствии ионов  $Ca^{2+}$  была в 4,3 раза выше, чем активность фермента без него. В то же время чувствительность к ионам  $Ca^{2+}$  АМПБ из опухоли составляла лишь 32 % таковой мышечного АМПБ. Это явление наряду с почти десятикратным снижением выхода АМПБ из саркомы-45 по сравнению с мышцей (5,8 и 53,7 мг белка на 1 г ткани соответственно), по-видимому, обусловлено изменением состава и свойств актомиозинового комплекса при злокачественном перерождении мышечных клеток.

Типичным признаком актомиозина является наличие прочно связанных нуклеотидов [15]. В спектре поглощения АМПБ опухолевых клеток (рис. 1) имеется максимум поглощения при 260 нм, характерный для нуклеотидов. Величины  $A_{280}/A_{260}$  равны 0,66 и 0,98 для АМПБ из саркомы-45 и мышцы соответственно, а для очищенного хроматографией на ДЭАЭ-целлюлозе миозина — 1,63 (см. рис. 1). Неясно, однако, имеет ли обнаруженное различие в содержании нуклеотидных компонентов для сократительных белков из мышцы и опухоли функциональное значение или это следствие способа выделения белков.

Этот вопрос представляет интерес в связи с недавно высказанным предположением об участии системы сократительных белков в образовании лабильной, зависимой от АТФ, связи РНК с хроматином [17].

Исследование зависимости скорости  $Mg^{2+}$ -стимулируемой АТФазной реакции ферментов из мышц и опухоли от концентрации АТФ показало (рис. 2), что оба белка характеризуются близкими значениями  $K_M$ , которые совпадают с данными, полученными ранее для очищенных препаратов миозина [18].

Значительный интерес представляло исследование белкового состава полученных АМПБ. Один из главных компонентов сократительных комплексов из саркомы-45 и скелетной мышцы крыс комигрировал с тяжелыми цепями очищенного мышечного миозина и, следовательно, имел

молекулярную массу 200 кД. Еще один полипептид имел молекулярную массу 43 кД и был идентифицирован нами как актин. При этом наблюдались некоторые различия в полипептидном спектре минорных компонентов АМПБ из мышц и саркомы-45.

Таким образом, из злокачественной опухоли крыс (саркома-45) выделен белковый комплекс, обладающий  $Mg^{2+}$ - и  $Ca^{2+}$ -стимулируемой,  $K^+$ , ЭДТА-ингибируемой, строфантин К-нечувствительной АТФазной активностью. Он содержит главные компоненты с молекулярной массой 200 и 43 кД. По ряду характеристик (способности к суперпреципитации, чувствительности к п-ХМБ, спектральным свойствам,  $K_M$  для АТФ) этот препарат может быть отнесен к числу актомиозиноподобных.

Сравнение свойств АМПБ из саркомы-45 с аналогичным контрактильным комплексом из поперечнополосатой мышцы крыс выявило заметные различия в удельной активности,  $Ca^{2+}$ -чувствительности, содержании нуклеотидов, выходе при выделении, минорных полипептидных компонентах.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИИ онкологии и медицинской радиологии МЗ БССР Ю. П. Истомину и М. М. Вальштейну за прививку опухолевого штамма «саркома-45» экспериментальным животным.

### Список литературы

1. Бэгшоу К. Мышечное сокращение.— М., 1985.
2. Каппуччинелли П. Подвижность живых клеток.— М., 1982.
3. Hofman-Berling D. // Biochem. Biophys. Acta.— 1956.— V. 19.— P. 453.
4. Чернов В. А. Методы экспериментальной терапии.— М., 1971.
5. Puszkin S., Berl S., Puszkin E., Clarke D. D. // Science.— 1968.— V. 161.— № 3837.— P. 170.
6. Perry S. V. // Methods in Enzymology. New York.— 1955.— V. 2.— P. 583.
7. Porzio M. A., Pearson A. M. // Biochem. Biophys. Acta.— 1977.— V. 490.— № 1.— P. 27.
8. Остерман Л. А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот.— М., 1981.
9. Muszbek L., Szabo T., Fesus L. // Anal. Biochem.— 1977.— V. 77.— № 1.— P. 286.
10. Петушкова Е. В. Введение в кинетику ферментативных реакций.— М., 1972.
11. Справочник по биохимии.— Киев, 1971.
12. Торчинский Ю. М. Сера в белках.— М., 1977.
13. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R. I. // I. Biol. Chem.— 1951.— V. 193.— № 1.— P. 265.
14. Куделин Б. К., Каминский Ю. Л., Иванова И. Ф., Гаврилин С. С. // Биохимия.— 1979.— Т. 44.— № 2.— С. 368.
15. Глебов Р. Н. Биологическая химия. Итоги науки и техники.— М.— 1982.— Т. 17.— С. 147.
16. Поглазов Б. Ф., Левицкий Д. И. Миозин и биологическая подвижность.— М., 1982.
17. Прияткина Т. Н., Зарембская О. Р., Иванова Е. М., Степанов М. Г., Пантелева Н. С. // Биохимия.— 1983.— Т. 48.— № 11.— С. 1763.
18. Петушкова Е. В., Коденцова В. М. // Успехи биологической химии.— 1984.— Т. 25.— С. 27.

УДК 581.5(632.15)

А. С. ШУКАНОВ, Г. Ф. РЫКОВСКИЙ,  
Г. Н. АНТОНОВ, О. М. МАСЛОВСКИЙ

### ИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В Г. МИНСКЕ С ПОМОЩЬЮ ЛИШАЙНИКОВ И МОХООБРАЗНЫХ

Одной из ключевых проблем окружающей среды является загрязнение атмосферного воздуха. В первую очередь это относится к крупным промышленным центрам, где в атмосферу выбрасываются сотни различных веществ, большинство из которых токсичны. В городах организованы сложные дорогостоящие системы наблюдения за загрязнителями и

измерения их концентрации в атмосфере в определенный момент времени и в динамике. Такая инструментальная регистрация может быть дополнена биоиндикационными методами определения степени загрязненности атмосферного воздуха [1]. Биоиндикация более проста и рентабельна, ее данные отражают многолетнее состояние атмосферной среды, а повторные исследования позволяют судить о динамике степени загрязненности зоны.

Биоиндикация основана на критериях экологической индивидуальности видов [2], высокая чувствительность которых к загрязнению окружающей среды и составляет основу индикации загрязненности атмосферного воздуха.

Существуют различные методы биоиндикации, в предлагаемой работе использованы методы с применением индекса полеотолерантности (IP) [3].

Мы попытались рассмотреть влияние атмосферных загрязнителей в городских условиях на лишайники и мохообразные, с помощью IP составить карты, отражающие степень загрязненности воздуха по данным лишено- и биоиндикационных исследований, проведенных в г. Минске.

В границах, включая и г. Минск, определяемых кольцевой дорогой, были заложены пробные площади, на которых определены около 1800 индексов полеотолерантности. На каждой пробной площади отбирались не менее 10 отдельных стволов тополя канадского (*Populus deltoides*), наиболее распространенного древесного вида насаждений. Деревья подбирались в сходных экологических условиях, одного возраста, диаметра и с одинаковой структурой коры. На них закладывались кольцевые эталонные площадки (10 см шириной), разделенные на четыре сектора по основным румбам экспозиции.

Индексы полеотолерантности рассчитывались по формуле Трасса [1]:

$$IP = \sum_{i=1}^n \frac{a_i \cdot c_i}{C_{in}},$$

где  $a_i$  — класс (степень) полеотолерантности, вычисляемый эмпирически;  $n$  — количество видов на площадке описания;  $c_i$  — покрытие вида;  $C_{in}$  — суммарное покрытие видов.

Таблица 1

Классы полеотолерантности лишайников

| Классы полеотолерантности | Виды лишайников                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| III                       | <i>Cetraria chlorophylla</i> , <i>Lecidea glomerulosa</i> .                                                                                                                                               |
| IV                        | <i>Cetraria pinastri</i> , <i>Parmelia saxatilis</i> , <i>Physcia aipolia</i> , <i>Pseudovernia furfuraceae</i> .                                                                                         |
| V                         | <i>Lecanora ehlarotea</i> , <i>Physconia grisea</i> , <i>Evernia prunastri</i> , <i>Ramalina farinaceae</i> , <i>Anaptychia ciliaris</i> .                                                                |
| VI                        | <i>Arthonia radiata</i> , <i>Pertusaria discoidea</i> , <i>Lecanora chloroneura</i> , <i>Parmelia exasperatula</i> , <i>Usnea hirta</i> , <i>Physconia pulverulenta</i> , <i>Ramalina fraxinea</i> .      |
| VII                       | <i>Pertusaria amara</i> , <i>Psora scalaris</i> , <i>Parmelia sulcata</i> , <i>Physcia tenella</i> , <i>P. tribacea</i> , <i>Xanthoria polycarpa</i> , <i>X. substelaris</i> , <i>Lecanora carpinea</i> . |
| VIII                      | <i>Lecanora allophana</i> , <i>Hypogymnia physodes</i> , <i>Caloplaca cerina</i> .                                                                                                                        |
| IX                        | <i>Physcia stellaris</i> , <i>Phaeophysconia orbicularis</i> , <i>Xanthoria parietina</i> .                                                                                                               |
| X                         | <i>Lecanora conizea</i> , <i>L. hagenii</i> , <i>Lepraria aeruginosa</i> .                                                                                                                                |

Для этого нами разработаны таблицы классов полеотолерантности для видов лишайников и мохообразных в условиях Минской возвышенности на основе данных встречаемости видов на пробных площадях.

расположенных по трансекту от районов с сильным загрязнением и антропогенным воздействием к более чистым, мало измененным районам, с учетом данных Трасса [1, 3] и других [4, 5] (табл. 1 и 2). Затем значение IP (от 6,6 до 10) подразделили на шесть классов с наиболее оптимальным для г. Минска периодом (0,57) и получили шесть зон загрязнения атмосферного воздуха: VI 6,60—7,17; V 7,18—7,75; IV 7,76—8,33; III 8,34—8,91; II 8,92—9,49; I 9,50—10, которые были нанесены на схемы Минска отдельно для лишайников и для мохообразных (рис. 1 и 2). Положение границ зон определялось по градиенту значений IP с учетом конкретной эколого-географической обстановки.

Таблица 2

Классы полеотолерантности мохообразных

| Классы полеотолерантности | Виды мохообразных                                                                               |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| III                       | <i>Plagiothecium denticulatum</i> , <i>Brachythecium velutinum</i> , <i>Tortula pulvinata</i> . |
| IV                        | <i>Plagiomnium cuspidatum</i> , <i>Leucodon sciuroides</i> , <i>Homalothecium sericeum</i> .    |
| V                         | <i>Hypnum cupressiforme</i> , <i>Homalia trichomanoides</i> »                                   |
| VI                        | <i>Orthotrichum pumilum</i> , <i>Anomodon longifolius</i> .                                     |
| VII                       | <i>Orthodicranum montanum</i> , <i>Callicladium holdanianum</i> .                               |
| VIII                      | <i>Amblystegium serpens</i> , <i>Orthotrichum speciosum</i> .                                   |
| IX                        | <i>Leskeella nervosa</i> .                                                                      |
| IX                        | <i>Pylaisia polyantha</i> , <i>Leskea polycarpha</i> .                                          |
| X                         | <i>Brachythecium salebrosum</i> , <i>Cerathodon purpureus</i> .                                 |

**Характеристика зон загрязнения, выявленных при помощи лишайно-индикации**

**Зона наибольшего загрязнения:** центр города и юго-восточные районы. Здесь расположено много промышленных предприятий, проходят крупные автомагистрали. Зеленые насаждения не справляются с санитарной функцией, уровень загрязнения здесь наивысший. Для этой зоны характерно либо полное отсутствие лишайников, либо они находятся в очень угнетенном состоянии (*Physcia stellaris*, *Phaeophysconia orbicularis*, *Xanthoria parietina*, *Lecanora conioeodes*). Их покрытие не превышает 8—10 %.

**Зона сильного загрязнения.** Промышленных предприятий, способных оказывать сильное воздействие на живые организмы путем выброса поллютантов, здесь мало. Зеленые насаждения не в полной мере справляются с санитарной функцией. Из лишайников обычны: *Physcia stellaris*, *Phaeophysconia orbicularis*, *Xanthoria parietina*, *Lecanora conisea*. В угнетенном состоянии также встречаются: *Xanthoria polycarpa*, *Physcia tribaseae*, *Caloplaca cerina*. Общее покрытие достигает 35—40 %.

**Зона умеренного загрязнения.** Крупные источники загрязнителей отсутствуют или единичны. В этой зоне преобладают: *Physcia tribaseae*, *Physcia tenella*, обнаружены также *Hypogymnia physodes*, *Lecanora allopurpurea*, *Xanthoria polycarpa*, *Xanthoria parietina* и другие. Покрытие высокое — иногда достигает 80 % (в основном высокотолерантные виды).

**Зоны с относительно чистым воздухом** представлены островными лесными участками по окраине города (окрестности возле водохранилища «Дрозды» и пос. Степянка) и лесопарками в центре. Эти зоны отличаются высоким покрытием стволов лишайниками (60—100 %). Характерны кустистые лишайники (*Anaptichia ciliaris*, *Ramalina farinacea*, *Usnea hirta*, *Evernia prunastri*). Листоватые и накипные (*Hypogymnia*



Рис. 1. Схема зонирования территории Минска по данным лишеноиндикационных исследований

physodes, *Parmelia sulcata*, *Physcia tenella*, *P. tribaceae*, *Parmelia exasperata*, *Physcia aipolia*, *Lecanora allophana*, *Lecidea glomerulosa*).

#### Характеристика зон загрязнения, выявленных при бриоиндикации

**Зона наибольшего загрязнения** охватывает большую часть города с очень интенсивным движением автотранспорта и со средоточением крупных промышленных предприятий, способствующих интенсивному загрязнению атмосферного воздуха. Мохообразные либо отсутствуют, либо крайне малочисленны и сильно угнетены (покрытие их менее 10—15 %). Здесь произрастают: *Brachythecium salebrosum*, *Ceratodon purpureus*, *Pylaisia polyantha*, *Leskea polycarpha*.

**Зона сильного загрязнения** (периферия города). Мохообразные пребывают в угнетенном состоянии, покрытие не достигает 30—40 %. Этой зоне присущи *Amblystegium serpens*, *Orthotrichum speciosum*, *Orthodicranum montanum*, *Callicladium holdanianum*, а также часто встречаются мохообразные первой зоны.

**Зоны небольшого загрязнения** охватывают северную окраину города и крупные зеленые насаждения лесопаркового типа в центральной части города (парк имени Челюскинцев, Ботанический сад, парк имени Горького и др.). Мохообразные угнетены слабо, и их покрытие достигает 60 %. Среди представителей отмечены *Orthotrichum pumilum*, *O. speciosum*, *Amblystegium serpens*, *Leskea polycarpha*, *Brachythecium salebrosum*, *Ceratodon purpureus*.

**Зоны относительно чистого воздуха** представлены небольшими пятнами на территории города. Мохообразные хорошо развиты, часто



Рис. 2. Схема зонирования территории Минска по данным бриоиндикационных исследований

обильно плодоносят; покрытие достигает 90 %. Кроме видов, произрастающих в других зонах, здесь нередко встречаются лесные мхи: *Plagiothecium denticulatum*, *Plagiomnium cuspidatum*, *Hypnum cupressiforme* и др. Структура и состав эпифитных сообществ мохообразных этих зон соответствует подобным сообществам незначительно антропогенезированных прилегающих территорий.

Результаты картирования загрязненности атмосферного воздуха в г. Минске с помощью лишено- и бриоиндикации могут не совпадать с данными, полученными физическими и химическими методами, так как последние отражают состояние атмосферы в конкретный момент времени измерения, а криптоиндикация — многолетние значения, а также общие тенденции деградации растительного покрова.

Таким образом, мохообразные по сравнению с лишайниками более чувствительны к загрязнению атмосферного воздуха. Использование лишайников в качестве индикаторов загрязненности воздуха позволяет выявить более детальную картину там, где мохообразные практически отсутствуют.

В г. Минске довольно высокая степень загрязненности воздушного бассейна. Основными источниками загрязнения являются крупные промышленные предприятия, а также магистрали, по которым проходит основной грузопоток.

Зеленые насаждения недостаточно выполняют санитарные функции, не могут эффективно препятствовать распространению поллютантов. Необходимо проведение мероприятий по созданию научно обоснованной эффективной системы зеленых насаждений, включающей в себя изменен-

ные в структурном отношении (многоярусные) существующие зеленые насаждения и новые, паркового и лесопаркового типа сложной структуры, из растений, устойчивых к загрязнению и эффективно поглощающих поллютанты.

Во избежание дальнейшей деградации растительного покрова и оздоровления воздушного бассейна города необходимо перераспределить транспортный поток внутри города и по возможности вынести большую часть его за пределы кольцевой дороги.

Необходимы дальнейшие исследования по определению детальной картины загрязнения воздуха г. Минска и прилегающих территорий для выявления динамики процессов загрязнения воздушного бассейна и устойчивости растений к загрязнению окружающей среды.

### Список литературы

1. Трасс Х. Х. // Экологические аспекты городских систем.—Минск.—1984.—С. 96.
2. Раменский Л. Г. Основные закономерности растительного покрова: Вестн. опыти. дела.—Воронеж, 1924.
3. Трасс Х. Х. Полеотолерантность лишайников: Материалы VI симпозиума микологов и лихенологов Прибалтийских республик.—Рига.—1971.—С. 66.
4. Каннукене Л., Тамм К. // Индикация природных ресурсов и среды.—Вильнюс.—1976.—С. 42.
5. Тамм К., Каннукене Л. // Лихеноиндикация состояния окружающей среды.—Таллин.—1978.—С. 31.

УДК 598.2/90—14

Л. Д. БУРКО

### ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ ПТИЦ

Международный симпозиум «Современные проблемы морфологии» (Москва, 1981) обратил внимание морфологов на важность первоочередной разработки на современном уровне центральных проблем эволюционной морфологии (соотношение формы и функций в фило- и онтогенезе, развитие морфологических адаптаций, эволюция онтогенеза и т. д.). В то же время отмечена необходимость расширения сравнительно-морфологических исследований на разных уровнях структурной организации животных [1]. В свете этих предложений представляет определенный интерес исследование особенностей минерализации трубчатых костей конечностей птиц разных систематических групп, а также различной экологической специализации.

### Материал и методика

В качестве опытных образцов были выбраны трубчатые кости конечностей, на которые приходится основная нагрузка при различных локомоциях, так называемые гомодинамные кости: плечевая и бедренная. При этом сравнивались середины диафизов, поскольку эти участки трубчатых костей более полно характеризуют биомеханические свойства кости как органа и являются наиболее сопоставимыми при исследовании распределения нагрузок у животных с различным типом передвижения [2]. Образцы трубчатых костей конечностей измельчались и сжигались по общепринятым методикам [3, 4].

В исследованную нами группу включены 11 видов птиц, отличающихся размерами тела, экологической специализацией, типами полета и т. д., ибо ранее нами [5] установлено, что показатель относительной толщины стенок плечевой и бедренной костей отличается у птиц различных систематических групп. Известно также, что минеральные вещества прежде всего увеличивают прочность костей на сжатие, а их количество у человека и животных зависит от толщины кости, ее формы, размеров [6, 7].

Номенклатура видов птиц принята по А. И. Иванову [8]. Полученные данные обработаны статистически [9].

### Результаты и их обсуждение

Исследования показали (см. таблицу), что содержание минеральных компонентов в плечевых костях птиц находится в пределах от 68,7 (грач) до 70,7 % (озерная чайка). Несколько ниже содержание минеральных веществ в бедренных костях: от 67,2 (чернозобая гагара) до 69,5 % (чомга). Обращает на себя внимание более низкий уровень минерализации исследованных элементов конечностей у тетеревятника, что, по-видимому, является видоспецифичным признаком. Небольшие значения коэффициентов вариации свидетельствуют об однородности материала.

Содержание минеральных элементов в костной ткани  
в процентах от сухого веса

| Виды птиц             | Масса тела, г | Плечевая кость    |       | Бедренная кость   |       |
|-----------------------|---------------|-------------------|-------|-------------------|-------|
|                       |               | $\bar{x} \pm S_x$ | С. V. | $\bar{x} \pm S_x$ | С. V. |
| Чернозобая гагара     | 2454,0        | $68,96 \pm 0,56$  | 1,8   | $67,02 \pm 0,21$  | 1,0   |
| Чомга                 | 1030,0        | $69,60 \pm 0,54$  | 2,3   | $69,58 \pm 0,68$  | 2,8   |
| Серая цапля           | 1667,5        | $68,83 \pm 0,23$  | 1,1   | $67,69 \pm 0,23$  | 1,1   |
| Кряква                | 1115,6        | $70,04 \pm 0,29$  | 1,5   | $68,31 \pm 0,26$  | 1,4   |
| Кряква *              | 993,5         | $64,34 \pm 0,46$  | 2,5   | $64,32 \pm 0,23$  | 1,2   |
| Тетеревятник          | 1220,8        | $66,66 \pm 0,37$  | 1,8   | $66,66 \pm 0,32$  | 1,9   |
| Тетерев               | 1250,0        | $69,81 \pm 0,21$  | 0,9   | $69,07 \pm 0,02$  | 0,9   |
| Озерная чайка         | 285,3         | $70,71 \pm 0,42$  | 2,1   | $68,05 \pm 0,59$  | 2,5   |
| Сизый голубь          | 360,0         | $68,76 \pm 0,41$  | 1,7   | $68,3 \pm 0,23$   | 0,8   |
| Большой пестрый дятел | 87,8          | $70,65 \pm 0,28$  | 1,3   | $69,1 \pm 0,48$   | 1,9   |
| Сорока                | 195,6         | $69,99 \pm 0,34$  | 1,7   | $69,16 \pm 0,18$  | 0,9   |
| Грач                  | 425,0         | $68,7 \pm 0,5$    | 1,8   | $68,07 \pm 0,74$  | 2,7   |

\* Объяснение в тексте

Низкий уровень минерализации (64,3 %) костной ткани крякв в возрасте 4—5 месяцев, достигших дефинитивных размеров и ведущих самостоятельный образ жизни, свидетельствует о незаконченности процесса минерализации костной ткани в этом возрасте.

Суммируя изложенное, можно сделать вывод о том, что зрелая костная ткань трубчатых костей конечностей птиц различных систематических групп и различной экологической специализации по минеральному составу довольно однородна. Количество минеральных веществ не зависит от массы тела птицы и от степени развития компакты. По-видимому, формы адаптации скелета к условиям нагрузки следует искать в микроархитектонике костной компакты. Минерализация костной ткани, т. е. процесс формирования зрелой кости, продолжается и после достижения птицами дефинитивных размеров.

### Список литературы

1. Воробьева Э. И., Иорданский Н. Н. // Зоол. ж.—1982.— Т. 11.— Вып. 8.— С. 1279.
2. Мельник К. П., Клыкова В. А. // Докл. АН УССР.—1976.— Т. 5.— № 1.— С. 84.
3. Брудницкая М. А. Труды Волгоградского мед. ин-та.—1951.— Т. 8.— С. 329.
4. Grove E. L., Lones R. S., Mathews W. // Analytical Biochemistry.—1961.— V. 2.— P. 221.

5. Бурко Л. Д., Шкляр Л. П. // Тез. IV зоол. конференции Белорусской ССР.— Минск.—1976.— С. 79.
6. Сорокин А. П. Общие закономерности строения опорного аппарата человека.— М.—1973.
7. Александр Р. Биомеханика.— М.—1970.
8. Иванов А. И. Каталог птиц СССР.— Л.—1976.
9. Рокитский П. Ф. Биологическая статистика.— Минск.—1967.

УДК 576.8.095.38:577.156:663.18

Т. А. РЯБУШКО, Л. Н. ЧЕПЕЛЕВИЧ

## СОВМЕСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ДРОЖЖЕЙ И БАКТЕРИЙ

Для повышения ценности белкового продукта, полученного путем микробного синтеза, более полного использования углеродного субстрата, ускорения процесса и увеличения выхода биомассы успешно применяются смешанные культуры микроорганизмов [1, 2].

Совместное культивирование специально подобранных микроорганизмов перспективно для разработки новой биотехнологии ряда производств биологически активных соединений [3—5]. Вместе с тем многие вопросы, связанные с изучением закономерностей развития смешанных культур, остаются мало изученными.

Целью данной работы явилось определение параметров роста моно- и смешанных культур дрожжей и бактерий при выращивании на питательных средах с этанолом.

### Материал и методика

В работе использованы дрожжи *Candida krusei* (С), бактерии *Acinetobacter calcoaceticus* (АС) и штамм 343 (343), отнесенный к роду *Arthrobacter*. Эти культуры характеризуются сравнительно быстрым ростом АС, способностью накапливать значительное количество биомассы (С), образовывать стимуляторы роста С, 343 и не антагонистичны по отношению друг к другу.

Из исследуемых культур составлены ассоциации АС+С, АС+343 и С+343, АС+С+343.

Питательная среда для выращивания моно- и смешанных культур готовилась по прописи [6].

Культуры инкубировали в 250 мл колбах с 50 мл питательной среды на качалках (120 кач./мин) при 28 °С 48 ч.

Объем посевной культуры (моно- или смеси) составлял 5 % засеваемого объема среды.

Построение кривых роста и определение параметров роста: удельной скорости роста ( $\mu$ , ч<sup>-1</sup>), экономического коэффициента ( $Y$ , %), времени генерации ( $g$ , ч), продуктивности по биомассе ( $P$ , г/л·ч) проводили аналогично [7]. Концентрацию биомассы ( $X$ , г/л) определяли весовым методом [8]. Кратность нарастания биомассы монокультур и ассоциаций определяли по отношению конечной оптической плотности (ОП) культуральной жидкости к начальной, измеренной на ФЭК-56М при 540 нм, белок биомассы — методом Лоури [9]. Содержание белка в испытуемой пробе устанавливали по калибровочной кривой для альбумина человеческой сыворотки и выражали в процентах от количества сухой биомассы.

### Результаты и их обсуждение

Целью первого этапа работы был подбор таких комбинаций бактерий и дрожжей, которые при совместном культивировании обеспечивали бы большую степень нарастания биомассы, чем по отдельности. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 1. Все культуры накапливали максимальное количество биомассы через 48 ч. По сравне-

нию с исходным значением количество биомассы увеличивается от 32 до 75 раз. Максимальная кратность нарастания биомассы отмечена у ассоциации С+343. Это в 2,0 и 1,6 раза больше, чем соответственно у монокультур 343 и С. Примерно в 42 раза больше (по сравнению с исходным значением) накапливали биомассы ассоциации АС+С и АС+С+343.

Т а б л и ц а 1

Кратность нарастания биомассы моно-  
и смешанных культур дрожжей и бактерий

| Культуры | Оптическая плотность |                  |                  | Кратность нарастания биомассы |                  |
|----------|----------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
|          | начальная            | через 1<br>сутки | через 2<br>суток | через 1<br>сутки              | через 2<br>суток |
| АС       | 0,32                 | 5,85             | 10,50            | 18,28                         | 32,81            |
| 343      | 0,19                 | 2,28             | 7,20             | 12,00                         | 37,89            |
| С        | 0,41                 | 8,10             | 19,12            | 19,76                         | 46,63            |
| АС+С+343 | 0,29                 | 5,34             | 12,30            | 18,41                         | 42,41            |
| АС + 343 | 0,25                 | 5,13             | 9,90             | 20,52                         | 39,60            |
| АС + С   | 0,37                 | 7,75             | 15,40            | 20,94                         | 41,62            |
| С+343    | 0,31                 | 9,76             | 23,25            | 31,50                         | 75,00            |

Таким образом, согласно полученным данным, наилучшими комбинациями культур по степени нарастания биомассы являются С+343, а также АС+С+343 и АС+С, которые были отобраны для дальнейшей работы.

По мнению ряда исследователей [2], выяснение и использование закономерностей роста и развития культур в ассоциациях позволит повысить продуктивность микробиологического синтеза ценных для народного хозяйства продуктов.

Нами установлено, что кривые роста исследуемых монокультур и ассоциаций имеют характерную для многих микроорганизмов S-образную форму, где хорошо различимы три стадии: лаг-фаза, экспоненциальная и стационарная. Мы выявили различия по времени наступления и продолжительности фаз у монокультур и их ассоциаций. Так, продолжительность лаг-фазы у АС и С лежит в пределах 2—3 ч, а у 343 она растянута до 4 ч. То же самое можно сказать и об экспоненциальной фазе. У АС эта фаза начинается после 3 ч культивирования и продолжается в течение 15—17 ч, затем наступает фаза замедления роста, переходящая в стационарную. В односуточном возрасте культура находится в стадии замедления роста, которая продолжается до 30 ч, и культура переходит в стационарную фазу. В 48-часовом возрасте она достигает максимальной стационарной фазы. Лог-фаза у С продолжается до 20 ч, а у штамма 343 растянута от 4 до 30 ч. В стационарную фазу культуры выходят только на вторые сутки выращивания.

У ассоциаций АС+С и АС+С+343 лаг-фаза длится примерно 2 ч, а экспоненциальная — до 15 ч. В максимальную стационарную фазу культуры переходят через 36—40 ч культивирования. Исследования показали, что в ассоциации С и 343 растут значительно быстрее, чем по отдельности: лаг-фаза длится примерно 2—3 ч (у монокультуры штамма 343 — 4 ч), лог-фаза — до 18—20 ч (у монокультур соответственно 22 и 30 ч). Сходные результаты при совместном культивировании дрожжей и бактерий получены и другими исследователями [4].

По существующим представлениям [2], взаимодействие между микроорганизмами в смешанных культурах может развиваться по пути образования гибридов или же происходить посредством влияния друг на

друга продуктами жизнедеятельности. Эти продукты могут быть специфическими стимуляторами или ингибиторами роста и развития организма.

Более быстрое прохождение всех стадий развития культурами дрожжей и бактерий 343 в совместном культивировании может быть обусловлено ростстимулирующим взаимодействием этих микроорганизмов. Однако для доказательства этого предположения необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

В литературе имеются данные о том, что для большинства штаммов *Ac. calcoaceticus* характерна удельная скорость роста  $0,25\text{--}0,30\text{ ч}^{-1}$  [10], однако некоторые штаммы этих бактерий могут иметь удельную скорость роста до  $0,70\text{ ч}^{-1}$  [11]. Накопление сухой биомассы варьируется от 3,0 до 10,0 г/л, а в некоторых случаях до 24 г/л [12]. Удельная скорость роста дрожжей рода *Candida* несколько ниже:  $0,20\text{--}0,30\text{ ч}^{-1}$  [13]. Лучшие штаммы дрожжей на минимальных средах с этанолом растут с удельной скоростью роста  $0,5\text{ ч}^{-1}$ , а на обогащенных —  $0,7\text{ ч}^{-1}$  [14]. Накопление сухой биомассы достигает 21 г/л.

Таблица 2

Некоторые параметры роста  
этанолутилизирующих микроорганизмов и их ассоциаций

| Культуры     | Удельная скорость роста $\mu, \text{ч}^{-1}$ | Сухая биомасса $X, \text{г/л}$ | Продуктивность $P, \text{г/л}\cdot\text{ч}$ | Время генерации $g, \text{ч}$ | Экономический коэффициент $Y, \%$ | Белок, % от сухой биомассы |
|--------------|----------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| АС           | $0,32 \pm 0,03$                              | 8,01                           | 2,56                                        | 2,16                          | 52,35                             | 55,99                      |
| С            | $0,22 \pm 0,01$                              | 7,78                           | 1,71                                        | 3,15                          | 50,85                             | 57,53                      |
| 343          | $0,20 \pm 0,02$                              | 6,70                           | 1,34                                        | 3,46                          | 43,79                             | 55,75                      |
| АС + С       | $0,45 \pm 0,01$                              | 8,25                           | 3,71                                        | 1,54                          | 53,92                             | 64,22                      |
| С + 343      | $0,39 \pm 0,01$                              | 9,37                           | 3,65                                        | 1,78                          | 61,24                             | 68,48                      |
| АС + С + 343 | $0,45 \pm 0,02$                              | 8,43                           | 3,79                                        | 1,54                          | 55,10                             | 67,52                      |

В результате изучения параметров роста моно- и смешанных культур дрожжей и бактерий мы получили следующие данные (табл. 2). Среди монокультур наибольшей удельной скоростью роста ( $0,32\text{ ч}^{-1}$ ) обладает бактериальный штамм АС. За 48 ч. он накапливает 8,01 г/л сухой биомассы. Несколько меньшую удельную скорость роста имеют штаммы 343 и С:  $0,20$  и  $0,22\text{ ч}^{-1}$ . Концентрация биомассы у этих культур составляет 6,7 и 7,78 г/л соответственно.

Среди смешанных культур микроорганизмов наибольшими скоростями роста обладают ассоциации АС + С и АС + С + 343 ( $0,45\text{ ч}^{-1}$ ), которые за 48 ч культивирования способны накапливать 8,25 и 8,43 г/л сухой биомассы соответственно. Несколько меньшую удельную скорость роста имеет ассоциация С + 343 ( $0,39\text{ ч}^{-1}$ ); это, вероятно, обусловлено и меньшей удельной скоростью роста в монокультурах.

Сравнивая удельные скорости роста монокультур и ассоциаций, можно отметить, что совместное культивирование двух или трех микроорганизмов способствует увеличению скорости роста (например, в монокультурах АС и С —  $0,32$  и  $0,22\text{ ч}^{-1}$ , а в ассоциации АС + С она возрастает до  $0,45\text{ ч}^{-1}$ ), повышению продуктивности, уменьшению времени генерации. Продуктивность ассоциации АС + С по биомассе в 1,45 раза превосходит продуктивность монокультуры АС и в 2,17 раза — С. Продолжительность генерации при совместном культивировании АС + С уменьшается на 28,7 % (в 1,4 раза) по сравнению со временем генерации у АС и на 51,11 % (в 2,04 раза) по сравнению с С. Экономический коэффициент (или эффективность использования субстрата)  $Y$  в смешанных культурах выше, чем в монокультурах (например,  $Y$  для С — 50,8 %, для

штамма 343 — 43,79 %, а для ассоциации С+343 У соответствует 61,24 %. Экономический коэффициент монокультур не очень высок: 43,79—52,35 %.

Как видно из табл. 2, содержание белка в сухой биомассе монокультур составляет 55,75—57,53 %, что соответствует данным [15] и выше данных [16]. Содержание белка в сухой биомассе у ассоциаций увеличивается и достигает 64,22—68,48 %.

Для использования микроорганизмов в качестве продуцентов кормового белка необходимо, чтобы их экономический коэффициент был около 70—85 %, удельная скорость роста — 0,5—0,6 ч<sup>-1</sup>, а содержание белка в биомассе — не ниже 70 % [17]. Наиболее близки к этим производственным показателям ассоциации С+343 и АС+С+343.

Суммируя изложенное, можно сделать заключение, что совместное культивирование дрожжей и бактерий на питательной среде с этанолом способствует повышению производственно ценных показателей (удельной скорости роста, экономического коэффициента, продуктивности по биомассе и содержанию в ней белка).

### Список литературы

1. Feiler E., Repp H.-D., Sawistowsky I., Shneider I. Verfahren zur Kultivierung von Bakterien: Patent DDR, cl. C 12n 1/20, C 12n 1/14. № 141529, 1980.
2. Егоров Н. С., Ландау Н. С. // Прикладная биохимия и микробиология.— 1982.— Т. 18.— № 6.— С. 835.
3. Паршина Н. С., Капulyцевич Ю. Г., Стеркин В. Э., Глазунов А. В. // Микробиология.— 1982.— Т. 51.— № 4.— С. 575.
4. Гуревич Ю. Л. // Смешанные проточные культуры микроорганизмов.— Новосибирск.— 1981.— С. 168.
5. Цыганов В. А., Яковлева Е. П., Морозов В. М., Соколова Э. Н., Кузнецова О. С., Раун Г. М. // Антибиотики.— 1973.— Т. 18.— № 4.— С. 358.
6. Горнак Н. М., Коваленко С. П., Идельчик И. М., Замбрицкий О. Н. // Прикладная биохимия и микробиология.— 1979.— Т. 15.— Вып. 3.— С. 246.
7. Рябушко Т. А., Игнатович Л. Ф., Дубиковская Т. Г. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2., хим., биол., геогр.— 1982.— № 2.— С. 29.
8. Пименова М. Н., Гречушкина Н. Н., Азова Л. Г. Руководство к практическим занятиям по микробиологии.— М., 1971.— С. 138.
9. Lowry O., Rosenbrough N., Farr A., Randall R. // I. Biol. Chem.— 1951.— V. 193.— P. 265.
10. Коваленко С. П. Химические факторы в селекции продуцентов микробных белков.— Минск.— 1980.— С. 102.
11. Abbot B., Laskin A., MacCoу C. // Appl. Microbiol.— 1973.— V. 25.— P. 787.
12. Квасников Е. И., Гавриленко М. М., Павленко М. И., Сумневич В. Г., Соломко Е. Ф., Руда С. Н. // Микробиол. ж.— 1976.— Вып. 38.— № 6.— С. 683.
13. Pasa I., Gregor V. // Biotechnol. and Bioend.— 1977.— V. 19.— P. 539.
14. Amano J., Ioshida O., Kagami M. // J. Ferment Technol.— 1975.— V. 53.— P. 264.
15. Lucke I., Ocls U., Schugerl K. // 5th Int. Ferment. Symp.; 4th Int. Spec. Symp. Yeasts.— Berlin.— 1976: Abstr. Pap.— Berlin.— 1976.
16. Малишевская Л. В. // Прикладная биохимия и микробиология.— 1978.— Т. 13.— № 2.— С. 275.
17. Коваленко С. П. // Микроорганизмы в промышленности и сельском хозяйстве.— Минск.— 1975.— С. 27.

УДК 635.252.564.214

Б. А. ТАТАРИНОВ, Л. Н. ЖУКОВСКАЯ

### ВЛИЯНИЕ ОЗОННОЙ ОБРАБОТКИ ЛУКА НА ЕГО ПРОРАСТАНИЕ

Для сокращения потерь плодов и овощей в процессе хранения предлагается проводить периодическую обработку продукции озоном [1, 2], однако специфика и механизм воздействия озона на биологические объекты изучены недостаточно, что ограничивает распространение этой технологии. Озон как сильный окислитель обладает выраженным антисеп-

тическим действием [3, 4]. Он способен влиять на функционирование растительных организмов, вызывая как торможение их развития [5], так и увеличение активности отдельных систем растений [6]. Характер воздействия зависит от концентрации озона, длительности обработки, состояния организма. Нарушение развития растений в процессе их вегетативного роста преимущественно связывается с нарушениями фотосинтетического аппарата [7]. И хотя этот эффект не является существенным для плодов в состоянии покоя, озон может влиять на процессы прорастания семенного материала и развитие растений.

Цель данной работы — определить влияние озона при различных режимах обработки лука, предназначенного для посадки, на сроки его прорастания и интенсивность роста.

Таблица 1

Средние длительности периодов прорастания и величины прироста листьев лука при различных режимах предпосевной обработки лука озоном

| Концентрация озона, г/м <sup>3</sup> | Длительность обработки, мин | Число обработок | Период прорастания, сут | Максимальный прирост листьев, см/сут | Общая доза обработки озоном, г/мин·м <sup>3</sup> | Номер матрицы планирования |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------|
| 0                                    | 0                           | 0               | 7,0±2,1                 | 1,14±0,25                            | 0                                                 | —                          |
| 0,25                                 | 5                           | 1               | 8,2±2,5                 | 0,83±0,16                            | 1,25                                              | 1                          |
| 0,75                                 | 5                           | 1               | 5,3±0,7                 | 1,20±0,24                            | 3,75                                              | 1, 2, 3                    |
| 0,25                                 | 20                          | 1               | 5,3±1,2                 | 1,00±0,27                            | 5,00                                              | 1                          |
| 1,85                                 | 5                           | 1               | 9,3±2,1                 | 0,72±0,08                            | 9,25                                              | 2, 3                       |
| 0,75                                 | 20                          | 1               | 8,0±2,6                 | 0,58±0,16                            | 15,00                                             | 1, 2, 3                    |
| 0,75                                 | 5                           | 4               | 5,5±1,7                 | 1,10±0,18                            | 15,00                                             | 3                          |
| 0,25                                 | 20                          | 4               | 5,0±0,7                 | 0,98±0,09                            | 20,00                                             | —                          |
| 1,85                                 | 20                          | 1               | 7,7±2,7                 | 1,06±0,21                            | 37,00                                             | 2, 3                       |
| 1,85                                 | 5                           | 4               | 6,0±2,0                 | 1,25±0,26                            | 37,00                                             | 3                          |
| 0,75                                 | 20                          | 4               | 5,5±1,5                 | 0,86±0,14                            | 60,00                                             | 3                          |
| 1,85                                 | 20                          | 4               | 4,5±1,3                 | 1,20±0,22                            | 148,00                                            | 3                          |

В экспериментах использован лук репчатый (*Allium* сера L) сорта Арзамасский местный. Вес луковицы 50—70 г. Озон получали в специальном озонаторе за счет коронного электрического разряда в потоке воздуха. Обработку лука проводили в соответствии с режимами, указанными в табл. 1. Циклы обработки повторяли через 24 ч, обработанные озоном партии из 10 луковиц выращивали методом гидропоники, проводя их посадку через двое суток после прекращения обработки. Математическое планирование эксперимента и статистические расчеты проводили в соответствии с работой [8].

Эффект воздействия озона определяется режимом обработки продукции, т. е. такими факторами, как концентрация озона, длительность и количество циклов обработки. Подобную трехфакторную зависимость исследовали методом математического планирования эксперимента, который позволяет на основании ограниченного числа опытов получать информацию о влиянии этих факторов на определяемый эффект. Условия озонной обработки выбирали, чтобы весь исследуемый диапазон величин факторов воздействия можно было описать тремя матрицами планирования эксперимента.

Обработка лука озоном не приводит к изменению внешнего вида луковиц. При прорастании лука среднее число листьев на одну луковицу одинаково для всех режимов обработки, т. е. озон не влияет на вегетативные почки.

На основании данных различных серий экспериментов (см. табл. 1)

метод математического планирования позволяет определить функции отклика, которые описывают влияние исследуемых факторов на величины измеряемых показателей:

$$x = b_0 + b_1C + b_2t + b_3n, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация озона;  $t$  — длительность,  $n$  — кратность обработки;  $b_0, b_1, b_2, b_3$  — коэффициенты, вычисляемые на основе экспериментальных данных (табл. 2);  $x$  — величина измеряемого показателя.

Таблица 2

Величины коэффициентов уравнений, описывающих функции отклика на основании результатов, полученных при варьировании концентрации озона, длительности обработки, числа обработок

| Параметр оптимизации            | Номер матрицы планирования | $b_0$ | $b_1$  | $b_2$  | $b_3$ | Средняя погрешность определения коэффициентов |
|---------------------------------|----------------------------|-------|--------|--------|-------|-----------------------------------------------|
| Максимальная скорость роста     | 1                          | 0,915 | —0,025 | —0,105 | —     | 0,149                                         |
|                                 | 2                          | 0,890 | 0      | —0,070 | —     | 0,164                                         |
|                                 | 3                          | 0,995 | 0,060  | —0,070 | —0,11 | 0,136                                         |
| Минимальная скорость роста      | 1                          | 1,170 | 0,100  | 0,160  | —     | 0,174                                         |
|                                 | 2                          | 1,290 | —0,065 | 0,135  | —     | 0,177                                         |
|                                 | 3                          | 1,140 | —0,070 | 0,083  | 0,14  | 0,120                                         |
| Максимальный период прорастания | 1                          | 7,170 | 0,425  | 0,475  | —     | 1,140                                         |
|                                 | 2                          | 8,050 | 0,450  | 0,800  | —     | 1,050                                         |
|                                 | 3                          | 6,780 | 0,450  | 0,267  | —1,24 | 0,870                                         |
| Минимальный период прорастания  | 1                          | 0,151 | 0,005  | 0,006  | —     | 0,021                                         |
|                                 | 2                          | 0,137 | —0,011 | —0,014 | —     | 0,017                                         |
|                                 | 3                          | 0,180 | —0,007 | —0,013 | 0,042 | 0,041                                         |

В качестве измеряемых показателей выбраны следующие величины: средний прирост длины листьев за сутки, период прорастания, а также их обратные величины. Это позволило оценить как активирующее, так и ингибирующее действие озона.

Статистический анализ показывает, что уравнение вида (1) адекватно описывает соответствующие функции отклика. В то же время величины коэффициентов  $b_i$  ( $i=1, 2, 3$ ), характеризующие влияние соответствующих факторов на функцию отклика, статистически недостоверны во всех сериях экспериментов (см. табл. 2). Это свидетельствует об отсутствии оптимальных режимов озонной обработки лука, вызывающих существенные изменения в развитии растений, во всем исследованном диапазоне изменений факторов, а также вблизи его границ. Однако сопоставление результатов, полученных во всех сериях экспериментов, позволяет выявить некоторые тенденции. Так, все коэффициенты  $b_2$  при расчете максимальной скорости роста имеют отрицательные значения, что указывает на снижение скорости с увеличением длительности озонирования. Период прорастания также несколько удлинялся при возрастании концентрации озона и длительности обработки.

Приведенный анализ экспериментальных данных направлен на изучение влияния отдельных факторов озонной обработки на прорастание и рост лука. В то же время это влияние может быть связано с накоплением в луковицах биологически активных продуктов озонлиза, содержание которых зависит лишь от общей дозы обработки. В табл. 1 результаты приведены в порядке возрастания общей дозы обработки и указывают на отсутствие подобных зависимостей для определяемых характеристик роста лука.

Таким образом, одно-пятикратная обработка лука в течение 5—20 мин при концентрации озона 0,25—1,85 г/м<sup>3</sup> не оказывает существенного влияния на ростовые процессы, что позволяет использовать озон для антисептической обработки лука, предназначенного для посадки, при его хранении.

#### Список литературы

1. Колодязная В. С., Супонина Т. А. // Холодильная техника.—1975.— № 6.— С. 39.
2. Конев С. В., Матус В. К. // Весці АН БССР. Сер. біялаг. навук.—1982.— № 6.— С. 76.
3. Габриэльянц М. А., Резго Г. Я. // Товароведение пищевых продуктов: Науч. труды Московского ин-та нар. хоз-ва имени В. В. Плеханова.— М.—1976.— Вып. 5.— С. 124.
4. Работнова И. Л., Бобкова Т. С., Золочевская И. В. О чувствительности к озону бактерий и дрожжей: Науч. докл. высшей школы. Биол. науки.—1972.— № 2.— С. 86.
5. Lee T. T. // Plant. Physiol.— 1967.— V. 42.— № 5.— P. 691.
6. Tingey D. T. // Physiol. Plant.— 1975.— V. 33.— № 3.— P. 316.
7. Tingey D. T. // Physiol. Plant.— 1976.— V. 37.— № 1.— P. 69.
8. Иванова В. М. Математическая статистика.— М., 1981.



УДК 502.3.

*В. А. ЕРМОЛЕНКО, Р. А. ЖМОЙДЯК,  
В. П. КЛЕМЕНТЬЕВ, И. А. ТЯЖКЕВИЧ*

## **КОНТРОЛЬ ЗАСОЛЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ РАЗРАБОТКЕ КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЭРОМЕТОДОВ**

Добыча и переработка сильвинитовых и сильвинит-карналлитовых руд при производстве калийных минеральных удобрений сопровождаются накоплением большого количества твердых галитовых отходов и жидких глинистых шламов.

Под воздействием атмосферных осадков и ветровой эрозии, а также в результате отжима под давлением избыточных рассолов солеотвалы становятся весьма активным источником засоления грунтовых и поверхностных вод: ежегодно с площадей, занимаемых солеотвалами, в подземные воды поступают рассолы. В Солигорском горно-промышленном районе (ГПР) содержание хлоридов в воде и общая жесткость грунтовых вод у солеотвалов и шламохранилищ уже теперь выше, чем в других местах Солигорского района.

Исследования БелНИГРИ и Белорусского филиала ВНИИГ показывают, что скорость распространения ареалов засоленных подземных вод в сторону бассейна р. Случь (приток р. Припять) на отдельных участках достигает 50—70 м/год. Засоление на глубину зафиксировано на отметке 100—120 м до кровли верхнемеловых отложений, являющихся относительным региональным водоупором [1].

Засоление подземных вод, в первую очередь верхнего водоносного горизонта мощностью 25—30 м, залегающего на глубине от 1 до 10 м, наносит значительный народнохозяйственный ущерб в сфере материального производства вследствие снижения продуктивности сельскохозяйственных угодий, увеличения износа основных промышленно-производственных фондов из-за интенсивных коррозионных процессов и т. д.

С целью изучения изменений геологической среды и проектирования комплекса природоохранных мероприятий [2] в Солигорском ГПР осуществляются наблюдения за процессами засоления подземных вод инженерно-геологическими, гидрогеохимическими, расчетно-прогнозными и геофизическими методами (рис. 1), требующими постоянных трудозатрат и сопровождающимися значительными эксплуатационными издержками. Минским отделом лаборатории аэрометодов ВНПО «Аэрогеология» выявлена возможность использования материалов радиолокационной съемки для фиксирования контура засоленных подземных вод (рис. 2).

Принцип построения радиолокационного изображения системами бокового обзора с самолета состоит в следующем. Обзор земной поверхности (местности) осуществляется узкими боковыми лучами, направленными перпендикулярно к продольной оси самолета и формируемыми неподвижными антеннами, расположенными вдоль фюзеляжа. Отражен-



Рис. 1. Схематическая карта прогноза засоления подземных вод на шахтных полях №№ 1—3 Старобинского месторождения калийных солей

ный сигнал разной интенсивности, обусловленной отражающими свойствами местности, принимается антенной и подается на электронно-лучевую трубку, изображение из которой регистрируется на движущейся пленке (скорость ее протяжки зависит от скорости самолета и масштаба съемки). В результате получается интегральное фотографическое изображение местности, плотность которого в каждой точке определяется мощностью отраженного радиосигнала и является функцией отражающих свойств различных природных объектов в радиоволновом диапазоне. Ослабление отраженного радиосигнала происходит вследствие диффузного рассеяния, зеркального отражения и частичного поглощения радиосигнала на земной поверхности. Степень отражения зависит от целого ряда факторов: особенности рельефа и микрорельефа облучаемой поверхности, характера растительного покрова и таких физических параметров, как влажность, электропроводность, плотность пород и др.

На интенсивность отраженного радиосигнала и, следовательно, на тон радиолокационного изображения существенно влияет фактура облучаемой поверхности: если неровности больше длины или соизмеримы с ней, они диффузно рассеивают радиоволны, а если меньше — зеркально их отражают. Фактура поверхности, в свою очередь, в значительной

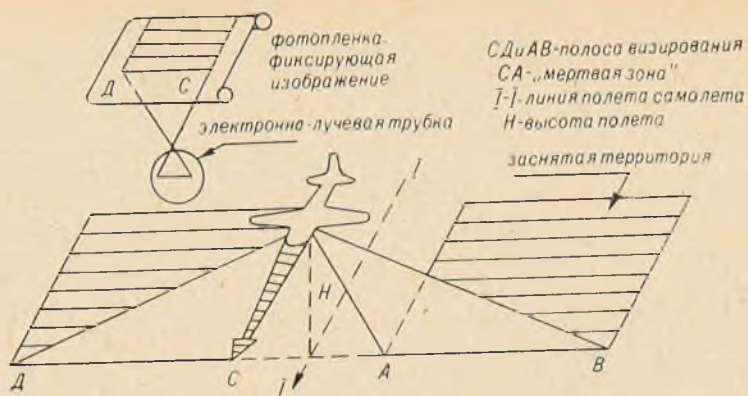


Рис. 2. Принципиальная схема радиолокационной съемки

степени зависит от плотности пород и служит информативным признаком дешифрирования. Так, дешифрировочным признаком засоленных пород является более темный фототон радиолокационного изображения по сравнению с окружающими территориями, что связано с повышенной влажностью этих отложений.

Засоленные участки подземных вод выделяются и фиксируются более надежно и качественно на материалах радиолокационной съемки позднесеннего аспекта. По результатам интерпретации снимков и материалов съемки составлена карта засоления вод Солигорского промышленного района.

Сравнение результатов радиолокационной съемки с результатами фиксации ореола засоления подземных вод, полученными традиционными методами, указывает на их достаточно высокое совпадение.

Экономическая эффективность предполагаемого метода очевидна. Стоимость радиолокационной съемки масштаба 1 : 100000 — 1,5 руб/км<sup>2</sup>, 1 : 200000 — 0,75 руб/км<sup>2</sup>. При обычных методах затраты выше почти в 10 раз.

Низкая противофильтрационная эффективность применяемых для защиты грунтовых вод от засоления экранов из полиэтиленовой пленки под солеотвалами обуславливает поиск более действенных инженерно-технических решений защиты грунтовых и поверхностных вод Солигорского ГПР от засоления. Одним из таких решений является устройство противофильтрационных завес методом «стена в грунте» [3], применение которого в условиях ПО «Белорусский» дает значительный эколого-экономический эффект и в будущем позволит защитить от засоления водную систему Солигорское водохранилище — р. Припять — р. Днепр — Черное море, исходя из общей стратегии защиты современной системы река — шельф [4].

#### Список литературы

1. Клементьев В. П. // Калийная промышленность СССР и окружающая среда. — Минск. — 1983. — С. 106.
2. Ермоленко В. А., Жмойдяк Р. А., Клементьев В. П. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. — 1983. — № 3. — С. 44.
3. Соболевский Ю. А., Ермоленко В. А. // Инженерная геология, механика грунтов и фундаментостроение. — Минск. — 1982. — С. 99.
4. Бордон В. Е., Ермоленко В. А. // Шельфы: проблемы природопользования и охраны окружающей среды. — Владивосток. — 1982. — С. 124.

## ОБРАБОТКА СЕМЯН КОБАЛЬТОМ И УРОЖАЙ ЯЧМЕНЯ

Метод предпосевной обработки семян наряду с внесением удобрений в почву является важным приемом обогащения растений недостающими элементами. Поскольку почвы БССР недостаточно обеспечены кобальтом [1], внесение его вместе с основным удобрением (НРК) оказывает положительное влияние на рост, развитие и продуктивность ряда сельскохозяйственных культур [2]. Целью настоящей работы явилась проверка возможности обогащения растений кобальтом путем предпосевной обработки семян и при последующем выращивании растений на почве, недостаточно обеспеченной подвижной формой микроэлемента.

### Материал и методика

Мелкоделяночный опыт с площадью делянок 2 м<sup>2</sup> проводили в учебно-опытном хозяйстве БГУ имени В. И. Ленина «Щемяслица» на дерново-подзолистой пылевато-суглинистой почве с низким содержанием подвижной формы кобальта (0,59 мг/кг). Семена ячменя сорта Московский 121 замачивали в течение 5 ч в 0,01 и 0,005 %-ных растворах сернокислого кобальта (отношение семян к раствору 1 : 2). После 5 ч раствор сливали, семена просушивали на фильтровальной бумаге и использовали в качестве семенного материала. Семена контрольного варианта замачивали в дистиллированной воде. Посев проводили по фону НРК из расчета 1 кг действующего вещества на 1 га: азот — 45, калий и фосфор — 60. Повторность опыта шестикратная.

В течение вегетации по фазам развития растений проводили наблюдения за изменением морфологии растений, накоплением и состоянием пигментов в листьях, изменением фотохимической активности изолированных хлоропластов. В конце вегетации учитывали урожай и его структурные показатели. Весь цифровой материал обрабатывали статистически [3].

### Результаты и их обсуждение

Под воздействием кобальта увеличивались число побегов в кусте и площадь листьев, начиная с фазы кущения и до конца вегетации (табл. 1), масса листьев не уменьшалась. Характерно, что наибольшей площадь листа как в контроле, так и в опытных вариантах была в фазе кущения (3-й лист), затем постепенно снижалась. Площадь последнего листа составляла 9,0—9,7 см<sup>2</sup>, снижаясь по сравнению с 3-им листом более чем вдвое.

Содержание хлорофилла и каротиноидов в листе увеличивалось на протяжении всего периода вегетации под влиянием обеих концентраций кобальта (табл. 2). Надежность изменений количества хлорофилла и каротиноидов в листе определяли по достоверному изменению площади листа и содержания пигментов в единице площади листа. Исследование состояния пигментов в листьях растений показало, что под влиянием кобальта возрастало количество лабильной формы хлорофиллов *a* и *b* и темноустойчивость пигментов при длительности темновой экспозиции до трех суток [4]. Фотохимическая активность хлоропластов (активность реакции Хилла) минимальной была в середине вегетации (3 и 5-й листья) и максимальной в начале фазы кущения (1-й лист). В фазе колошения (6-й лист) она опять возрастала, почти достигая величины 1-го листа. Зависимость между накоплением пигментов в листе и активностью изолированных из таких листьев хлоропластов не прослеживалась (см. табл. 2). Механизм действия кобальта на структуру и пигментный статус листьев проанализирован в работе [2], поэтому мы основное внимание уделяем возможности использования кобальта путем предпосевного намачивания семян.

Т а б л и ц а 1

## Морфологические показатели растений ячменя

| Варианты                | Начало кущения, 1-й лист |                                |                      | Кущение, 3-й лист     |                                |                      | Выход в трубку, 5-й лист       |                      | Колошение, 6-й лист                |                                |                      |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------|
|                         | число побегов в кусте    | площадь листа, см <sup>2</sup> | сухая масса листа, % | число побегов в кусте | площадь листа, см <sup>2</sup> | сухая масса листа, % | площадь листа, см <sup>2</sup> | сухая масса листа, % | число продуктивных побегов в кусте | площадь листа, см <sup>2</sup> | сухая масса листа, % |
| Контроль                | 2,40                     | 3,96                           | 14,77                | 3,68                  | 19,35                          | 19,25                | 16,32                          | 25,33                | 3,20                               | 9,07                           | 26,00                |
|                         | ±0,12                    | ±0,21                          | ±0,25                | ±0,15                 | ±0,75                          | ±1,39                | ±0,85                          | ±0,76                | ±0,16                              | ±0,35                          | ±,66                 |
| Сернистый балет, 0,01 % | 3,82                     | 3,86                           | 14,85                | 4,33                  | 22,54                          | 20,35                | 16,94                          | 24,68                | 4,30                               | 9,65                           | 27,66                |
|                         | ±0,13*                   | ±0,35                          | ±0,18                | ±0,14*                | ±0,51*                         | ±0,97                | ±0,94                          | ±0,92                | ±0,17*                             | ±0,41                          | ±0,69                |
| Сернистый балет 0,005 % | 3,70                     | 4,05                           | 14,89                | 4,05                  | 21,95                          | 19,29                | 16,64                          | 24,24                | 3,80                               | 9,69                           | 26,62                |
|                         | ±0,11*                   | ±0,12                          | ±0,49                | ±0,12*                | ±0,45*                         | ±1,03                | ±0,91                          | ±0,57                | ±0,32                              | ±0,31                          | ±0,47                |

Здесь и в табл. 2, 3 \* обозначены достоверные различия.

Таблица 2

Накопление пигментов и фотохимическая активность хлоропластов  
(мг·10<sup>-2</sup> и мкМ восстановленного феррицианида на мг хлорофилла в ч)

| Варианты                           | Начало кущения,<br>1-й лист |                                     | Кущение, 3-й лист        |                                     | Выход в трубку,<br>5-й лист |                                     | Колошение, 6-й<br>лист   |                                     |
|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
|                                    | хлорофилл<br>каротиноиды    | актив-<br>ность<br>реакции<br>Хилла | хлорофилл<br>каротиноиды | актив-<br>ность<br>реакции<br>Хилла | хлорофилл<br>каротиноиды    | актив-<br>ность<br>реакции<br>Хилла | хлорофилл<br>каротиноиды | актив-<br>ность<br>реакции<br>Хилла |
| Контроль                           | 15,68                       | 225                                 | 51,08                    | 140                                 | 42,76                       | 132                                 | 21,95                    | 210                                 |
|                                    | 3,96                        | ±13                                 | 13,56                    | ±12                                 | 9,95                        | ±11                                 | 4,80                     | ±19                                 |
| Сернокислый<br>кобальт,<br>0,01 %  | 15,44                       | 250                                 | 66,72*                   | 170                                 | 60,42*                      | 140                                 | 24,71*                   | 250                                 |
|                                    | 4,63                        | ±21                                 | 17,13*                   | ±10                                 | 9,60                        | ±12                                 | 5,19                     | ±10*                                |
| Сернокислый<br>кобальт,<br>0,005 % | 15,43                       | 230                                 | 65,85*                   | 150                                 | 54,94*                      | 145                                 | 25,00*                   | 220                                 |
|                                    | 4,25                        | ±19                                 | 16,44*                   | ±15                                 | 14,34*                      | ±13                                 | 6,21                     | ±20                                 |

Примечание: числитель — сумма хлорофиллов *a* и *b*, знаменатель — сумма каротиноидов

Таблица 3

#### Урожай и его структурные показатели

| Варианты                           | Длина<br>колоса,<br>см | Число зерен<br>в колосе | Масса зерна<br>колоса, г | Масса 1000<br>зерен, г | Урожай<br>с 1 м <sup>2</sup> зерна,<br>г | Урожай<br>соломы<br>с 1 м <sup>2</sup> , г |
|------------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Контроль                           | 9,20 ± 1,15            | 25,89 ± 0,27            | 1,18 ± 0,03              | 39,92 ± 1,07           | 375 ± 1,60                               | 541 ± 4,51                                 |
| Сернокислый<br>кобальт,<br>0,01 %  | 9,12 ± 1,13            | 26,38 ± 0,25*           | 1,15 ± 0,02              | 44,14 ± 1,28*          | 398 ± 1,51*                              | 621 ±<br>± 2,60*                           |
| Сернокислый<br>кобальт,<br>0,005 % | 9,74 ± 0,15            | 26,50 ± 0,25*           | 1,28 ± 0,02*             | 45,17 ± 0,63*          | 380 ± 3,01                               | 596 ±<br>± 2,11*                           |

Исследование структурных показателей урожая свидетельствует, что под действием кобальта надежно увеличивалось число зерен в колосе и масса 1 тыс. зерен, что при большей концентрации кобальта сопровождалось увеличением урожая зерна с 1 м<sup>2</sup> (табл. 3). Урожай при концентрации сернокислого кобальта 0,005 % оставался почти на уровне контроля, но надежно улучшалась его качественная характеристика — возрастала масса 1 тыс. зерен. Достоверно увеличивался и урожай соломы.

Таким образом, пятчасовое намачивание семян ячменя в растворах сернокислого кобальта способствовало более мощному развитию растений: увеличивались число продуктивных побегов в кусте, площадь листьев, содержание в них пигментов, число и масса зерен в колосе, масса 1 тыс. зерен. При концентрации сернокислого кобальта 0,01 % наряду с ростом числа продуктивных побегов в кусте повышался урожай. Действие более низкой концентрации положительно отразилось лишь на урожае соломы. Поскольку при предпосевном намачивании семян расходуется значительно меньше элемента, чем при внесении в почву, а эффект от такого обогащения семян положительный, то данный способ может вполне использоваться при выращивании растений на почвах, недостаточно обеспеченных кобальтом.

#### Список литературы

1. Дубиковский Г. П. // Агрохимия.—1980.—№ 10.— С. 121.
2. Липская Г. А. Кобальт и структурно-функциональная организация листа.— Минск, 1980.

3. Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика.— Минск, 1973.  
 4. Липская Г. А., Лазаревич З. И. // Оптимизация фотосинтетического аппарата воздействием различных факторов.— Минск.—1976.— С. 81.

УДК 551.4:330.15(476)

А. Н. ВИТЧЕНКО, А. Н. ПОЛЕВОЙ

## МЕТОДИКА АГРОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ ЛАНДШАФТОВ БЕЛОРУССИИ

Реализация Продовольственной программы СССР предполагает проведение комплекса крупных мероприятий, направленных на рациональное использование природных ресурсов. Для их успешного осуществления необходима детальная оценка агроэкологических ресурсов районов интенсивного земледелия на различном территориальном уровне. В наибольшей мере такому исследованию может удовлетворить ландшафтный метод. Отдельные элементы природной среды взаимосвязаны и подчинены определенным географическим закономерностям. Формирование и функционирование ландшафтных структур определяется энергетическим и водным балансами, что позволяет установить зависимость между характером, особенностями ландшафтов и их биологической продуктивностью.

Достигнутый уровень развития агроландшафтных исследований и моделирования продукционного процесса развития растений позволили нам разработать методику и дать агроэкологическую оценку сельскохозяйственной продуктивности ландшафтов Белоруссии, которая проводилась на уровне родов ландшафтов, объединяющих сходные по генезису, времени формирования и внутренней структуре природные комплексы.

Методом наложения ландшафтной карты [1] и карты растительности [2] были определены площади, занимаемые пашней в родах ландшафтов Белоруссии, затем вычислено их соотношение (%) внутри административных районов республики и выделен 21 ключевой участок, представляющий собой административный район с преобладанием одного или двух близких по характеристикам родов ландшафтов, занимающих не менее 80 % его пашни.

Для ключевых участков рассчитаны потенциальные и действительно возможные урожай основных сельскохозяйственных культур, возделываемых в Белоруссии.

Потенциальный урожай (ПУ) обеспечивается приходом энергии фотосинтетически активной радиации (ФАР) при оптимальном в течение вегетационного периода режиме климатических факторов. Действительно возможный урожай (ДВУ) определяется потенциальным урожаем и лимитирующим действием режима климатических факторов в течение вегетации [3].

Потенциальный урожай рассчитывается для одного расчетного месяца вегетационного периода по модифицированной нами формуле Х. Г. Тооминга [3]:

$$U_{\text{пу}}^i = \frac{Q_{\text{ф}}^i}{q} \cdot \eta_{\text{п}} \cdot \frac{1}{R},$$

где  $U_{\text{пу}}^i$ —потенциальный урожай расчетного месяца вегетационного периода, ц/га;  $Q_{\text{ф}}^i$ —сумма падающей ФАР за расчетный месяц, кал/см<sup>2</sup>;  $q$ —средняя калорийность сухой биомассы сельскохозяйственных культур, кал/г;  $\eta_{\text{п}}$ —средний для ключевого участка потенциальный к. п. д. посевов сельскохозяйственных культур, %;  $\frac{1}{R}$ —переводной коэффициент для пересчета абсолютно сухой биомассы в хозяйственно ценную часть урожая, отн. ед.:

$$R = 0,001 \cdot F \cdot (1 + H),$$

где  $R$  — переводной коэффициент, отн. ед.;  $F$  — содержание сухого вещества в хозяйственно ценной части урожая сельскохозяйственных культур, %;  $H$  — переводной коэффициент, отражающий соотношение хозяйственно ценной части урожая к общей сухой биомассе, отн. ед.

Суммарная ФАР за расчетный месяц вегетационного периода вычисляется по формуле:

$$Q_{\Phi}^i = \frac{Q^i}{2} \cdot n,$$

где  $Q^i$  — суммарная солнечная радиация за сутки расчетного месяца, кал/см<sup>2</sup>·сут.;  $n$  — количество суток в расчетном месяце.  $Q^i$  рассчитывается по С. И. Сивкову [4]:

$$Q^i = 12,66 (S^i)^{1,31} + 315 (A^i + B^i)^{2,1},$$

где  $S$  — среднесуточное количество часов солнечного сияния в расчетном месяце;

$$A^i = \sin(0,017453 \varphi) \cdot \sin \delta^i; \quad B^i = \cos(0,017453 \varphi) \cdot \cos \delta^i;$$

$\varphi$  — широта центра участка;  $\delta^i$  — среднесуточное склонение Солнца расчетного месяца, рад.

Средний для ключевого участка потенциальный к. п. д. посева — это максимальный к. п. д. посева, обеспечиваемый биологическими свойствами сельскохозяйственной культуры, современной агротехникой и уровнем плодородия почвы в оптимальных для данной сельскохозяйственной культуры климатических условиях. Потенциальный к. п. д. посева  $\eta_{\text{п}}$  рассчитывается следующим образом:

$$\eta_{\text{п}} = \frac{q \cdot Y_{\text{max}} \cdot 100 \cdot B R}{Q_{\Phi \text{ min}}},$$

где  $q$  — средняя калорийность сухой биомассы сельскохозяйственных культур, кал/г;  $Y_{\text{max}}$  — максимальный урожай сельскохозяйственных культур, получаемый на уровне агротехники Госсортосети, ц/га,  $Q_{\Phi \text{ min}}$  — сумма падающей ФАР за наиболее короткий период вегетации сельскохозяйственных культур, кал/см<sup>2</sup>;  $B$  — коэффициент, характеризующий уровень плодородия пашни ключевого участка, отн. ед.:  $B = B_{\text{п.г.}} / B_{\text{п.р.}}$ ;  $B_{\text{п.г.}}$  — бонитет пашни без учета климатической поправки ключевого участка, баллы [5];  $B_{\text{п.р.}}$  — бонитет пашни без учета климатической поправки госсортоучастка с максимальным урожаем сельскохозяйственной культуры, баллы.

Расчет ДВУ сельскохозяйственных культур основывается на учете использования растениями энергии ФАР при средних многолетних климатических условиях.

Действительно возможный урожай расчетного месяца:

$$U_{\text{ДВУ}}^i = U_{\text{ПУ}}^i \cdot \psi^j \cdot \gamma^j \cdot \alpha,$$

где  $\psi^j$  — функция воздействия среднесуточной температуры воздуха на продуктивность посевов (температурный коэффициент), отн. ед.;

$\gamma^j$  — функция воздействия запасов продуктивной влаги в полуметровом слое почвы на продуктивность посевов (влажностный коэффициент), отн. ед.;  $\alpha$  — функция воздействия условий перезимовки на продуктивность посевов озимых культур, отн. ед.

Функции  $\psi$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ , входящие в указанное соотношение, нормированы и изменяются от 0 до 1.

Влияние температуры воздуха на потенциальный урожай учитывается через температурную кривую ( $\psi$ ), полученную на основании анализа литературных источников и экспериментальных данных. Температурная кривая строилась по отношению к температуре светлого времени суток, когда осуществляется процесс фотосинтеза, и описывается уравнением:

$$\psi = \left( \frac{x + 0,0001}{2} \right)^{0,774(x-1)} \cdot \left( \frac{1,4 - x}{0,4} \right)^{3,8(x-1)},$$

где  $x$  — безразмерный коэффициент, определяемый отношением средней температуры воздуха за светлое время суток с оптимальной среднедневной.

Средняя температура воздуха за светлое время суток:

$$t_{\text{дн}}^0 = at_{\text{max}}^{0i} + a_0,$$

где  $t_{\text{max}}^{0i}$  — средняя максимальная температура воздуха за расчетный месяц,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $a_0$ ,  $a_1$  — постоянные коэффициенты, определенные для каждого месяца вегетации.

Функция воздействия влажности почвы на продуктивность посевов ( $\gamma$ ) определена на основании анализа литературных источников и экспериментальных данных отдельно для супесчаных, суглинистых, торфяно-болотных почв и аппроксимирована выражениями:

$$\text{для супесчаных почв } \gamma^j = 4,2e^{\frac{-0,703W}{W_{\text{нв}}}} - 5,48e^{\frac{-1,648W}{W_{\text{нв}}}},$$

$$\text{суглинистых } \gamma^j = 2,899e^{\frac{-0,9117W}{W_{\text{нв}}}} - 3,64e^{\frac{-2,73W}{W_{\text{нв}}}},$$

$$\text{торфяно-болотных } \gamma^j = 2,187 \left( \frac{W}{W_{\text{нв}}} \right) - 1,163 \left( \frac{W}{W_{\text{нв}}} \right)^2,$$

где  $W$  — запасы продуктивной влаги в слое почвы 0—50 см, мм;  $W_{\text{нв}}$  — наименьшая влагоемкость почвы, мм.

Функция воздействия условий перезимовки ( $\alpha$ ) на продуктивность посевов озимых культур получена на основании модифицированной кривой связи площадей погибших посевов озимых с комплексным показателем условий перезимовки ( $K_{\text{п}}$ ) [6, 7]. Этот показатель характеризует влияние основных факторов, определяющих условия перезимовки. Для его расчета, применительно к территории ключевого участка, используется уравнение вида:

$$K_{\text{п}} = 0,4934 \frac{t_{\text{min}}^{\circ}}{t_{\text{к}}^{\circ}} + 1,4181 \frac{H}{n} - 0,7015,$$

где  $t^0$ ,  $H$ ,  $n$  — осредненные по участку средние многолетние значения:  $t_{\text{min}}^0$  — минимальная температура воздуха,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $H$  — максимальная глубина промерзания почвы, см;  $n$  — продолжительность периода со снежным покровом, дни;  $t_{\text{к}}^{\circ}$  — критическая температура вымерзания озимых культур.

Следует подчеркнуть, что, используя концепцию максимальной продуктивности сельскохозяйственных культур [3], за счет изменения структуры самих показателей, наполнения их новым содержанием, привлечения более широкой информации мы в значительной степени модифицировали расчет значений ПУ и ДВУ. Кроме того, расчет этих характеристик проведен для большего количества сельскохозяйственных культур, чем у Х. Г. Тооминга [3].

Потенциальные и действительно возможные урожаи сельскохозяйственных культур за вегетационный период складываются из  $Y_{\text{пу}}$  и  $Y_{\text{дву}}$  всех расчетных месяцев вегетационного периода:

$$Y_{\text{пу}}^i = \sum_{j=1}^N Y_{\text{пу}}^j, \quad Y_{\text{дву}}^i = \sum_{j=1}^N Y_{\text{дву}}^j.$$

Далее был определен ряд комплексных характеристик, отражающих различные соотношения ПУ, ДВУ, и УП (урожай производственный). Для количественной оценки агроэкологических условий формирования сельскохозяйственной продуктивности ландшафтов нами предложены два комплексных показателя. Первый, характеризующий размеры потерь

урожая (%), обусловленных лимитирующим воздействием климатических условий вегетационного периода сельскохозяйственных культур, назван нами «показателем ( $K$ ) степени неблагоприятности климатических условий»:

$$K = \left(1 - \frac{ДВУ}{ПУ}\right) \cdot 100.$$

Второй дает представление о достигнутом при существующей в производственных условиях культуре земледелия, уровне использования агроэкологических ресурсов ландшафтов. Этот показатель назван нами «коэффициентом ( $C$ ) использования агроэкологических ресурсов ландшафтов»:

$$C = \frac{УП}{ДВУ} \cdot 100.$$

Изложенный материал представляет собой динамико-статистическую модель агроэкологической оценки сельскохозяйственной продуктивности ландшафтов Белоруссии [8].

Предложенная методика агроэкологической оценки сельскохозяйственной продуктивности ландшафтов теоретически обоснована, является достаточно общей и может быть использована при проведении аналогичных исследований в других регионах страны.

#### Список литературы

1. Ландшафтная карта БССР.— М., 1984.
2. Карта растительности БССР.— М., 1976.
3. То о м и н г Х. Г. Солнечная радиация и формирование урожая.— Л., 1977; Экологические принципы максимальной продуктивности посевов.— Л., 1984.
4. Сивков С. И. Методы расчета характеристик солнечной радиации.— Л., 1968.
5. Качественная оценка земель в колхозах и совхозах БССР / Под ред. Т. Н. Кулаковской.— Минск, 1977.
6. Мо н с е й ч и к В. А. Агроклиматические условия и перезимовка озимых культур.— Л., 1975.
7. Ч и р к о в Ю. И. Агрометеорология.— Л., 1979.
8. В и т ч е н к о А. Н. // Актуальные проблемы охраны, рационального использования и воспроизводства природных ресурсов.— Минск.—1985.— С. 20.

УДК 631.6:622.88

С. Ф. ТУМИШСКАЯ, [А. Г. МЕДВЕДЕВ]

#### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕЛИОРАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИИ ПОЧВ В ЛАНДШАФТАХ СОЛИГОРСКОГО РАЙОНА МИНСКОЙ ОБЛАСТИ

К наиболее распространенным антропогенным преобразованиям природы следует отнести широкие мелиоративные работы. Гидромелиорация существенно повышает плодородие почв и урожайность культур, однако производительность ее остается ниже, чем позволяет местный биоклиматический потенциал, из-за неудовлетворительного гранулометрического состава, низкого содержания гумуса и агрохимических свойств почв [1].

Осушенные дерново-болотные суглинистые и отчасти связно-супесчаные почвы являются стабильными и способны при соответствующей агротехнике долгие годы давать высокие и устойчивые урожаи.

Дерново-болотные рыхлосупесчаные и особенно песчаные почвы после осушения быстро теряют гумус за счет ускоренной минерализации в аэробных условиях и превращаются в малопродуктивные дерново-подзолистые песчано-супесчаные почвы.

После мелиорации и распашки болотных органогенных почв идет ускоренная (со средней скоростью 2—4 см в год) антропогенная эрозия (минерализация торфа, дифляция, водная, воздушная, техническая эро-

зия). В весовых единицах она составляет в среднем 20 т/га (с колебанием от 14 до 28 т/га) абсолютно сухого торфа [2]. В результате маломощные залежи торфа могут сработаться за 30—40 лет и на поверхность выйдут бесплодные оглеенные пески (антропогенные глееземы), часто с очень сложным микро- и монорельефом, трудно поддающиеся окультуриванию и облесению. В связи с этим маломощный пласт торфа, подотслоенного песком, следует считать природо- и почвоохранным. Для этих почв следует разработать и внедрить рациональную систему земледелия, обеспечивающую положительный баланс органического вещества.

Если торф подстилается суглинком, то после его сработки сформируются черноземновидные или дерново-глеевые суглинистые почвы, способные сохраняться и при правильной агротехнике давать высокие и устойчивые урожаи [2].

В условиях современных технических возможностей почти полностью остановить сработку торфа и существенно поднять плодородие мелиорированных органогенных почв можно методом оптимизации вещественного состава.

Кафедрой почвоведения и геологии и Проблемной лабораторией мелиорации ландшафтов Белгосуниверситета имени В. И. Ленина разработана методика оптимизации мелиорированных почв, согласно которой, кроме общепринятой мелиорации, предусмотрено создание искусственного черноземновидного горизонта мощностью 30 см, содержащего 25 % физической глины (из них 10—15 % ила), 35 % крупной пыли, 20 % мелкого, 10 % среднего и крупного песка, с полевой (наименьшей) влагоемкостью около 40—50 % [3]. Мелиорированные торфяные, дерново-болотные и подзолисто-болотные почвы с такими свойствами пахотного горизонта в условиях биоклиматического потенциала Белоруссии должны оцениваться баллом 100 и давать урожай более высокие (на 25—28 ц/га зерна), чем на осушенных, но не оптимизированных почвах. Это примерно за три года окупит затраты на транспортировку торфа, суглинка и песка, необходимых для создания искусственного пахотного слоя, который будет защищать мелиорированные торфяные почвы от антропогенной эрозии.

Таким образом, оптимизация — одноразовый прием создания экономически устойчивых в ландшафтных условиях Белоруссии дерново-карбонатных (черноземновидных) легкосуглинистых почв, оцениваемых  $93 \pm 7$  баллами, с нормальной урожайностью зерновых 59 ц/га, в том числе ячменя — 68, озимой ржи — 62 ц/га [1].

Используя материалы бонитировки почв [4] для определения эффективности затрат на мелиорацию и оптимизацию, мы провели расчеты нормальной урожайности зерновых по каждой почвенной разновидности пахотных угодий в ландшафтах Солигорского района:  $Y_{п.р}^н = C_p^6 \cdot B_{п.р}$ , где  $Y_{п.р}^н$  — нормальная урожайность почвенной разновидности;  $C_p^6$  — цена балла пашни района (средневзвешенная за 1976—1980 гг. по району);  $B_{п.р}$  — балл почвенной разновидности.

Эффективность мелиорации устанавливалась в баллах и рублях (путем расчета разницы между баллами и нормальной урожайностью до и после мелиорации), а стоимостный показатель эффективности (руб./га) выражен произведением разности нормальной урожайности до и после мелиорации и величины закупочной цены 1 ц зерновых культур для БССР (12 руб.).

Окупаемость затрат на мелиорацию (в годах) рассчитывали для двух уровней затрат на мелиорацию: 1500, 2000 руб./га.

При расчетах оптимизации балл почвенной разновидности устанавливался из шкалы оценочных баллов почв. Нормальная урожайность оптимизации почвенной разновидности вычислялась тем же методом, что и при мелиорации. Разница нормальной урожайности после оптимизации и мелиорации в пересчете на закупочную цену 1 ц зерновых дает эффективность оптимизации 1 га пашни в рублях.

Окупаемость затрат на оптимизацию была также рассчитана для двух уровней: 700, 1200 руб./га.

Таким образом, имея группировку хозяйств по родам ландшафтов Солигорского района, мы рассчитали нуждаемость каждой почвенной разновидности в мелиорации и оптимизации, эффективность и окупаемость в годах этих мероприятий.

Почвенные разновидности автоморфного ряда почв во всех родах ландшафтов в гидромелиорации не нуждаются. Этот факт подтверждается расчетной урожайностью и баллом почвенной разновидности, которые после проведения гидромелиорации остаются теми же, или же уменьшаются. Например, дерново-подзолистые легкосуглинистые почвы, подстилаемые ближе 1 м мореной, имеют одинаковый балл до и после мелиорации (71), урожайность нормальная при этом 40,3 ц/га; дерново-подзолистые рыхлосупесчаные почвы, оглеенные внизу, до мелиорации имеют балл 47, а после мелиорации — 40, что соответствует нормальной урожайности 26,7 и 22,7 ц/га.

Данные расчетов подтверждают нецелесообразность проведения осушительной мелиорации на этих землях и на прилегающих массивах, так как это приводит к ухудшению водно-физических свойств и водного режима в целом. Оптимизация автоморфных почв во всех случаях повышает качество пашни и урожайность культур.

Для примера в табл. 1 показаны почвенные разновидности только одного рода ландшафта — вторичной водно-ледниковой равнины.

Оптимизированная дерново-подзолистая легкосуглинистая пылевато-песчаная почва, подстилаемая ближе 1 м мореной, оценивается высшим баллом 100, что соответствует расчетной урожайности 56,8 ц/га. Эффективность оптимизации 1 га такой почвенной разновидности составляет 198 руб. При затратах на оптимизацию пашни 700, 1200 руб./га окупаемости можно достичь через 3,5; 6,1 лет.

При оптимизации дерново-подзолистой рыхлосупесчаной почвы, оглеенной внизу, балл повышается до 90, а урожайность возрастает на 28,4 ц/га по сравнению с мелиорацией. Эффективность оптимизации 1 га данной почвенной разновидности составляет 340,8 руб. Затраты на оптимизацию окупятся в среднем за 2,3 года (см. табл. 1).

На примере ландшафта вторичной водно-ледниковой равнины показаны мелиорация и оптимизация полугидроморфных почв. Выделены три группы почвенных разновидностей по нуждаемости в проводимых мероприятиях.

В первую группу отнесены те почвенные разновидности, которые нуждаются только в оптимизации. Это дерново-подзолистые временного избыточного увлажнения почвы на лессовидных и пылевато-песчаных суглинках, подстилаемых с глубины ближе 1 м песками, после оптимизации оцениваются баллом 100, что соответствует нормальной урожайности 56,8 ц/га. Эффективность оптимизации этих почв равна 286,8 руб., а период окупаемости затрат составит в среднем 2,4 года. В эту группу вошли дерново-подзолистые глееватые на связных и рыхлых супесях почвы, подстилаемые ближе 1 м песками. Оптимизация повышает их балл по сравнению с мелиорацией на 49, что соответствует увеличению урожайности на 27,9 ц/га. При затратах 700, 1200 руб./га время окупаемости мероприятий составит соответственно 2,0; 3,5 года.

Вторая группа — дерновые глеевые супесчаные и песчаные почвы, которые нуждаются только в мелиорации. После мелиорации этих почв повышается их плодородие, они оцениваются соответственно 82 и 63 баллами, что позволяет получать урожайность 46,6 и 35,8 ц/га. Эффективность мелиорации — 286,8 и 224,9 руб. В среднем мелиоративные мероприятия окупаются за 5,2 и 6,6 лет (см. табл. 1).

Третья группа представлена почвенными разновидностями, которые требуют комплекса мероприятий по мелиорации и оптимизации. Это дерново-подзолистые глееватые на лессовидных и пылевато-песча-

**Расчет эффективности и окупаемости мелиорации  
вторичного водно-ледникового**

| Почвы                                                                                    | Площадь,<br>га | Балл мелио-<br>рации              |      | Эффектив-<br>ность мелио-<br>рации |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|------|------------------------------------|---------|
|                                                                                          |                | Нормальная<br>урожайность<br>ц/га |      | балл<br>ц/га                       | руб./га |
| Дерново-подзолистые                                                                      |                |                                   |      |                                    |         |
| легкосуглинистые, подстилаемые ближе<br>1 м мореной                                      | 523            | 71                                | 71   |                                    |         |
|                                                                                          |                | 40,3                              | 40,3 | —                                  | —       |
| рыхлосупесчаные, оглеенные внизу                                                         | 5              | 47                                | 40   | —7                                 |         |
|                                                                                          |                | 26,7                              | 22,7 | —4,0                               | —48,0   |
| Дерново-подзолистые<br>заболоченные временно избыточно<br>увлажненные                    |                |                                   |      |                                    |         |
| на лессовидных и пылевато-песчанистых<br>суглинках, подстилаемых с глубины 1 м<br>песком | 492            | 51                                | 58   | 7                                  |         |
|                                                                                          |                | 29,0                              | 32,9 | 3,9                                | 46,8    |
| Дерново-подзолистые глееватые                                                            |                |                                   |      |                                    |         |
| на связанных и рыхлых супесях, под-<br>стилаемых ближе 1 м песком                        | 651            | 39                                | 46   | 7                                  |         |
|                                                                                          |                | 22,1                              | 26,1 | 4,0                                | 48,0    |
| на лессовидных и пылевато-песчанистых<br>суглинках, подстилаемых ближе 1 м пес-<br>ками  | 335            | 39                                | 58   | 19                                 |         |
|                                                                                          |                | 22,1                              | 32,9 | 10,8                               | 128,6   |
| Дерново-подзолистые глеевые                                                              |                |                                   |      |                                    |         |
| средне- и лекосуглинистые                                                                | 210            | 33                                | 74   | 41                                 |         |
|                                                                                          |                | 18,7                              | 42,0 | 23,3                               | 279,6   |
| Дерновые глеевые                                                                         |                |                                   |      |                                    |         |
| супесчаные                                                                               | 136            | 45                                | 82   | 37                                 |         |
|                                                                                          |                | 22,7                              | 46,6 | 23,9                               | 279,6   |
| песчаные                                                                                 | 185            | 30                                | 63   | 33                                 |         |
|                                                                                          |                | 17,0                              | 35,8 | 18,7                               | 224,9   |
| Низинные торфяно-болотные                                                                |                |                                   |      |                                    |         |
| торфяно-болотные мощные                                                                  | 9              | 29                                | 75   | 46                                 |         |
|                                                                                          |                | 16,5                              | 42,6 | 26,1                               | 313,2   |
| торфяно-болотные среднемощные                                                            | 125            | 29                                | 73   | 44                                 |         |
|                                                                                          |                | 16,5                              | 41,5 | 25,0                               | 300,0   |
| торфяно-болотные маломощные                                                              | 335            | 29                                | 70   | 41                                 |         |
|                                                                                          |                | 16,5                              | 39,8 | 23,3                               | 279,6   |

\* Здесь и в табл. 2 имеется в виду период окупаемости.

\*\* М — в гидромелиорации; О — в оптимизации

нистых суглинках, подстилаемых ближе 1 м песками, и дерново-подзолистые глеевые средне- и легкосуглинистые. После мелиорации и оптимизации эти почвы оцениваются высшим баллом 100, что отвечает нормальной урожайности 56,8 ц/га. Проведенные мероприятия позволяют получать на дерново-подзолистых глееватых почвах на лессовидных и пылевато-песчанистых суглинках, подстилаемых ближе 1 м песками, на 34,7 ц/га зерновых больше, чем до мелиорации и оптимизации, а на дерново-подзолистых глееватых средне- и легко-суглинистых почвах — на 38,1 ц/га. Суммарная эффективность мелиорации и оптимизации таких почв соответственно равна 415,4 и 458,2 руб. Затраты на проведение ме-

Таблица 1

и оптимизации пахотных угодий  
ландшафта Солигорского района

| Окупаемость (лет)* мелиорации при затратах на 1 га |      | Балл после оптимизации | Эффективность оптимизации |       | Окупаемость (лет) оптимизации при затратах на 1 га |      | Нуждаемость в мелиорации или оптимизации, МО** | Суммарная эффективность мелиорации и оптимизации |         | Эффективность мелиорации и оптимизации на всей площади пашни, тыс. руб. |
|----------------------------------------------------|------|------------------------|---------------------------|-------|----------------------------------------------------|------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1500                                               | 2000 |                        | балл ц/га                 | руб.  | 700                                                | 1200 |                                                | балл ц/га                                        | руб./га |                                                                         |
| —                                                  | —    | 100                    | 29                        | 198   | 3,5                                                | 6,1  | —О—                                            |                                                  |         | 103,5                                                                   |
| —                                                  | —    | 56,8                   | 16,5                      | 340,8 | 2,0                                                | 3,5  | —О—                                            |                                                  |         | 1,7                                                                     |
|                                                    |      | 90                     | 50                        |       |                                                    |      |                                                |                                                  |         |                                                                         |
| —                                                  | —    | 51,1                   | 28,4                      |       |                                                    |      |                                                |                                                  |         |                                                                         |
|                                                    |      | 100                    | 42                        |       |                                                    |      |                                                |                                                  |         |                                                                         |
| 32,0                                               | 42,7 | 56,8                   | 23,9                      | 286,8 | 2,4                                                | 4,2  | —О—                                            |                                                  |         | 55,1                                                                    |
|                                                    |      | 95                     | 49                        |       |                                                    |      |                                                |                                                  |         |                                                                         |
| 31,2                                               | 41,7 | 54,0                   | 27,9                      | 344,8 | 2,0                                                | 3,5  | —О—                                            |                                                  |         | 224,5                                                                   |
|                                                    |      | 100                    | 42                        |       |                                                    |      |                                                | 61                                               |         |                                                                         |
| 11,7                                               | 15,5 | 56,8                   | 23,9                      | 286,8 | 2,4                                                | 4,2  | —МО—                                           | 34,7                                             | 415,4   | 139,2                                                                   |
|                                                    |      | 100                    | 26                        |       |                                                    |      |                                                | 67                                               |         |                                                                         |
| 5,4                                                | 7,2  | 56,8                   | 14,8                      | 177,6 | 3,9                                                | 6,7  | —МО—                                           | 38,1                                             | 457,2   | 96,0                                                                    |
|                                                    |      | 100                    | 18                        |       |                                                    |      |                                                |                                                  |         |                                                                         |
| 5,2                                                | 7,0  | 56,8                   | 10,2                      | 122,4 | 5,7                                                | 9,8  | —М—                                            |                                                  |         | 39,0                                                                    |
|                                                    |      | 85                     | 22                        |       |                                                    |      |                                                |                                                  |         |                                                                         |
| 6,7                                                | 8,9  | 48,3                   | 12,5                      | 150,0 | 4,7                                                | 8,0  | —М—                                            |                                                  |         | 41,6                                                                    |
|                                                    |      | 100                    | 25                        |       |                                                    |      |                                                | 71                                               |         |                                                                         |
| 4,8                                                | 6,4  | 56,8                   | 14,2                      | 170,4 | 4,1                                                | 7,0  | —МО—                                           | 40,3                                             | 483,6   | 4,3                                                                     |
|                                                    |      | 100                    | 27                        |       |                                                    |      |                                                | 71                                               |         |                                                                         |
| 5,0                                                | 6,7  | 56,8                   | 15,3                      | 183,6 | 3,8                                                | 6,5  | —МО—                                           | 40,3                                             | 483,6   | 60,4                                                                    |
|                                                    |      | 100                    | 30                        |       |                                                    |      |                                                | 71                                               |         |                                                                         |
| 5,3                                                | 7,1  | 56,8                   | 17                        | 204,0 | 3,4                                                | 5,9  | —МО—                                           | 40,3                                             | 483,6   | 162,0                                                                   |

лиорации на таких почвах окупятся в среднем за 11,6 и 5,4 лет, а на оптимизацию — за 2,7 и 4,4 года (см. табл. 1).

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Дерново-подзолистые, временно избыточно увлажняемые, и дерново-подзолистые глееватые легкого механического состава почвы нуждаются только в оптимизации.

2. Дерново-подзолистые глееватые и глеевые тяжелого по механическому составу почвы требуют комплекса мероприятий, включающих и мелиорацию, и оптимизацию.

3. На дерново-глеевых почвах эффективна только гидромелиорация.

Болотные органогенные почвы представлены во всех родах ландшафтов, но больше всего их в ландшафтах аллювиально-террасированном

Таблица 2

Прогнозирование средней эффективности, окупаемости мелиорации и оптимизации пахотных угодий при максимальных затратах (1500 и 2000 руб./га) в ландшафтах Солигорского района

| Род ландшафта                                                           | Балл | Площадь, га | Нуждаемость в мелиорации |                                  |                                     |                   | Нуждаемость в оптимизации |                                   |                                      |                  | Затраты на мелиорацию и оптимизацию, тыс. руб. | Эффективность мелиорации и оптимизации, тыс. руб. | Окупаемость мелиорации и оптимизации, лет |
|-------------------------------------------------------------------------|------|-------------|--------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                                                         |      |             | площадь, га              | затраты на мелиорацию, тыс. руб. | эффективность мелиорации, тыс. руб. | окупаемость, лет* | площадь, га               | затраты на оптимизацию, тыс. руб. | эффективность оптимизации, тыс. руб. | окупаемость, лет |                                                |                                                   |                                           |
| I Озерно-аллювиальный                                                   | 27   | 2717        | 1351                     | 2702                             | 194,3                               | 13,9              | 2717                      | 3060,4                            | 909,5                                | 3,3              | 5762,4                                         | 1103,8                                            | 5,2                                       |
| II Аллювиально-террасированный                                          | 31   | 4620        | 2857                     | 5714                             | 664,2                               | 8,6               | 3817                      | 4580,4                            | 1174,0                               | 4,1              | 10294,4                                        | 1778,2                                            | 5,8                                       |
| III Аллювиально-террасированный в сочетании с поймой                    | 32   | 3706        | 1567                     | 3134                             | 356,6                               | 8,8               | 3450                      | 4140,0                            | 1053,9                               | 3,9              | 7274,0                                         | 1410,0                                            | 5,2                                       |
| IV Вторичный водно-ледниковый в сочетании с аллювиально-террасированным | 36   | 2305        | 1017                     | 2034                             | 220,5                               | 9,2               | 2207                      | 2648,4                            | 641,7                                | 4,0              | 4682,4                                         | 862,2                                             | 5,4                                       |
| V Вторичный водно-ледниковый                                            | 44   | 6666        | 2333                     | 4666                             | 480,9                               | 9,7               | 6292                      | 7550,4                            | 1657,3                               | 4,5              | 12216,4                                        | 2138,2                                            | 5,7                                       |
| VI Моренно-зандровый                                                    | 47   | 6846        | 1257                     | 2514                             | 284,1                               | 8,8               | 6632                      | 7958,4                            | 1669,8                               | 4,8              | 10472,4                                        | 1953,9                                            | 5,4                                       |
| VII Холмисто-моренно-эрозионный в сочетании с вторичным моренным        | 51   | 3731        | 970                      | 1940                             | 168,4                               | 11,5              | 3478                      | 4173,6                            | 756,9                                | 5,5              | 6113,6                                         | 925,3                                             | 6,6                                       |

(35,6 %), аллювиально-террасированном в сочетании с пойменным (31,6 %), озерно-аллювиальном (28,2 %), вторичном водно-ледниковом (17,4 %).

Для повышения плодородия этих почв необходим комплекс мероприятий, причем мелиорацию и оптимизацию лучше проводить параллельно.

Мелиорация торфяно-болотных мощных почв низинного типа повышает балл почвенной разновидности до 75, а урожайность возрастает на 26,1 ц/га и составляет 42,6 ц/га.

Оптимизированные торфяно-болотные мощные почвы низинного типа характеризуются наивысшим плодородием и оцениваются 100 баллами, что соответствует расчетной урожайности 56,8 ц/га. Эффективность мелиорации таких почв составляет 313,2 руб./га пашни. Затраты на это мероприятие окупаются за 5,6 лет. Окупаемость оптимизации составляет 5,5 лет (см. табл. 1).

Торфяно-болотные средне- и маломощные почвы низинного типа занимают значительно большие площади в ландшафтах, чем мощные.

Мелиорация и оптимизация торфяно-болотных почв среднемощных низинного типа повышают балл почвенной разновидности с 29 до 100 баллов, что соответствует увеличению урожайности на 40,3 ц/га. В сумме эффективность этих мероприятий составит 483 руб./га угодий. Затраты на гидромелиорацию окупятся в среднем за 5,8 лет, на оптимизацию — 5,1 лет (см. табл. 1).

После мелиорации торфяно-болотных маломощных почв низинного типа качество пашни оценивается в 70, после оптимизации — в 100 баллов. Расчетная урожайность после комплекса мероприятий возрастает на 40,3 ц/га. Дополнительный доход с 1 га пашни составит 483,6 руб. При затратах на мелиорацию 1 га пахотных угодий 1500, 2000 руб. сроки окупаемости будут равны 5,3 и 7,1 годам. Оптимизация таких почв окупится в среднем за 6,2 лет (см. табл. 1). Так как площади почвенных разновидностей под пахотными угодьями различны, эффективность мероприятий, направленных на мелиорацию и оптимизацию, их окупаемость при одних и тех же затратах будут различны по родам ландшафтов (табл. 2).

Данные по прогнозированию эффективности мелиорации и оптимизации могут быть использованы плановыми и проектными организациями при проектировании мероприятий по улучшению сельскохозяйственных угодий и ориентируют на необходимое количество средств для их реализации.

#### Список литературы

1. Медведев А. Г. Влияние хозяйственной деятельности на природу Белоруссии / Под ред. О. Ф. Якушко, В. С. Аношко. — Минск, 1981. — С. 71.
2. География Белоруссии / Под ред. В. А. Дементьева и др. — Минск, 1977.
3. Использование материалов бонитировки почв для определения эффективности затрат на мелиорацию и оптимизацию / Под ред. А. Г. Медведева. — Минск, 1981.
4. Качественная оценка земель в колхозах и совхозах БССР / Под ред. Т. Н. Кулаковской. — Минск, 1977.

УДК 556.08+556.048

Л. В. ГУРЬЯНОВА, Е. А. ШЫБЕКО, Г. М. БАЗЫЛЕНКО

#### СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ОБЪЕМА ВОДОЕМА

В условиях интенсификации сельского хозяйства назревает необходимость разработки моделей взаимосвязей в системе водосбор — озеро, позволяющих обоснованно регулировать функционирование водных экосистем малых озер с учетом происходящих изменений на водосборах. При этом большое внимание уделяется использованию статистического

аппарата для выявления связей и их характера между абиотическими и биотическими параметрами озер [1—4 и др.] Однако в этом ряду вопросы термического и динамического режимов малых озер, важнейших физических условий самоочищения водоемов, разработаны недостаточно. В связи с этим нами для определения функциональной роли гидродинамических процессов в системе водосбор — озеро, количественной оценки их взаимосвязей с другими компонентами (морфометрическими, гидрохимическими и т. д.) использованы методы множественных корреляций и регрессионных анализов, построена статистическая модель.

Исходным материалом являлись данные комплексных лимнологических обследований 95 разнотипных (согласно классификации [5]) озер Белоруссии, проведенных ОНИЛ озераведения БГУ имени В. И. Ленина летом (июнь-июль) 1967—1980 гг., а также данные БелУГКС за этот период.

Каждый водоем охарактеризован по 31 абиотическому параметру (элементу) в системе водосбор — озеро: 1) площадь водосбора  $F$ , км<sup>2</sup>; 2) облесенность водосбора  $л$ , %; 3) распаханность водосбора  $р$ , %; 4) площадь озера,  $f_0$ , км<sup>2</sup>; 5) средняя глубина  $H_{ср}$ , м; 6) максимальная глубина  $H_{max}$ , м; 7) длина озера  $L$ , км; 8) ширина средняя  $B_{ср}$ , км; 9) длина береговой линии  $l$ , км; 10) площадь мелководий  $f_{л}$ , км<sup>2</sup>; 11) теплозапас водной массы  $T$ , кал/см<sup>2</sup>; 12) температура поверхности воды  $t_b$ , °C; 13) температура придонного слоя в зоне максимальных глубин  $t_d$ , °C; 14) средняя температура водной массы  $t_{ср}$ , °C; 15) средняя температура эпилимниона  $t_э$ , °C; 16) период водообмена озер  $d$ , лет; 17) гидравлическая нагрузка \*  $q_s$ , м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>; 18) работа по проветриванию придонных слоев  $\pi$ , г·см/см<sup>2</sup>; 19) динамическая нагрузка  $q_v$ , м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>; 20) стабильность водных масс  $D_z^T$ , г·см/см<sup>2</sup>; 21) толщина эпилимниона  $H_э$ , м; 22) гидродинамический объем водоема  $V_q$ , млн. м<sup>3</sup>; 23) средняя температура воздуха в месяц обследования  $t$ , °C; 24) средняя скорость ветра в месяц обследования  $v$ , м/с; 25) прозрачность озера ПР, м; 26) насыщенность  $O_2$ , % \*\*; 27) общая минерализация  $\Sigma$ , мг/л; 28) количество  $PO_4$ , мг/л; 29) количество  $NH_4$ , мг/л; 30) перманганатная окисляемость  $C$ ,  $mgO_2/l$ ; 31) активная реакция воды pH.

В ходе многомерного анализа рассчитана корреляционная матрица  $31 \times 31$  по программе ПРА-3 [7] на э. в. м. «Минск-32». Между 31 параметром при 5 %-ном уровне значимости установлены 188 корреляционных связей. Наиболее явные корреляции  $r \geq 0,70$  выявлены между параметрами, характеризующими морфометрические особенности котловин озер ( $H_{ср}$  и  $H_{max}$ ,  $f_0$  и  $L$ ,  $f_0$  и  $B_{ср}$ ,  $f_0$  и  $l$ ,  $B_{ср}$  и  $f_{л}$ ,  $L$  и  $l$ ,  $L$  и  $B_{ср}$ ,  $B_{ср}$  и  $l$ ), между параметрами термического режима водоемов ( $t_b$  и  $t_э$ ,  $t_d$  и  $t_{ср}$ ). Все подобные корреляции естественны и очевидны. Наибольший интерес представляют высокие коэффициенты корреляции ( $r \geq 0,70$ ) между параметрами, характеризующими различные компоненты системы водосбор — озеро. Так,  $H_{ср}$  и  $H_{max}$  (параметры 5 и 6) находятся в положительной корреляции с теплозапасом воды (параметр 11):  $r_{5-11}=0,78$ ,  $r_{6-11}=0,63$  и в отрицательной — со средней летней температурой водной массы ( $r_{5-14}=-0,75$ ,  $r_{6-14}=-0,84$ ), температурой придонного слоя ( $r_{5-13}=-0,69$ ,  $r_{6-13}=-0,80$ ). В зависимости от глубины и формы котловины меняется характер вертикального перемешивания и стабильность водных масс. Отрицательный коэффициент корреляции между глубиной (средней, максимальной) и динамической нагрузкой, которая характеризует интенсивность вертикального перемешивания, составляет соответственно  $r_{5-19}=-0,71$ ,  $r_{6-19}=-0,75$ ; положительная связь глубины со стабильностью водных масс, определяемой по работе  $D_z^T$ , которую необходимо проделать для равномерного выравнивания

\*Расчет показателей динамического режима см. в работе [6].

\*\* Данные по гидрохимии приводятся для придонных слоев воды области максимальных глубин.

температуры без поступления и потерь тепла, оценивается:  $r_{5-20}=0,84$ ,  $r_{6-20}=0,91$ ; средняя ширина озера положительно коррелируется с мощностью эпилимниона в период летней стагнации ( $r_{8-21}=0,78$ ); площадь озера и его средняя ширина взаимосвязаны с работой  $\pi$  ветра и силы тяжести по проветриванию придонных слоев ( $r_{4-18}=0,81$ ,  $r_{8-18}=0,83$ ).

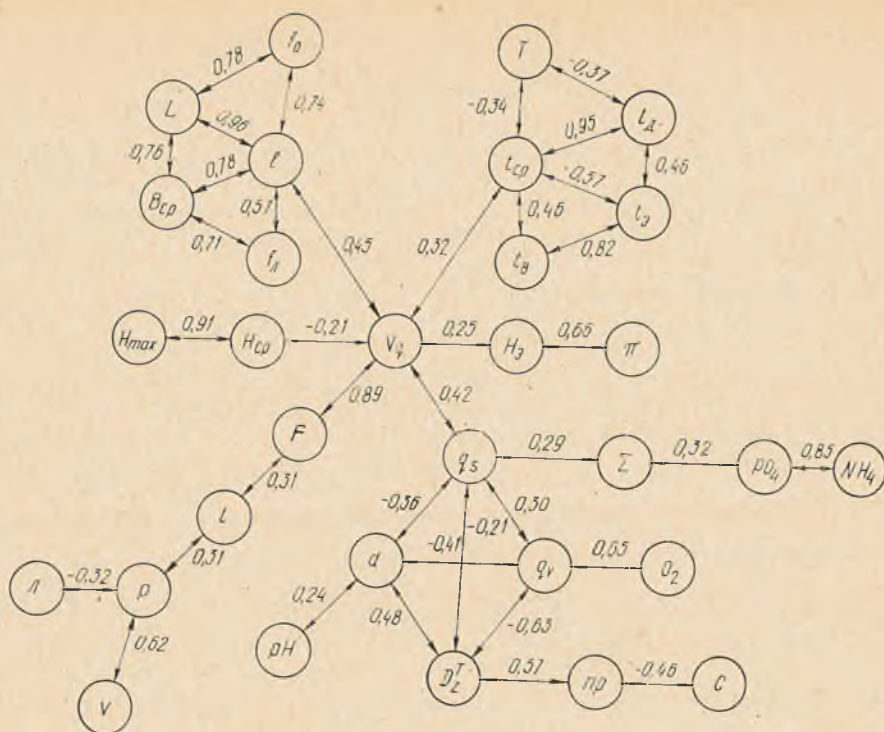
Термические и динамические условия водной массы озера взаимосвязаны, о чем свидетельствуют теснота положительной корреляции между температурой воды ( $t_d$ ,  $t_{cp}$ ) и интенсивностью перемешивания ( $r_{14-19}=0,87$ ,  $r_{15-19}=0,81$ ) и соответственно отрицательной — со степенью стратификации ( $r_{14-20}=-0,73$ ,  $r_{15-20}=-0,75$ ).

В корреляционной матрице параметры  $d$ ,  $q_s$ , характеризующие роль горизонтального переноса в функционировании водоемов, имеют значимые связи с площадью водосбора ( $r_{16-1}=-0,25$ ,  $r_{17-1}=0,37$ ), а также со средней глубиной озера  $r_{16-5}=0,54$ ,  $r_{17-5}=-0,22$ . Выявленные связи показывают, что при равных по величине площадях водосбора период водообмена в больших по объему озерах длительнее, чем в малых. Характер взаимосвязей между параметрами горизонтального ( $d$ ,  $q_s$ ) и вертикального ( $q_v$ ) переноса ( $r_{16-19}=-0,41$ ,  $r_{17-19}=0,30$ ) свидетельствует о том, что в озерах с большим периодом водообмена (слабопроточные) при прочих равных условиях интенсивность перемешивания значительно ниже по сравнению с хорошо проточными озерами, что подтверждает результаты исследований на озерах Браславской группы [6]. При этом стабильность водных масс значительно больше в слабопроточных озерах с малой гидравлической нагрузкой ( $r_{16-20}=0,48$ ,  $r_{17-20}=-0,21$ ).

Анализ корреляционной матрицы показывает, что параметры  $q_v$ ,  $D_z^T$  отражающие характер вертикального водообмена в озерах, тесно связаны с теплозапасом водной массы ( $r_{19-11}=-0,63$ ,  $r_{20-11}=0,54$ ), т. е. в летний период мелководные водоемы с высокой интенсивностью перемешивания, пониженной стабильностью характеризуются малыми величинами теплозапаса и наоборот. Прослеживается также, что в водоемах с высокой интенсивностью вертикального перемешивания прозрачность воды значительно меньше, чем в слабо перемешиваемых озерах ( $r_{19-25}=-0,44$ ,  $r_{20-25}=0,57$ ), а содержание кислорода в придонных слоях соответственно повышенное ( $r_{19-26}=0,65$ ). Кроме того, в озерах с замедленным водообменом прозрачность воды значительно выше, чем в водоемах с большой гидравлической нагрузкой ( $r_{16-25}=0,60$ ,  $r_{17-25}=-0,22$ ); в придонных слоях слабопроточных озер содержание органики меньше ( $r_{16-30}=-0,38$ ), пониженное содержание основных ионов ( $r_{17-27}=0,29$ ), биогенных элементов ( $r_{27-28}=0,32$ ,  $r_{28-29}=0,85$ ), pH пропорциональна периоду водообмена ( $r_{16-31}=0,24$ ). Все это позволяет отметить экологически важную тенденцию: в озерах Белорусского Поозерья при увеличении поступления приточных вод с водосбора на единицу площади озера наблюдается уменьшение прозрачности воды, повышение содержания основных ионов, органики, биогенных элементов в придонных слоях.

Выявленные между параметрами значимые корреляционные связи, их группировка позволяют дать оценку комплексному параметру — гидродинамическому объему водоема ( $V_q$ ), который рассматривается как количественная мера устойчивости водных объектов к дополнительному поступлению питательных веществ с водосбора [6, 8]. Такая оценка возможна на основе построения и анализа статистической модели. В этой связи параметры объединены по группам, характеризующим: водосбор (параметры 1—3), морфометрию озера (4—10), термический режим (11—15), динамический режим (16—21), метеорологическую обстановку (23—24), гидрохимический режим озера (25—31). Для каждой группы определена схема взаимодействия элементов, составленная с учетом одной, наиболее сильной связи. Алгоритм выявления структуры связей проведен с учетом рекомендаций [9] по следующим этапам.

1. Из строки матрицы, соответствующей параметру  $A$ , выбирался наибольший показатель связи  $r$ ; взаимосвязь параметров показывалась графически.



Блок-схема статистической модели прогнозирования гидродинамического объема водоема:

цифры — линейные коэффициенты корреляции; стрелки — направления связи; название параметра (в кружке) смотреть в тексте

2. Из строки, соответствующей следующему параметру  $B$ , снова выбирался наибольший показатель связи  $r$ . При этом использованы пять возможных вариантов: а)  $B$  и  $L$  — новые параметры, не отобранные ранее, тогда цепь строилась отдельно от предыдущих; б)  $L$  — уже отобран ранее в паре с каким-либо другим признаком, а  $B$  — нет.  $B$  присоединялся к  $L$ , образуя цепочку; в)  $B$  отобран ранее, а  $L$  — нет.  $L$  присоединялся к цепи, включающей  $B$ ; г)  $B$  и  $L$  отобраны ранее и входят в разные цепи. Включающие их цепи соединялись в звене  $B-L$ ; д)  $B$  и  $L$  отобраны ранее и входят в одну и ту же цепь. Все осталось без изменений.

3. Процедура повторяется со следующим по порядку параметром  $C$  и так далее до конца. В результате выполнения этапов 1—3 в группах получен набор не связанных между собой ветвящихся цепей подсистем. Далее проведено их объединение в единую систему через показатель  $V_q$  с учетом наиболее сильных связей. В тех случаях, когда значимые связи непосредственно с  $V_q$  не выявлены, подсистемы различных групп взаимно увязывались с учетом наибольших коэффициентов корреляции. Полученная в итоге всех операций модель (см. рисунок) отчетливо выявляет взаимоотношения между функциональными группами, элементами; числовые характеристики позволяют выделить наиболее значимые связи.

В результате анализа модели выявлены основные компоненты, влияющие на гидродинамический объем водоема, которые по величине тесноты связи располагаются в следующем порядке: водосбор озера (площадь, структура), морфометрия водоема, динамика и термика водной массы. Влияние каждого из компонентов описывается посредством взаимосвязей соответствующих параметров с  $V_q$ . Высокая степень связи  $F$  с  $V_q$  ( $r_{1-22}=0,89$ ) показывает, что напряженность гидродинамических

процессов водной массы в большой мере обуславливается величиной водосборной территории. Со структурой водосбора (соотношение площади лесов и распаханых территорий) связаны скорость ветра, температура воздуха ( $r_{3-24}=0,62$ ;  $r_{3-23}=0,31$ ), которые определяют поступление и распределение тепла. Параметр  $V_q$  находится в положительной связи с элементами морфометрической группы: длиной береговой линии ( $r_{9-22}=0,45$ ), площадью озера ( $r_{4-22}=0,29$ ) и мелководий ( $r_{10-22}=0,26$ ), его длиной ( $r_{7-22}=0,40$ ) и шириной ( $r_{8-22}=0,36$ ) и отрицательной — с глубиной водоема ( $r_{7-22}=-0,21$ ). В динамической группе  $q_s$ ,  $\pi$ ,  $H_3$  положительно связаны с  $V_q$  ( $r_{17-22}=0,42$ ,  $r_{18-22}=0,22$ ,  $r_{21-22}=0,25$ ),  $d$  и  $D_z^T$  — отрицательно ( $r_{16-22}=-0,25$ ,  $r_{20-22}=-0,27$ ). В термической группе  $t_{ср}$ ,  $t_d$  пропорционально связаны с  $V_q$  ( $r_{14-22}=0,32$ ,  $r_{13-22}=0,32$ ) и т. д.

На форму количественной взаимосвязи  $V_q$  с наиболее значимыми параметрами системы водосбор — озеро указывает уравнение множественной регрессии:  $V_q = 0,67 F + 1,49 q_s - 57,41 q_v + 13,52 t_d - 85,17$ . Связь между  $V_q$  и  $F$ ,  $q_s$ ,  $q_v$ ,  $t_d$  оценивается коэффициентом множественной корреляции  $R = 0,92$ , который показывает, что на 85 % варьирование параметра  $V_q$  линейно связано с варьированием  $F$ ,  $q_s$ ,  $q_v$ ,  $t_d$ , а на 15 % изменчивость этих свойств осуществляется взаимно независимо. Из разложения  $R^2$  видно, что на 68 % изменение  $V_q$  связано с изменением величины  $F$ , на 14 % —  $t_d$ , на 6 % —  $q_s$  и 4 % —  $q_v$ . Полученное уравнение множественной регрессии позволяет прогнозировать величину гидродинамического объема водоема по известным параметрам  $F$ ,  $q_s$ ,  $q_v$ ,  $t_d$ .

### Список литературы

1. Драбкова В. Г., Сорокин И. Н. Озеро и его водосбор — единая природная система. — Л., 1979.
2. Мязэмэс А. Х. // Гидробиологические исследования. — Тарту. — 1980. — Т. 9. — С. 59.
3. Антропогенное воздействие на малые озера. — Л., 1980.
4. Vollenwieder R. A., Janus L. L. // Mem. Ist. ital. idrobiol.: Dott. M. Marchi. — 1982. — V. 40. — P. 1.
5. Якушко О. Ф. Озероведение: География озер Белоруссии. — Минск, 1981.
6. Гурьянова Л. В., Базыленко Г. М. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. — 1985. — № 2. — С. 60.
7. Дукарский О. М., Закурдаев А. Г. Статистический анализ и обработка наблюдений на э. в. м. «Минск-22». — М., 1971.
8. Гурьянова Л. В., Базыленко Г. М. // Актуальные проблемы охраны, рационального использования и воспроизводства природных ресурсов. — Минск. — 1985. — С. 115.
9. Арманд А. Д. Информационные модели природных комплексов. — Л., 1975.

УДК 1911.3:656.6281(091)

Р. И. ОВЧИННИКОВА

## ГЕОГРАФИЯ ВОДНОГО ТРАНСПОРТА БЕЛОРУССИИ В КОНЦЕ XVIII—XIX ВЕКАХ

Воссоединение территории Белоруссии с Россией в конце XVIII века включило Белоруссию в единую всероссийскую транспортную систему, что повлекло за собой прежде всего географическую переориентацию и увеличение общего объема водных транспортных потоков. В результате усилились и расширились меридиональные связи территории Белоруссии с российскими и украинскими губерниями, оживились местные перевозки. В связи с необходимостью сбыта российского зерна и других сельскохозяйственных продуктов за границу возросла транзитная роль белорусских водных путей. Кроме того, пограничные белорусские реки стали играть роль важных стратегических рубежей и выступали как средство связи между западными военными крепостями.

Белоруссия, обладая довольно развитой речной сетью, еще с древнейших времен имела хорошие предпосылки для развития водного транспор-

та. К концу XVIII века наиболее значительные естественные водные пути оказались освоенными. Однако природная водотранспортная сеть не могла в достаточной степени удовлетворять хозяйственные и торговые потребности Российского государства. Сдерживающим фактором являлось отсутствие значительных водных путей широтного направления в восточной части Белоруссии и меридиональных — в западной, а также отсутствие связей между бассейнами Днепра, Немана и Западной Двины в силу водораздельного положения территории. Для преодоления этой природной пространственной ограниченности необходимо было проложить новые искусственные пути сообщения. Развитие товарно-капиталистического хозяйства требовало в первую очередь создания связей между Балтийским и Черным морями. Первые шаги в этом направлении были предприняты еще во времена Речи Посполитой. В 1765—1784 гг. была построена Огинская система, соединившая Неман с Припятью. Королевский канал (первоначально Муховецкий) соединил Припять с Западным Бугом (1775—1784). Судоходство на этих системах было весьма затруднительно и не оправдывало возложенных надежд, поэтому российское правительство в 1797—1805 гг. приступило к реализации забытого польского проекта соединения Днепра с Западной Двиной через р. Березину (Березинская система). Этим путем белорусский лес должен был доставляться в Ригу. С этой же целью в 1818 г. была сооружена Себежская водная система Себежское озеро — бассейн Западной Двины.

В 1824—1839 гг. был проложен еще один водный путь к портам Балтийского моря — Августовская водная система, связавшая Неман с р. Бежбой (бассейн Вислы).

Предлагались также проекты соединения Днепра и Западной Двины через реки Катанка — Выдрей, Оршица — Лучеса; Западной Двины и Немана через р. Левкесу и р. Дисна и др. [1], однако в силу экономических причин эти проекты не были реализованы.

По мере того как развивались судоходство и сплав, все большее значение приобретало состояние водных путей; мели, перекаты, корчи затрудняли судоходство на белорусских реках [2].

На Днепре перекаты иногда тянулись на 1—2 версты (Лазаревичский и Буйничский) [3]. На Кобеляцких порогах в 1862 г. впервые в мире был испытан метод по углублению русла взрывным способом с помощью электричества [4].

Основным видом путевых работ первоначально являлось содержание судоходной обстановки. С 1863 г. стало проводиться дноочищение русел судоходных рек. В 1879 г. строятся первые выправительные сооружения на Днепре и Припяти. С 1883 г. начало проводиться землечерпание на Припяти, с 1885 г. — на Днепре и Соже [5]. Из-за недостатка отпускаемых средств на поддержание и улучшение естественных и искусственных водных путей их состояние не удовлетворяло нужд судоходства. К концу XIX века заилилась и вышла из строя Огинская система, по Березинской ходили только лодки и плоты. Небольшие глубины рек и каналов не позволяли активно развивать судоходство в течение всей навигации (с апреля по ноябрь), благоприятные условия складывались только в течение одного-двух весенних месяцев.

Судоходство на Днепре начиналось практически от Шклова, выше ходили только небольшие суда и плоты. На Березине судоходство было возможным ниже Борисова, плоты шли как вниз, так и вверх к Березинской системе. На Припяти суда начинали ходить от устья р. Пины, на Соже — от Кричева, на Немане — от Столбцов. На Днепровско-Бугском канале осуществлялось сплавное и взводное судоходство. Западная Двина в пределах Белоруссии была полностью судоходной, однако летом судоходство на ней прерывалось из-за порогов у Двинска (Даугавпилса) [6].

Технический уровень судов конца XVIII — начала XIX веков соответствовал общему уровню развития техники. На всех реках в силу особенностей судоходства господствовали сплавные суда различных типов: бар-

жи, байдаки, барки, гончаки, комыги, расшивы, струги, шкуны и др. Строились они обычно в верховьях рек и затем сплавлялись вместе с товарами вниз, где продавались как строительный материал или на дрова.

Традиционное деревянное судостроение не удовлетворяло растущих требований к транспортным средствам. Развитие капиталистических отношений и соответствующего им более высокого уровня техники обусловили появление на водных путях нового металлического судна с механическим двигателем — парохода. На белорусских водных путях пароход впервые появился в 1823 г. на Днепре [7].

В 1858 г. образовалось первое пароходное общество по Днепру и его притокам [8]. Развитию пароходства на Днепре мешали высокие фрахты и невозможность сплошного судоходства к Черному морю из-за порогов. Бассейны Западной Двины и Немана отставали от бассейна Днепра в развитии пароходного судоходства. На Немане первые пароходы появились в 1854 г. [9], но регулярное сообщение было организовано только в 1885 г. [10]. Первый пароход по Западной Двине прошел в 1891 г., а с 1892 г. начались регулярные рейсы [8]. К началу XX века протяженность водных путей Белоруссии с пароходным сообщением составила 2519 верст [8], железных дорог в это же время — 2837 верст [11].

В 1895 г. в бассейне Днепра выше порогов плавали 164 парохода [8] и 844 деревянных судна [12], в бассейне Западной Двины — 104 парохода [8] и 637 деревянных судов [12].

Характер водных грузов был довольно однообразен. Основными грузами были лес, строительные материалы и сельскохозяйственные продукты. Уже в начале XIX века в Белоруссии насчитывалось 85 пристаней [11]. На Немане в этот период ежегодно ходило около 5000 судов, сплавлялся строевой лес и мачты [2]. По Западной Двине в Ригу отправляли зерно, пеньку, лен и др. [13]. Незначительный грузооборот в начале XIX века был на Припяти, ДБК, Буге, Щаре. На Припяти в 1813 г. грузилось только 7 барок и 83 лодки. Максимальный вывоз на Припяти отмечен в 1866 г. — грузилось 367 берлин, 3 байдака, 28 баров, 13 дубов и 138 плотов. На Березине наибольших объемов вывоз достигал в 1849 г. — 57 тыс. руб. [14]. На Западной Двине максимум перевозок отмечался в 1850—1866 гг. В этот период ежегодно отправлялось в Ригу 6000—9500 судов [15]. На Немане перевозки достигли своего максимума к 1850 году. Ценность отправляемого груза составила 4 млн. руб. [2]. В середине XIX века грузооборот на всех водных путях Белоруссии был интенсивным и достигал максимальных значений по объемам перевозок. Этот период завершал эпоху расцвета речного транспорта. В 1861—1869 гг. число речных судов в пяти западных губерниях сократилось с 28763 до 8515, что было вызвано упадком помещичьего хозяйства в пореформенные годы и снижением внимания к речному транспорту [16]. Интересы развивающегося капитализма и огромные капитальные вложения устремились к железным дорогам. По статистическим данным к 1913 г. в России в строительство железных дорог было вложено 7 млрд. руб., в то время как в развитие речного транспорта — только 160 млн. руб. [12]. С 1867 г. по 1905 г. длина судоходных путей увеличилась только на 283 в. [16]. Созданная в шестидесятые — семидесятые годы сеть железных дорог обеспечила надежные связи центра России с западно-европейскими странами, а также соединили Прибалтику с Украиной. По этим направлениям железные дороги отняли у водного транспорта его традиционные грузы. Так, перед открытием железнодорожного движения в 1859—1861 гг. по Западной Двине отправлялось 2,7 млн. пудов хлеба и 2,5 млн. пудов льна, в 1869—1872 гг. — соответственно 0,6 млн. и 0,9 млн. пудов [15]. Правда, строительство железных дорог на некоторый период оживляло речное движение, если реки выступали в роли подъездных путей. Но затем после ввода железных дорог в строй движение на воде затухало или полностью прекращалось.

Упадок судоходства начался с малых рек в связи с уничтожением лесов на их берегах. В 1887 г. лесистость белорусских губерний составля-

ла 41 %, а через двадцать лет она упала до 31 % [17]. Хищническому вывозу белорусских лесов способствовали искусственная заниженность корневых цен, а также низкие тарифы на перевозку необработанного леса по речным путям. В силу этих же причин вывоз древесины в необработанном или полуобработанном виде являлся основной функцией водных путей Белоруссии в конце XIX века.

Снижение лесосплава и соответственно возможностей деревянного судостроения знаменовало собой закат эпохи расцвета деревянных речных судов и сплавного судоходства. В восьмидесятые — девяностые годы железные дороги обогнали речной транспорт по протяженности путей с механическим двигателем и по росту грузооборота. Но несмотря на конкуренцию сухопутных видов водный транспорт Белоруссии продолжал нести довольно значительную нагрузку. В 1897 г. ценность его грузооборота достигла 28 млн. руб. [8]. Абсолютные величины водных перевозок продолжали расти вплоть до конца столетия. Однако их доля и значение в общем хозяйственном укладе продолжали неуклонно падать в результате объективного исторического процесса.

### Список литературы

1. Жучкевич В. А. Дороги и водные пути Белоруссии.— Минск, 1977.— С. 44.
2. Бобровский П. Гродненская губерния.— Спб., 1863.— С. 253, 276, 279.
3. Судоходный дорожник р. Днепра.— Киев, 1912.
4. Очерки истории техники в России.— М., 1975.— С. 65.
5. История развития речного транспорта БССР (справка). Главречфлот БССР.— Минск, 1979.
6. Дембовецкий А. С. Опыт описания Могилевской губернии.— Спб.—1882.— С. 199, 203, 210.
7. Романовский Н. Т. Развитие мануфактурной промышленности в Белоруссии.— Минск, 1966.— С. 136.
8. Россия.— Спб., 1905.— Т. 9.— С. 316, 327.
9. Кублицкий Г. Великая речная держава. Речфлот.— М., 1952.
10. Случевский К. К. По северо-западу России.— Спб., 1897.— Т. 2.— С. 515.
11. БССР: БСЭ.— Минск, 1978.— С. 103.
12. Кузнецов В. П. Речные деревянные суда. Речной транспорт.— Л., 1956.
13. История БССР.— Минск, 1961.— Т. 1.— С. 264.
14. Зеленский И. Минская губерния.— Спб., 1864.— С. 142, 169, 170.
15. Субботин А. П. Экономико-статистический обзор бассейна реки Западной Двины.— Спб., 1894.— С. 55, 74, 92.
16. Болбос М. Ф. Промышленность Белоруссии 1860—1900.— Минск, 1978.— С. 14.
17. БССР. Очерки экономической географии.— Минск, 1953.— С. 225.

УДК 551.510.04:546.4+631.4(476)

Т. А. КУДЛО, К. К. КУДЛО

### ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ВЫБРОСОВ ЧЕРЕЗ АТМОСФЕРУ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ

В результате антропогенной деятельности геохимия окружающей среды, особенно ее микроэлементный состав, заметно изменяется [1—6]. Техногенное накопление металлов в почве идет в основном через атмосферу при осаждении паров аэрозолей, пыли и растворенных солей тяжелых металлов с дождем и снегом.

С целью изучения уровня и территориальной протяженности зоны загрязнения тяжелыми металлами в районе крупного промышленного комплекса машиностроительного профиля нами с учетом розы ветров на расстоянии 0,2, 1,5, 5, 15, 25 и 35 км от промышленных предприятий, расположенных на окраинах города, были отобраны образцы дерново-подзолистой суглинистой почвы под суходольным лугом. Валовые формы микроэлементов определялись методом спектрального анализа, подвижные — на атомном абсорбциометре. По данным гидрометслужбы, в зоне города в зимнее время преобладают южные и юго-восточные ветры, а в летнее — западные и юго-западные.

Таблица 1

## Содержание микроэлементов в перегнойном горизонте почв

| Направление | Расстояние от объекта исследования, км | Валовые формы, мг/кг |      |    |    | Подвижные формы, мг/кг |     |     |
|-------------|----------------------------------------|----------------------|------|----|----|------------------------|-----|-----|
|             |                                        | Pb                   | Mn   | Cu | Zn | Mn                     | Cu  | Zn  |
| Северное    | 0,2                                    | 45                   | 900  | 62 | 81 | 137                    | 8,9 | 3,6 |
|             | 1,5                                    | 30                   | 860  | 25 | 78 | 108                    | 3,9 | 2,4 |
|             | 5                                      | 28                   | 720  | 27 | 78 | 78                     | 2,0 | 3,2 |
|             | 15                                     | 27                   | 710  | 16 | 56 | 95                     | 1,8 | 1,6 |
|             | 25                                     | 23                   | 600  | 9  | 48 | 85                     | 1,8 | 1,4 |
|             | 35                                     | 22                   | 600  | 10 | 40 | 60                     | 1,3 | 0,6 |
| Южное       | 0,2                                    | 38                   | 900  | 60 | 94 | 94                     | 7,4 | 5,8 |
|             | 1,5                                    | 36                   | 900  | 24 | 78 | 114                    | 2,7 | 2,3 |
|             | 5                                      | 34                   | 810  | 19 | 58 | 123                    | 2,2 | 1,6 |
|             | 15                                     | 31                   | 700  | 20 | 54 | 97                     | 2,0 | 1,5 |
|             | 25                                     | 30                   | 600  | 12 | 56 | 65                     | 1,3 | 0,6 |
|             | 35                                     | 26                   | 600  | 10 | 42 | 62                     | 1,2 | 0,7 |
| Западное    | 0,2                                    | 40                   | 800  | 20 | 74 | 98                     | 3,8 | 3,5 |
|             | 1,5                                    | 31                   | 760  | 14 | 68 | 92                     | 3,0 | 2,3 |
|             | 5                                      | 32                   | 780  | 16 | 70 | 119                    | 3,4 | 2,5 |
|             | 15                                     | 28                   | 640  | 12 | 58 | 98                     | 3,0 | 1,6 |
|             | 25                                     | 26                   | 600  | 10 | 56 | 69                     | 1,4 | 0,9 |
|             | 35                                     | 24                   | 600  | 10 | 40 | 69                     | 1,2 | 0,7 |
| Восточное   | 0,2                                    | 68                   | 1500 | 63 | 76 | 168                    | 8,4 | 3,9 |
|             | 1,5                                    | 58                   | 1400 | 31 | 60 | 139                    | 3,5 | 2,4 |
|             | 5                                      | 60                   | 1060 | 24 | 72 | 115                    | 3,8 | 2,5 |
|             | 15                                     | 37                   | 1050 | 23 | 64 | 120                    | 4,2 | 1,9 |
|             | 25                                     | 27                   | 800  | 11 | 54 | 105                    | 2,0 | 1,5 |
|             | 35                                     | 22                   | 500  | 10 | 42 | 72                     | 1,2 | 0,5 |

Наибольшее количество валовых форм тяжелых металлов в почву поступает в непосредственной близости от промышленных предприятий, причем их абсолютная величина зависит от специфики промышленного предприятия, эффективности работы очистных сооружений и продолжительности воздействия на окружающую среду (табл. 1). Территориальная протяженность воздействия промышленных предприятий на накопление в почве тяжелых металлов зависит от направления и скорости ветра и источника промышленных выбросов. По данным [6], содержание металлов в почве в 1,5—2 раза выше фона свидетельствует о техногенном влиянии на природный комплекс. Нашими исследованиями установлено, что повышенное содержание валовых форм свинца, марганца, меди и цинка вокруг крупного промышленного центра машиностроительного профиля простирается до 5 км, а по направлению преобладающих ветров — до 15 км. Содержание этих элементов на расстоянии 25—35 км близко к фоновому для данной почвенной разности.

Количество подвижных форм химических элементов в почве зависит не только от содержания их валовых форм, но и от агрохимических свойств почв. Непосредственно у промышленных предприятий подвижного марганца было в 1,5—2 раза, меди — в 3—7 и цинка — в 4—8 раз больше в сравнении с фоном. Так как под влиянием техногенных выбросов в атмосферу значительно изменяются кислотность почв и величина окислительно-восстановительного потенциала [4], протяженность зоны

Таблица 2

Влияние механического состава почв, растительности и рельефа на содержание микроэлементов в перегнойном горизонте почв вблизи промышленного предприятия

| Природные факторы                               | Содержание в мг/кг почвы |    |    |    |    |    |    |
|-------------------------------------------------|--------------------------|----|----|----|----|----|----|
|                                                 | Mn                       | Pb | Zn | Cu | Co | Sn | Mo |
| Луг суходольный на дерново-подзолистой почве    |                          |    |    |    |    |    |    |
| суглинистой                                     | 900                      | 43 | 72 | 28 | 23 | 48 | 10 |
| супесчаной                                      | 810                      | 36 | 65 | 24 | 16 | 46 | 8  |
| песчаной                                        | 620                      | 30 | 58 | 22 | 14 | 45 | 6  |
| Дерново-подзолистая суглинистая почва под       |                          |    |    |    |    |    |    |
| смешанным лесом                                 | 890                      | 45 | 75 | 28 | 20 | 47 | 10 |
| суходольным лугом                               | 920                      | 42 | 70 | 28 | 16 | 46 | 10 |
| пашней                                          | 900                      | 38 | 65 | 26 | 14 | 45 | 9  |
| Лес на дерново-подзолистой суглинистой почве на |                          |    |    |    |    |    |    |
| вершине холма                                   | 860                      | 43 | 72 | 27 | 19 | 46 | 10 |
| склоне холма                                    | 780                      | 34 | 65 | 19 | 14 | 40 | 8  |
| подножии холма                                  | 930                      | 65 | 94 | 31 | 21 | 52 | 12 |

повышенного содержания подвижных форм данных элементов достигала 15 км, а по направлению господствующих ветров — 25 км.

С целью изучения влияния механического состава почв, рельефа местности и растительности на техногенное накопление тяжелых металлов в почвах нами на расстоянии 0,2 км от промышленного предприятия был выбран участок 150 м × 150 м с контрастными природными условиями. Как видно из данных табл. 2, при одинаковых прочих условиях наибольшее количество тяжелых металлов накапливается в перегнойном горизонте суглинистых, а наименьшее — песчаных почв. Перераспределение химических элементов в почве существенно зависит от рельефа: максимальное их содержание наблюдается у подножья склона холма, наименьшее — на склоне. Влияние растительности на накопление тяжелых металлов в почве проявляется не совсем четко: количество свинца, цинка и кобальта выше под лесом, а марганца — под суходольным лугом.

Таким образом, под влиянием техногенных выбросов через атмосферу наибольшее количество валовых и подвижных форм тяжелых металлов накапливается в перегнойном горизонте почв непосредственно у промышленных предприятий с максимумом на суглинистых почвах и пониженных элементах рельефа. Протяженность зоны техногенного накопления валовых форм тяжелых металлов простирается до 5 км, по направлению господствующих ветров — до 15 км, а подвижных форм — до 25 км от источника выброса.

#### Список литературы

1. Абрамовский Б. П. // Всесторонний анализ окружающей природной среды. — Л. — 1978. — С. 5.
2. Алещук Л. В. // Тяжелые металлы в окружающей среде. — М. — 1980. — С. 40.
3. Берлянд М. Е. // Метеорологические аспекты промышленного загрязнения атмосферы. — 1968. — С. 3.
4. Важенна Е. А. // Агрохимия. — 1983. — № 5. — С. 74.
5. Добровольский В. В. // Тяжелые металлы в окружающей среде. — М. — 1980. — С. 3.
6. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв при контроле загрязнения окружающей среды / Под ред. Н. Г. Зырина, С. Г. Малахова. — М., Л., 1981. — С. 109.

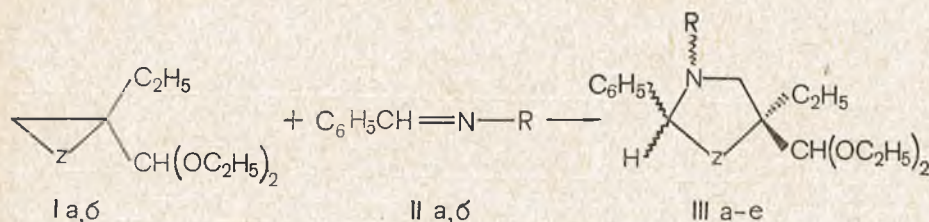


УДК 547.717.787.1.789.1

И. Г. ТИЩЕНКО, С. НАХАР, О. Н. БУБЕЛЬ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭТИЛАЦЕТАЛЕЙ ФОРМИЛОКСИРАНА И ФОРМИЛТИИРАНА С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

В работе [1] показано, что простейшие тираны при взаимодействии с азометинами в условиях повышенного давления и температуры образуют производные тиозолидина. В настоящем сообщении нами установлено, что реакция диэтилацеталей 2-этил-2-формилоксирана [2] и 2-этил-2-формилтиирана (а, б) [3] с бензальметиламином и бензальэтиламином (II а, б), протекающая в смешанном растворителе (этанол — бензол), приводит к образованию соответствующих изомерных форм ацеталей 5-формил-3-алкил-5-этил-2-фенилоксазолидина и 5-формил-3-метил-5-этил-2-фенилтиазолидина (III а — в) с выходом 30—65 %:



I, II, III а Z=O, R=CH<sub>3</sub>; II, I б Z=O, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; I, III в Z=S; R=OH<sub>3</sub>.

В случае оксирана (Ia) реакция с отмеченными азометинами протекает региоселективно и соотношение E- и Z-изомеров оксазолидинов (III а, б) при этом составляет 4:1 и 4,5:1; соотношение изомеров тиазолидинов (III в) составляет 1:1 (по данным спектров ПМР). Строение замещенных оксазолидинов (III а, б) и тиозолидинов (III в) подтверждено спектрами ПМР и данными элементного анализа.

Спектры ПМР соединений III а — в записаны на спектрометре Tesla BS-467A (60 МГц) в растворе CCl<sub>4</sub>, внутренний стандарт — ТМС.

Ацетали 5-формил-5-этил-3-алкил-2-фенилоксазолидинов (III а, б) получены при нагревании спиртового раствора 0,1 М I а и 0,11 М основания Шиффа (II а, б) при температуре 90—100 °С в течение 20—25 ч. Продукт выделяли и очищали хроматографически (силикагель, элюэнт: гексан — эфир 3:1).

Выход III а: 30 %;  $n_D^{20}$  1,4847, спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>) δ, м. д. (J, Гц): 0,86—1,36 перекрыв. т (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2-ОСН<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,53—1,76 к (7) (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,01 с (N-CH<sub>3</sub>); 2,26—3,86 м (2-ОСН<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4,26 с (CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, изомер 1); 4,43 с (CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, изомер 2); 2,7 и 2,91 дд (9) (N-CH<sub>2</sub>, изомер 1); 2,26—3,86 перекрыв. дд. (N-CH<sub>2</sub>, изомер 2); 4,53 с (CHPh, изомер 1); 4,4 с (CHPh, изомер 2); 7,1—7,56 м (аром).

Выход III б: 53 %;  $n_D^{20}$  1,4834. Спектры ПМР (CCl<sub>4</sub>) δ, м. д. (J, Гц), 0,8—1,3 перекрыв. т (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2(ОСН<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); 1,56—1,73 к

(7) ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,0—2,3 к (7) ( $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$ ; 2,30—3,83 м ( $2\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,30—3,83 перекрыв. дд ( $\text{N-CH}_2$ , изомер-2); 2,70 и 2,91 дд (9) ( $\text{N-CH}_2$ , изомер 1); 4,23 с ( $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , изомер 1); 4,4 с ( $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , изомер 2); 4,56 с ( $\text{CHPh}$ , изомер 2); 4,8 ( $\text{CHPh}$ , изомер 1); 7,1—7,53 м (аром).

Ацеталь 5-формил-3,5-диэтил-2-фенилтиозолидина (III в) получен аналогично.

Выход III в: 65 %;  $n_D^{20}$  1,4995. Спектры ПМР ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0,8—1,3 перекрыв. т ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$ ,  $2\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1,43—1,66 к (7) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,0 с ( $\text{N-CH}_3$ ); 2,5, 2,96 дд (10) ( $\text{N-CH}_2$ , изомер 1); 2,16—3,80 м  $2\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ , ( $\text{N-CH}_2$ , изомер 2); 3,96 с ( $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , изомер 1); 4,26 с ( $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , изомер 2); 4,2 с ( $\text{CHPh}$ , изомер 2); 4,28 с ( $\text{CHPh}$ , изомер 1); 7,0—7,5 м (аром).

Данные элементного анализа полученных соединений соответствуют вычисленным.

### Список литературы

1. Соколов В. В., Оглобин К. А., Потехин А. А. // ХГС.—1980.—№ 11.—С. 1569.
2. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Van Ess P. R. // J. Amer. Chem. Soc.—1960.—V. 82.—P. 4883.
3. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар П. // Докл. АН БССР.—1982.—Т. 36.—№ 11.—С. 1017.

УДК 595.324.2:591.162

Е. С. ЮРОЧКО

### МАКСИМАЛЬНАЯ ПЛОДОВИТОСТЬ КУЛЬТИВИРУЕМОГО РАЧКА *DAPHNIA MAGNA*

Культивирование планктонных низших ракообразных как тест-объектов для токсикологических исследований и как корма для полученной заводским методом молоди ценных промысловых видов рыб имеет значительную историю. Одним из лучших объектов культивирования является сравнительно крупный ветвистоусый рачок *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*), морфология и биология которого подробно изложены в работах [1, 2], а методы культивирования — в [3, 4]. *D. magna* обладает рядом ценных биологических качеств: высокой скоростью роста и плодовитостью, коротким циклом развития, широким спектром потребляемых кормовых объектов, неприхотливостью к абиотическим факторам среды [5]. По данным, обобщенным в работе [3], максимальная плодовитость дафнии magna составила 105 экз. молоди в помете при длине самки 4,9 мм. Максимальные размеры самок составляли 6,2 мм, масса тела — 10 мг.

Несмотря на широкий спектр потребляемых кормовых объектов, включающий детрит растительного и животного происхождения в различной степени разложения, бактерии и фитопланктон, свой высокий биотический потенциал дафния magna реализует лишь при наличии ограниченного круга кормовых объектов — зеленых протококковых микроводорослей *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Ankistrodesmus*, хламидомонадовых *Chlamidomonas*, *Chlorogonium*, *Gonium*. В то же время зеленая водоросль *Dictyosphaerium pulchellum* обладает низкой пищевой ценностью [6]. По наблюдениям в нашей лаборатории, весьма слабо потребляется водоросль *Scenedesmus quadricauda*, хотя другие представители этого рода наряду с хлореллой обеспечивают сравнительно высокий уровень продуктивности дафний.

Наибольшая скорость роста, плодовитость и масса тела, как показали наши опыты, наблюдались у дафний при кормлении жгутиковой микроводорослью *Spermatozopsis exultans* (Volvocinea: Polyblepharidales).

Эта водоросль длиной 7—9 мкм появилась в массе в аквариуме с рыбами. «Цветение» воды этой водорослью имело свои особенности:

микроводоросли образовывали местные сгущения с довольно четкими, постоянно меняющимися очертаниями. Чтобы определить степень пригодности этой микроводоросли для кормления дафний, поставлены две серии опытов. Полученные от одной самки 8 экз. молоди были рассажены в стаканы емкостью 150 мл с 50 мл отстоянной водопроводной воды и 50 мл суспензии микроводорослей: «зеленой» воды из аквариума с рыбами. При этом начальная концентрация водорослей составляла 300—400 тыс. экз./мл. До появления первого помета свежая суспензия добавлялась 1—2 раза в сутки путем замены 50 % воды в стаканах. Таким образом, концентрация водорослей в среде значительно колебалась, но средний уровень был достаточно высоким, о чем можно судить по абсолютной плодовитости самок на протяжении первых трех пометов. Плодовитость определялась путем подсчета числа живых потомков в помете у каждой самки. Следует отметить, что случаи эмбриональной смертности были очень редки. Результаты опытов первой серии представлены в таблице.

Плодовитость рачка *Daphnia magna*  
при кормлении жгутиковой водорослью *Spermatozopsis exultans*

| Кол-во самок в опыте | Длина тела самок, мм                  |                   | Возраст самок в момент выхода молоди, сут. | Номер помета | Плодовитость, экз./самку              |                   | Температура воды, °C |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|--------------|---------------------------------------|-------------------|----------------------|
|                      | средняя ( $\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$ ) | пределы колебаний |                                            |              | средняя ( $\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$ ) | пределы колебаний |                      |
| 8                    | 3,04 $\pm$ 0,03                       | 2,9—3,15          | 11                                         | 1            | 23,5 $\pm$ 0,9                        | 19—26             | 17—18,5              |
| 8                    | (в момент кладки яиц не измерялась)   |                   | 15                                         | 2            | 55,5 $\pm$ 3,7                        | 33—64             | 14—16                |
| 8                    | 5,31 $\pm$ 0,07                       | 5,0—5,6           | 19—20                                      | 3            | 101,8 $\pm$ 6,2                       | 69—119            | 16—18                |
|                      | (после вымета молоди)                 |                   |                                            |              |                                       |                   |                      |

Максимальная плодовитость за время опытов наблюдалась в третьем помете. При этом у четырех самок из восьми количество молоди (107, 115, 118 и 119 экз.) превысило максимальное количество, известное до сих пор в литературе (105 экз.). Сравнительно низкая температура воды объясняется тем, что опыты проведены в марте, а сосуды с подопытными дафниями размещались у окон для лучшей естественной освещенности.

Во второй серии опытов температура воды была ниже: от 7,5 до 12 °C; тем не менее плодовитость дафний оставалась достаточно высокой. В первом помете (у восьми самок) плодовитость составила 20,6  $\pm$  0,8 экз./самку, (18—25), во втором — 63,1  $\pm$  5,0 (54—72).

В последующем проведены наблюдения за максимальной массой и длиной тела при том же источнике пищи. Максимальная сырая масса самок, обсушенных на фильтровальной бумаге до исчезновения мокрых пятен, с кладкой яиц составляла 19,5 и 20 мг при длине тела 5,7 мм. У самки с рекордно большой массой (22 мг) в потомстве было 99 экз. молоди.

Таким образом, опыты и наблюдения показали высокую эффективность зеленой жгутиковой микроводоросли *S. exultans* как корма для культивируемого ветвистоусого рачка *D. magna*.

### Список литературы

1. Мануйлова Е. Ф. Ветвистоусые рачки (Cladocera) фауны СССР.— М., Л.— 1964.
2. Смирнов Н. Н. // Итоги науки и техники: Зоология беспозвоночных.— М., 1975.— Т. 3.
3. Ивлева И. В. Биологические основы и методы массового культивирования кормовых беспозвоночных.— М., 1969.
4. Кокова В. Е. Непрерывное культивирование беспозвоночных.— Новосибирск, 1982.

5. Мязметс А., Кывыск В. // Гидробиологические исследования.— Тарту.— 1974.— Т. 6.

6. Zurek R. // Acta Hydrobiol.— Kraków.— 1976.— Т. 18 (1).— S. 53.

УДК 577.152.277:577.152.211

М. С. АБДЕЛЬ-САБУР, А. М. КУЛЬБА

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ДНК ФАГА ERH14 ERWINIA HERBICOLA IN VIVO

Рестрикционные эндонуклеазы II класса обнаружены у многих видов бактерий [1], тогда как генетический контроль систем рестрикции-модификации (РМ-систем) изучен лишь у некоторых представителей, относящихся в основном к родам *Escherichia*, *Bacillus*, *Haemophilus*, *Streptomyces*. В настоящей работе приведены результаты изучения одной из РМ-систем, ранее обнаруженных [2] у бактерий рода *Erwinia*.

Из частично очищенных в двухфазной системе ПЭФ-декстран по методу Р. Шляйфа [3] экстрактов клеток *E. herbicola* изолирована рестриктаза, обозначенная *EheI*, расщепляющая ДНК фага  $\lambda$  на 3, а ДНК плазмиды pBR322 — на 4 фрагмента. По предварительным данным, обнаруженная рестриктаза является изоизомером эндонуклеаз *BbeI* и *NarI*, выделенных из *Bifidobacterium breve* и *Nocardia argentinensis* соответственно.

Известный интерес представляет выяснение вопроса о наличии в клетках указанного штамма *E. herbicola* ферментов, обеспечивающих модификацию ДНК. Для решения этого вопроса с помощью нитрозогуанидинового мутагена получен мутант, не ограничивающий репродукцию соответствующего фага в отличие от клеток дикого типа. Фаг, размноженный в мутантных клетках, репродуцировался одинаково эффективно в бактериях дикого типа. Приведенные результаты указывают на то, что фенотип изолированного мутанта R-M<sup>+</sup>.

Для уточнения высказанного предположения в последующих экспериментах изучено действие рестриктазы *EheI* на ДНК фага *Erh14*(103), размноженного в клетках *E. herbicola* *Erh103* (штамм, на котором был выделен фаг) и на ДНК фага *Erh14*(6—5), полученного на мутантных бактериях *E. herbicola*. С помощью электрофоретического анализа показано, что ДНК фага *Erh14*(103) имеет 1 сайт рестрикции для рестриктазы *EheI*, тогда как ДНК фага *Erh14*(6—5) не расщепляется данным ферментом. Гидролиз ДНК обоих фагов рестриктазой *BglII*, проведенный в качестве контроля, позволил выявить идентичные картины рестрикции. Последний факт является свидетельством того, что устойчивость ДНК модифицированного фага *Erh14*(6—5) к рестриктазе *EheI* обусловлена изменением фаговой ДНК, а не какими-то иными причинами, например, примесями, ингибирующими активность фермента.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что ДНК фага *Erh14* в клетках бактерий, дефектных по системе рестрикции, способна модифицироваться таким образом, что становится нечувствительной к гомологичной рестриктазе. Модификация, как и в случае других РМ-систем, осуществляется путем метилирования одного из остатков цитозина в сайте узнавания. В последовательности, узнаваемой рестриктазой *EheI*, имеется три остатка цитозина (в 3-ем, 5-ом и 6-ом положениях) и наиболее вероятно, что метилированию подвергается последний из них. В противном случае ДНК фага *Erh14*(6—5) была бы устойчива к действию рестриктазы *HhaI*, которая узнает тетра nukлеотидную последовательность, являющуюся частью узнаваемой *EheI* последовательности.

### Список литературы

1. Roberts R. J. // Nucl. Acids Res.— 1983.— V. 11.— P. 135
2. Чернов С. П., Абдель-Сабур М. С., Фомичев Ю. К. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.— 1985.— № 1.— С. 30.
3. Schleif R. // Methods in Enzymology.— 1980.— V. 65.— P. 19.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 536.63

Козыро А. А., Гусаков А. Г., Вечер А. А. Термодинамические функции образования твердых растворов системы Bi—Sb // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Проведен расчет термодинамических функций образования твердых растворов системы висмут—сурьма на основании литературных сведений по термодинамике образования жидких растворов, энтальпии плавления твердых растворов, а также данных по диаграмме состояния системы Bi—Sb. Избыточные термодинамические функции образования твердых растворов сравнительно невелики, что позволяет рассмотреть систему висмут—сурьма как слабо отличающуюся от идеальной. Для эквиатомного состава 50Bi50Sb значения  $\Delta H_{\text{обр(тв)}}$ ,  $\Delta G_{\text{обр тв}}^{\text{изб}}$  и  $\Delta S_{\text{обр тв}}^{\text{изб}}$  соответственно равны:  $990 \pm 300$  Дж·г-ат<sup>-1</sup>;  $1400$  Дж·г-ат<sup>-1</sup> и  $-0,67 \pm 0,50$  Дж·г-ат<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Библ. 20 назв., табл. 1.

УДК 536.775

Петрова-Куминская С. В., Роганов Г. Н., Кабо Г. Я. Статистический расчет термодинамических свойств 1,4-пентадиена и транс-1,3-пентадиена // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

По молекулярным и спектральным данным выполнен статистический расчет термодинамических свойств 1,4- и транс-1,3-пентадиенов в интервале 298,15—1000 К, согласованный по энтропии с экспериментальными величинами. Вклады в термодинамические функции внутреннего вращения винильной группы транс-1,3-пентадиена вычислены с использованием функции потенциальной энергии вращения винильной группы 1,3-бутадиена.

Библ. 9 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 541.11

Скоропанов А. С., Булгак И. А., Кизина Т. А., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. Термический анализ слоистого соединения графита  $C_{7,73}CuCl_2$  // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Комплексом методов термического анализа установлены особенности поведения при повышенных температурах слоистого соединения графита состава  $C_{7,73}CuCl_2$ , охарактеризованы пределы его термической стабильности в зависимости от экспериментальных условий, а также механизм, кинетика и термодинамика процесса его линейного пиролиза. Определены значения линейных коэффициентов термического расширения в осевом направлении прессованных цилиндрических образцов соединения и выявлено наличие их зависимости от термической и барической предыстории материала.

Библ. 8 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 542.61

Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Снигирева Н. М. Взаимосвязь параметров экстракции и гидратации дифильных анионов // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Изучена анионообменная экстракция некоторых минеральных и органических анионов четвертичными аммониевыми солями в органических растворителях методом промежуточных обменов. Обнаружены отклонения от линейной корреляции параметров экстракции и гидратации для дифильных анионов. Предложено объяснение причин таких отклонений, разработан метод оценки энергий гидратации органических анионов, основанный на использовании принципа аддитивности. Полученные значения энергий гидратации могут быть использованы для предсказания экстрагируемости этих анионов в других экстракционных системах.

Библ. 10 назв., ил. 2, табл. 3.

УДК 542.61

Егоров В. В., Старобинец Г. Л., Колешко Л. В., Лещев С. М. Прогнозирование констант распределения органических веществ между фазами в случае сильного кислотно-основного взаимодействия с растворителем // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Рассмотрены возможности оценки инкрементов групп, способных к сильному кислотно-основному взаимодействию с растворителем, в логарифм константы распределения между фазами на основании известных параметров распределяемых веществ и растворителей с использованием минимального количества экспериментальных данных. Хорошее совпадение вычисленных из экспериментальных данных и рассчитанных значений инкрементов свидетельствует о возможности использования такого подхода для

оценки инкрементов полярных групп в логарифм константы распределения между водой и органическими растворителями в экспериментально не изученных экстракционных системах.

Библ. 25 назв., табл. 3.

УДК 541.183:661.183.2

Иванова Т. Г., Гулько Н. В., Люблинер И. П., Лазерко Г. А., Ермоленко И. Н. Получение и сорбционные свойства угольных волокнистых сорбентов из отходов производства. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.—№ 2.

Использование отходов вискозного производства в виде иглопробивного нетканого материала, пропитанного возгонами отходов плавов титано-магниевого производства, позволяет получать угольные волокнистые материалы (УВМ) с выходом 31,5 мас. % и удовлетворительной механической прочностью. Благодаря наличию в составе УВМ компонентов отходов плавов прочность при разрыве повышается на 70 % и вдвое снижается продолжительность активирования для достижения одной и той же степени обгара. Изучена сорбционная способность активированных УВМ (АУВМ) по отношению к аммиаку и аминам. Показано, что модификация АУВМ в результате введения в состав хлорида меди (II) и поверхностного окислителя позволяет значительно увеличить сорбционную активность АУВМ по отношению к газам основного характера.

Библ. 10 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 547.459 + 541.44.49

Сытин В. Н., Тищенко И. Г. Восстановление транс-3-алкил(арил)-2-алканоилов аллюмогидридом лития. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.—№ 2.

Изучено восстановление транс-3-алкил(арил)-2-алканоилов аллюмогидридом лития до диолов. Установлено, что в зависимости от характера замещающих групп у  $\beta$ -углеродного атома окисанового цикла соотношение образующихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -диолов изменяется в широких пределах от 1:1 до 9:1 со стерической направленностью восстановления в сторону образования эритро- $\alpha$ -диолов.

Библ. 9 назв., табл. 2.

УДК 577.11

Сенчук В. В., Пикулев А. Т., Шолух М. В. Выделение и характеристика актомиозиноподобного белка из саркомы-45 крыс // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.—№ 2.

Из злокачественной опухоли крыс (саркома-45) экстракцией раствором с высокой ионной силой и последующим переосаждением в среде с низким значением ионной силы выделен белковый комплекс, который идентифицирован как актомиозиноподобный по ряду характеристик:  $Mg^{2+}$ - и  $Ca^{2+}$ -стимулируемой,  $K^+$ , ЭДТА-ингибируемой, строфантин К-нечувствительной АТФазной активности; способности к суперпреципитации; чувствительности к п-ХМБ; спектральным свойствам;  $K_m$  для АТФ; полипептидному спектру. Сравнение его свойств с аналогичным сократительным комплексом из поперечно-полосатой мышцы крыс указывает на то, что злокачественная трансформация мышечных клеток сопровождается снижением содержания в них актомиозиноподобного белка и изменением его ферментативных и регуляторных свойств.

Библ. 18 назв., ил. 2, табл. 2.

УДК 581.5(632.15)

Шуканов А. С., Рыковский Г. Ф., Антонов Г. Н., Масловский О. М. Индикация загрязненности атмосферного воздуха в г. Минске с помощью лишайников и мохообразных // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.—№ 2.

Дана сравнительная характеристика шести зон загрязнения, выявленных с помощью лишено- и бриоиндикации.

Библ. 5 назв., ил. 2, табл. 2.

УДК 598.2/90—14

Бурко Л. Д. Особенности минерализации костной ткани птиц // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1985.—№ 2.

Исследованы особенности минерализации гомодинамных (плечевая и бедренная) костей конечностей 11 видов птиц, отличающихся размерами и экологической специализацией.

Библ. 9 назв., табл. 1.

УДК 576.8.095.38:577.156:663.18

Рябушко Т. А., Чепелевич Л. Н. Совместное культивирование дрожжей и бактерий // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Выявлены различия во времени наступления и продолжительности фаз развития у моно- и смешанных культур дрожжей и бактерий при росте на питательных средах с этанолом. Медленнее растущие культуры при совместном культивировании более быстро проходят все стадии развития, что можно объяснить ростстимулирующим взаимодействием этих микроорганизмов. Совместное культивирование дрожжей и бактерий способствует повышению удельной скорости роста, экономического коэффициента, продуктивности по биомассе и содержанию в ней белка.

Библ. 17 назв., табл. 2.

УДК 635.252.564.214

Татаринов Б. А., Жуковская Л. Н. Влияние озонной обработки лука на его прорастание // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Представлены результаты изучения влияния озона на сроки прорастания и интенсивность роста лука. Эффект воздействия озона определяется такими факторами, как концентрация, длительность и число циклов обработки. Исследование трехфазной зависимости проводили методом математического планирования эксперимента. Показано, что одно-пятикратная обработка лука в течение 5—20 мин при концентрации озона 0,25—1,85 г/м<sup>3</sup> существенно не влияет на ростовые процессы, что позволяет использовать озон для антисептической обработки лука в процессе хранения.

Библ. 8 назв., табл. 2.

УДК 502.3.

Ермоленко В. А., Жмойдяк Р. А., Клементьев В. П., Тяжкевич И. А. Контроль засоления подземных вод при разработке калийных месторождений с использованием аэрометодов // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Приведены результаты прогнозирования засоления подземных вод на Старобинском месторождении калийных солей в приложении к задачам рационального природопользования.

Библ. 4 назв., ил. 2.

УДК 581.133:631.911:633.16

Липская Г. А. Обработка семян кобальтом и урожай ячменя // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

В условиях мелкоделяночного полевого опыта пятичасовое намачивание семян в 0,01 и 0,005 %-ных растворах сернокислого кобальта способствовало более мощному росту и развитию растений ячменя. Увеличивалось число продуктивных побегов в кусте, площадь листьев и содержание в них пигментов. Более интенсивное развитие фотоактивной поверхности листьев под действием кобальта сопровождалось надежным увеличением количества и массы зерен в колосе. При обработке семян кобальтом в концентрации 0,01 % увеличивался урожай зерна и соломы.

Библ. 4 назв., табл. 3.

УДК 551.4:330.15(476)

Витченко А. Н., Полевой А. Н. Методика агроэкологической оценки сельскохозяйственной продуктивности ландшафтов Белоруссии // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Рассматривается методика агроэкологической оценки сельскохозяйственной продуктивности ландшафтов с применением ландшафтного подхода и использованием динамико-статистической модели, базирующейся на концепции максимальной продуктивности сельскохозяйственных культур.

Библ. 8 назв.

УДК 631.6:622.88

Тумишская С. Ф., [Медведев А. Г.] Прогнозирование эффективности мелиорации и оптимизации почв в ландшафтах Солигорского района Минской области // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

На примере Солигорского района Минской области рассчитана средняя эффективность мелиорации и оптимизации в почвенных разновидностях пашни вторичного водно-ледникового ландшафта. Показана окупаемость мелиорации и оптимизации в ландшафтах пахотных угодий района при максимальных затратах на 1 га (1500 и 2000 руб.).

Библ. 4 назв., табл. 2.

УДК 556.08+556.048

Гурьянова Л. В., Шыбеко Е. А., Базыленко Г. М. Статистическая модель прогнозирования гидродинамического объема водоема // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

При использовании методов множественных корреляционных и регрессионных анализов изучен характер связей между абиотическими параметрами в системе водосбор — озеро. Предложена статистическая модель гидродинамического объема водоема, позволяющая прогнозировать напряженность термических и динамических процессов с учетом происходящих изменений на водосборной территории.

Библ. 9 назв., ил. 1.

УДК 1911.3:656.6281(091)

Овчинникова Р. И. География водного транспорта Белоруссии в конце XVIII—XIX веках // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Рассматриваются изменения географии естественных и искусственных водных путей, техническое развитие речного флота, характер грузооборота и причины процессов расцвета и упадка водного транспорта Белоруссии в конце XVIII и XIX веках.

Библ. 17 назв.

УДК 551.510.04:546.4+631.4(476)

Кудло Т. А., Кудло К. К. Влияние техногенных выбросов через атмосферу на содержание тяжелых металлов в почве // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Изучалось влияние техногенных выбросов крупного промышленного города машиностроительного профиля на содержание тяжелых металлов в перегнойном горизонте почв. Установлено, что наибольшее количество валовых и подвижных форм микроэлементов накапливается в непосредственной близости от промышленных предприятий. Техногенное воздействие на содержание валовых форм микроэлементов проявляется до 5 км, по направлению господствующих ветров — до 15, а их подвижных форм — до 25 км. Большое влияние на накопление в почве тяжелых металлов техногенного происхождения оказывает механический состав почв, характер рельефа, растительность.

Библ. 7 назв., табл. 2.

УДК 547.717.787.1.789.1

Тищенко И. Г., Нахар С., Бубель О. Н. Взаимодействие диэтилацеталей формилоксирана и формилтириана с основаниями Шиффа // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Конденсация диэтилацеталей 2-этил-2-формилоксирана с бензальметиламином, бензальэтилмином, протекающая при нагревании в спиртобензольной среде, приводит к образованию соответствующих 3-алкил-5-диэтоксиметил-2-фенил-1,3-оксазолидинов, представляющих собой смеси диастереомеров в отношении 4:1. Аналогично диэтилацеталь 2-этил-2-формилтириана образует при взаимодействии с бензальметиламином 3-метил-5-диэтоксиметил-2-фенил-1,3-тиазолидин (отношение изомеров 1:1).

Библ. 3 назв.

УДК 577.152.277:577.152.211

Абдель-Сабур М. С., Кульба А. М. Исследование модификации ДНК фага Erh14 *Erwinia herbicola* in vivo // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

Установлено, что в клетках штамма *E. herbicola* содержится рестриктаза II класса. Изучен мутант, утративший рестрицирующую, но сохранивший модифицирующую активность, поскольку ДНК фага Erh14, размноженного в клетках мутантного штамма, устойчива к гомологичной рестриктазе.

Библ. 3 назв.

595.324.2:591.162

Юрочко Е. С. Максимальная плодовитость культивируемого рачка *Daphnia magna* // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.—1986.— № 2.

В лабораторных условиях изучена плодовитость рачка *Daphnia magna* при использовании им в качестве корма жгутиковой микроводоросли *Spermatozopsis exultans*. Наибольшее количество потомков у самок в условиях опытов наблюдалось в третьем помете: в среднем  $101,8 \pm 6,2$  экз. ( $n=8$ ). Максимальное количество молоди у одной самки составило 119 экз., что выше известного (105 экз.) до сих пор в литературе.

Библ. 6 назв., табл. 1.