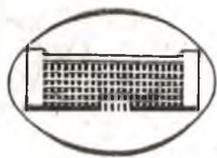


ISSN 0372-5340



ВЕСТНИК

Белорусского государственного
университета имени В. И. Ленина

СЕРИЯ II

ХИМИЯ

БИОЛОГИЯ

ГЕОГРАФИЯ

2

1985

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Врублевский А. И., Глазков Ю. В., Зогова М. А.</i> Определение термодинамических параметров реакции экстраординации на порфиринах меди методом ЭПР	3
<i>Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В.</i> Химическое проявление фотослоев на основе дисперсий соединений висмута в поливиниловом спирте	5
<i>Скорород О. Р., Кищук Р. К.</i> Получение и исследование хелатного сорбента на основе активного угля АГ-5	8
<i>Самаль Г. И., Звонарев Е. В., Фрайман Л. И., Гребнев Н. П., Скоропанов А. С., Вечер А. А.</i> Исследование диффузии хрома в порошковых легированных сталях	11
<i>Сидерко В. М., Бильдюкевич Т. Д., Капуцкий Ф. Н., Мечковский С. А., Свиридович Н. В.</i> Ионные функции мембран на основе привитых сополимеров целлюлозы	14
<i>Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С.</i> Некоторые аспекты окислительно-кислотных превращений α , β - и γ -непредельных кетонов	16
<i>Бильдюкевич Т. Д., Кумачев А. И., Герт Е. В., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н.</i> Структурные и физико-механические характеристики волокон, сформированных из растворов смесей целлюлозы с полиакрилонитрилом и их привитым сополимером	20
<i>Бильдюкевич А. В., Капуцкий Ф. Н.</i> Селективные свойства ультрафильтрационных мембран	24

БИОЛОГИЯ

<i>Рябушко Т. А., Новик И. И.</i> Характеристика мутанта и исходной культуры <i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	28
<i>Казючич А. В., Писаненко А. Д.</i> Новые для Белоруссии виды жуков-дровосеков (Coleoptera, Cerambycidae)	31
<i>Лемеза Н. А., Астапович И. Т., Лемеза З. Ф.</i> Видовой состав, обилие и продукция макрофитов левых притоков реки Припять	32
<i>Колешко О. И.</i> Механизм негативного влияния аммонийного азота на бобово-ризобинальный симбиоз	36
<i>Лобанок Т. Е., Игнатович Л. Ф.</i> Рост бактерий различных видов на после-спиртовой барде	39
<i>Черник В. В.</i> Особенности развития и строения зародышей у лип европейской и мелколистной (<i>Tilia Europaea</i> L., <i>T. Cordata</i> Mill.)	42

ГЕОГРАФИЯ

<i>Витченко А. Н.</i> Оптимизация структуры посевных площадей зерновых сельскохозяйственных культур с учетом агроклиматических ресурсов	46
<i>Фещенко Ф. С., Ждановская Т. А.</i> Эффективность производства технического картофеля в БССР	52
<i>Ковхута А. М.</i> Особенности проявления экзогенных процессов в пределах Витебской возвышенности и их классификация	55
<i>Гурьянова Л. В., Базыленко Г. М.</i> Оценка гидродинамических факторов малых эвтрофных озер Белоруссии	60
<i>Трофимов А. М., Рубцов В. А.</i> В единой системе методов автоматического районирования и классификации	64
<i>Якушко О. Ф., Жуховицкая А. Л., Рачевский А. Н.</i> Карбонатные отложения современных озер Белоруссии	70

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Звонок А. М., Пацковский Ф. С., Тищенко И. Г.</i> Синтез 5-арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2Н)-фуранонон-3	74
--	----

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

Григорий Лазаревич Старобинец (К 75-летию со дня рождения)	76
--	----

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

Вадим Андреевич Жучкевич	77
--------------------------	----



ВЕСТНИК

*Белорусского государственного
университета имени В. И. Ленина*

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1969 года
один раз в четыре месяца

СЕРИЯ II

ХИМИЯ

БИОЛОГИЯ

ГЕОГРАФИЯ

№ 2
ИЮНЬ

Главный редактор М. Д. ТИВО
Зам. главного редактора В. Г. РУДЬ
Ответственный секретарь П. Н. БАРАНОВСКИЙ

Редакционная коллегия серии:

И. Г. ТИЩЕНКО (ответственный редактор),
А. Т. ПИКУЛЛЕВ (зам. ответственного редактора), М. Ф. КУ-
КУЛЯНСКАЯ (ответственный секретарь), Р. А. ЖМОИДЯК,
И. К. ЛОПАТИН, Е. Ф. ЛУНЕЦ, А. Г. МЕДВЕДЕВ, 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 II, хим., биол., геогр., 1985, № 2

Редактор И. П. Стрельченя
Младший редактор Г. М. Добыш
Художественный редактор С. В. Баленок
Технический редактор и корректор Г. И. Хмарун

Сдано в набор 05.04.85. Подписано в печать 14.06.85. АТ 17272. Формат 70×108^{1/16}. Бумага тип. № 1. Высокая печать. Усл. печ. л. 7,0. Усл. кр.-отт. 7,44. Уч.-изд. л. 7,67. Тираж 880 экз. Заказ 192. Цена 85 коп.

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

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

© Вестник БГУ имени В. И. Ленина, 1985



УДК 541.67

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, Ю. В. ГЛАЗКОВ, М. А. ЗОТОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ЭКСТРАКООРДИНАЦИИ НА ПОРФИРИНАХ МЕДИ МЕТОДОМ ЭПР

При изучении экстраординации в ряду порфириновых молекул решающее влияние на характер окончательных выводов о природе этого явления оказывает точность измерения физико-химических параметров комплексообразования. Это приобретает особое значение для сравнительно нестабильных экстракомплексов порфиринов меди, где при использовании традиционного спектрофотометрического метода ошибка в определении констант устойчивости (K_y) и энтальпий (ΔH) может достигать соответственно 20—40 и более 100 % [1, 2]. Такая низкая точность измерений обусловлена сравнительно малыми изменениями в спектрах электронного поглощения при экстраординации и в значительной мере затрудняет анализ влияния различных факторов на характер дополнительного комплексообразования.

В настоящей работе описывается методика определения K_y и ΔH экстракомплексов порфиринов меди с использованием метода ЭПР, позволяющая измерять эти величины с относительной погрешностью 5—10 и 15—30 % соответственно. Достоинства методики демонстрируются на примерах различных по устойчивости экстракомплексов Cu-тетраортофтортетрафенилпорфина (CuT(o-C₆H₄F)П) и Cu-тетрафенилпорфина (CuТФП) с *n*-бутиламином, пиридином и γ -пиколином в толуоле и хлористом метиле. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре Е-12 при температурах 253—363К (± 1 К) с использованием развертки магнитного поля 100 Гс.

Для реакции образования экстракомплекса порфирина меди (CuП)



можно записать следующее выражение для константы равновесия (K_y) через параметры спектров ЭПР в условиях быстрого обмена между состояниями I и II [3, 4]:

$$K_y = \frac{H_I - H_i}{(H_i - H_{II}) L_i} \quad (2)$$

где H_I , H_{II} — расстояния между фиксированной точкой магнитного поля (сигнал ДФПГ) и положением спектра в состояниях I или II; H_i — это же расстояние при концентрации лиганда в растворе L_i .

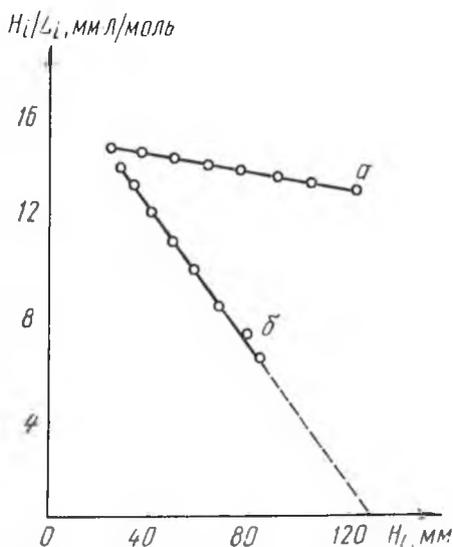
Корректное определение двух неизвестных величин этого уравнения (K_y и H_{II}) возможно только при его решении с помощью ЭВМ. Параметр H_{II} обычно находят по положению спектра ЭПР при температурах порядка 233 К, так как в этом случае равновесие реакции (1) полностью сдвинуто вправо [3, 5]. При изучении порфиринов меди такой подход исключается, так как понижение температуры сопровождается резким ухудшением разрешения спектров ЭПР [4]. В то же время значения K_y

и H_{II} легко определяются из выражения

$$\frac{H_i}{L_i} = K_y H_{II} - K_y H_i, \quad (3)$$

которое можно получить из (2) путем несложных преобразований при условии измерения положения спектров относительно сигнала ЭПР порфирина в состоянии I (т. е. параметр H_I равен нулю).

Соотношение (3) является уравнением прямой с константами K_y и H_{II} , значения которых легко находятся графически. Примеры такой обработки экспериментальных данных с использованием выражения (3) приведены на рисунке.



Графическая обработка данных ЭПР по выражению (3) для экстраординации (а) и понижения температуры (б) для экстракомплексов $\text{CuT}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{P}$ с *n*-бутиламином и пиридином в хлористом метиле

Легко показать, что относительная ошибка определения K_y и H_{II} указанным способом тем меньше, чем больше разность смещений ΔH_{ij} для двух различных концентраций лиганда (L_j и L_i) и выше точность измерения H_i и H_j . С этой целью необходимо использовать широкие интервалы концентраций лигандов, малые развертки магнитного поля, а также корректно выбрать контрольную точку спектра для нахождения параметров H_i и H_j . В качестве последней рекомендуется использовать положение в спектре ЭПР наиболее интенсивной и хорошо разрешенной компоненты ДСТС с $m_I^N = 0$ на линии СТС с $m_I^{\text{Cu}} = 3/2$. Так как ширина этой компоненты ДСТС несколько возрастает при экстраординации и понижении температуры, наиболее правильно при анализе смещений спектров выбирать точку, расположенную на середине высоты ее высокополевого склона.

Найденные значения K_y и H_{II} для экстракомплексов $\text{CuT}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{P}$ с *n*-бутиламином и пиридином в хлористом метиле равны соответственно (относительная ошибка $\pm 5-8\%$) 0,02 л/моль и 705 мм, а также 0,14 л/моль и 130 мм (поскольку магнитные поля в выражения (2) — (4) входят в виде отношений, то для спектрометров с линейной разверткой поля параметры H_I , H_{II} и $H_{i,j}$ можно измерять в единицах длины). Величины K_y и H_{II} , найденные по уравнению (2) методом наименьших квадратов с использованием ЭВМ «Мир-2», соответственно: 0,022 л/моль и 700 мм (для *n*-бутиламина) и 0,134 л/моль и 135 мм (для пиридина). Видно, что в пределах ошибки эксперимента данные обработки спектров ЭПР двумя способами совпадают. Таким образом, с помощью спектроскопии ЭПР можно достаточно надежно измерять константы устойчивости порядка 0,02 л/моль, что выходит за пределы возможностей спектрофотометрического метода [1, 2].

Известно [6], что по двум значениям K_y для температур T_1 и T_2 величина энтальпии определяется следующим образом:

$$\Delta H = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}, \quad (4)$$

где R — газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль. Комбинируя это выражение с (3), получаем:

$$\Delta H = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{H^{T_2} (H_{II} - H^{T_1})}{H^{T_1} (H_{II} - H^{T_2})}, \quad (5)$$

где H^{T_1} и H^{T_2} — смещения линий ДСТС для спектров ЭПР данного образца при температурах T_1 и T_2 .

Анализ показывает, что относительная ошибка измерения ΔH по выражению (5) уменьшается при увеличении температурного интервала $\Delta T = T_1 - T_2$ и использовании образцов с большей концентрацией лиганда (в этом случае увеличивается точность измерения H^{T_1} и H^{T_2}). На практике нижний предел (T_2) температурного интервала определяется качеством разрешения спектров ЭПР и для разных лигандов близок к 253 К, а верхний (T_1) — температурой кипения наиболее летучего компонента смеси.

Пример определения энтальпии
реакции экстраординации по данным ЭПР

Измеряемый параметр	Толуол + γ — пиколин	
	СuТФП	СuТ(о—С ₆ H ₄ F)П
$T_1 \pm 1\text{К}$	373	373
$T_2 \pm 1\text{К}$	313	313
$H(T_1) \pm 0,4 \text{ мм}$	8,1	8,5
$H(T_2) \pm 0,4 \text{ мм}$	12,1	15,2
$H_{11} \pm 7 \text{ мм}$	140	102
$-\Delta H \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$	1,7	2,6

Данные, показывающие возможности предлагаемой методики определения энтальпии экстраординации, приведены в таблице. Относительная ошибка измерения значений $-\Delta H$ методом ЭПР составляет 15—20 %, тогда как для таких малых энтальпий в спектрофотометрическом методе она около 100 % [2]. Анализ результатов таблицы показывает, что более прочная связь γ -пиколина с ионом меди образуется при комплексовании лиганда со фторзамещенным тетрафенилпорфином. Это можно объяснить повышением положительного заряда на металле вследствие акцепторного влияния галогена.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют об эффективности предлагаемой методики измерения термодинамических параметров широкого круга экстракомплексов порфиринов меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений.— Минск, 1968.
2. Гинзбург С. Ф., Бривина Л. П., Пономарев Г. П., Храпов В. В.— Коорд. химия, 1977, т. 3, № 12, с. 1779.
3. Сенюкова Г. А., Никитаев А. Т., Замараев К. И.— Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 6, с. 1556.
4. Глазков Ю. В., Врублевский А. И., Круглик Е. К., Качура Т. Ф.— ЖПС, 1981, т. 35, № 5, с. 865.
5. Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф.— ЖСХ, 1975, т. 16, № 6, с. 1082.
6. Гаммет Л. Основы физической органической химии.— М., 1972.

УДК 541.144.8+772.7

Н. В. ЛОГИНОВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО, В. В. СВИРИДОВ

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ФОТОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСИЙ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА В ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

Ранее [1] установлена высокая эффективность процесса химического усиления действия света за счет восстановления солями Ti (III) соединений висмута в фотослое. Это позволяет получать при химическом

проявлении в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} на слоях, содержащих большинство из исследованных соединений висмута, практически безвуальное черно-белое изображение из висмута. Наибольшая фотографическая чувствительность (ФЧ) при химическом проявлении (10^{-4} — 10^{-6} Дж/см²) достигается на слоях с оксигалогенидами висмута и некоторыми солями органических кислот (тарترات, цитрат, оксалат, ацетат).

В данной статье рассмотрены кинетические особенности химического проявления слоев, содержащих наиболее светочувствительные соединения висмута. Исследовались непрозрачные слои на основе дисперсий $BiOF$, $BiOCl$ I, $BiOBr$ I, $(BiO)_2CO_3$, $Bi(CH_3COO)_3$ (реактивные образцы марки «ч») в поливиниловом спирте. Размер частиц в этих образцах составлял 2000—8000 Å. Наряду с реактивными образцами использовались для приготовления фотослоев мелкодисперсные образцы $BiOCl$ II, $BiOBr$ II (размер частиц 200—300 Å), которые синтезировались по методике [3]. Методика приготовления, экспонирования и проявления слоев описана в [1].

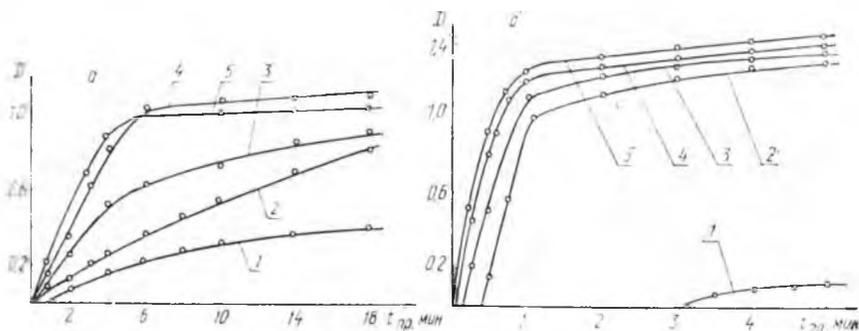


Рис. 1. Зависимость D от времени проявления в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} фотослоев на основе:

а — $BiOBr$ I необл. (1), обл. УФ светом 1 с (2), 30 с (3), 180 с (4), 420 с (5); б — $BiOBr$ II необл. (1), обл. УФ светом 1 с (2), 30 с (3), 180 с (4), 420 с (5)

Для указанных слоев, облученных УФ светом в течение различного времени, получены кривые зависимости плотности изображения D от времени проявления (рис. 1). Исследование показало, что экспонирование слоев приводит к сокращению индукционного периода реакции восстановления, протекающей при проявлении неэкспонированных слоев, и значительному увеличению скорости реакции после окончания индукционного периода*. Скорость химического проявления зависит от продолжительности предварительного облучения (см. рис. 1), химической природы соединений висмута (рис. 2), уменьшаясь в ряду $Bi(CH_3COO)_3 > BiOF > BiOCl$ I $>$ $BiOBr$ I $>$ $(BiO)_2CO_3$, и их дисперсности. Так, проявление экспонированных слоев на основе мелкодисперсных образцов $BiOCl$ II и $BiOBr$ II начинается практически сразу и за 2—3 мин формируется изображение с плотностью 1,2—1,4 при ФЧ $5 \cdot 10^{-6}$ Дж/см² для $BiOCl$ II и $1 \cdot 10^{-6}$ Дж/см² — для $BiOBr$ II. Более длительное проявление не приводит к повышению ФЧ этих слоев. Фотослои на основе крупнодисперсных образцов $BiOCl$ I (см. рис. 1, а) и $BiOBr$ I проявляются значительно медленнее и с индукционным периодом (30—80 с). Предельная ФЧ достигается за 7—10 мин проявления и она на порядок меньше, чем ФЧ слоев на основе соответствующих мелкодисперсных образцов. Величина вуали (D_0 — оптическая плотность темного восстановления соединения висмута в слое) для всех исследованных образцов зависит от времени проявления и при временах проявления, обеспечивающих предельную ФЧ слоев, лежит в пределах 0,05—0,3 в зависимости от при-

* Скорость реакции оценивалась как изменение D в единицу времени, т. е. $v = \Delta D / \Delta t$ [2].

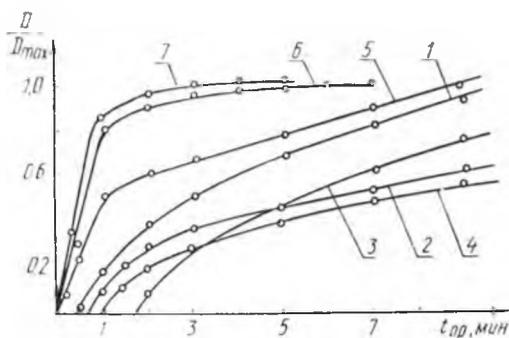
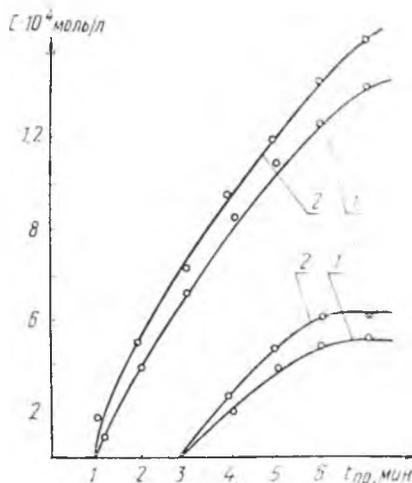


Рис. 2. Зависимость D/D_{\max} от времени проявления в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} фотослоев на основе $BiOF$ (1), $BiOCl$ I (2), $BiOVg$ I (3), $(BiO)_2CO_3$ (4), Bi (III)-ацетата (5), $BiOCl$ II (6), $BiOVg$ II (7)

Рис. 3. Зависимость концентрации ионов Bi^{3+} , перешедших в процессе проявления в раствор проявителя, от времени проявления фотослоев на основе $BiOVg$ I (1), $BiOVg$ II (2), $BiOCl$ I (1'), $BiOCl$ II (2')



роды светочувствительного соединения висмута, а при длительном проявлении плотность может достигнуть предельных значений, получаемых при химическом проявлении экспонированных слоев.

В процессе исследования замечено, что непрозрачные слои на основе мелкодисперсных образцов оксигалогенидов в результате химического проявления становятся полупрозрачными, что свидетельствует о частичном растворении микрокристаллов в проявителе. Установлено*, что при проявлении слоев на основе мелкодисперсных образцов $BiOCl$ II и $BiOVg$ II концентрация висмута (III) в растворе проявителя достигает $\sim 10^{-3}$ моль/л, что составляет 20 % его содержания в слое (рис. 3). В случае проявления слоев на основе крупнодисперсных образцов $BiOCl$ I и $BiOVg$ I растворяется очень малое количество соли висмута (III) из слоя (4—5 %).

Согласно [4], причина более быстрого восстановления лучше растворимых солей может заключаться в существенной роли восстановления растворенной части светочувствительной соли (физическое проявление (ФП) через раствор).

Было проведено исследование зависимости вклада физического проявления через раствор в общий процесс проявления в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} для фотослоев на основе образцов $BiOVg$ и $BiOCl$, различающихся дисперсностью и степенью растворимости в проявляющем растворе, по методике [5]. Для слоев на основе крупнодисперсных образцов $BiOCl$ I и $BiOVg$ I этот вклад не превышает 0,5—1 %, а для мелкодисперсных — 4—5 %. Таким образом, поскольку вклад ФП через раствор относительно невелик для исследованных слоев, можно считать, что проявление слоев на основе дисперсии порошка соединения висмута в полимерном связующем в проявителе с парой Ti^{3+}/TiO^{2+} в основном представляет каталитическую реакцию, протекающую на границе раздела «светочувствительная соль — продукт фотолиза» с участием твердой соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Логниова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В.— Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1984, т. 29, № 4, с. 293.
2. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса.— Л., 1980.

* Концентрация ионов Bi^{3+} в растворе проявителя определялась фотоколориметрически по методике [3].

3. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута.— М., 1953.
 4. James T. H.— J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 464.
 5. Ныш Г. В., Трушина Л. Ф., Савельев Г. Г. Выяснение доли физического проявления при химическом проявлении несеребряных фотослов на основе оксалата меди (II).— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1602-75. Деп. от 09.05.75.

УДК 541.183.12 : 541.49

О. Р. СКОРОХОД, Р. К. КИЩУК

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АКТИВНОГО УГЛЯ АГ-5

Модификация многих материалов путем введения в их структуру при синтезе сорбентов или в готовый продукт хелатообразующих групп является одним из способов повышения избирательности процесса сорбции [1—3]. Менее изученным и мало распространенным является способ модифицирования путем сорбции из растворов органических аналитических реагентов. Активный уголь — сорбент пористый, обладающий большой удельной поверхностью и способный к сорбции органических соединений, в этом отношении представляется весьма интересным.

С целью получения хелатного сорбента на основе угля нами изучен процесс сорбции на активном угле из растворов ксиленолового оранжевого, 8-оксихинолина, пиридина — реагентов, широко используемых в химическом анализе для разделения и определения металлов; выбраны условия получения на их основе хелатного сорбента и исследована сорбция ряда металлов (медь, кадмий, цинк, никель).

В работе использовался уголь АГ-5 следующей характеристики: основной размер зерен 1,5—2,5 мм; насыпная масса 0,45 г/см³; объем пор общий 0,8—1,06 см³/г, микропор 0,32—0,42, переходных пор 0,12—0,23, макропор 0,41—0,52 см³/г; содержание золы 8 %. Для удаления зольных компонентов промышленные образцы угля предварительно обрабатывали 20 %-ной HCl в течение 2 ч на кипящей водяной бане, затем отмывали горячей водой до полного удаления Cl-ионов и высушивали при 105 °С. Органические реагенты марки х. ч. и ч. д. а. дополнительно не очищались. Растворителем служили вода и водно-этанольные растворы.

Активный уголь — сорбент, не набухающий ни в воде, ни в органических растворителях, и поэтому сорбция органических реагентов рассматривается как поверхностный процесс, результат проявления сил Ван-дер-Ваальса, а не как распределение вещества между раствором фазы сорбента и внешним раствором.

Значительная пористость угля обусловила способность проникновения молекул разных размеров, и поэтому емкость по отношению к изу-

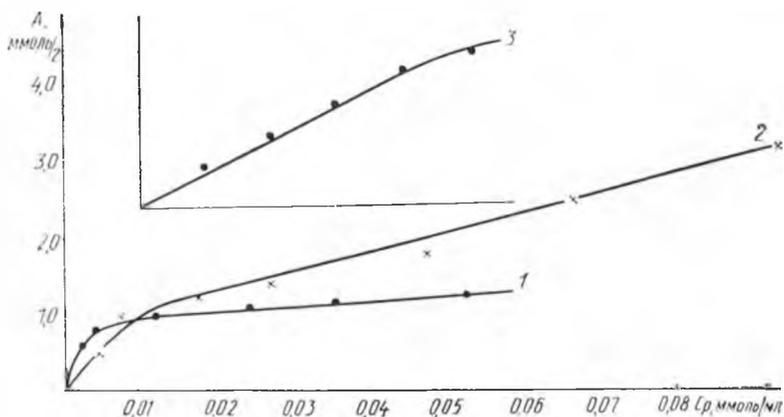


Рис. 1. Изотермы сорбции 8-оксихинолина (1), пиридина (2) и ксиленолового оранжевого (3) на угле АГ-5

ченным реагентам достаточно велика. Сорбированные органические реагенты как из водных, так и из водно-спиртовых растворов довольно прочно удерживаются сорбентом. Процесс сорбции в принятых условиях практически необратим. При промывании водой угля, поглотившего 8-оксихинолин, ксиленоловый оранжевый, растворы окрашенные, эти реагенты практически не вымываются — растворы остаются бесцветными. Проба в промывной воде обнаружить пиридин также дала отрицательный результат. Не переходят в раствор сорбированные углем органические реактивы, и при длительном контакте модифицированного сорбента с водными растворами металлов равновесный раствор соли металла не изменяет своей окраски. Аналогичные результаты наблюдали и в динамических условиях. Удаление минерального остатка из промышленного образца АГ-5 заметно не влияет на сорбцию изученных реагентов.

Полученные изотермы сорбции пиридина, 8-оксихинолина и ксиленолового оранжевого на угле АГ-5 (рис. 1) свидетельствуют о высокой сорбционной емкости. Использование водно-спиртовых или спиртовых растворов, растворимость органических реагентов в которых больше, позволяет ввести в фазу сорбента большее количество реагента, а значит, и активных по отношению к металлам групп. Процесс сорбции описывается уравнением Ленгмюра. Рассчитанные значения A и K приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы уравнения Ленгмюра

Константы	Сорбат		
	пиридин	8-оксихинолин	ксиленоловый оранжевый
A	2,85	1,25	0,35
K	0,32	0,16	0,44

С усложнением строения молекулы и возрастанием молекулярного веса увеличивается и размер молекулы, способность реагента проникать в фазу сорбента уменьшается, да и в силу стерических эффектов их меньше помещается на поверхности угля. С этим, видимо, связано уменьшение предельной сорбции в ряду: пиридин — 8-оксихинолин — ксиленоловый оранжевый. В этом же ряду уменьшается и основной характер

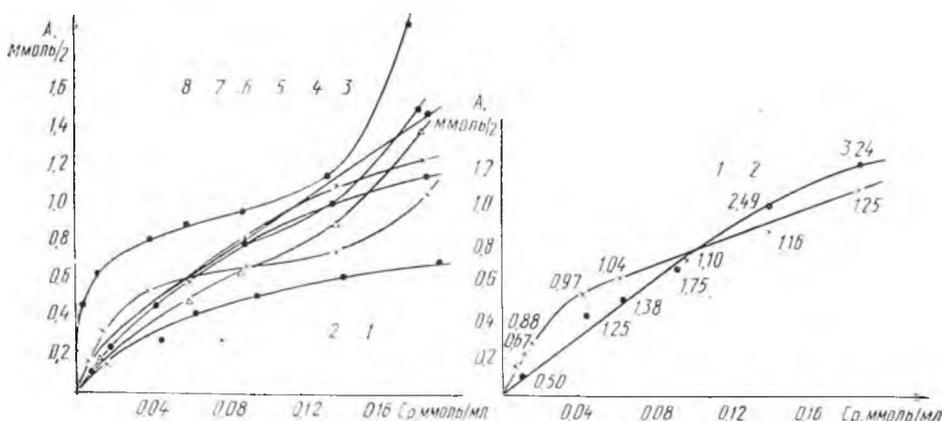


Рис. 2. Изотермы сорбции металлов на АГ-5, модифицированном ксиленоловым оранжевым (1, 3, 4, 6) и оксихинолином (2, 5, 7, 8): никель (1, 2), кадмий (3, 5), цинк (4, 7), медь (6, 8)

Рис. 3. Сорбция ионов кадмия на АГ-5, модифицированном пиридином (1) и оксихинолином (2). Цифры на кривых обозначают количество (ммоль/г) модификатора в хелатном сорбенте

реагента. Однако уже сорбированные крупные молекулы ксиленолового оранжевого, проявляя более сильное дисперсионное взаимодействие, прочнее связаны с сорбентом, что и подтверждается результатами настоящей работы.

Специальные исследования показали, что промышленный уголь АГ-5 до и после обработки раствором HCl и водой практически не сорбирует ионы из разбавленных водных растворов.

Изученные нами органические реагенты содержат донорные атомы оксихинолин и ксиленоловый оранжевый, кроме того, и атомы кислорода. Это обуславливает способность таких молекул к координации металлов — акцепторов электронной пары. Можно предположить, что модифицированный молекулами органических реагентов уголь и в силу этого содержащий активные по отношению к металлам центры будет поглощать названные ниже металлы из растворов. И, действительно, опыт подтверждает, что хелатный сорбент, образующийся при сорбции активным углем пиридина, оксихинолина и ксиленолового оранжевого, проявляет способность поглощать из растворов металлы (рис. 2), и чем больше концентрация органического реагента в сорбенте, тем больше сорбция и металла (рис. 3). Рассчитанные коэффициенты распределения (K_p) ионов металлов между водным раствором и фазой модифицированного органическими реагентами сорбента величины больше единицы, с разбавлением раствора K_p растут. Данные для хелатного сорбента, содержащего пиридин, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты распределения металлов между раствором и активным углем, модифицированным пиридином

Ионы	C_p				
	0,180	0,140	0,060	0,018	0,008
Cu^{2+}	9,9	10,2	14,0	29,0	50,8
Zn^{2+}	8,7	7,9	11,1	13,9	17,7
Cd^{2+}	6,3	7,2	9,4	8,9	16,4
Ni^{2+}	6,1	6,4	8,5	14,3	17,7

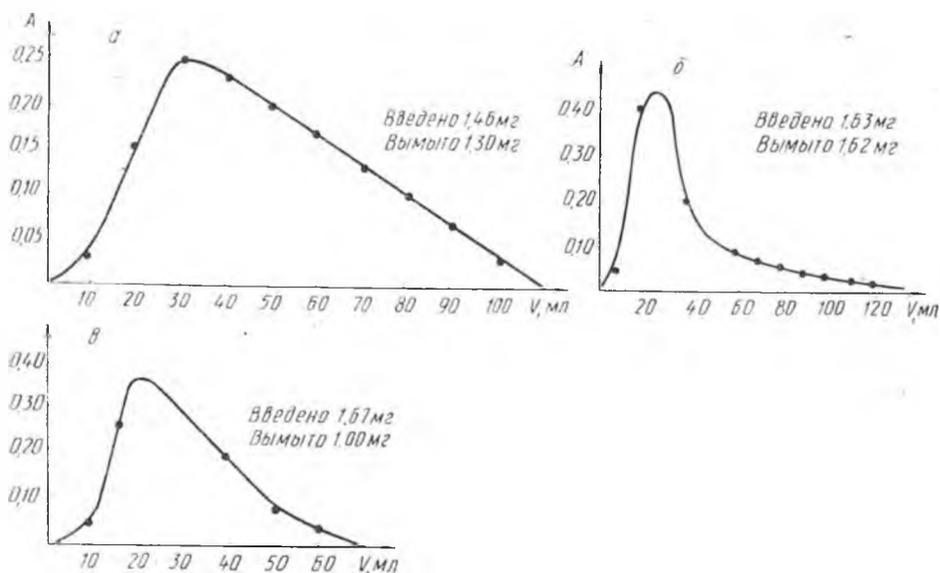


Рис. 4. Кривые вымывания ионов меди (а) и цинка (б, в) из модифицированного пиридином (а, б) и оксихинолином (в) АГ-5

Значительные величины коэффициентов распределения металлов при сорбции их в статических условиях на модифицированном угле указывают на возможность улавливания следовых количеств металлов и в динамических условиях. Опыт показывает, что получать хелатный сорбент удобнее в динамических условиях в колонке путем пропускания раствора органического реагента через слой угля до тех пор, пока концентрация раствора, выходящего из колонки, будет одинаковой с исходной. После этого сорбент следует промыть, высушить и хранить при комнатной температуре в закрытой склянке.

Проведенные в динамических условиях опыты по улавливанию и концентрированию малых количеств металлов показали, что на колонке с высотой слоя хелатного сорбента 20 см и диаметром 0,5 см уже при однократном пропускании 500 мл раствора хлоридов меди и цинка концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ м/л удалось практически полностью извлечь, а затем вымыть небольшим объемом 0,01 М раствора HCl внесенное количество металла (рис. 4).

Таким образом, на основе активированного угля АГ-5 путем сорбции органических аналитических реагентов (пиридин, оксихинолин, ксиленоловый оранжевый) можно получить модифицированный сорбент, способный поглощать из сильно разбавленных растворов многие ионы металлов по типу специфической (хелатообразование) сорбции. Показана возможность применения такого хелатного сорбента для улавливания и концентрирования следовых количеств меди и цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г. В., Саввин С. В.— Ж. аналит. химии, 1979, т. 34, № 8; 1982, т. 37, №№ 9, 10; 1983, т. 38, № 2.
2. Зверев М. П. Хелатообразующие волокна.— М., 1981.
3. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл.— Киев, 1983, ч. 1, с. 114.

УДК 541.16 : 539.3

*Г. И. САМАЛЬ, Е. В. ЗВОНАРЕВ, Л. И. ФРАЙМАН,
Н. П. ГРЕБНЕВ, А. С. СКОРОПАНОВ, А. А. ВЕЧЕР*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ХРОМА В ПОРОШКОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

В настоящее время в качестве конструкционных материалов широко применяются легированные стали, полученные из порошков исходных компонентов путем их прессования и последующего спекания [1, 2]. Для улучшения физико-химических свойств таких материалов целесообразно проводить спекание в условиях, способствующих формированию однородной структуры. Температура и длительность спекания, очевидно, будут регламентироваться в основном диффузионными процессами, протекающими в прессовках из поликомпонентных шихт, поэтому информация о таких процессах в порошковых легированных сталях и методах их интенсификации представляет практический и научный интерес.

Диффузионную подвижность хрома исследовали в порошковых легированных материалах на основе железа различного химического состава. Исходными материалами служили порошковые композиции, полученные механическим смешением порошков хромистой стали с добавками меди, сурьмы, олова и цинка.

Исследуемые образцы изготовлялись путем одно- и двукратного прессования и спекания. Относительная плотность образцов составляла 75—95 %.

Диффузия хрома в исследуемых образцах изучалась с помощью радиоактивного изотопа ^{51}Cr . Нанесение источника диффузии на поверхность образцов осуществлялось напылением в вакууме. Диффузионные отжиги проводились в атмосфере водорода в интервале температур

1373—1573 К. Исследование диффузии хрома в образцах проводилось методом интегрального остатка [3]. Послойный радиометрический анализ образцов после диффузионных отжигов показал, что в наших условиях соблюдались граничные условия диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное пространство. Это обеспечивалось тем, что нанесенный радиоактивный слой на поверхность образцов не превышал толщину 1—2 мкм. Коэффициенты диффузии рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{1}{2,303 \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot 4 \cdot \tau}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямой, найденный из экспериментальной зависимости $\lg \left(I_{\mu} + \frac{\Delta J}{\Delta x} \right) - x^2$ [4], Δx — толщина снятого слоя; τ — продолжительность диффузионного отжига; I — интенсивность излучения; μ — линейный коэффициент поглощения излучения ^{51}Cr . Относительная средняя квадратичная ошибка в определении D составляла около 15 %.

Линейный коэффициент поглощения излучения ^{51}Cr в порошковых хромистых материалах оказался равным 420 см^{-1} .

Наиболее характерные кривые распределения хрома в порошковых материалах приведены на рис. 1. Исследование показало, что диффузионная подвижность хрома в порошковых материалах на основе железа, в том числе и легированных медью, сурьмой или цинком, выше, чем в компактном железе. Глубина проникновения хрома в порошковых композициях после диффузионного отжига при температурах 1373—1573 К в течение 2—5 ч составила 100—210 мкм.

Распределение концентрации диффундирующего хрома в объеме материала удовлетворительно описывается зависимостью $\lg \left(I_{\mu} + \frac{\Delta J}{\Delta x} \right) - x^2$, хотя в отдельных случаях на концентрационных кривых наблюдается излом. Подобное явление отмечалось ранее [5] и для других порошковых композиций и объясняется объемным (до излома) и поверхностно-граничным (после излома) характером диффузии. При температурах ниже 1473 К лучше выполняется зависимость $\lg \left(I_{\mu} + \frac{\Delta J}{\Delta x} \right) - x$, что свидетельствует о граничном характере диффузии и согласуется с предположением Фишера [6]. Эти особенности распределения хрома наблюдались как в образцах, полученных прессованием и спеканием (1553 К, атм. NH_3 ,

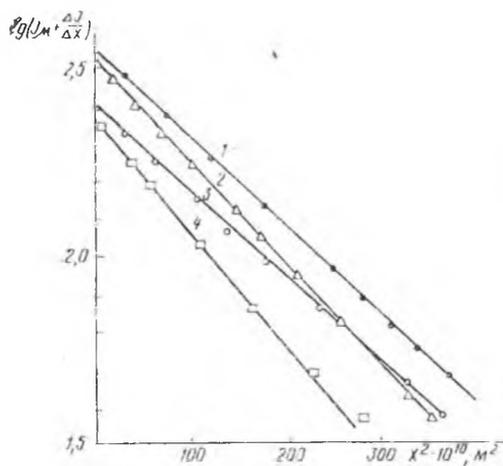


Рис. 1. Распределение хрома по глубине диффузионного слоя в порошковых легированных материалах на основе железа. Легирующие компоненты цинк (1, 4), сурьма (2, 3); 1573 К, 10800 с.; 2, 4 — спекленные и 1, 3 — неспекленные образцы

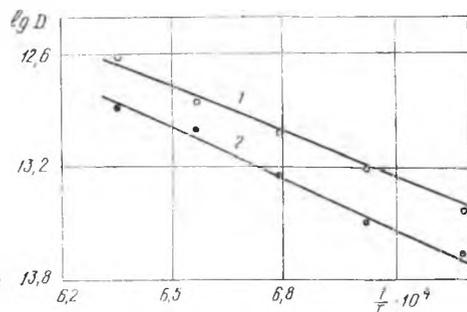


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии хрома в образцах от температуры. Легирующие компоненты цинк (1), сурьма (2)

7200 с), так и в неспеченных прессовках исследуемых порошковых материалов для всех рассматриваемых составов. При этом замечено, что характер распределения хрома во всех случаях примерно одинаков, хотя глубина проникновения для спеченных образцов несколько ниже. Можно предположить, что это вызвано как неодинаковой плотностью образцов, так и наличием образовавшихся в процессе спекания металлических контактов между частицами.

Сопоставляя рассчитанные коэффициенты диффузии хрома в исследуемых материалах с легирующими добавками (Cu, Sb, Zn) со значениями D для компактных материалов, видим, что их величины различаются между собой. Введение в состав порошковых сталей таких добавок, как сурьма и цинк, интенсифицирует диффузионный процесс. Полученные значения D для этих образцов несколько выше, чем для порошкового железа марки В-3, хотя и одного порядка (10^{-14} м²/с) [5]. Значение D для компактных материалов в идентичных условиях диффузионного отжига на порядок ниже (10^{-15} м²/с) [5]. Однако для образцов порошковых легированных сталей, полученных 2-кратным прессованием и спеканием, это различие становится меньшим. Аналогичное явление отмечается и с повышением температуры диффузионных отжигов. Возрастание времени диффузионных отжигов также приводит к некоторому снижению величины коэффициентов диффузии, приближая ее к значению D для компактных материалов.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии хрома в порошковых хромистых сталях с добавками сурьмы и цинка может быть представлена уравнениями (2) и (3) соответственно:

$$D_1 = 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(- (177000 \pm 9000)/RT), \quad (2)$$

$$D_2 = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(- (153000 \pm 7000)/RT). \quad (3)$$

Как видно из рис. 2, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые. Приведенные здесь значения коэффициентов диффузии являются средними арифметическими величинами двух — трех измерений.

Рассчитанные величины кажущихся энергий активации диффузии хрома в порошковых легированных материалах, содержащих сурьму или цинк (177000 и 153000 Дж/моль), ниже, чем для компактного материала железа (301000 Дж/моль) [5]. В то же время указанные значения энергий активации значительно ниже величины 406000 Дж/моль, приведенной в работе [7] для объемной диффузии хрома в γ -железе, и выше 126000 Дж/моль для смешанного типа диффузии.

Повышенная диффузионная подвижность хрома в рассматриваемых порошковых материалах по сравнению с компактным железом, вероятно, объясняется наличием различного рода макро- и микродефектов и образованием в исследуемом интервале температур жидкометаллической фазы в процессе спекания порошковых легированных сталей за счет наличия в них легкоплавких компонентов — меди, сурьмы и цинка.

Полученные нами значения D являются эффективными и включают в себя как объемный, так и поверхностно-граничный характер диффузии. Исследования показали, что вклад различных видов диффузии в общий процесс массопереноса вещества в зависимости от температуры различен. С повышением температуры вклад диффузии по границам зерен в общий диффузионный процесс быстро уменьшается.

Таким образом, введение в состав порошковых сталей, содержащих хром и медь, легкоплавких элементов таких, как сурьма и цинк, способствует повышению диффузионной подвижности хрома при спекании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / Под ред. В. Шатта.— М., 1983, с. 176.
2. Кунмов С. Д., Обросов В. А.— В кн.: Спеченные конструкционные материалы.— Киев, 1976, с. 185.
3. Грузин П. Л.— Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 2, с. 289.

4. Ларионов Л. И., Фильченко В. М.—В сб.: Диффузионные процессы в металлах. Киев, 1969, с. 61.
 5. Худокормов Д. Н., Керженцева Л. Ф., Самаль Г. И.—В сб.: Металлургия. Литейное производство и порошковая металлургия. Минск, 1974, вып. 6, с. 136.
 6. Бокштейн В. З.—В кн.: Диффузия и структура металлов. М., 1973, с. 208.
 7. Грузин П. Л.—Проблемы металловедения и физика металлов, 1955, № 3, с. 475.

УДК 547.458.83 : 543.251.1

В. М. СИДЕРКО, Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ,
 Ф. Н. КАПУЦКИЙ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ, Н. В. СВИРИДОВИЧ

ИОННЫЕ ФУНКЦИИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В последнее время все большее применение находят карбоксилсодержащие материалы на основе привитых сополимеров целлюлозы (ЦЛ) с полиакриловой (ПАК) или полиметакриловой (ПМАК) кислотой [1, 2]. Однако информация об их применении в разделительной технике, о факторах, определяющих проницаемость подобных мембран к ионам различной природы, к сожалению, отсутствует. Настоящая работа посвящена изучению селективности карбоксилсодержащих пленок с различной обменной емкостью (ОЕ) на основе привитых сополимеров ЦЛ — ПАК и ЦЛ — ПМАК.

Синтез сополимеров и отмывка их от гомополимеров проводились по методике [3]. Пленки отливали из 11 %-ных растворов сополимеров в смешанном растворителе диметилформамид (ДМФА) — оксид азота (IV) в объемном соотношении 4,9 : 1. Толщина пленок 25 мкм. В солевые формы образцы переводили обработкой 0,5 н растворами соответствующих солей. Мембранный потенциал измеряли с помощью ячейки, содержащей стандартный раствор соли или кислоты (10^{-2} моль/л) и ис-

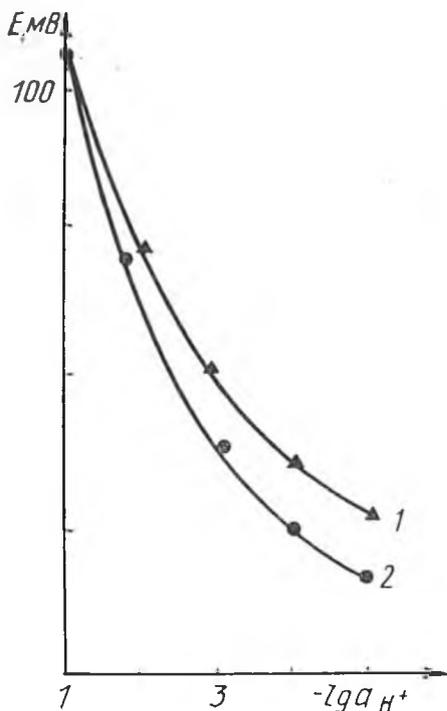


Рис. 1. Водородные функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК. Значения ОЕ, моль/г:
 1 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; 2 — $3,5 \cdot 10^{-3}$

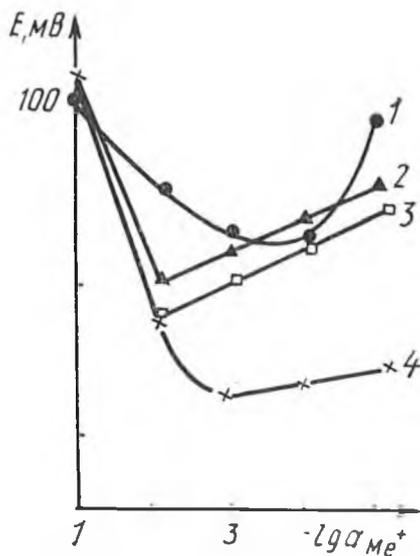


Рис. 2. Натриевые (1), кальциевые (2, 3) и цезиевые (4) функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК (1, 2, 4) и ЦЛ-ПМАК (3). Значения ОЕ, моль/г:
 1, 3 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; 2, 4 — $1,3 \cdot 10^{-3}$

следуемый раствор того же электролита (от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л), разделенные мембраной. В растворы помещали хлорсеребряные электроды. Величину мембранного потенциала измеряли милливольтметром рН-340.

Ранее было показано, что мембраны на основе карбоксиметилцеллюлозы обладают катионными функциями [4].

На рис. 1—3 представлены ионные функции мембран из сополимеров ЦЛ — ПАК и ЦЛ — ПМАК.

Как видно из рис. 1, мембраны в H^+ -форме в растворах соляной кислоты обладают катионообменными свойствами: через мембрану проходят ионы водорода, что обусловлено их большой подвижностью. С увеличением содержания карбоксильных групп наблюдается уменьшение положительных значений мембранного потенциала.

Солевые формы показывают высокую чувствительность к природе противоиона (см. рис. 2, 3). Они характеризуются положительными значениями диффузионного потенциала, но их изменение с уменьшением концентрации соответствующего иона во внешнем растворе происходит по-разному. У Cs^+ , K^+ , Na^+ -форм мембран наблюдается уменьшение значения потенциала, а затем его возрастание. У Li^+ и Mg^{2+} -форм значение мембранного потенциала проходит через максимум.

Наблюдаемые закономерности можно объяснить наличием в фазе полимера весьма сильных эффектов, обуславливающих преимущественный перенос через мембрану коионов (анионов). Эти эффекты, по-видимому, связаны с повышенной склонностью фиксированных ионов, образующихся при диссоциации карбоксильных групп, а также цепей целлюлозы за счет OH -групп, взаимодействовать с катионами и прочно удерживать их в гелевой фазе или на поверхности мембраны. Для указанных ионитов в большей степени характерна конденсация противоионов на полимерной матрице за счет действия сил электростатической природы. В свою очередь, большое содержание полярных групп определяет

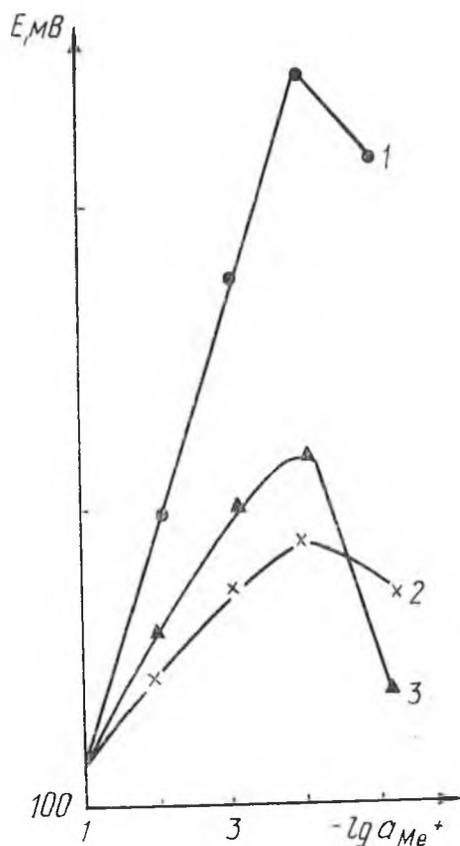
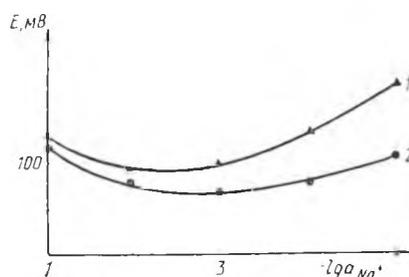


Рис. 3. Магниево (1) и литиевые (2, 3) функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК (1) и ЦЛ-ПМАК (2, 3). Значения OE , моль/г:

1 — $1,3 \cdot 10^{-3}$; 2 — $2,2 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2,6 \cdot 10^{-3}$

Рис. 4. Натриевые функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПМАК. $OE = 2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Катионы:

1 — J^- ; 2 — Br^-



ковалентное связывание катионов. Оба эффекта приводят к существенному снижению подвижности противоионов в фазе мембраны.

С изменением природы противоиона (см. рис. 2) заметно меняется характер концентрационной зависимости мембранного потенциала: при переходе от Cs^+ к K^+ и Na^+ (с уменьшением подвижности катиона) наблюдается возрастание положительных значений мембранного потенциала.

При дальнейшем уменьшении подвижности катиона (см. рис. 3) мембраны приобретают анионообменные свойства вследствие преимущественного переноса заряда за счет коионов несмотря на то, что концентрации последних в гелевой фазе ниже концентрации противоионов.

Экстремальная зависимость кривых $E-I_{\text{га}}$ указывает на существование двух противоположно направленных эффектов, зависящих от концентрации контактирующего с мембраной электролита. Возрастание положительного значения E при разбавлении внешнего раствора можно рассматривать как результат усиления связывания противоионов цепями полиэлектролита [5], что соответствует возрастанию вклада коионов в перенос заряда. Однако с разбавлением раствора уменьшается необменная сорбция. Снижение в связи с этим концентрации коионов в гелевой фазе вызывает действие, противоположное конденсации противоионов.

Для солевых форм мембран значение E зависит от природы коиона (рис. 4). С уменьшением радиуса аниона E приобретает меньшие положительные значения. Таким образом, чем больше гидратирован коион, тем меньше его вклад в перенос заряда через мембрану.

Проведенное исследование свидетельствует о сложности ионного обмена и переноса заряда через мембрану на основе привитых сополимеров целлюлозы. Сочетание электростатически, ковалентно и необменно поглощенных ионов обуславливает довольно высокую чувствительность мембранного потенциала к природе противоиона и коиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М. П.— Хим. волокна, 1975, № 5, с. 5.
2. Роговин З. А.— Хим. волокна, 1974, № 6, с. 5.
3. Сидерко В. М., Гайдук Н. А., Павлюченко Г. М., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.—Весті Академії наук БССР. Сер. хім. наук, 1981, № 3, с. 73.
4. Сидерко В. М., Мечковский С. А., Капуцкий Ф. Н., Горбатько Е. Т.—Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технол., 1983, т. 26 № 4, с. 450.
5. Devore D. J., Manning G. S.—J. Phys. Chem., 1974, v. 78, N 12, p. 1242.

УДК 547.384+547.442

В. А. МЕЖЕНЦЕВ, И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. НОВИКОВ

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОСНОВНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ α , β - И β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние десятилетия в области методов синтеза непредельных карбонильных соединений, проблема получения α , β - и β , γ -непредельных кетонов, содержащих подвижные атомы водорода в α - или γ -положениях по отношению к карбонилу, до настоящего времени остается актуальной. В рамках традиционных методов конденсации, требующих применения основных или кислотных катализаторов, зачастую удается получить лишь смеси сопряженного и несопряженного кетонов [1—2] либо продукты их последующих превращений [3—4]. В работах [5—6] описаны эффективные способы получения β , γ -непредельных кетонов ряда 4-метил-1-арил-3-пентен-1-она, однако эти методы многостадийны.

В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты синтеза и основно-каталитических превращений ряда арилалифатических α , β - и β , γ -непредельных кетонов, содержащих подвижные атомы водорода в α - или γ -положениях.

α , β - и β , γ -непредельные кетоны

Соединение	R	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$, °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		Брутто-формула
					С	Н	С	Н	
II	CH ₃	62	100—102(2)	1,5396	82,5	8,1	82,7	8,0	C ₁₂ H ₁₄ O
III	C ₂ H ₅	73	90—91(1)	1,5382	82,6	8,6	82,9	8,5	C ₁₃ H ₁₆ O
IV	C ₃ H ₇	69	126—127(2)	1,5310	86,1	7,3	86,4	7,2	C ₁₄ H ₁₈ O
V	CH ₃	83	98—99(2)	1,5378	82,4	7,9	82,7	8,0	C ₁₂ H ₁₄ O
VI	C ₂ H ₅	70	113—114(1,5)	1,5298	82,7	8,6	82,9	8,5	C ₁₃ H ₁₆ O

Таблица 2

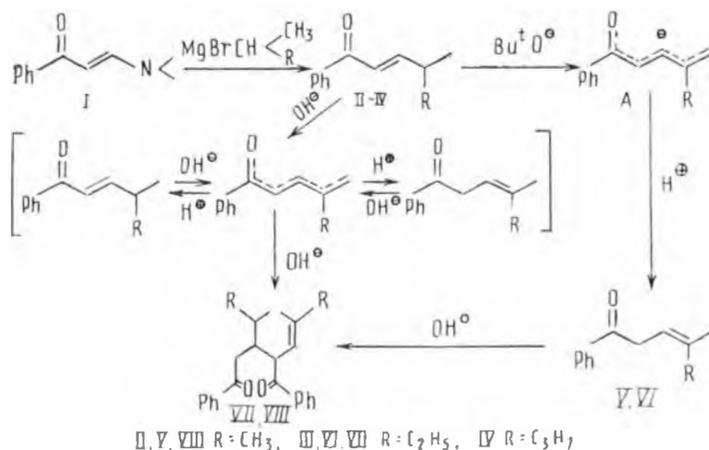
Параметры спектров ПМР α , β - и β , γ -непредельных кетонов II—VI

Соединение	R	Химические сдвиги, δ м. д.
II	CH ₃	1,04 (6H, д, $I=7$ Гц), 2,44 (1H, м), 6,68 (2H, м), 7,0—7,78 (5H, м, аромат.)
	C ₂ H ₅	0,94 (3H, т, $I=7$ Гц), 1,02 (3H, д, $I=6$ Гц), 1,40 (2H, м, $I=7$ Гц), 2,16 (1H, м, $I=6$ Гц), 6,64 (2H, м, $I=16$ Гц), 7,16 (3H, м), 7,64 (2H, м)
III	C ₃ H ₇	0,84 (3H, м), 0,99 (3H, д, $I=7$ Гц), 1,25 (4H, м), 2,15 (1H, м, $I=7$ Гц), 6,80 (2H, м, $I=16$ Гц), 7,40 (3H, м), 7,84 (2H, м)
IV	CH ₃	1,69 (6H, 2 с), 3,52 (2H, д), 5,36 (1H, тм), 7,31 (3H, м), 7,82 (2H, м)
V	C ₂ H ₅	1,00 (3H, т, $I=7$ Гц), 1,70 и 1,77 (3H, 2м), 2,10 (2H, м), 3,72 (2H, д, $I=7$ Гц), 5,46 (1H, тм), 7,52 (3H, м), 8,00 (2H, м)
VI*	C ₂ H ₅	

* Смесь E- и Z-изомеров в соотношении 3:4 (из соотношения интегральных интенсивностей протонов метильных групп при olefinовой связи в области 1,70 и 1,77 м. д.).

Арилалифатические α -кетоолефины II—IV (табл. 1) синтезированы взаимодействием 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она I с избытком соответствующих алкилмагнийбромидов в эфире, в смеси эфир — бензол или эфир — тетрагидрофуран в соответствии с известной [7] реакцией.

По данным ПМР спектров (табл. 2), в исследованной реакции образования β , γ -непредельных кетонов не наблюдается, а синтезированные соединения II—IV представляют собой индивидуальные α -кетоолефины с константой спин-спинового взаимодействия $I=16$ Гц (CH=CH-транс).



С целью выяснения основных путей превращения синтезированных α -кетоолефинов в присутствии оснований нами исследовано поведение синтезированных кетонов при действии спиртовых растворов щелочей и трет-бутилата калия. Как оказалось, при взаимодействии 4-метил-1-фенил-2-гексен-1-она III с каталитическими количествами едкого кали образуется равновесная смесь III и 4-метил-1-фенил-3-гексен-1-она VI, которая при увеличении количества и концентрации основания, как и в случае, ранее описанном лишь на примерах изобутилиденацетофенона II и его гомологов [4], подвергается межмолекулярной конденсации Михаэля с образованием ациклического β , γ -непредельного 1,5-дикетона VII с выходом до 95 %. В случае 4-метил-1-фенил-2-гептен-1-она IV взаимодействие со спиртовыми растворами щелочей сопровождается образованием сложной смеси продуктов и выделить соответствующий 1,5-дикетон не удается.

Иначе протекает взаимодействие кетонов II и III с трет-бутилатом калия. В присутствии последнего в количестве, меньшем эквимолярного, наблюдается протекание процессов изомеризации и самоконденсации. Нагревание кетонов II и III в трет-бутаноле в присутствии избытка трет-бутилата с последующей нейтрализацией при 40—70 °С соляной или уксусной кислотой приводит к смеси сопряженного и несопряженного кетонов. Напротив, нейтрализация реакционной смеси при пониженной температуре приводит исключительно к β , γ -непредельным кетонам V и VI соответственно. Отсутствие в продуктах реакции сопряженного кетона в этом случае можно объяснить протонированием мезомерного диенолят-аниона A, которое направляется кинетически преимущественно по α -углеродному атому [8, 9].

Установлено также, что синтезированные β , γ -непредельные кетоны V и VI в присутствии спиртовых растворов щелочей, как и в случае их сопряженных изомеров, подвергаются самоконденсации с образованием β , γ -непредельных 1,5-дикетонов VII, VIII.

Строение полученных соединений доказано элементарным анализом, ИК, ПМР, УФ и масс-спектрами, а также совпадением физико-химических характеристик для известных соединений II, V, VIII [5, 10, 11].

Масс-спектры низкого разрешения содержат интенсивные пики молекулярных ионов, соответствующие вычисленным значениям молекулярных масс β , γ -непредельных кетонов V, VI, пики осколочных ионов $M^+ - 15$, $M^+ - 18$, $M^+ - R$, а также пики ионных фрагментов $C_6H_5^+$, $C_6H_5CO^+$ и $CH_2CH=C(CH_3)R^+$.

Масс-спектрометрическое определение молекулярной массы соединения VII соответствует предложенной структуре ациклического 1,5-дикетона ($M^+ 376$). Исследование распада дикетона VII под действием электронного удара показало, что основные пути фрагментации молекулярного иона M^+ связаны с потерей им изобутильного, бензоильного и феноцильного фрагментов (соответственно m/e 319, 271 и 257) и элиминированием непредельного кетона (m/e 188). Последующая фрагментация осколочных ионов также соответствует структуре соединения VII.

Строение всех полученных соединений доказано спектрами ПМР (см. табл. 2, экспер. часть), взаимодействие мультиплетов и отнесение сигналов протонов проведено на основании данных двойного магнитного резонанса.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных веществ сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr, в пленке и в растворе CCl_4 . Спектры ПМР записаны на спектрометрах Varian HA-100 и JNMPS-100 при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ, химические сдвиги измерены в δ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 30 и 70 эВ и температуре напуска 20 и 40 °С; интенсивность пиков дана от максимального. Индивидуальность полученных

соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol uv-254, а также методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (10 %-ный силиконовый эластомер SE-30 на хроматоне N-AW). Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1, параметры спектров ПМР — в табл. 2.

4-Метил-1-фенил-2-гексен-1-он III. Метод А. Прибавляют 214 г (1,22 г-мол) 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она I (синтезирован в соответствии с [12], $t_{пл.}$ 91—92 °С) и 2 л реактива Гриньяра, полученного из 50 г (2,05 г-мол) магния и 280 г (2,045 г-мол) вторичного бромистого бутила, выдерживают при комнатной температуре в течение 10 ч и затем кипятят в течение 2 ч. Охлажденную реакционную смесь при температуре 0 °С разлагают насыщенным раствором хлористого аммония (300 мл), эфирные вытяжки промывают 5 %-ным раствором соляной кислоты (~3 л) до исчезновения аминных продуктов по данным ТСХ, затем промывают раствором соды, водой, сушат сульфатом магния. Растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме и получают 168,3 г (73,4 %) α , β -непредельного кетона III.

Метод Б. К 0,45 г-мол реактива Гриньяра, полученного из вторичного бромистого бутила аналогично приведенному, в 300 мл эфира при температуре кипения эфира прибавляют по каплям раствор 52,5 г (0,3 г-мол) 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она I в смеси 600 мл бензола и 250 мл эфира и кипятят в течение 2,5 ч. Выделение непредельного кетона III проводят аналогично приведенному. Получено 36 г (63,8 %) кетона III.

При использовании смеси эфир — тетрагидрофуран выход соединения III — 52 %.

ИК спектр (пленка): 1673, 1668 $см^{-1}$ — $\nu_{C=O}$; 1652, 1623 $см^{-1}$ — $\nu_{C=C}$.

4-Метил-1-фенил-2-пентен-1-он II и 4-метил-1-фенил-2-гептен-1-он IV. Соединения II и IV получены по методу «Б» в смеси эфир — бензол, при молярном соотношении β -аминоенон I: алкилмагнибромид 1 : 1,2. Выход кетона II — 62 %, III — 69 %.

2-Метил-6-изобутил-5,7-дibenzoил-3-гептен VII. Смесь, содержащую 24 г (0,128 г-мол) 4-метил-1-фенил-2-гексен-1-она III и 2 г едкого кали, в 25 мл метанола выдерживают при комнатной температуре в течение суток, затем разбавляют водой, нейтрализуют разбавленной уксусной кислотой, кристаллический продукт отфильтровывают, промывают на фильтре водой, охлажденным метанолом и кристаллизуют из метанола. Получают 22,7 г (94,6 %) дикетона VII.

Соединение VII получено также взаимодействием 0,15 г-мол 4-метил-1-фенил-3-гексен-1-она V с 4 г едкого кали в 20 мл метанола при температуре 40—50 °С с выходом 54,6 %.

УФ спектр: λ_{max} 243 нм (этанол).

Масс-спектр: 376(3), 319(3), 271(7), 262(4), 257(3), 256(2), 248(4), 247(25), 205(3), 199(7), 189(4), 188(3), 187(3), 153(6), 152(55), 151(10), 124(2), 123(16), 109(2), 106(9), 105(100), 95(6), 91(3), 83(4), 81(3), 78(2), 77(24), 73(2), 69(2), 67(2), 57(12), 55(6), 43(2), 41(6), 39(3), 38(3).

ИК спектр: (KBr) 1678 $см^{-1}$ $\nu_{C=O}$, (CCl₄) 1695 $см^{-1}$ $\nu_{C=O}$, 1605 $см^{-1}$ $\nu_{C=C}$ аромат.

Спектр ПМР: 0,66 (3H, т, $\overline{CH_3CH_2CH}$), 0,82 (3H, д, $\overline{CH_3CH}$), 0,84 (3H, т, $\overline{CH_3CH_2C=}$), 1,34 (2H, м, $\overline{CH_3CH_2OH}$), 1,58 (2H, м, $\overline{CH_2C=}$), 1,68 (3H, с, $\overline{CH_3C=}$), 1,80—3,30 (4H, м, $\overline{COCH_2CHCHCH_3}$), 4,30 (1H, 2д, J=10 Гц, J=9 Гц, $\overline{CHCH=}$), 4,98 (1H, д, J=10 Гц, $\overline{CH=}$), 7,40 (6H, м) и 7,84 (4H, м) — ароматические.

4-Метил-1-фенил-3-пентен-1-он V и 4-Метил-1-фенил-3-гексен-1-он VI. К раствору 3,7 г калия в 120 мл трет-бутанола прибавляют 0,04 г-мол соответствующего α -кетоолефина II или III и кипятят в течение 20—25 минут. Охлажденную реакционную смесь выливают в ледяную воду,

содержащую эквимольное количество уксусной кислоты. Продукт экстрагируют гексаном или бензолом, фильтруют через 5 см окиси алюминия, растворитель упаривают и выделяют β , γ -непредельные кетоны V или VI. Выход V — 83,3 %, VI — 69,8 %.

2-Метил-5-изопропил-4,6-дibenзоил-2-гексен VIII. Получен димеризацией 4-метил-1-фенил-3-пентен-1-она V выдерживанием смеси 0,13 г-мол V с раствором 4 г едкого кали в 20 мл метанола при температуре 40—50 °С в течение 60 мин. Выделение продукта проводят аналогично соединению VII. Выход diketона VIII — 64,7 %. Физико-химические константы соответствуют известным [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США № 4062894.
2. Пат. ФРГ № 1643751.
3. Nielsen A. T., Moore D. W., Highberg K.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, N 10, p. 3691.
4. Новиков Л. С., Тищенко И. Г.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1970, № 5, с. 79.
5. Engel N., Kubel B., Steglich W.—Angew. Chem., 1977, t. 89, Nr 6, s. 408.
6. Kachinaki J. L. C., Salomon R. G.—Tetrahedron Lett., 1977, N 37, p. 3235.
7. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф.—ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 6, с. 1154.
8. Ringold H. J., Malhotra K.—Tetrahedron Lett., 1962, p. 669.
9. Уоринг А. Дж.—В кн.: Общая органическая химия. М., 1982, с. 1801.
10. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1967, с. 123.
11. Anet R.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 246.
12. Кочетков Н. К., Иванова М. Г., Несмеянов А. Н.—Изв. АН СССР, ОХН, 1956, с. 676.

УДК 661.728.8

*Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, А. И. КУМАЧЕВ,
Е. В. ГЕРТ, Д. Д. ГРИНШПАН, Ф. Н. КАПУЦКИЙ*

СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН, СФОРМОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ И ИХ ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ

Модификация целлюлозы (Ц) синтетическими полимерами, в частности полиакрилонитрилом (ПАН), представляет интерес с точки зрения возможности создания композиционных материалов, сочетающих положительные свойства обоих компонентов. Предложен метод получения волокон из целлюлозы и ПАН путем их формования из растворов смеси ацетата целлюлозы и ПАН в диметилформамиде (ДМФ) с последующим омылением ацетата целлюлозы в готовом волокне [1]. Однако волокна, полученные таким способом, имели невысокие прочностные показатели [2], а сам процесс их изготовления оказался недостаточно технологичным. Закиров с сотр. [3] получали волокна прямой переработкой растворов целлюлозы и ПАН в 70 %-ном растворе хлорида цинка. Однако из-за сильной деструкции целлюлозы в этой системе предлагаемый способ также не вышел за рамки лабораторных исследований. Авторами работы [4] в условиях опытной установки из растворов смеси Ц-ПАН в ДМФ, содержащем небольшое количество N_2O_4 , получены смешанные волокна с удовлетворительными физико-механическими характеристиками. Однако растворы смеси Ц-ПАН при хранении расслаиваются, что затрудняет их переработку в изделия, поэтому возникла необходимость вводить в растворы их сополимер [4].

С целью улучшения совместимости целлюлозы с ПАН мы вводили в растворы добавки их привитого сополимера и изучали влияние этих добавок на свойства формируемых из полученных растворов смешанных волокон.

В качестве исходных материалов использовали сульфатную целлюлозу (СП=1200), ПАН (M=58000) и промышленный привитый сополи-

мер марки «Мтилон-В» (СПЛ), содержащий 34 % ПАН. Растворителем служила смесь ДМФ марки «ч» с оксидом азота (IV), содержащим 99 % N_2O_4 . Прядильные растворы готовили путем смешения раствора целлюлозы, полученного в системе ДМФ- N_2O_4 при комнатной температуре, и совместного раствора ПАН и СПЛ, приготовленного при 40—50 °С в этом же растворителе. Таким способом нами были получены растворы с соотношением Ц : ПАН = (90—50) : (10—50) и содержанием СПЛ 5—40 % от массы полимеров. Формование волокон осуществляли на лабораторной установке МУЛ-1 [5]. Механические характеристики нитей определяли на машине РМ-3, устойчивость волокон к многократным деформациям — по методике [6]. Средняя относительная ошибка измерений механической прочности волокон составила 5 %. Степень набухания волокон в воде определяли методом центрифугирования [7]. Скорость распространения звука в исследуемых волокнах измеряли импульсным методом на частоте 10 КГц. Абсолютная погрешность измерения составила 25 м/с. Рентгенограммы записывали на приборе УРС-10 (CuK_{α} -излучение, N_i -фильтр).

Таблица 1

Скорость распространения звука в волокнах Ц-ПАН-СПЛ, м/с

Соотношение Ц:ПАН	Количество вводимого привитого сополимера, %					
	0	5	10	20	30	40
90 : 10	3500	3650	3150	2900	2700	2700
80 : 20	3500	3550	3500	3250	3200	2900
70 : 30	3500	3600	3400	3200	3100	3000
60 : 40	2800	3200	3200	3000	3000	2950
50 : 50	—	3000	3000	3000	2800	2600

С учетом того, что все волокна были получены в одинаковых условиях и имели одну и ту же степень вытяжки, измерение скорости распространения звука ($v_{зв.}$) может служить весьма удобной характеристикой совместимости компонентов полимерной композиции. Действительно, введение в композиции Ц-ПАН их привитого сополимера приводит к значительному изменению величины $v_{зв.}$ в экспериментальных образцах волокон: от 2600 до 3650 м/с (табл. 1). Таким образом, введением СПЛ можно существенно изменять энергию межмолекулярных взаимодействий в волокнах. Наибольшими энергиями межмолекулярных взаимодействий характеризуются волокна, полученные из смесей, содержащих до 30 % ПАН и 5—10 % СПЛ (см. табл. 1). Эти композиции следует рассматривать как перспективные для получения волокон с улучшенными физико-механическими показателями. Для проверки этого предположения выполнены исследования деформационно-прочностных свойств полученных волокон. Как следует из рис. 1, волокна, сформованные из смесей, содержащих до 30 % ПАН и 5—10 % сополимера, действительно характеризуются наиболее высокими физико-механическими показателями. Кроме того, введение СПЛ Ц/ПАН позволило получить волокно из смеси Ц-ПАН даже при их соотношении 50 : 50.

Оценка степени кристалличности и ориентационной упорядоченности проведена для волокон, содержащих 30 % ПАН. Эти волокна характеризуются значительно меньшей кристалличностью по сравнению с вискозным шелком (рис. 2) [8]. Это следует из практически полного неразрешения и размытости экваториальных рефлексов 101 и 002 гидратцеллюлозы, а также очень слабого проявления рефлекса 10 $\bar{1}$. На текстур-рентгенограмме композиции Ц-ПАН (70 : 30) присутствуют рефлексы, принадлежащие как гидратцеллюлозе, так и ПАН. Таким образом, каждый из компонентов смеси образует в процессе формования протяжен-

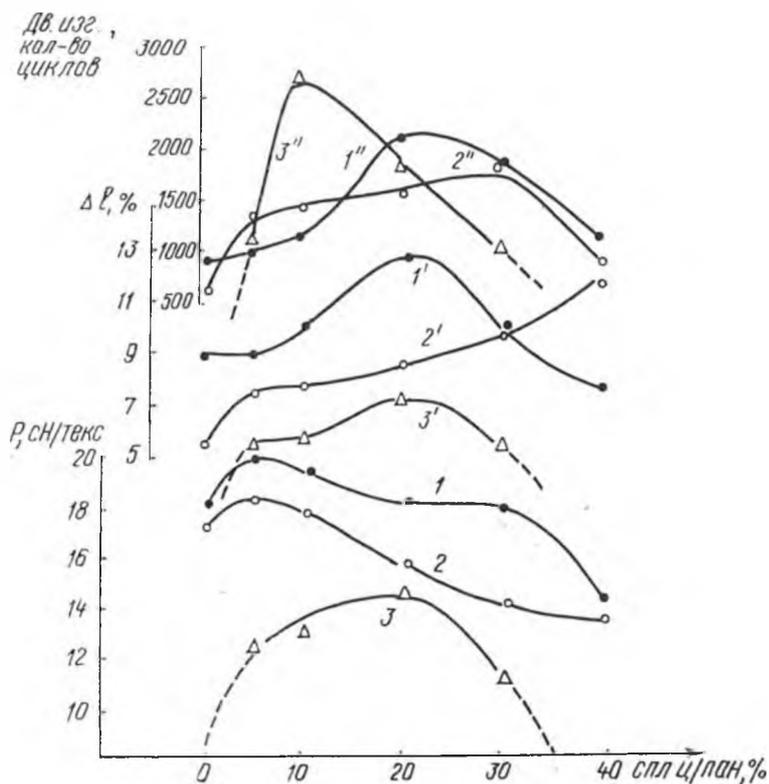


Рис. 1. Зависимость прочности (P), удлинения (Δ) и двойных изгибов (Дв. изг.) волокон от количества привитого сополимера в смесях Ц-ПАН состава:

1, 1', 1'' — 90:10; 2, 2', 2'' — 70:30; 3, 3', 3'' — 50:50

ности, обладающие свойствами отдельной фазы. Причем в данном случае преобладающий компонент, т. е. целлюлоза, ориентирован гораздо лучше ПАН. Из сравнения текстурентгенограмм промышленного полиакрилонитрильного волокна и экспериментальных следует, что в первом случае ориентация синтетического компонента значительно выше. Введение в смесь Ц-ПАН их привитого сополимера не приводит к резкому изменению описанных закономерностей. Однако по мере увеличения содержания сополимера от 5 до 40 % происходит закономерное

возрастание интенсивности и остроты рефлексов, присущих ПАН. Кроме того, повышение содержания СПЛ в системе приводит к заметному улучшению четкости всех рефлексов рентгенограмм. Несмотря на это основной рефлекс ПАН в данной системе проявляется скорее в виде разорванного дебаевского кольца, нежели в виде дуг, характерных для отчетливо выраженной аксиальной текстуры, что также указывает на низкую ориентацию синтетического компонента в данной системе. Полученные закономерности аналогичны описанным ранее в работе [9], в кото-

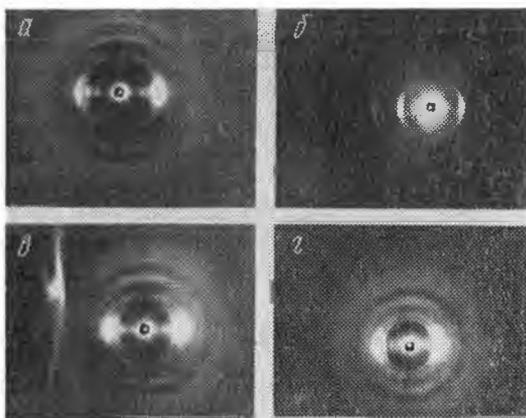


Рис. 2. Рентгенограммы гидратцеллюлозного волокна (а), полиакрилонитрильного (б), бicomпонентного Ц-ПАН состава 70:30 (в) и бicomпонентного Ц-ПАН состава 70:30 с содержанием привитого сополимера 40 % (г)

рой были проведены структурные исследования смешанных пленок состава целлюлоза — полиметилметакрилат методами рентгенографии и электронной микроскопии. Эти пленки представляют собой микрогетерогенную смесь компонентов, что позволяет отнести изученные нами системы также к микрогетерогенным.

Т а б л и ц а 2

Степень набухания в воде волокон Ц-ПАН-СПЛ, %

Соотношение Ц:ПАН	Количество вводимого привитого сополимера, %					
	0	5	10	20	30	40
90 : 10	144	191	188	243	172	269
80 : 20	88	129	106	112	104	156
70 : 30	71	56	84	73	81	123
60 : 40	114	92	161	91	85	81
50 : 50	—	131	146	129	139	131

Зависимость степени набухания смесевых волокон Ц-ПАН от количества ПАН в системе имеет экстремальный характер (табл. 2). Такой характер зависимости можно объяснить, с одной стороны, увеличением содержания гидрофобного ПАН в волокне, уменьшающего степень набухания, а с другой — увеличение содержания ПАН повышает гетерогенность системы и, следовательно, пористость волокон. Введение привитого сополимера, способствующего улучшению совместности полимеров, должно приводить к образованию более плотной структуры и, следовательно, к закономерному падению степени набухания. Именно такой характер зависимости между содержанием СПЛ в смеси и степенью набухания композиционных волокон наблюдается для наиболее быстро расслаивающихся систем Ц-ПАН составов 60 : 40 и 50 : 50. При содержании в смеси 10—30 % ПАН однозначная корреляция между количеством добавляемого сополимера и набуханием волокон отсутствует. Как видно из данных табл. 2, с увеличением содержания СПЛ для этих соотношений компонентов степень набухания, как правило, возрастает. Эти результаты несколько отличаются от данных, полученных при исследовании системы ацетат целлюлозы — ПАН — привитой сополимер, когда введение сополимера при всех соотношениях приводило к уплотнению структуры волокон на всех уровнях [10].

Таким образом, проведенные исследования структуры и физико-механических характеристик волокон состава Ц-ПАН-СПЛ путем определения скорости распространения звука, степени набухания, текстуррентгенограммы волокон свидетельствуют о том, что полученные нами композиционные волокна следует рассматривать как микрогетерогенные системы, характеристики которых зависят от соотношения Ц : ПАН и количества вводимого привитого сополимера. Добавка привитого сополимера как связующего агента обуславливает более высокую совместимость компонентов в растворе, что приводит в ряде случаев к повышению прочностных характеристик нитей. К тому же увеличение содержания сополимера свыше 20—30 % (в зависимости от соотношения Ц : ПАН) способствует, по-видимому, возрастанию степени гетерогенности раствора (СПЛ несовместим ни с целлюлозой, ни с ПАН) и разрушению структуры сформованного из него волокна, что, в свою очередь, обуславливает падение прочностных показателей. Проявлением этих взаимопротивоположных тенденций и можно объяснить экстремальный характер изменения физико-механических показателей волокон, содержащих различное количество привитого сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cates D., White H.—J. Polym. Sci., 1956, v. 20, p. 181—195.
2. Рассолова Э. А. и др.—Хим. волокна, 1972, № 5, с. 4.
3. Закиров И. З., Симасова С. И., Хасанов А. В.—В сб.: II национальная конференция. Химични влакна. Производство и переработка. Варна, 1976, с. 230.
- * 4. Савицкая Т. А. и др.—В препринтах III Международного симпозиума по химическим волокнам. Калинин, 1981, т. 5, с. 126.
5. Бильдюкевич Т. Д., Капуцкий Ф. Н., Гриншпан Д. Д.—Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 10, с. 2361.
6. Демина Н. В. и др. Методы физико-механических испытаний химических волокон, нитей, пленок.—М., 1969, с. 170.
7. Капуцкий В. Е., Капуцкий Ф. Н., Ермоленко И. Н.—Вестн АН БССР, Сер. хим. наук, 1970, № 6, с. 42.
8. Герт Е. В. и др.—Химия древесины, 1983, № 5, с. 56.
9. Капуцкий Ф. Н. и др.—Высокомолекул. соединения, 1979, т. Б21, № 5, с. 357.
10. Закиров И. З. и др.—Хим. волокна, 1969, № 6, с. 20.

УДК 66.067.38-278(063)

А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Предприняты попытки количественной интерпретации кривых задерживания с целью прогнозирования свойств мембран по задерживанию веществ известной молекулярной массы, расчету конкретных процессов фракционирования и разделения. В работах [1—2] изучена возможность аппроксимации кривых задерживания мембран различных типов нормально-логарифмическим распределением, что позволило авторам провести сравнительную оценку селективных свойств мембран и определить условия их оптимального выбора для разделения многокомпонентных смесей. Недостатком этого метода является необходимость подбора параметров распределения для каждой конкретной мембраны, а также сложность расчетов. Купер и Ван Дирвеер [3] предложили другой метод оценки кривых задерживания $R(M)$, заключающийся в том, что при переходе к координатным осям типа $\log f(R) - \lg M$ зависимость $R(M)$ может быть представлена прямой линией. Однако авторы [3] не привели явного вида функции $f(R)$, что затрудняет применение этого метода. Неоправданным, на наш взгляд, является использование в указанных методах в качестве характеристики мембраны так называемой среднemasовой массы задерживания $M_{\text{н}}$, поскольку практическая ценность этого параметра сомнительна. Так, нетрудно показать, что мембраны с совпадающими значениями $M_{\text{н}}$, но различающиеся по селективным свойствам, будут обеспечивать полное задерживание растворенных веществ, значительно различающихся по молекулярной массе, и для прогнозирования области их применения необходимы дополнительные расчеты.

В данной работе предлагается метод количественной оценки селективных свойств ультрафильтрационных мембран, который также основан на спрямлении кривых задерживания при переходе к координатным осям $\text{tg } K(R=0,5) - \lg M$.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили экспериментальные мембраны из регенерированной целлюлозы, полученные из ее растворов в смеси диметилформамид — оксид азота (IV) [4], краткая характеристика которых следующая:

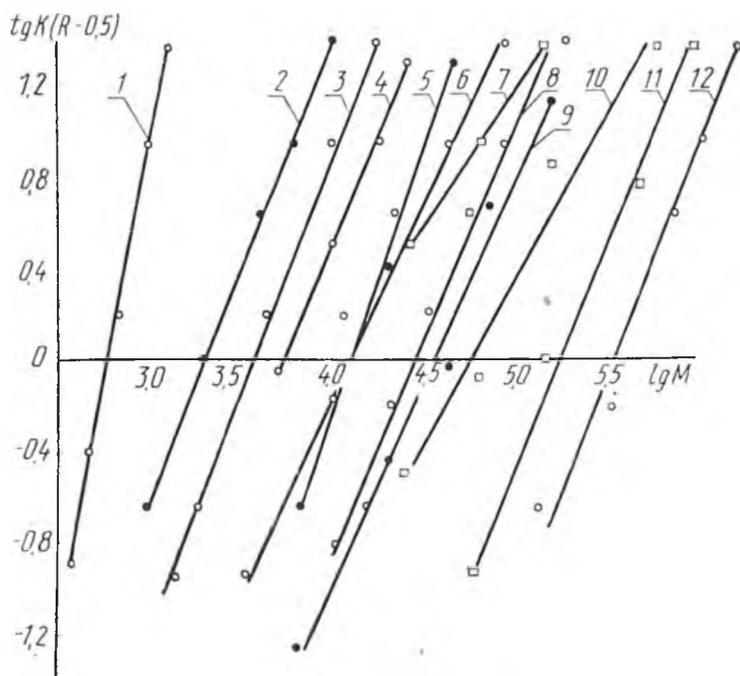
Марка мембраны	М—20	М—40	М—70	М—160
Производительность при $P = 0,1$ МПа, л/м ² ·ч	14—17	40—45	70—80	90—120
Номинальный молекулярно-массовый предел (M_N)	20000	40000	70000	160000

Кроме того, изучали селективные свойства ацетатцеллюлозной мембраны УАМ-200 (ВНИИСС) и мембран на основе сополимера *N*-винилпирролидона с метилметакрилатом Рипор-3 и Рипор-4 (НПО Биохимреактив). Используются также литературные данные [5, 6] по задерживанию растворенных веществ мембранами фирм Millipore и Amicon.

Калибровку мембран проводили на ультрафильтрационной ячейке ФМО2-200 при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С. Скорость перемешивания составляла 600—700 об/мин.

В качестве веществ-калибрантов ультрафильтрационных мембран использовали водные растворы высокоочищенных глобулярных белков и специально фракционированные промышленные полиэтиленгликоли (производство Schüchardt-München, ФРГ). Исходная концентрация белков составляла 0,1, полиэтиленгликолей — 0,3 %.

Концентрации полиэтиленгликолей определяли на интерферометре ИТР-2; концентрации белков — на спектрофотометре Spcord uv-vis (ГДР) при 280 нм по заранее построенным калибровочным кривым.



Зависимость коэффициента задерживания ультрафильтрационных мембран от молекулярной массы растворенного вещества в координатных осях $\text{tg } K(R - 0,5)$ — $\lg M$.

Мембраны фирмы Millipore:

1 — PSAC; 3 — PTGC; 6 — PSED; 8 — PTHK; 12 — PSVP.

Мембраны фирмы Amicon:

4 — УМ-10; 7 — РМ-30; 10 — ХМ-100А; 11 — ХМ-300А. Экспериментальные мембраны из регенерированной целлюлозы: 2 — М-20; 5 — М-40; 9 — М-160

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены зависимости коэффициента задерживания от молекулярной массы в координатах $\text{tg } K(R - 0,5)$ — $\lg M$, где K — эмпирический коэффициент, равный 1,9*. Как видно из рисунка, зависимость степени задерживания растворенных веществ как для экспери-

* Расчет коэффициента K осуществляли на ЭКВМ Электроника БЗ-28 по специальной программе.

ментальных, так и для промышленных мембран от молекулярной массы с достаточной степенью точности определяется выражением:

$$\operatorname{tg} K(R - 0,5) = a \lg M + b. \quad (1)$$

В качестве параметра, характеризующего задерживающую способность мембран, мы выбрали значение молекулярной массы вещества, которое задерживается мембраной на 99,9 %:

$$\lg M_{99,9} = \frac{1,39 - b}{a}, \quad (2)$$

а для оценки селективных свойств — тангенс угла наклона прямой $R(M)$ в новых координатах.

Использование в качестве характеристики ультрафильтрационных мембран величины $M_{99,9}$ вместо широко употребляемого в настоящее время номинального молекулярно-массового предела или тем более M_w имеет ряд преимуществ, поскольку позволяет сделать более корректный выбор мембраны для конкретного процесса разделения. Это весьма важно с практической точки зрения вследствие того, что даже небольшое прохождение вещества через мембрану может привести к значительным потерям целевого продукта. Например, по данным [7], при 5 % прохождении вещества через мембрану и 10-кратном обмене при диафильтрации количество потерь составит 39 %. Поэтому, хотя значения номинального молекулярно-массового предела, например, для мембран М-10 и РМ-30 составляет 10 и 30 тыс., применять их целесообразно, как следует из данных таблицы, при концентрировании или очистке высокомолекулярных соединений с молекулярной массой не менее 28 и 125 тыс. соответственно.

Селективные свойства ультрафильтрационных мембран

Марка мембраны	M_N	Параметр a	$M_{99,9}$
PSAC	1000	$4,21 \pm 0,53$	1300
PTGC	10000	$2,10 \pm 0,55$	16000
PSED	25000	$1,67 \pm 0,28$	79000
PTHK	70000	$1,89 \pm 0,23$	158000
PSVP	1000000	$1,58 \pm 0,33$	2500000
УМ-10	10000	$1,95 \pm 0,15$	28000
РМ-30	30000	$1,16 \pm 0,27$	125000
ХМ-100А	100000	$1,51 \pm 0,61$	470000
ХМ-300А	300000	$1,92 \pm 0,45$	950000
УАМ-200	—	$2,01 \pm 0,25$	50000
Рипор-4	—	$1,35 \pm 0,25$	60000
Рипор-3	—	$1,55 \pm 0,19$	76000
М-20*	20000	$2,04 \pm 0,09$	10000
М-40	40000	$2,16 \pm 0,15$	50000
М-70	70000	$1,87 \pm 0,16$	100000
М-160	160000	$1,69 \pm 0,21$	240000

* Калибровка мембраны М-20 проводилась с использованием полиэтиленгликолей.

Как видно из данных таблицы, значение тангенса угла наклона (a) прямых $R(M)$, определенное по методу наименьших квадратов, различно для исследуемых ультрафильтрационных мембран и может служить количественной характеристикой их селективных свойств. Довольно значительное стандартное отклонение его значений, что особенно заметно

для величин, рассчитанных на основе литературных данных, можно объяснить тем, что данные по задерживающей способности мембран, указанные в каталогах, усреднены по большому числу партий и не являются точными для индивидуальной мембраны [6]. С другой стороны, стандартная процедура определения кривой задерживания, кроме существенной трудоемкости, характеризуется значительной погрешностью, связанной с влиянием примесей, а также с возможным изменением свойств мембран в процессе длительной калибровки [7]. Однако несмотря на это предложенный метод может успешно применяться для прогнозирования разделяющей способности мембран. Так, например, использование предлагаемого метода позволяет прогнозировать задерживающую способность мембран во всем диапазоне молекулярных масс на основании опытов с ограниченным числом калибраторов. Это важно с практической точки зрения, поскольку не всегда в распоряжении исследователя имеется достаточно широкий набор высокоочищенных препаратов, пригодных для калибровки. Он также позволяет провести сравнительную оценку ультрафильтрационных мембран различных марок и выявить взаимозаменяемые аналоги. Из данных таблицы следует также, что экспериментальные мембраны М-20, М-40, М-70 и М-160 по селективным свойствам не уступают, а в ряде случаев превосходят промышленные ультрафильтры и могут успешно применяться в процессах разделения и фракционирования многокомпонентных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полоцкий А. Е., Черкасов А. Н.—Третья Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей: Тез. докл. Черкассы, 1981, ч. 1, с. 170.
2. Черкасов А. Н., Жемков В. П., Горбунов А. А. и др.—Весті АН БССР. Сер хім. навук, 1979, № 1, с. 18.
3. Cooper A. R., Van Derveer D. S.—Amer. Chem. Soc. Polyw. Prepr., 1979, v. 20, N 1, p. 995.
4. Бильдюкевич А. В., Дубяга В. П., Каталевский Е. Е.—Структура и реакционная способность целлюлозы. Механизмы растворения целлюлозы и ее производных в неводных средах: Тез. докл. Всесоюз. семинара. Минск, 1982, с. 48.
5. Molecular Filtration, Millipore Catalogue AR 804, Bedford, Mass., 1974.
6. Selectron guide and Catalogue: Amicon Pube, 1974, N 426.
7. Полоцкий А. Е., Черкасов А. Н., Горелова Л. Ю., Жемков В. П.—Третья Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей: Тез. докл. Черкассы, 1981, ч. 1, с. 173.



УДК 581.14.582.288.42

Т. А. РЯБУШКО, И. И. НОВИК

ХАРАКТЕРИСТИКА МУТАНТА И ИСХОДНОЙ КУЛЬТУРЫ *ACINETOBACTER CALCOACETICUS*

Среди продуцентов белка бактерии рода *Acinetobacter* наиболее перспективны. Они растут на средах с этанолом без витаминов и накапливают до 10 г/л [1], а в некоторых случаях до 24 г/л биомассы [2]. Для бактерий этого рода характерен более полноценный с физиологической точки зрения аминокислотный состав, чем у большинства бактерий других родов. Особенно ценным и редким качеством является высокое содержание метионина. Однако в микробиологическом производстве белка бактерии рода *Acinetobacter* используются еще в ограниченном размере [3], так как их некоторые производственно-ценные качества ниже потенциально возможных. Поэтому эти бактерии как продуценты белка нуждаются в улучшении, что может быть достигнуто с помощью методов генетики и селекции.

Целью данной работы является выделение и характеристика мутанта и исходной культуры *Acinetobacter calcoaceticus* по производственно-ценным признакам.

Материал и методика

В работе использован штамм *Acinetobacter calcoaceticus* 179/2 к-и, выделенный из сточных вод Минского завода медпрепаратов.

Изучение культурально-морфологических и физиолого-биохимических свойств, необходимых для идентификации выделенной бактерии, проводили согласно методикам, описанным в [4].

Родовая и видовая принадлежность исследуемой культуры устанавливали в соответствии с определителем Берги [5].

Питательную и селективную среду для выращивания культуры в периодическом процессе (на качалке 120 кач./мин) и чашках Петри готовили по прописи [6]. В качестве селектирующего агента использовали монойодуксунную кислоту (МИУ — специфический ингибитор алкогольдегидрогеназы), которую добавляли перед посевом к питательной среде в концентрации 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 %. Этанол вносили непосредственно перед посевом культуры в 1 % концентрации по объему.

Культуры инкубировали в колбах 250 мл с 40 мл жидкой питательной среды на качалках при 28 °С 24 ч. На чашках Петри посевы выдерживали в течение 5—7 дней при 28 °С.

Удельную скорость роста определяли, как описано в [7]. Для получения статистически достоверных данных при вычислении удельной скорости роста пользовались методом наименьших квадратов [8].

Рост культур регистрировали, измеряя оптическую плотность культуральной жидкости на ФЭК-56М ($E_{540\text{ нм}}^{0,5\text{ см}}$). Концентрацию биомассы (X) определяли весовым методом [9], белок биомассы — методом Лоури [10]. Содержание белка в испытуемой пробе устанавливали по калибровочной кривой для бычьего альбумина и выражали в процентах от количества сухой биомассы.

Индукцию мутаций под действием УФ-лучей осуществляли общепринятым методом [11].

Параметры роста (удельную скорость роста μ , ч.⁻¹; продуктивность по биомассе P , г/л·ч; экономический коэффициент Y , %) рассчитывали по формулам, описанным в [12].

Результаты и их обсуждение

Для идентификации культуры, выделенной из сточных вод Минского завода медпрепаратов, проводилось исследование культурально-морфологических и физиолого-биохимических свойств.

Исследуемая культура — граммотрицательная коккобацилла $1,0\text{--}1,5 \times 1,5\text{--}2,5$ мкм, располагающаяся парами или короткими цепочками по 3—4 клетки. На мясо-пептонном агаре образует непрозрачные бесцветные колонии с ровным краем, гладкой поверхностью и плотной консистенцией; при росте на мясо-пептонном бульоне (МПБ) вызывает помутнение с образованием пленки и осадка.

Изучение биохимических свойств показало, что исследуемая культура не восстанавливает нитраты до нитритов и, вероятно, не синтезирует фермент нитратредуктазу. При росте в МПБ не выделяет сероводорода, аммиака и индола. Рост на молоке сопровождается образованием сгустка и сыворотки. Штамм не гидролизует крахмал и желатину, не образует ацетилметилкарбинол из глюкозы, не обладает оксидазной активностью, но синтезирует фермент каталазу; устойчив к пенициллину.

В качестве единственного источника углерода и энергии культура использует галактозу, лактозу, глюкозу, ксилозу, сахарозу, мальтозу, рафинозу, арабинозу, сорбит и маннит с образованием кислоты; не утилизирует органические кислоты (янтарную и молочную), сахароспирт, дульцит и глицерин. Так как в качестве единственного источника углерода и энергии, кроме этанола, штамм утилизирует и другие органические соединения, его можно отнести к факультативным этилотрофам.

Исследуемая культура не ферментирует углеводы в анаэробных условиях и, следовательно, может быть отнесена к строгим аэробам. Оптимальной для роста культуры является температура 30—35 °С, рН 7,0. Спор, жгутиков и капсулы культура не образует.

На основании комплекса изученных признаков и согласно определителю Берги [5] исследуемый штамм 179/2 к-и отнесен к роду *Acinetobacter*, виду *calcoaceticus*, который является хемоорганотрофом с окислительным метаболизмом. Штамм характеризуется отсутствием специфических потребностей в факторах роста, разносторонностью в использовании органических веществ как источников углерода и энергии.

Известно [13], что для большинства представителей вида *Acinetobacter calcoaceticus* характерна удельная скорость роста 0,25—0,5 ч.⁻¹, но

Производственно ценные показатели *Acinetobacter calcoaceticus* и его мутанта 1/0,04

Показатели	Исследуемые культуры	
	исходная 179/2 к-и	мутант 1/0,04
Удельная скорость роста μ , ч. ⁻¹	0,40	0,52
Биомасса X , г/л	4,20	5,36
Экономический коэффициент Y , %	55	70
Продуктивность по биомассе P , г/л·ч	1,68	2,78
Концентрация белка в биомассе, %	65,4	69,2
Рост при:		
температуре, °С,	28—37	28—42
рН,	6,0—8,0	6,0—8,0
концентрации этанола, об. %	1—7	1—7

некоторые штаммы могут иметь удельную скорость роста до $0,7 \text{ ч}^{-1}$ [1].

Выделенный нами штамм 719/2 к-и имеет удельную скорость роста $0,4 \text{ ч}^{-1}$, концентрацию биомассы $4,2 \text{ г/л}$, продуктивность по биомассе $1,68 \text{ г/л}\cdot\text{ч}$, экономический коэффициент 55% , содержание белка в биомассе $65,4 \%$ (см. таблицу).

Однако для того чтобы бактерии можно было рекомендовать для использования в качестве продуцентов в производстве кормового белка, необходимо, чтобы их экономический коэффициент был около $70\text{--}80 \%$, удельная скорость роста $0,5\text{--}0,6 \text{ ч}^{-1}$, а содержание белка в биомассе не ниже 70% [14].

Нами была предпринята попытка с помощью методов генетики и селекции улучшить исследуемый штамм по признаку увеличения скорости роста и содержанию белка в биомассе.

Повышения скорости роста у этанолутилизирующих бактерий можно добиться путем выделения мутантов, устойчивых к умеренным концентрациям МИУ — специфическому ингибитору ключевого фермента метаболизма этанола алкогольдегидрогеназы. При обработке исходной культуры УФ лучами наибольшее число мутантов выделяется при степени выживаемости культуры $0,1\text{--}1,0 \%$ [11]. В нашем эксперименте степень выживаемости $0,1 \%$ соответствовала дозе облучения УФ лучами, полученной в течение 125 с . При обработке исходной культуры этой дозой УФ лучей на селективной среде с $0,04 \%$ МИУ был отобран мутант $1/0,04$. Необработанная УФ лучами культура (контроль) на селективной среде не росла.

Для промышленного производства белка важно, чтобы продуценты не только обладали высокой скоростью роста и содержанием белка в биомассе, не менее важны такие характеристики, как термотолерантность, ацидофильность и устойчивость штамма к высоким концентрациям спирта (в случае этанолутилизирующих микроорганизмов). Это обеспечивает конкурентоспособность культур при нестерильном производстве, помогает получать не только наибольший выход биомассы, но и организовать производство с наименьшими материальными и трудовыми затратами, а значит, и с наименьшей стоимостью кормового белка.

Результаты изучения перечисленных производственно ценных характеристик исследуемых культур (исходная и ее мутант) представлены в таблице. Отобранный мутант превосходит исходную культуру не только по удельной скорости роста ($0,52 \text{ ч}^{-1}$ против $0,4$), но и по концентрации биомассы ($5,36 \text{ г/л}$ против $4,2$) и содержанию в ней белка ($69,2 \%$ против 65). Мутант характеризуется более высоким экономическим коэффициентом (70% против 55) и продуктивностью по биомассе ($2,78 \text{ г/л}\cdot\text{ч}$ против $1,68$) по сравнению с исходной культурой.

Итак, обработка УФ лучами и селекция на устойчивость к МИУ не влияли на такие показатели, как ацидотолерантность и устойчивость к повышенным концентрациям спирта в среде (см. таблицу).

Выделенный нами мутант менее чувствителен к высоким значениям температуры и способен к росту при 42°C , тогда как исходная культура при этой температуре не растет.

Таким образом, в результате использования УФ облучения получен мутант *Acinetobacter calcoaceticus*, устойчивый к МИУ. Мутант характеризуется наиболее высокими производственно-ценными показателями по сравнению с исходной культурой: повышенной удельной скоростью роста ($0,52 \text{ ч}^{-1}$), более высокой концентрацией сухой биомассы ($5,36 \text{ г/л}$) и содержанием в ней белка ($69,2 \%$), высоким экономическим коэффициентом (70%). Отобранный мутант не уступает по этим качествам лучшим из уже известных мутантов *Acinetobacter calcoaceticus*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abbott B., Laskin A., Mc Coy C.—Appl. Microbiol., 1973, v. 25, 5, p. 87.
2. Квасников Е. И., Гавриленко М. М., Павленко М. И. Сумневич В. Г., Соломко Е. Ф., Руда С. П.—Микробиол. ж., 1976, вып. 38, № 6, с. 683.
3. Laskin A. S.—Biotechnol. Bioeng. Symp., 1977, v. 7, p. 91.

4. Егоров Н. С. Практикум по микробиологии.— М., 1976, с. 125.
5. Берг И. Краткий определитель бактерий / Под ред. Дж. Хоулта — М., 1980.
6. Горнак Н. М., Коваленко С. П., Идельчик М. С., Замбрийский О. Н.— Прикл. биохим. микробиол., 1979, т. 15, № 3, с. 350.
7. Рябушко Т. А., Игнатович Л. Ф., Дубиковская Т. Г. Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим. биол., геогр., 1982, № 2, с. 29.
8. Плохинский Н. А. Биометрия.— М., 1970, с. 227.
9. Пименова М. Н., Гречушкина Н. Н., Азова Л. Г. Руководство к практическим занятиям по микробиологии.— М., 1971, с. 138.
10. Lowry O. H., Rosenbrough N. J., Farr A. L., Randall R. S.— J. Biol. Chem. 1951, v. 193, p. 265.
11. Миллер Дж. Эксперименты по молекулярной генетике.— М., 1976, с. 116.
12. Перт Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток.— М., Мир., 1978, с. 14.
13. Коваленко С. П.— В сб.: Химические факторы в селекции промышленных микроорганизмов.— Минск, 1980, с. 96, 99.
14. Коваленко С. П. Химические факторы в селекции продуцентов микробных белков.— Минск, 1980, с. 114.

УДК 521,5(476)

А. В. КАЗЮЧИЦ, А. Д. ПИСАНЕНКО

НОВЫЕ ДЛЯ БЕЛОРУССИИ ВИДЫ ЖУКОВ-ДРОВОСЕКОВ (Coleoptera, Cerambycidae)

До настоящего времени на территории БССР было отмечено 116 видов жуков-дровосеков (Cerambycidae) [1—5]. Наши исследования, начатые в 1970 г., позволили добавить к этому числу еще 18 видов. Ниже приводится перечень новых для республики видов жуков-дровосеков с указанием их общего ареала.

1. *Megopis scabricornis* Scop. Брестская обл., Кобринский р-н, пионерлагерь «Салют», VII. 1970 (Карасев), 1 экз.; г. Брест, на тополе, 20.VII. 1972 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: Юг Европейской части, Кавказ, Закавказье, Иран, Малая Азия, Сирия, Зап. Европа.

2. *Rhamnusium gracilicorne* Thery. Витебск, 15.VI. 1980 (Донов), 2 экз.; Шемыслица, окр. г. Минска, VII. 1980 (Зуенок), 1 экз.; г. Старые Дороги, VII. 1978 (Чумаков), 1 экз.; Вилейский р-н, Биостанция БГУ, 27.VI.1980 (Тищенко), 1 экз.; г. Брест, 20.VII.1972 (Казючиц), 1 экз.; большие серии личинок из разных пунктов БССР (Казючиц).

Распространение: Западная и Восточная Европа.

3. *Pachyta lamed* L. Витебская обл., Шарковщинский р-н, д. Ручей, на цветах, 17.VII.1970 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: Голаркт.

4. *Asmaeops angusticollis* Gebl. Минская обл., Воложинский р-н, хутор Печище, 4.VII.1982 (Салук), 1 экз.; Витебская обл., Полтево, 3.VI—7.VII.1981 (Роменко), 7 экз.

Распространение: Ранее отмечен для Сибири, Северной Монголии, Северного Китая, Северной Кореи. Нахождение этого вида в БССР значительно расширяет его ареал.

5. *Judolia sexmaculata* L. Минская обл., Налибокская пуша, оз. Кромань, 20.VII.1983 (Казючиц), 2 экз.; Витебская обл., Шарковщинский р-н, д. Ручей, 21.VII.1970 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: Голаркт.

6. *Pachytodes erraticus* Dalm. Гродненская обл., Дятловский р-н, дом отдыха «Реченька», 8.VII.1983 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: На восток до Енисея, южнее 58-й параллели.

7. *P. cerambyciformis* Schrank. Гомельская обл., Мозырский р-н, окр. д. Стрельск, 11.VII.1981 (Жуковец), 7 экз.; Могилевская обл., окр. г. Могилева, 15.VII.1979 (Казючиц), 2 экз.

Распространение: Европа, Кавказ, Закавказье.

8. *Nothorhina punctata* F. Гродненская обл., Дятловский р-н, дом отдыха «Реченька», 21.VI.1982 (Скороход), 1 экз.; Там же, 8.VII.1983 (Казючиц), 2 экз.

Распространение: Европа, Юг Зап. Сибири, Монголия. Спорадичен.
9. *Cerambyx scopolii* Fuessly. Брест, 1 экз.; Гомельская обл., г. Ельск, 20.VI.1982 (Казючиц), 2 экз.

Распространение: Европа, Кавказ.

10. *Rosalia alpina* L. Брестская обл., Беловежская пуца, VIII.1980, 2 экз.; г. Минск (Терешкин), 1 экз.

Распространение: Зап. Европа, Кавказ, Закавказье, Юг Европейской части СССР.

11. *Obrium brunneum* F. Витебская обл., Шарковщинский р-н, д. Ручей, 5.VII.1970 (Казючиц), 5 экз.

Распространение: Европа, Кавказ, Закавказье, Турция, Иран.

12. *Anaglyptus mysticus* L. Гродненская обл., Дятловский р-н, 20 км ю.-в. г. п. Козловщина, 8.VII.1983 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: Европа, Закавказье, Сев. Африка, Кавказ.

13. *Mesosa myops* Dalm. Минская обл., Березинский заповедник, дубрава пойменная, 25.IV.1979 (Писаненко), 1 экз.

Распространение: Европа (спорадично), Северная Азия.

14. *Dorcadion holosericeum* Ktup. *morpha rossicum* Flav. Гомельская обл., Октябрьский р-н, д. Протасы, VIII.1981 (Курченко), 1 экз.

Распространение: Доходит к северу до 55-й параллели. Западная граница — приблизительно по границе СССР, восточная — Уральский хребет, Кавказ, Закавказье, Румыния.

15. *Agarantia dahli* Richt. Гомельская обл., Припятский заповедник (Константинов), 1 экз.; Гомельская обл., г. Ельск, 20.V.1982 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: Европа, Кавказ, Закавказье, Казахстан, Узбекистан.

16. *Obegea linearis* L. Минская обл., окр. г. Минска, 12.VII.1983 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: Европа, Кавказ.

17. *Phytoecia virgula* Chaгр. Гомельская обл., г. Наровля, 1.VI.1982 (Константинов), 1 экз.

Распространение: Европа, Кавказ, Закавказье, Ср. Азия, Казахстан, Турция, Сирия.

18. *Ph. pustulata* Schrank. Витебская обл., Шарковщинский р-н, д. Ручей, на тысячелистнике, 2.VII.1970 (Казючиц), 1 экз.

Распространение: Европа, Кавказ, Закавказье, Казахстан, Сев. Африка, Турция, Иран, Афганистан.

Вместе с перечисленными фауна дровосеков БССР включает теперь 134 вида, что, по-видимому, практически исчерпывает ее видовое богатство. Актуальным остается изучение распространения дровосеков в отдельных областях и районах республики, тем более, что среди них имеется немало вредных для лесного хозяйства видов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арнольд Н. М. Каталог насекомых Могилевской губернии.— СПб., 1901.
2. Плавильщиков Н. Н. Фауна СССР. Насекомые жесткокрылые. Жуки-дровосеки.— М.-Л., 1958, т. 23, вып. 1.
3. Радкевич А. И.— Працы Віцебскага педаг. ін-та, 1936, вып. 1, с. 115.
4. Zawadzki Z.— Polskie Pismo Entomologiczne, 1935—1936, t. 14—15, s. 281.
5. Kefer S.— Polskie Pismo Entomologiczne, 1923, t. 2, s. 39.

УДК 585.526.3(28) : 574.5(28).581

Н. А. ЛЕМЕЗА, И. Т. АСТАПОВИЧ, З. Ф. ЛЕМЕЗА

ВИДОВОЙ СОСТАВ, ОБИЛИЕ И ПРОДУКЦИЯ МАКРОФИТОВ ЛЕВЫХ ПРИТОКОВ РЕКИ ПРИПЯТЬ

В связи с постоянным возрастанием эвтрофирования водоемов изучение высшей водной растительности становится все более актуальным. Макрофиты чутко реагируют на изменение окружающей среды: при за-

грязнении водоемов изменяются их видовой состав, численность, биомасса и продукция фитоценозов, происходит смена доминантных видов. Уже визуальный осмотр водоема или водотока позволяет по составу и распределению в нем макрофитов составить заключение об уровне его загрязнения.

Целью настоящей работы явилось изучение видового состава, обилия и продукции макрофитов левых притоков реки Припять, оценка которых в таком плане еще никем не проводилась.

Обследование шести притоков реки Припять (Цна, Бобрик-1, Бобрик-2, Лань, Ипа и Тремля) — характерных представителей малых рек — проведено нами в июле 1982 г. Эти реки характеризуются значительной скоростью течения (0,2—0,6 м/с), умеренно извилистым руслом с песчаными отложениями, небольшой заболоченностью, нередко обрывистыми берегами. Все это накладывает отпечаток на развитие видового состава макрофитов.

Зарастаемость рек Цна, Бобрик-1, Бобрик-2, Лань незначительна (не более 1 %). Непосредственно в русле, возле низких берегов, где скорость течения не превышает 0,25—0,30 м/с, встречаются разреженные заросли. Пояс растений с плавающими листьями зачастую выпадает; пояс воздушно-водных растений чаще всего представляет собой полосу прерывистых пятен. Реки Ипа и Тремля зарастают больше, что, по-видимому, связано с торфянистыми берегами и илистым или торфянистым дном. Здесь макрофиты распространены по всему руслу реки.

Для большинства рек типичны три зоны: водно-болотных растений (гелофиты), гидрофитов плавающих и гидрофитов погруженных [1, 2]. Помимо этого, на увлажненных берегах водоемов, прибрежных или плавающих сплавинах, кочках и в воде у берегов можно встретить растения, которые не являются типично водными, но весьма характерны для растительного покрова прибрежий водоемов, а некоторые из них могут создавать достаточно устойчивые водные растительные сообщества. Растения этой группы мы относим к зоне гигрофитов [2].

Обилие высших водных растений оценивали по шкале Друде. Фитомассу макрофитов определяли весовым методом [2], продукцию — расчетным и с помощью *P/B*-коэффициента 1,2 [3]. Список видов дается по системе, принятой во «Флоре СССР» [4], с уточнениями, опубликованными в книге С. К. Черепанова [5].

Зона гелофитов начинается от уреза воды и проникает на глубину до 1 м. Эта зона приурочена к наиболее заиленным участкам рек и в большинстве случаев тянется прерывистой полосой, иногда до 2,5—3 м ширины. Гелофиты и растения погруженные отличаются наибольшим разнообразием видового состава, степенью развития и обилием (табл. 1).

Как видно из табл. 1, доминирующими видами зоны гелофитов для рек Цна и Бобрик-2 являются айр обыкновенный (*Acorus calamus* L.) и тростянка овсяничная (*Scolochloa festucaceae* (Willd.) Link.); для рек Ипа и Бобрик-1 — манник большой (*Glyceria maxima* (C. Hartm.) Holmb.). В реке Лань преобладает стрелолист обыкновенный (*Sagittaria sagittifolia* L.), а в реке Тремля — тростник обыкновенный (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.). В реке Бобрик-1 отмечено также обилие ситняга болотного (*Eleocharis palustris* (L.) Roem. et Schult.).

Зона растений с плавающими листьями — самая обширная по занимаемой площади, но немногочисленна по видовому разнообразию и обилию макрофитов. Так, в реках Ипа, Цна и Бобрик-1 отмечены только единичные экземпляры сальвинии плавающей (*Salvinia natans* (L.) All.) и водокраса обыкновенного (*Hydrocharis morsus-ranae* L.), а в реке Тремля — рдеста альпийского (*Potamogeton alpinus* Balb.). Только в реке Бобрик-1 часто встречается рдест плавающий (*P. natans* L.) Глубина распространения гидрофитов плавающих достигает до 2 м. Растения этой зоны не встречаются изолированно, а находятся в тесной связи с макрофитами погруженными, которые образуют второй ярус и представлены в основном рдестами.

Видовой состав и обилие высших водных растений левых притоков реки Припять

Виды растений	Водоемы															
	Ипа			Цна			Бобрин-1			Бобрин-2			Лань		Тремля	
	исток	серед.	устье	исток	устье	исток	устье									
Гигрофиты																
<i>Callitriche hermaphroditica</i>	—	—	—	—	—	sol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Gentianella uliginosa</i>	—	—	sol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Rorippa amphibia</i>	—	—	—	—	—	—	Cop ₁	—	—	—	Cop ₁	—	—	—	—	sp
<i>Rumex hydrolapathum</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	sol	—	—	—	—	—	—	—
Гелофиты																
<i>Carex acuta</i>	—	—	—	—	—	—	sol	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Eleocharis palustris</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	Cop ₁	—	—	—	—	—	—	—
<i>Alisma plantago-aquatica</i>	—	—	sp-gr	—	sp-gr	—	—	—	—	—	—	—	—	sp-gr	—	—
<i>Sagittaria sagittifolia</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cop ₁	—	—	—
<i>Acorus calamus</i>	—	—	—	Cop ₁	—	Cop ₁	—	—	—	—	—	Cop ₁	—	Cop ₁	Cop ₁	—
<i>Phragmites australis</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cop ₁
<i>Scolochloa festucacea</i>	—	—	—	—	Cop ₁	—	—	—	—	—	Cop ₁	Cop ₁	—	—	—	—
<i>Glyceria maxima</i>	—	Cop ₁	Cop ₁	—	—	—	—	Cop ₁	Cop ₁	—	—	—	—	—	—	—
Гидрофиты плавающие																
<i>Potamogeton natans</i>	—	—	—	—	—	—	Cop ₁	—	sp-gr	—	—	—	—	—	—	—
<i>P. alpinus</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	sol
<i>Salvinia natans</i>	—	—	sol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Hydrocharis morsus-ranae</i>	—	—	—	—	sol	—	sol	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гидрофиты погруженные																
<i>Potamogeton filiformis</i>	Cop ₁	—	—	—	—	sp-gr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	sp-gr
<i>P. praelongus</i>	—	—	sp-gr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	sp-gr	—
<i>P. pusillus</i>	—	—	sp	—	—	—	—	—	—	Cop ₁	—	—	—	—	—	—
<i>P. perfoliatus</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	sp	—	sp	—	—	—	—
<i>Elodea canadensis</i>	sp	—	sp	sp	—	—	—	—	—	—	sp	sp	—	—	—	—
<i>Hydrilla verticillata</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	sol	—	—	—	—	—
<i>Myriophyllum spicatum</i>	—	—	sol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: обилие видов дано по шкале Друде, где Cop₁ — довольно много; sp — мало, в небольших количествах, вкраплен в основной фон других растений; sol — единично; gr — встречается группами (это обозначение ставится рядом с категорией обилия).

Доминируют среди подводных растений рдест нитевидный (*P. filiformis* Pers.) и рдест маленький (*P. pusillus* L.). Нередко встречаются рдест длиннейший (*P. praelongus* Wulf.) и элодея канадская (*Elodea canadensis* Michx.). В реках Бобринь-2 и Ипа обнаружены единичные экземпляры гидриллы мутноватой (*Hydrilla verticillata* (L. fil.) Royle) и урути колосистой (*Myrriophyllum spicatum* L.).

Во всех реках, за исключением реки Лань, обнаружены гидрофиты. Среди них жерушник земноводный (*Rorippa amphibia* (L.) Bess.) в реках Бобринь-1 и Бобринь-2 является доминирующим видом. В реках Ипа, Цна, Бобринь-1 и Тремля найдены болотник обополюй (*Callitriche heterophylla* L.), горечавочка топяная (*Gentianella uliginosa* (Willd.) Voern.) и щавель прибрежный (*Rumex hydrolapathum* Huds.). Эти растения произрастают в основном на увлажненных берегах рек.

Следует отметить, что в обследованных нами водоемах выделить растительные ассоциации не представляется возможным, поскольку макрофиты не образуют сплошных зарослей, а располагаются отдельными участками, включающими, как правило, растения одного доминирующего вида с единичными вкраплениями сопутствующих видов. Вместе с тем наблюдается закономерное увеличение видового разнообразия макрофитов от истоков рек к устью.

Таким образом, обследование малых рек Белорусского Полесья показало, что видовой состав высших водных растений в них сравнительно беден. Обнаружено 23 вида макрофитов из 12 семейств. Наибольшим количеством видов представлены семейства Рдестовых (*Potamogetonaceae*)-6. Водокрасовых (*Hydrocharitaceae*)-3 и Злаков (*Poaceae*)-3. Среди них встречаются растения, являющиеся индикаторами сапробности, характерными для чистых, условно-чистых и слабозагрязненных вод [6]. К ним относятся сальвиния плавающая, уруть колосистая, рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L.), элодея канадская, водокрас обыкновенный, стрелолист обыкновенный.

Таблица 2

Максимальная фитомасса и продукция основных видов макрофитов некоторых малых рек Белорусского Полесья

Реки	Виды макрофитов	Сырой вес, г/м ²	Абсолютно сухой вес, г/м ²	Продукция, г/м ²
Бобринь-1	<i>Eleocharis palustris</i>	475 ± 54	111,70 ± 13,61	134,04 ± 20,19
Цна	<i>Alisma plantago-aquatica</i>	260 ± 36	41,34 ± 3,24	49,60 ± 3,81
Лань	<i>Sagittaria sagittifolia</i>	540 ± 62	84,34 ± 12,13	101,20 ± 14,48
Бобринь-2	<i>Acorus calamus</i>	720 ± 96	67,89 ± 9,45	81,46 ± 11,29
Тремля	<i>Phragmites australias</i>	600 ± 68	232,50 ± 29,71	279,00 ± 34,97
Цна	<i>Scolochloa festucaceae</i>	570 ± 61	223,04 ± 31,39	267,60 ± 37,69
Ипа	<i>Glyceria maxima</i>	920 ± 107	361,37 ± 47,81	433,64 ± 56,94
Бобринь-1	<i>Potamogeton natans</i>	630 ± 91	130,28 ± 17,54	156,33 ± 21,07
Ипа	<i>P. filiformis</i>	800 ± 101	152,32 ± 19,71	182,78 ± 23,61
Тремля	<i>P. praelongus</i>	200 ± 25	49,54 ± 6,56	59,44 ± 7,89
Бобринь-2	<i>P. pusillus</i>	120 ± 15	25,11 ± 2,78	30,13 ± 3,34
Бобринь-2	<i>P. perfoliatus</i>	150 ± 19	30,61 ± 3,19	36,73 ± 3,78
Ипа	<i>Elodea canadensis</i>	240 ± 35	44,42 ± 4,52	53,30 ± 5,41
Бобринь-1	<i>Rorippa amphibia</i>	490 ± 67	71,68 ± 5,57	86,01 ± 6,67

В табл. 2 представлены данные по максимальной фитомассе и продукции основных видов макрофитов малых рек Белорусского Полесья. Фитомасса доминантных видов воздушно-водных растений определена с точностью 8—14 %. В. И. Василевич [7] указывает, что в работах по био-

логической продуктивности растительности удовлетворяет получение средней величины с точностью 10—15 %.

Максимальную фитомассу в обследованных нами реках образуют формации водно-болотной растительности (60—65 % всей фитомассы), среди которых наиболее продуктивны заросли манника большого (от 120,92 до 361,37 г/м² абсолютно сухого веса), тростника обыкновенного (232,5 г/м²), тростянки овсяничной (от 168,25 до 223,04 г/м²).

Для формаций погруженной растительности всех рек свойственны невысокие показатели фитомассы в пересчете на абсолютно сухой вес (у представителей семейства рдестовых 19,57—20,68, тогда как у представителей семейства злаков 38,75—39,19 % сух. в-ва). Это, вероятно, связано с особенностями жизни под водой, биологией этой группы растений и, следовательно, с их химическим составом. Так, формации рдеста нитевидного создают фитомассу от 43,79 до 152,32, рдеста длиннейшего — 49,54 г/м². Незначительную фитомассу образуют и остальные представители погруженных растений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что продуктивность макрофитов левобережных притоков реки Припять невысока. Об этом можно судить и косвенным путем, поскольку этот показатель тесно связан с густотой зарослей.

Незначительный процент зарастания рек, низкая фитомасса макрофитов и высокое содержание биогенных элементов в растениях, как установлено авторами в специальных опытах, свидетельствуют о малой роли макрофитов в самоочищении указанных рек. В водах всех обследованных нами рек биогенные элементы присутствуют в концентрациях, значительно превышающих количества, которые могут быть поглощены скудной растительностью этих водоемов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шенников А. П. Экология растений.— М., 1950.
2. Катанская В. М. Высшая водная растительность континентальных водоемов. Методы изучения.— Л., 1981.
3. Распопов И. М.— В кн.: Микробиология и первичная продукция Онежского озера.— Л., 1973, с. 123.
4. Флора СССР.— Л., М.-Л., 1934—1964, т. 1—30.
5. Черепанов С. К. Сосудистые растения СССР.— Л., 1981.
6. Кокин К. А. Экология высших водных растений.— М., 1982.
7. Василевич В. И. Статистические методы в геоботанике.— Л., 1969.

УДК 576.851.155

О. И. КОЛЕШКО

МЕХАНИЗМ НЕГАТИВНОГО ВЛИЯНИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА НА БОБОВО-РИЗОБИАЛЬНЫЙ СИМБИОЗ

В последнее десятилетие много внимания уделяется изучению механизма отрицательного действия повышенных концентраций аммонийного азота на продуктивность симбиотической азотфиксации. Установлено непосредственное влияние ионов аммония на регуляцию экспрессии *pif*-генов; синтез и активность ключевого фермента азотфиксации—нитрогеназы; клеточный метаболизм бактерий, связанный с образованием АТФ и НАД · Н₂, которые обеспечивают реакции связывания молекулярного азота энергией [1—3]. Однако, несмотря на достигнутые успехи, до настоящего времени крайне мало известно о причинах отсутствия симбиоза клубеньковых бактерий с бобовыми растениями в условиях повышенного содержания аммонийного азота. Сведения, имеющиеся в литературе по данному вопросу, противоречивы и не содержат убедительных экспериментальных подтверждений [4, 5]. В то же время быстрый рост химизации сельского хозяйства и широкое применение клубеньковых бактерий в качестве бактериального удобрения настоятельно требуют выяснения механизма негативного влияния минерального азота на формирование бобово-ризобиального симбиоза.

Учитывая ведущую роль бактерий в инфицировании растений, мы изучали влияние повышенных концентраций аммонийного азота на структурно-морфологические и симбиотические свойства клубеньковых бактерий.

Материал и методика

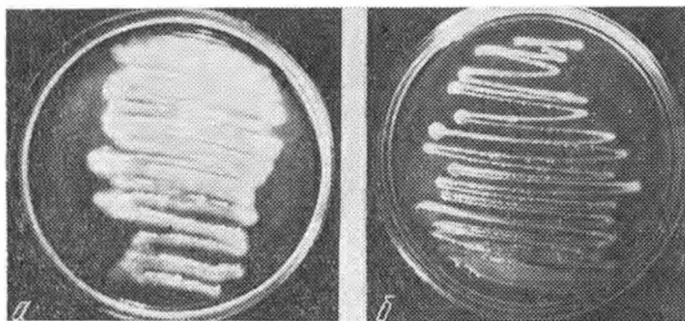
Объектом исследования служили активные производственные штаммы *Rhizobium leguminosarum* 209a, 245a, 250a, полученные из ВНИИ сельскохозяйственной микробиологии. Бактерии выращивали на маннитно-дрожжевой среде. Источником аммонийного азота служил сернокислый аммоний. Стерильный раствор аммония вносили в расплавленную агаризованную среду в количестве 1—60 мМ, разливали в чашки Петри и засеивали клубеньковыми бактериями. В выросших культурах исследовали характер роста, наличие капсулы и консистенцию капсульной слизи, морфологию и размеры клеток.

Симбиотические свойства бактерий изучали в вегетационном опыте в условиях водной культуры с растениями гороха. Растения выращивали в питательной смеси Кнопа, содержащей 0,1 нормы азота. Сернокислый аммоний (1—30 мМ) вносили в сосуды с семидневными проростками гороха одновременно с инокуляцией их клубеньковыми бактериями. Показателем установления симбиоза бактерий и растений служило образование клубеньков, их размеры, количество и качество.

Результаты и их обсуждение

Изучение культурально-морфологических свойств клубеньковых бактерий, развивающихся на среде с различными уровнями аммонийного азота, позволило выявить существенные различия в характере роста колоний и структуре клеток. Морфологические изменения клеток и колоний отмечены при содержании 5—10 мМ аммонийного азота. Колонии гладкие, блестящие, но не растекающиеся по поверхности агара, как это имело место в контроле, т. е. на среде без аммония: капсульная слизь вязкой тянущейся консистенции. Колонии состояли из плеiomорфных клеток. Наряду с типичными палочковидными клетками встречались разветвленные и неравномерно утолщенные формы со слабо выраженной капсулой. С увеличением концентрации аммония до 30—40 мМ рост задерживался. Колонии появлялись на сутки позже, чем в контроле. Как отдельные колонии, так и рост по штриху отличались компактностью и сухостью (рис. 1 а, б.) В колониях преобладали раздутые, уродливо ветвящиеся и искривленные клетки. Палочковидные клетки имели нетипичные размеры — 4,3 мкм вместо 2,6 мкм. При содержании в среде 50 мМ аммония рост очень слабый, колонии состояли из сферических протопластоподобных структур и структур неопределенной конфигурации. При 60 мМ рост клубеньковых бактерий отсутствовал.

Анализируя характер роста клубеньковых бактерий на агаризованной среде и морфологию клеток, можно сделать вывод, что аммонийный азот в повышенных концентрациях нарушает процессы биосинтеза кап-



Характер роста клубеньковых бактерий на маннитно-дрожжевой среде без аммонийного азота (а), с 10 мМ сернокислого аммония (б)

сильных полисахаридов и их экскрецию в виде внеклеточной слизи. Результатом этого является отсутствие характерного для клубеньковых бактерий слизистого роста на аммонийсодержащей среде, а также значительно меньшие (в 1,5—2 раза) размеры капсулы клеток. Причем подавление биосинтеза полисахаридов происходит при более низких концентрациях аммонийного азота, чем подавление роста.

Структурно-морфологические изменения клеток клубеньковых бактерий и в первую очередь изменения структуры капсулы и слизистых слоев, вызванные содержанием в среде высокого уровня аммонийного азота, являются одной из основных причин неспособности бактерий к симбиозу с бобовыми растениями. Проведенные нами исследования показали, что при содержании в смеси Кнопа 5 мМ сернокислого аммония образование клубеньков затягивается на 4—5 дней; при 10 мМ клубеньки либо совсем не образуются, либо образуются поздно, спустя 14 дней после инокуляции. По-видимому, образование их происходит после потребления растениями аммонийного азота. В этом случае клубеньки развиваются в нижней части корневой системы, они мелкие и число их незначительное. В наших опытах при 10 мМ образовалось 4 клубенька на растение. Диаметр их не превышал 1 мм. Содержащиеся в них бактерии были только палочковидной формы, бактерии полностью отсутствовали, что свидетельствует об отсутствии азотфиксации в данных клубеньках. В контроле, т. е. в отсутствие аммония клубеньки появились через 7—8 дней после инокуляции. Через 20 дней число клубеньков на растение составляло 94 ± 11 . Клубеньки розового цвета, размерами 2,5—3 мм в диаметре располагались по всей корневой системе по 3—6 штук вместе. Бактерии в клубеньках на 90 % были представлены бактероидами вильчатой формы.

Сравнивая результаты опытов по влиянию повышенных концентраций аммонийного азота на структурно-морфологические особенности клеток клубеньковых бактерий и их симбиотическую активность, видим наличие тесной взаимосвязи между этими свойствами. К формированию эффективного симбиоза способны только бактерии с вполне сформированной капсулой и слизистыми слоями, которые являются не только фактором вирулентности и защиты бактерий от действия клеточного сока растений, но и своеобразным фактором адсорбции на корнях растений. Известно, что «узнавание» и начальное взаимодействие клубеньковых бактерий с клетками корня растения-хозяина осуществляется посредством взаимодействия лектинов растения и гликозильных рецепторов капсулы бактерий [6]. По данным работы [7], у вирулентных штаммов бактерий рода *Rhizobium* в капсульной слизи содержится гетерополисахарид, который способен к перекрестно-антигенной реакции с антигеном поверхности корня растения-хозяина. Лектины растений «узнают» эти поверхностные антигены, связывают их по типу антиген — антитело, обеспечивая таким путем специфическое прикрепление бактерий к поверхности корневого волоска. Затем следует инвагинация стенки волоска, развитие инфекционной нити и образование клубенька. Так как в условиях повышенного содержания аммонийного азота у бактерий снижается способность к продукции капсульных полисахаридов, то это, в свою очередь, приводит к снижению или полной утрате их антигенной специфичности и способности адсорбироваться на корнях соответствующих бобовых растений. Кроме того, имеются сведения, что при наличии в среде повышенных концентраций минерального азота растения продуцируют значительно меньше (в 30 раз) лектинов. Это также снижает возможность взаимодействия бактерий и растений и развитие симбиоза.

Таким образом, механизм отрицательного действия аммонийного азота на симбиотические свойства клубеньковых бактерий состоит в нарушении процессов биосинтеза капсульных полисахаридов и формирования полноценных поверхностных структур бактериальной клетки. Это лишает бактерии способности вступать в симбиоз с бобовыми растениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ludwig Robert A.—J. Bacteriol., 1978, v. 135, p. 114.
2. Kleiner D.—Arch. Microbiol., 1979, v. 120, p. 263.
3. Salminen S. O.—Biochim. et biophys. acta, 1981, v. 658, p. 1.
4. Шильникова В. К., Сидоренко О. Д., Эргашева Н. А.—Биол. науки. 1971, № 9, с. 78.
5. Гордеев Н. Я., Яковлева З. М.—Изв. АН СССР. Сер. биол., 1979, № 3, с. 466.
6. Dazzo Frank B., Hrabak Estelle M., Urbano Maria R.—Proc. 4 Int. Symp. Nitrogen Fixat., Canberra, 1980; Amsterdam e. a., 1981, p. 292.
7. Dazzo Frank B., Hubbell David.—Appl. Microbiol., 1975, v. 30, p. 1017.

УДК 579.6 : 577.1

Т. Е. ЛОБАНОК, Л. Ф. ИГНАТОВИЧ

РОСТ БАКТЕРИЙ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ НА ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЕ

Характерной особенностью микроорганизмов является разнообразие типов питания, что позволяет использовать для их культивирования различные питательные среды. При выборе сырья, используемого для выращивания микроорганизмов, исходят из принципов его дешевизны, безвредности и воспользовности. С этой точки зрения особый интерес представляет использование отходов различных производств и, в частности, отходов пищевой промышленности.

Некоторые отходы переработки пищевых продуктов (картофельная мезга, соковые воды картофеля, молочная сыворотка, меласса и др.) используются для выращивания микроорганизмов и получения микробного белка, другие скармливаются скоту в нативном виде или выбрасываются. К числу последних относится отход спиртового производства — барда.

Барда представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из жидкой и твердой фаз, в состав которых входит целый комплекс соединений. Поскольку для изготовления спирта используются различные виды пищевого сырья, состав послеспиртовой барды неодинаков. Барда в среднем состоит из 90—96 % воды и 4—10 % сухих веществ, включающих клетчатку, гемицеллюлозу, крахмал, спирторастворимые сахара, декстрины, пентозы, пентозаны, жир, а также небольшие количества аминокислот и минеральных солей [1]. Ввиду того, что барда содержит все необходимые для роста микроорганизмов вещества, целью настоящей работы явилось изучение ее пригодности для использования в качестве питательной среды для культивирования бактерий, принадлежащих к различным таксономическим группам.

Материал и методика

Для выращивания бактерий в качестве жидкой питательной среды использовали пшеничную барду, которую разводили в четыре раза дистиллированной водой, после чего рН доводили до 7,2. Предварительно барду центрифугировали для освобождения от твердой фазы. Плотную питательную среду готовили путем добавления к отцентрифугированной и разведенной водой барде агар-агара (15 г на 1 л барды). Среды стерилизовали дробно путем двукратного автоклавирования при 0,5 атм по 20 мин.

Для контрольных посевов использовали жидкую полноценную питательную среду (АМП-бульон), приготовленную на основе аминокислотного пептона; до 1,8 л дистиллированной воды, рН 7,2; и агаризованную среду, так называемый рыбный агар (РА), приготовляемый из гидролизата кильки по стандартной прописи.

Для обогащения барды использовали две прописи солей, первая из которых (среда Канада) [2] включала: (г/л) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,0; NaCl 0,5;

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,025; $FeSO_4$ 0,01; KH_2PO_4 (безводный) 2,0; вторая (среда № 10) [3] представляла смесь солей: (г/л) $(NH_4)_2SO_4$ 3,0; KH_2PO_4 (безводный) 4,0; K_2HPO_4 (безводный) 3,0; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,1; $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ по 0,5 мг на 1 л барды.

Условия культивирования бактерий на барде и бульоне, приготовленном на основе аминокислоты, были однотипны: петлю культуры вносили в 3 мл жидкой питательной среды, посеы инкубировали в течение ночи при температуре, оптимальной для изучаемых бактерий (37 и 28 °С), ночные культуры разводили 1 : 10 (общий объем 10 мл) свежей питательной средой и выращивали в колбочках на 50 мл на качалке при оптимальной для штамма температуре в течение 30 ч, после чего определяли количество живых клеток в мл культуральной жидкости путем посева проб из соответствующих разведений на плотную питательную среду (рыбный агар или агар, приготовленный на основе барды). В процессе культивирования бактерий регистрировали изменение pH среды.

Накопление микробной биомассы определяли весовым методом [4].

В качестве тест-культур использовали бактериальные штаммы, сведения о которых представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика использованных в работе штаммов бактерий

Штаммы	Генотип	Место получения
<i>Ps. syringae</i> 345	прототроф	ВНИИ фитопатологии, ст. Голицино
<i>Ps. putida</i> В-21	то же	Институт биохимии и физиологии микроорганизмов. Пушкино
<i>Ps. fluorescens</i> 32	»	Проблемная лаборатория экспериментальной биологии БГУ имени В. И. Ленина, Минск
<i>E. carotovora</i> 8526	»	Институт микробиологии АН УССР, Киев
<i>E. herbicola</i> ЕН-103	»	Международная коллекция фитопатогенных бактерий, США
<i>Ps. aeruginosa</i> РАО-1	»	ВНИИ генетика
<i>E. coli</i> К-12 В-588	lys	то же
<i>Bac. subtilis</i> В-103	trp	— » —
<i>E. coli</i> К-12 W 1485	met	Институт общей генетики АН СССР, Москва
<i>E. carotovora</i> 8526	his	Получен из штамма <i>E. carotovora</i> 8526 в лаборатории Минского опорного пункта ВНИИ генетика

Результаты и их обсуждение

Первоначально была изучена способность прототрофных бактерий различных видов расти на барде, разведенной водой в четыре раза, и формировать колонии на агаризованной среде того же состава. Те же штаммы параллельно выращивали на АМП-бульоне с последующим высевом на рыбный агар (РА). Все шесть изучаемых культур могли использовать в качестве пищевого субстрата барду, разведенную в четыре раза водой (табл. 2). Однако в большинстве случаев после 30 ч инкубирования бактериальных культур число клеток в мл барды на порядок меньше, чем количество клеток в мл среды на основе АМП-бульона.

В процессе роста изучаемых бактериальных штаммов наблюдалось подщелачивание как АМП-бульона, так и барды с pH 7,2 до 8,0—9,0 и 7,5—8,0 соответственно. Причем чем активнее росли культуры, тем сильнее изменялось pH среды в щелочную сторону.

Следует также отметить, что на агаризованной среде, приготовленной на основе барды, колонии формировались позже, чем на рыбном агаре. Как правило, даже на вторые сутки величина колоний, образо-

Результаты выращивания прототрофных бактерий на различных средах

Штаммы	Число кл/мл на различных средах			
	АМП-бульон	барда	канеда	№ 10
<i>Ps. syringae</i> 345	$2,1 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^8$
<i>Ps. putida</i> B-21	$1,9 \cdot 10^9$	$4,7 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^8$
<i>Ps. fluorescens</i> 32	$7,1 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^8$	—	—
<i>Ps. aeruginosa</i> PAO-1	$4,7 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$
<i>E. herbicola</i> EH-103	$5,0 \cdot 10^9$	$6,4 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^9$
<i>E. carotovora</i> 8526	$3,6 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^9$

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4 приведены средние величины трех измерений; в скобках указана кратность разведения барды водой; прочерк — измерение не проводилось.

вавшихся на плотной питательной среде, приготовленной на основе барды, была меньше, чем колоний, формирующихся на рыбном агаре.

Обогащение барды комплексом минеральных соединений [2] и [3] не привело к увеличению числа бактериальных клеток по сравнению с таковым при культивировании штаммов на необогащенной барде (см. табл. 2). Исключение составил штамм *E. herbicola* EH-103, число клеток которого в мл барды увеличилось после добавления к ней минеральных добавок.

Таблица 3

Результаты выращивания ауксографных штаммов на различных средах

Штаммы	Число кл/мл на различных средах		
	АМП-бульон	барда (1 : 4)	барда (1:2)
<i>E. coli</i> W 1485 met	$6,1 \cdot 10^9$	$7,6 \cdot 10^6$	—
<i>Bac. subtilis</i> B-103 trp	$8,1 \cdot 10^8$	$2,3 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^8$
<i>E. coli</i> B-558 lys	$4,2 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$
<i>E. carotovora</i> 8526 his	$5,4 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$	$6,7 \cdot 10^8$

Отсутствие стимулирующего эффекта комплекса минеральных солей на рост культур могло свидетельствовать о том, что барда содержит в своем составе достаточное количество неорганического азота, фосфора и других элементов, но в ней недостает каких-то органических компонентов. С целью проверки этого предположения были проведены эксперименты по выращиванию в барде бактерий, зависимых по некоторым аминокислотам (табл. 3). Как видно из данных табл. 3, метионин и лизин содержатся в барде в недостаточном количестве, в то же время концентрация триптофана и гистидина позволяет расти бактериям, зависимым по этим аминокислотам. Повышение концентрации аминокислот за счет меньшего разведения барды водой (в два раза) практически не отражалось на эффективности роста бактерий, зависимых по триптофану и гистидину, и способствовало росту бактерий, зависимых по лизину (см. табл. 3).

Поскольку сам по себе факт роста бактерий на барде еще недостаточен для заключения о пригодности этого пищевого субстрата для культивирования микроорганизмов, была изучена продуктивность некоторых штаммов бактерий на барде в сравнении с таковой на АМП-

Таблица 4

Накопление микробной биомассы на различных средах

Штаммы	Биомасса, г/л	
	АМП-бульон	барда (1 : 4)
<i>Ps. syringae</i> 345	1,8	0,4
<i>Ps. putida</i> В-21	1,4	0,4
<i>Ps. aeruginosa</i> РАО-1	4,3	1,0
<i>E. carotovora</i> 8526	3,3	0,6
<i>E. herbicola</i> ЕН-103	2,5	0,5

бульоне, регистрируемая по накоплению биомассы. Как видно из табл. 4, выход биомассы бактерий, культивируемых на барде, был в несколько раз ниже, чем при выращивании их на полноценной среде, приготовленной на основе аминокислоты.

Таким образом, из результатов проведенного исследования очевидно, что послеспиртовая барда, являющаяся отходом производства, может служить субстратом для выращивания бактерий, принадлежащих к различным таксономическим группам, независимых по факторам роста. Однако в силу незначительного накопления на ней микробной биомассы, использование ее для получения микробного белка нецелесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мосичев М. С., Складнев А. А., Котов В. Б. Общая технология микробиологических производств. — М., 1982, с. 95.
2. Kaneda T., Rouxburg J.—Canad J. Microbiol., 1959, v. 5, p. 87.
3. Yamada S., Nabe K., Wada M., Chibata J.—J. Ferment. Technol., 1977, v. 55, p. 436.
4. Иерусалимский Н. Д. Основы физиологии микробов.— М., 1963, с. 52.

УДК 630.164.7 : 630.177.952

В. В. ЧЕРНИК

**ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ И СТРОЕНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ
У ЛИП ЕВРОПЕЙСКОЙ И МЕЛКОЛИСТНОЙ
(*Tilia Europaea* L., *T. Cordata* Mill.)**

Липа имеет большое значение в зеленом строительстве. Это одна из наиболее теневыносливых и газоустойчивых пород. Растения хорошо переносят условия городской среды. Размножаются главным образом семенами. Однако для семян характерен комбинированный покой, обусловленный действием нескольких механизмов [1]. Изолированные зародыши к нормальному росту также не способны; их удается прорастить лишь при использовании искусственной питательной среды [2]. Для понимания причин глубокого покоя необходимы как физиолого-биохимические, так и анатомо-морфологические исследования (в том числе и исследования особенностей строения зародыша на различных стадиях эмбриогенеза). Имеющиеся в литературе анатомо-морфологические сведения касаются главным образом строения зрелых плодов и семян [3—5].

Материал и методика

Объектами нашего трехлетнего исследования (1981—1983) послужили экземпляры лип европейской (*Laciniata*) и мелколистной, произрастающие на территории Центрального ботанического сада АН БССР. Основные исследования были проведены на продольных и поперечных

сериальных срезах, приготовленных по общепринятой цитологической методике.

Результаты и их обсуждение

Изучены особенности строения зародыша на более поздних, эмбриональной и постэмбриональной фазах его развития. Что касается проэмбриональной фазы, то в литературе имеются сведения по отдельным видам [6—8].

В свете современных концепций собственно эмбриональная фаза развития зародыша начинается со времени вычленения эмбриодермы в терминальной части предзародыша [9, 10] и др. В начале эмбриональной фазы развития зародыши обоих видов шаровидной формы, диаметром в среднем 30—40 мкм, с небольшим подвеском, состоят из массы почти однородных клеток. Слабо дифференцированы также клетки и в начале булавовидной стадии. Однако в период заложения бугорков семядолей начинается дифференциация базальной части зародыша: дифференцируются клетки апикальной меристемы, начинается обособление корневого чехлика. Намечаются различия между клетками плеромы и перилеммы. Бугорки семядолей развиваются в результате антиклинальных делений клеток протодермы, а также периклинальных и антиклинальных делений клеток, расположенных глубже под ней. Далее происходит уплотнение зародыша, приводящее к смене радиальной симметрии билатеральной. Наступает сердцевидная стадия развития зародыша. Одновременно с наружной происходит дальнейшая внутренняя дифференциация. Благодаря последующим вертикальным делениям вычленяется прокамбиальная центральная зона. В условиях центральной части Белоруссии сердцевидные зародыши обоих видов формировались обычно на 25—27-е сутки после оплодотворения, но в разные календарные сроки, поскольку липа европейская зацветает раньше липы мелколистной. Бесцветные на более ранних стадиях зародыши приобретают зеленую окраску (группа хлороэмбриофитов).

На стадии первой торпеды семядоли достигают 30 % длины зародыша (рис. 1, а). Зародыш значительно увеличивается в размерах. В течение первой, начале второй стадии торпеды в семядолях дифференцируются прокамбиальные пучки, идущие от центральной прокамбиальной зоны гипокотила. Между развивающимися семядолями формируется точка роста, имеющая слегка выпуклую форму (рис. 1, б). Закладываются две зародышевые ткани апекса побега: туника и корпус. Увеличивается число слоев в центральной части корневого чехлика.

В середине второй стадии торпеды, когда семядоли достигают почти

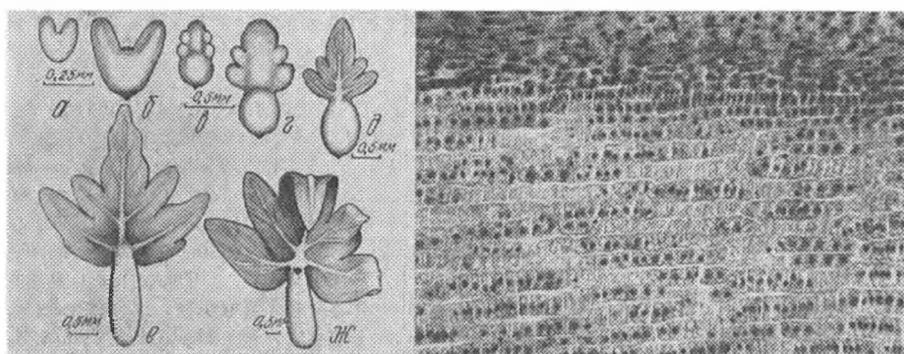


Рис. 1. Зародыши липы европейской на поздних стадиях эмбрионального развития:

а — первая стадия торпеды (рездная фаза); б — г — вторая стадия торпеды (ранняя фаза (б), средняя (в) и поздняя (г)); д—ж — стадия дифференцированного зародыша (ранняя фаза (д), средняя (е) и поздняя (ж))

Рис. 2. Комплексы таблитчатых клеток паренхимы первичной коры гипокотыля зародыша липы европейской в конце периода стратификации

половины длины зародыша (на 39—42-е сутки после оплодотворения), уже четко прослеживаются примордии их будущих лопастей (рис. 1, в, г).

На различных фазах развития дифференцированного зародыша (рис. 1, д, ж) наблюдается значительное увеличение размеров семядолей и гипокотила. Прокамбиальные пучки образуют разветвленную проводящую систему.

Следует отметить, что после оплодотворения развивающиеся плод и семя за сравнительно короткий промежуток времени сильно разрастаются. Например, диаметр плодов, содержащих зародыши первой стадии торпеды, превышает диаметр завязи в 3—4 раза. Развивающееся семя заполнено эндоспермом. Даже дифференцированный зародыш на ранних фазах развития занимает лишь незначительную часть семени, располагаясь в его микропиллярной части. Только зародыш, достигший окончательных линейных размеров, располагается почти по всей длине семени, что соответствует обычно 59—64 суткам после оплодотворения.

Период эмбрионального развития завершается по мере созревания плодов, что наблюдается обычно в середине октября и составляет в среднем 80—95 дней. Зародыши достигают 6—8,3 мм длины (рис. 1, ж); у липы европейской они несколько крупнее, чем у липы мелколистной. Зародыш состоит из осевой части со слабо развитыми апексами на обоих полюсах и двух больших сложенных вместе изогнутых семядолей. Толщина пластинки семядолей составляет всего 84—120 мкм. Мезофилл не дифференцирован и представлен 3—4 рядами клеток (реже 5). Почечка зародыша имеет конусообразную форму, включает апекс побега и два едва заметных листовых примордия. Ее основание диаметром 205—215 мкм. Зародышевая ось удлиненной формы, слегка сужается к полюсам. Основную часть ее составляет гипокотиль. Корневой апекс достигает длины 0,5 мм. Диаметр гипокотила в средней (наиболее широкой) части у липы европейской составляет 1—1,2 мм. В нем хорошо различимы меристематические клетки эпидермы, первичной коры и центрального цилиндра. Первичную кору составляют 10—12 продольных рядов клеток. От центрального цилиндра она отграничена однорядной эндодермой. Перицикл состоит из тонкостенных паренхимных клеток. Проводящие пучки центрального цилиндра гипокотила представлены ксилемной частью прокамбия и инициалами флоэмы. Они достигают апикальной меристемы стебля и разветвляются в семядолях, где образуют сеть первичных и вторичных прокамбиальных пучков, напоминающую сетчатое жилкование листьев. Прокамбий слабо дифференцирован, сосуды первичной проводящей ткани в различных частях зародыша *Tilia* не прослеживаются. Сердцевина выражена по всей длине зародышевой оси. Она постепенно сужается в направлении кончика корня. Апикальная меристема корня располагается по типу закрытой меристемы, свойственной двудольным.

Покой твердых семян липы обусловлен водонепроницаемостью спермодермы, наличием сильного физиологического механизма торможения прорастания. Проведенные исследования показали также, что для зародышей обоих видов характерны признаки недоразвития их анатомо-морфологических структур. Слабо развиты апексы зародышевой оси на обоих полюсах (побег и корень). Отсутствуют у лип также особые комплексы клеток в тканях зародышевой оси, одновременное растяжение которых способствует прорастанию семян. Комплексы клеток, связанные общим происхождением, прослеживаются в тканях зародышей интактных (клен татарский) или стратифицированных семян (бересклет европейский, ясень обыкновенный). Каждый такой комплекс представляет собой потомство одной материнской клетки [11—14]. Первичная, наружная оболочка комплексов клеток более плотная. Внутренние оболочки, возникающие в результате последующих делений, тонкие.

Доразвитие зародышей исследованных лип также заканчивается после отделения семян от материнского растения в постэмбриональный пе-

риод, протекающий в условиях стратификации. В наших опытах полностью зрелые плоды проходили двухэтапную стратификацию: три месяца при диапазоне температур $+15—+18^{\circ}\text{C}$ и четыре месяца при температуре $+3^{\circ}\text{C}$. В качестве стратификационных субстратов использовались низинный и верховой торф. Прорастало до 95 % хорошо развившихся семян. Семена низкого качества, составлявшие в среднем 43,8 % в образцах липы мелколистной и 83,1 % в образцах липы европейской, всходов не дали. Анализ качества непроросших семян проводился взрезыванием.

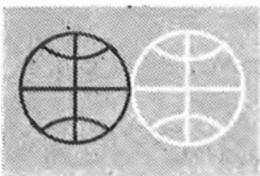
Упомянутые комплексы у лип образуются в результате делений паренхимных клеток первичной коры в плоскости, перпендикулярной длинной оси гипокотыля. При этом наблюдается задержка их роста, вследствие чего клетки имеют уплощенную форму (рис. 2). Развитие, обусловленное образованием комплексов таблитчатых клеток в ткани гипокотыля в процессе стратификации, носит эмбриональный характер и является лишь подготовкой к прорастанию. Поскольку митозы при прорастании сосредотачиваются у апекса корня, дальнейший активный рост первичного корня обуславливается главным образом деятельностью апикальной меристемы.

В процессе стратификации плодов исследованных лип формируются также основные элементы проводящей системы зародыша, образующиеся в результате дифференциации клеток меристемы центрального цилиндра. На поперечных срезах гипокотыля зародыша стратифицированного семени сосуды протоксилемы чередуются с флоэмными группами. Протоксилема занимает эндархное положение, постепенно смещаясь глубже к центру в верхней части гипокотыля.

Таким образом, проведенные исследования показали, что у представителей рода *Tilia* (*T. europaea*, *T. cordata*) в процессе эмбриогенеза зародыш проходит все стадии развития, свойственные хорошо дифференцированному зародышу. Однако последние этапы его развития протекают в постэмбриональный период, после отделения семени от материнского растения в условиях стратификации. Формируются комплексы таблитчатых клеток, способствующие прорастанию семян. Происходит дальнейшая дифференциация проводящих тканей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаева М. Г. Ускоренное проращивание покоящихся семян древесных растений.— Л., 1979.
2. Vanstone D. E., Ronald W. G.— *Can. J. Plant Sci.*, 1982, v. 62, N 3, p. 709.
3. Артюшенко З. Т., Коновалов И. Н.— Труды Ботанического ин-та АН СССР, 1951, сер. 7, вып. 2, с. 170.
4. Белостоков Г. П.— *Ботан. журн.*, 1962, т. 47, № 11, с. 1611.
5. Белостоков Г. П.— *Науч. докл. высш. школы. Биол. науки*, 1965, вып. 4, с. 114.
6. Поддубная-Арнольди В. А. Характеристика семейств покрытосеменных растений по цитологическим признакам.— М., 1982.
7. Schnarf K. *Vergleichende Embryologie der Angiospermen*.— В., 1931.
8. Davis G. L. *Systematic embryology of the Angiosperms*.— N. Y., ect., 1966.
9. Яковлев М. С.— В кн.: *Проблемы эмбриологии*.— Киев, 1971, с. 152.
10. Яковлев М. С.— В кн.: *Сравнительная эмбриология цветковых*. Л., 1981.
11. Лодкина М. М.— *Ботан. журн.*, 1966, т. 51, № 5, с. 649.
12. Лодкина М. М., Ляшук А. И., Николаева М. Г.— *Ботан. журн.*, 1971, т. 56, № 3, с. 321.
13. Ляшук А. И.— *Ботан. журн.*, 1971, т. 56, № 11, с. 1689.
14. Данович К. Н. и др. *Физиология семян*.— М., 1982.



УДК 551.4 : 330.15(476)

А. Н. ВИТЧЕНКО

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОСЕВНЫХ ПЛОЩАДЕЙ ЗЕРНОВЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР С УЧЕТОМ АГРОКЛИМАТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ

Одним из путей повышения валового сбора урожая сельскохозяйственных культур является рациональное размещение посевных площадей в соответствии с агроклиматическими ресурсами их возделывания.

На примере трех зерновых культур (озимая рожь, озимая пшеница, яровой ячмень) нами решена задача оптимального размещения их посевов в административных районах Белоруссии с целью получения максимального валового сбора зерна.

Для решения подобных задач достаточно широко применяются различные методы математического программирования. Мы использовали модифицированный вариант симплекс метода, поскольку последний является универсальным и позволяет находить оптимальные решения любых задач линейного программирования.

В задачах линейного программирования математическое выражение условий решения задачи может быть представлено системой неравенств как типа

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \leq b_i \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (1)$$

так и типа

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \geq b_i \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (2)$$

В некоторых случаях используют систему уравнений типа

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = b_i \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (3)$$

Симплексный метод линейного программирования позволяет определять максимум или минимум линейной функции при выполнении условий (1), (2), (3). Необходимо также соблюдать условие неотрицательности. Подробный алгоритм симплексного метода изложен в [1, 2].

Исходными материалами для выполнения задачи рационального размещения зерновых культур послужили:

1) средние по административным районам значения действительно возможных урожаев (ДВУ) озимой ржи, озимой пшеницы и ярового ячменя. Действительно возможный урожай (ДВУ) — урожай, определяемый приходом энергии фотосинтетически активной радиации и лимитирующим действием режима климатических факторов в течение вегетационного периода [3].

системы (6), (7) члена $X_{381+i} \geq 0$. Число этих членов равно числу неравенств.

Результаты решения показывают, что для получения максимального сбора зерна в административных районах Белоруссии необходимо большую часть посевных площадей, отведенных под рассматриваемые зерновые культуры, засеять в районах, расположенных на севере, северо-западе, частично в центре республики, озимой рожью, на северо-востоке — озимой пшеницей и на юге, юго-западе, юго-востоке и в центре — яровым ячменем.

При таком распределении культур фактическая структура посевных площадей отличается от расчетной (фактическая — яровой ячмень 52,1 %, озимая рожь 38,0, озимая пшеница 9,9; расчетная — яровой ячмень 42,2 %, озимая рожь 39,8, озимая пшеница 18,0), изменяется соотношение объемов зерна отдельных культур в общем объеме (фактическое — яровой ячмень 53,5 %, озимая рожь 36,9, озимая пшеница 9,6; расчетное — яровой ячмень 43,5 %, озимая рожь 38,8, озимая пшеница 17,7).

Изложенный материал показывает, что расчетный вариант позволяет получить максимальный валовой сбор зерна, но при этом не учитывается необходимость сохранения определенной пропорции отдельных культур в общем объеме зерна, производимого в каждом административном районе. Заметно также резкое перемещение посевов рассматриваемых культур, обуславливающее образование трех зон, внутри которых посевная площадь районов занята одной культурой.

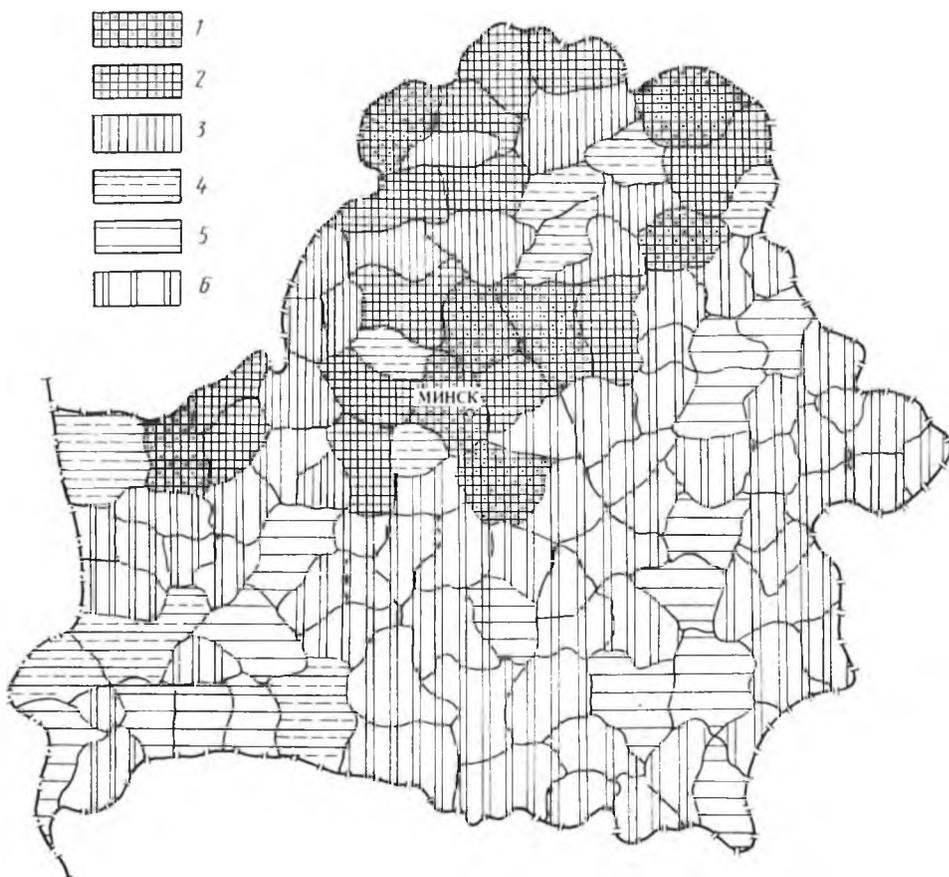


Рис. 1. Картограмма размещения посевных площадей озимой ржи:
1 — более 17 тыс. га; 2 — 16—14; 3 — 13—11; 4 — 10—8; 5 — 7—5; 6 — менее 4 тыс. га

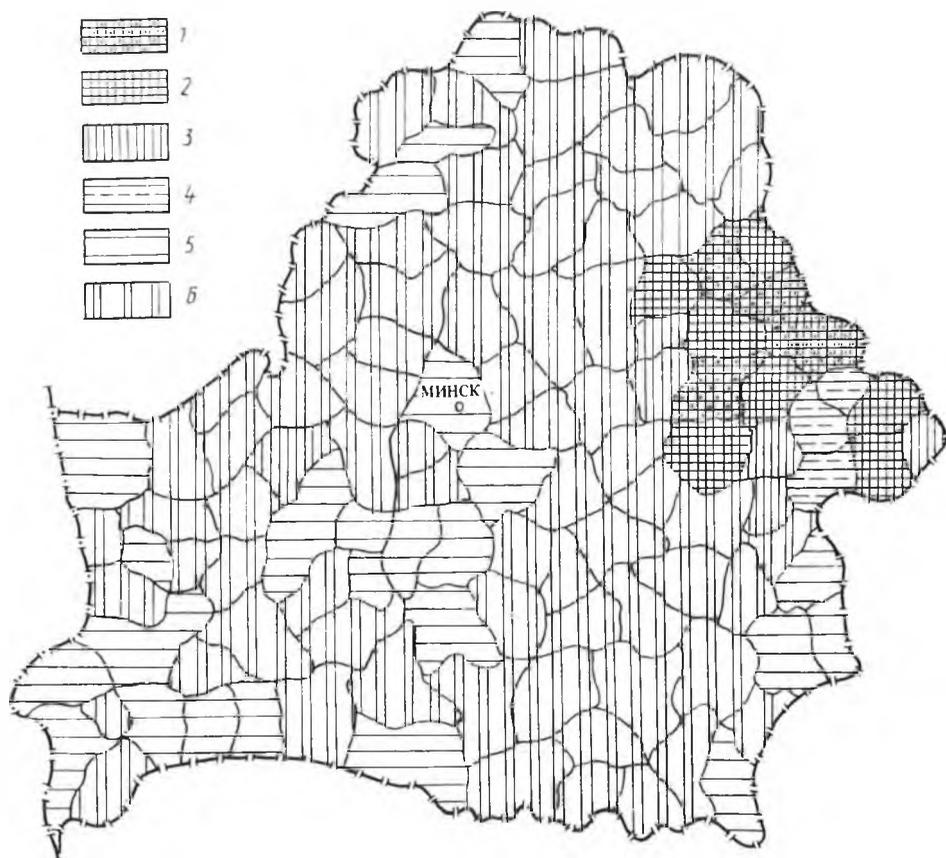


Рис. 2. Картограмма размещения посевных площадей озимой пшеницы:
 1 — более 14 тыс. га; 2 — 13—11; 3 — 10—8; 4 — 7—5; 5 — 4—2; 6 — менее 1 тыс. га

На практике часто возникают ситуации, когда указанные явления нежелательны. Их можно избежать, если в задаче предусмотреть необходимость обязательного производства определенного объема зерна отдельных культур в каждом административном районе. Для этого необходимо в задачу (9)—(11) дополнительно ввести ограничения, предусматривающие указанные условия.

Готовых рекомендаций по определению объема необходимого минимального количества зерна нет. Мы исходили из предпосылки, предложенной в [4]: если рассматриваемая культура занимает n га посевных площадей административного района в течение ряда лет, то фактический валовой сбор зерна, собранный с данной площади, удовлетворяет минимальные потребности в нем.

На этом основании в задаче предусматривался обязательный посев культуры на такой площади в каждом административном районе, которая по агроклиматическим ресурсам обеспечила бы минимально необходимый валовой сбор зерна. Математическая запись этого условия имеет вид:

$$X_{zi} \geq S_z \quad (z = 1, 2, 3) \\ (i = 1, 2, 3 \dots 117),$$

где i — порядковый номер административного района; z — сельскохозяйственная культура; S_z — посевная площадь, обеспечивающая, по агроклиматическим ресурсам, минимально необходимый валовой сбор зерна рассматриваемой культуры в административном районе.

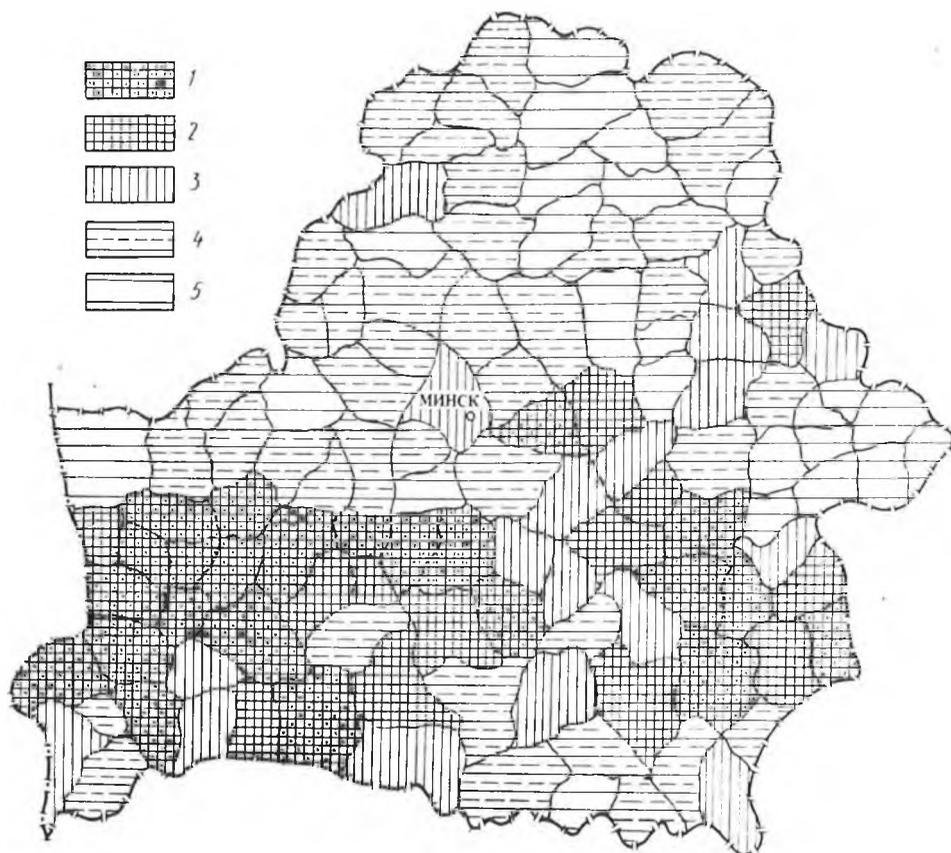


Рис. 3. Картограмма размещения посевных площадей ярового ячменя:

1 — более 14 тыс. га; 2 — 13—11; 3 — 10—8; 4 — 7—5; 5 — менее 4 тыс. га

Результаты решения этого варианта задачи оптимального размещения зерновых культур оформлены в виде картограмм (рис. 1, 2, 3) и таблицы.

Распределение посевных площадей по второму расчетному варианту достаточно пестрое, но тем не менее ясно видно, что основные посевы рассматриваемых зерновых культур нужно располагать в районах, предусмотренных первым вариантом решения задачи. Нет необходимости подробно описывать, где и какую культуру следует возделывать в первую очередь. Это хорошо видно на картограммах (рис. 1, 2, 3).

Второй вариант предусматривает следующую структуру посевных площадей зерновых культур: яровой ячмень — 46,2 %, озимая рожь — 38,9, озимая пшеница — 14,9 и соотношение объемов зерна отдельных культур: яровой ячмень — 46,2 %, озимая рожь — 39,3, озимая пшеница — 14,5.

Рассмотренные варианты размещения посевов озимой ржи, озимой пшеницы и ярового ячменя могут быть использованы для перспективного планирования размещения посевов этих культур в административных районах Белоруссии. Они обеспечивают более высокий валовой сбор урожая зерновых культур по сравнению с фактическим размещением, улучшают сбалансированность производства объемов зерна отдельных культур. Среди предложенных предпочтительнее вариант, при котором достигается увеличение общего объема валового сбора зерна и учитывается возможность производства минимального необходимого количества зерна каждой культуры в административных районах республики.

**Структура посевных площадей зерновых культур
на территории административных областей БССР,
(% от суммарной посевной площади, занятой этими культурами)**

Культура	Фактическое размещение	Расчетные варианты размещения	
		1	2
Витебская область			
Яровой ячмень	67,0	—	26,9
Озимая рожь	24,7	84,1	60,9
Озимая пшеница	8,3	15,9	12,2
Могилевская область			
Яровой ячмень	57,1	—	37,0
Озимая рожь	36,9	19,1	17,6
Озимая пшеница	6,0	80,9	45,4
Минская область			
Яровой ячмень	51,5	39,7	45,1
Озимая рожь	36,8	60,3	48,4
Озимая пшеница	11,7	—	6,5
Гродненская область			
Яровой ячмень	49,0	38,8	46,3
Озимая рожь	41,9	55,7	46,2
Озимая пшеница	9,1	5,5	7,5
Брестская область			
Яровой ячмень	38,0	100,0	63,3
Озимая рожь	47,0	—	27,4
Озимая пшеница	15,0	—	9,3
Гомельская область			
Яровой ячмень	45,3	95,2	66,3
Озимая рожь	45,2	—	25,2
Озимая пшеница	9,5	4,8	8,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Браславец М. Е. Экономико-математические методы в организации и планировании сельскохозяйственного производства.— М., 1971, с. 13, с. 17—57.
2. Попов И. Г. Математические методы в экономических расчетах по сельскому хозяйству.— М., 1964, с. 25.
3. Тооминг Х. Г. Солнечная радиация и формирование урожая.— Л., 1977.
4. Константинов А. Р. и др. Почвенно-климатические ресурсы и размещение зерновых культур.— Л., 1981.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО КАРТОФЕЛЯ В БССР

Специализация сельского хозяйства БССР на картофелеводстве создает широкие возможности для развития отраслей и производств, базирующихся на переработке картофеля (спиртовая и крахмало-паточная отрасли пищевой промышленности, производство сушеного картофеля и др.). На территории республики насчитывается 163 картофелеперерабатывающих предприятия, продукция которых идет на удовлетворение местного спроса и в больших количествах — за ее пределы. Ежегодно БССР вывозит около 70 % спирта, 75 крахмала и более 80 % других продуктов питания из картофеля, получаемых на картофелеперерабатывающих предприятиях.

Экономическая эффективность картофелеперерабатывающих предприятий во многом определяется состоянием сырьевой базы, т. е. эффективностью производства и качеством поступающего на переработку картофеля. Основным поставщиком его на предприятия являются колхозы и совхозы, на долю которых приходится 81—87 % всех государственных закупок (табл. 1).

Таблица 1

Динамика основных показателей развития картофелеводства
в колхозах и совхозах БССР*

Показатели	1970	1975	1980	1983
Посевные площади, тыс. га	516,7	468,4	394,2	361,7
Валовые сборы, млн. т	6,12	6,29	4,47	5,7
Государственные закупки, млн. т	1,23	1,69	1,16	1,95
Урожайность, ц/га	118	134	114	156
Удельный вес картофеля в структуре посевных площадей, %	9,3	8,3	6,8	6,2
Удельный вес в государственных закупках, %	97,8	81,8	86,9	94,7

* Составлена по данным статистического ежегодника «Народное хозяйство БССР», 1984.

За период 1970—1983 гг. развитие картофелеводства шло по линии интенсификации производства, что значительно укрепило сырьевую базу картофелеперерабатывающей промышленности. При сокращении посевных площадей на 30 % валовой сбор картофеля уменьшился незначительно, объем государственных закупок возрос в 1,9 раза, урожайность увеличилась на 32 %. Исключение составляет 1980 г., когда неблагоприятные погодные условия явились причиной снижения валового сбора и ряда показателей эффективности производства картофеля (см. табл. 1). Товарность картофеля в общественном секторе, хотя и возросла с 20 до 34,2 %, невысокая. На промышленную переработку идет 60—65 % всего заготовленного по государственной линии картофеля, что составляет даже в благоприятные по климатическим условиям годы 600—800 тыс. т в год. В то же время при полной загрузке мощностей перерабатывающие предприятия могут принять около 1,5 млн. т картофеля в год. Следовательно, мощности картофелеперерабатывающей промышленности обеспечиваются сырьем на 50—55 %, а по отдельным предприятиям — на 20—30 %.

Производство картофеля в БССР по сравнению с другими союзными

республиками более эффективно, однако затраты общественного труда еще высоки (табл. 2).

Таблица 2

Себестоимость картофеля по союзным республикам
(рублей за тонну)*

Район производства	1970		1975		1980	
	колхозы	совхозы	колхозы	совхозы	колхозы	совхозы
СССР	62	76	80	93	120	139
РСФСР	57	76	77	92	133	144
УССР	80	112	97	129	128	185
БССР	52	63	64	69	80	87
Литовская ССР	60	70	82	89	126	140
Латвийская ССР	51	57	97	96	139	143
Эстонская ССР	47	46	60	65	91	106

* Составлена по данным статистического ежегодника «Народное хозяйство СССР», 1980.

Рост себестоимости производства картофеля в колхозах и совхозах республики (см. табл. 2) привел к повышению стоимости сырья, а следовательно, к удорожанию производства продукции картофелеперерабатывающей промышленности. Так, рентабельность производства крахмала в 1970—1980 гг. находилась на уровне 19—20%. Основная причина сложившегося положения — слабые темпы роста урожайности и недостаточная механизация возделывания картофеля. Колхозы и совхозы оснащены в основном малопроизводительными картофелекопателями, культиваторами и другими механизмами. Устарел и картофелеуборочный комбайн, агрегаты которого практически невозможно использовать на средних и тяжелых почвах. В результате себестоимость картофеля продолжает расти и составила в 1983 г. в колхозах 84,7, в совхозах 98,1 руб. за 1 т.

Таблица 3

Структура себестоимости производства картофеля в колхозах и совхозах БССР*
(в процентах)

Годы	Колхозы			Совхозы		
	заработная плата с начислением	материальные затраты	накладные расходы	заработная плата с начислением	материальные затраты	накладные расходы
1970	28,8	59,8	11,4	25,5	63,6	10,9
1975	21,0	69,7	9,3	22,8	66,1	11,1
1980	20,0	70,6	9,4	18,5	71,8	9,7
1983	17,4	73,2	9,4	19,0	70,6	10,4

* Рассчитана по данным сводных годовых отчетов колхозов и совхозов БССР за 1970—1983 гг.

В структуре себестоимости производства картофеля преобладают материальные затраты (на семена, удобрения, содержание материально-технической базы), которые из года в год увеличиваются (табл. 3). Затраты на оплату труда в результате повышения уровня механизации и концентрации посевов картофеля несколько снизились и составили в 1983 г. по колхозам БССР 2,8 чел.-ч на 1 ц картофеля, по совхозам — 3,4 чел.-ч.

Для условий Белоруссии такой уровень затрат труда высокий. Для сравнения отметим, что в колхозах Эстонской ССР затраты труда на 1 ц картофеля составляют 1,2 чел.-ч.

Важнейшим путем повышения эффективности производства картофеля и снижения затрат труда является повышение урожайности. По данным ЦСУ БССР, наиболее высокая урожайность в 1980—1983 гг. была в колхозах и совхозах Минской области, где примерно $\frac{2}{3}$ хозяйств получали урожай по 180—230 ц/га. В республике около 50 % хозяйств имеют урожайность картофеля не более 120 ц/га.

Опыт передовых хозяйств (совхоз «Любанский» Минской области, колхоз «Новая заря» Гомельской области) показывает, что применение комплекса машин и передовой технологии возделывания позволяет получать урожай картофеля 250—300 ц/га при себестоимости 1 ц 1,7—2 руб. и затратах труда 0,9—1,2 чел.-ч. Следует отметить, однако, что для картофелеводства еще не созданы системы машин, которые позволили бы полностью механизировать его производство.

Посадка и междурядная обработка картофеля в целом по республике механизированы полностью, значительно ниже уровень механизации уборки картофеля комбайнами: так, в 1983 г. — лишь немногим более 66 %.

Большая роль в повышении урожайности картофеля принадлежит минеральным и органическим удобрениям. Внесение минеральных удобрений под картофель за 1970—1983 гг. на 1 га посева в колхозах и совхозах республики выросло почти на 27 %, что позволило увеличить урожайность на 38 %.

Размещение картофелеперерабатывающей промышленности как отрасли с высокой материалоемкостью находится в тесной связи с размещением и специализацией сельскохозяйственного производства. Удельный вес сырья в издержках производства составляет около 85 %. Большой объемный вес сырья и высокие затраты на его перевозку вызывают необходимость максимального приближения предприятий картофелеперерабатывающей промышленности к местам производства картофеля.

Проблема обеспечения картофелеперерабатывающих предприятий дешевым и качественным сырьем может и должна решаться путем укрепления сырьевых зон заводов на основе повышения уровня специализации и концентрации производства картофеля в специализированных хозяйствах. В настоящее время сырье поступает на заводы из большого количества районов и хозяйств, многие из которых удалены на расстояния, намного превышающие оптимальные. Так, на Толочинский крахмальный завод на протяжении ряда лет около 20 % картофеля доставлялось на расстояние свыше 70 км, в том числе около 7 % — свыше 155 км. Вместе с тем расчеты показывают, что потребность завода в сырье (12 тыс. т в год) при средней урожайности 150 ц/га может быть удовлетворена за счет производства картофеля в 3—5 ближайших к заводу хозяйствах (при удельном весе картофеля в общей посевной площади 10—20 %).

Из-за недостаточной специализации хозяйств на производстве сортового картофеля в зонах заводов крахмалистость сырья снизилась с 18 до 15—16 %, а по отдельным заводам до 13—14 %. Слабо внедряются высококрахмалистые сорта картофеля: Темп, Разваристый, Лошицкий, Белорусский крахмалистый. Специализация предполагает концентрацию материально-технических ресурсов, освоение прогрессивных форм и методов организации производства. В специализированных хозяйствах производство картофеля рентабельно, урожайность в 1,8—2 раза выше, себестоимость его на 20—25 % ниже.

Намечаемое на перспективу повышение концентрации производства в картофелеперерабатывающей промышленности требует правильной увязки размещения перерабатывающих предприятий с сельским хозяйством.

Посевы картофеля необходимо расширять в первую очередь в близлежащих от заводов колхозах и совхозах, что будет способствовать соз-

данию компактных сырьевых зон, сокращению затрат на заготовку сырья. Однако в силу организационной обособленности и ведомственной разобщенности с хозяйствами-поставщиками заводы не имеют возможности влиять на усиление концентрации производства картофеля в колхозах и совхозах. Решение этих вопросов входит в компетенцию создаваемых агропромышленных объединений, которые представляют собой кооперирование хозяйств сырьевой зоны с перерабатывающими предприятиями.

Как показывает опыт, соединение совхозов с крахмальными и спиртовыми заводами дает ряд преимуществ: улучшает обеспечение предприятий сырьем, способствует снижению себестоимости продукции на 3—5 %, более рациональному использованию рабочей силы в условиях сезонности производства по сравнению с обособленными предприятиями.

Аграрно-промышленные объединения создаются на основе полного сохранения юридической и хозяйственной самостоятельности каждого хозяйства — поставщика сырья. Вместе с тем важным условием при формировании таких объединений является общая заинтересованность хозяйств в укреплении связей и развитии производства. С этой целью предстоит разработать систему экономических показателей, позволяющих объективно оценить деятельность каждого подразделения, входящего в объединение. Более тесные взаимосвязи в условиях интеграции будут способствовать интенсификации как перерабатывающей промышленности, так и картофелеводства, повышению эффективности общественного производства.

Картофелеводство и картофеленерерабатывающая промышленность БССР располагают немалыми резервами повышения эффективности производства. В 1983 г. в республике половина хозяйств имели урожай картофеля ниже среднереспубликанских, в колхозах и совхозах высоки затраты труда на 1 ц картофеля. Вместе с тем опыт передовых хозяйств показывает, что применение комплексной механизации и передовой технологии возделывания картофеля позволяет получать урожай 250—300 ц/га при себестоимости 1 ц 1,7—2 руб. и затратах труда 0,9—1,2 чел.-ч.

Повышение эффективности переработки картофеля на предприятиях может быть достигнуто путем укрепления сырьевых зон заводов за счет производства его в специализированных хозяйствах. Специализация и концентрация картофелеводства позволяют повысить урожай в 1,8—2 раза, снизить себестоимость на 20—25 %. Расчеты показывают, что потребность завода мощностью 12 тыс. т переработки картофеля в год может быть удовлетворена за счет производства его в 3—5 ближайших хозяйствах при средней урожайности 150—180 ц/га и удельном весе в общих посевных площадях 10—20 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Народное хозяйство СССР в 1980 г.: Статистический ежегодник ЦСУ СССР.— М., 1981.
2. Народное хозяйство БССР в 1983 г.: Статистический ежегодник ЦСУ БССР.— Минск, 1984.
3. Проблемы картофеля: Материалы науч.-произв. конф. 12 февраля 1974 г.— Минск, 1974.

УДК 551.4.042(476.5)

А. М. КОВХУТО

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРЕДЕЛАХ ВИТЕБСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Изучение экзогенных процессов имеет большое значение для рационального природопользования. В этом отношении интересным объектом исследования является островная моренная Витебская возвышенность,

где природные особенности и антропогенные факторы обусловили активное проявление экзогенных процессов. Витебская возвышенность отличается сильной распаханностью. Аэровизуальные методы и материалы аэрофотосъемки дополнили имеющиеся данные и позволили сопоставить особенности экзогенных процессов и создать единое представление о комплексе факторов, влияющих на изменение поверхности возвышенности.

На территории Витебской возвышенности развиваются следующие экзогенные процессы (табл. 1, 2).

Таблица 1

Классификация экзогенных процессов,
действующих на территории Витебской возвышенности

Экзогенные процессы	Экзогенные явления	Приуроченность к рельефу экзогенных процессов	
		природных	техногенных
I. Гравитационные	а) оползни б) обвалы, осыпи	а) уступы надпойменных террас рек, озерные террасы б) крутые, обрывистые склоны коренных берегов, сложенные суглинками и супесями	а-б) крутые стенки карьеров, незакрепленные борта каналов
II. Эрозионно-аккумулятивные	а) плоскостной смыв	а) склоны холмов, оврагов и балок крутизной 1—3°	а) пересеченный рельеф при разреживании растительности на склонах крутизной 1—3°
1. Временных водотоков	б) линейная эрозия	б) уступы первых и вторых надпойменных террас; склоны холмов, сложенные суглинистыми породами	б) склоны крутизной 3—5° при неправильном землепользовании, снижении местных базисов эрозии; карьеры
2. Постоянных водотоков	в) эрозионно-аккумулятивная деятельность рек и озер	в) долины рек и озер, участки меандрирования	в) борта каналов; берега канализированных рек
III. Эоловые	а) перенос песчаного материала	а) аллювиальные речные и озерные террасы, конечно-моренные холмы, сложенные песчаными отложениями	а) эоловые формы рельефа при уничтожении растительности; осушенные болотные массивы
IV. Карстово-суффозионные	а) карстовые б) суффозионные	а) выходы доломитов; известняковые останцы на конечно-моренных возвышенностях б) озерно-ледниковые и моренные равнины, сложенные глинами и суглинками	а) районы развития карбонатных отложений при техногенном загрязнении грунтовых вод б) районы образования техногенных микроформ рельефа в пределах озерно-ледниковых и моренных равнин
V. Болотообразование	а) заболачивание	а) долины рек; днища балок; возвышенные участки	а) мелнирируемые болотные массивы

Распространение экзогенных процессов на территории Витебской возвышенности





Условные обозначения

- Экзогенные процессы: ↘ — оползни, ↙ — обвалы
 ————— плоскостной смыв, ————— оврагообразование,
 ————— аккумулятивная деятельность рек (береговые валы, косы, отмели); ○ ⊙ — золовые процессы (золовые гряды, бугры, котловины выдувания); ⊙ — карстовые процессы,
 ————— суффозионные процессы; = — болотообразование
 Горизонтали: ————— основные, ————— дополнительные
 Границы: ————— республики, ————— описываемого района

Схема распространения экзогенных процессов на Витебской возвышенности

1. Гравитационные — представлены оползнями, обвалами, осыпями. Оползни образуются при наличии супесей, суглинков и карстующихся пород, крутизне склонов около 10° , значительной влажности пород. Этим условиям отвечают участки уступов первых надпойменных террас рр. Западной Двины и Витьбы на участках меандрирования и подмыва береговых уступов террас и коренных берегов. Кроме того, оползни встречаются на склонах камов и оврагов. Сложные многоступенчатые оползни представлены на западе Витебской возвышенности в долине р. Западной Двины между поселками Руба и Верховье, на участке между д. Лужесно Второе и северной окраиной Витебска. Оползневые процессы прогрессируют вследствие неотектонического поднятия территории, а также в результате хозяйственной деятельности (уничтожение растительности на склонах возвышенности).

Обвально-осыпные гравитационные процессы преобладают в долинах рек и приурочены к крутым, обрывистым берегам,

сложенным песчаными и супесчаными отложениями. У д. Лужесно отмечено до 2—3 обвалов на 100 м. Широко распространены обвально-осыпные процессы в карьерах Руба и Верховье, многочисленных мелких карьерах в пределах развития песчаных отложений. Распознавание и частичное прогнозирование гравитационных процессов возможно при дешифрировании аэроснимков [1].

2. Эрозионно-аккумулятивные процессы связаны с деятельностью поверхностных вод (временных и постоянных водотоков). Результаты деятельности временных водотоков: делювиальный (плоскостной) смыв пород, линейная эрозия (борозды, промоины, овраги и балки) — хорошо выделяются на аэрофотоснимках по более светлому тону относительно соседних участков [2].

Плоскостной смыв и линейная эрозия определяются режимом осадков, рельефом и слагающими породами. Основная часть осадков (преимущественно ливни интенсивностью 3,4—4,0 мм/мин) выпадает в эрозионноопасные месяцы — май, август [3]. В результате активизируется деятельность временных водотоков. Плоскостному смыву подвержены в основном суглинистые и лёссовидные породы на юго-западных склонах моренных холмов на западе и юге возвышенности (рисунок). Значительные перепады высот (местный базис эрозии 25 м) обусловили высокий коэффициент горизонтального расчленения ($0,34 \text{ км/км}^2$). Линейная эрозия активизируется и в связи с неотектоническим поднятием Витебской возвышенности на 1 мм/год. Наиболее густая овражно-балочная сеть развита на склонах древней ледниковой долины, прослеживающейся от Витебска к востоку в сторону оз. Яновичского; вдоль склонов до-

лин рр. Западной Двины и Витьбы. Наиболее глубокие (до 15 м) балки расположены вдоль склонов древней погребенной долины, сложенных суглинками, у дд. Звиги и Литусово. Преобладают на Витебской возвышенности короткие (до 0,5 км) и неглубокие (3—4 м) овраги. Лишь незначительную часть составляют крупные овраги длиной 2—5 км. Вырубка лесов, выпас скота на склонах, распашка вдоль склонов активизируют деятельность временных водотоков.

Постоянные водотоки (рр. Западная Двина и Витьба) вызывают эрозийные (боковой и глубинный размыв) и аккумулятивные (береговые валы, косы, отмели) процессы. На западе возвышенности в районе выходов девонских доломитов на участке Витебских порогов наблюдается увеличение вреза Западной Двины от 22 до 35 м. Врез сопровождается образованием на пойме выбоин, углублений, воронок. В связи с фрагментарным распространением пойм преобладают паводковые формы рельефа: слабоврезанные желобообразные ложбины. На участке вреза Западной Двины образуется неширокий (4—5 м) бечевник. Эрозийная деятельность тесно связана с аккумулятивной. Подмыв правого берега Западной Двины на участке между д. Лужесно и Витебском приводит к образованию в меженный период береговых валов, кос, отмелей. Невысокие (0,5—1,0 м) прирусловые валы шириной 2,5—3,0 м образуются при незначительной ширине русла в результате волновой деятельности реки. Косы и отмели образуются не только на пойме, но и в русле Западной Двины на участке между д. Барвин и Витебском, непосредственно за Витебскими порогами. Эти микроформы рельефа хорошо дешифрируются на аэрофотоснимках по светлому фототону [2]. При анализе повторной аэрофотосъемки возможно прогнозирование процессов в долинах рек.

3. Эоловые процессы связаны с дефляцией и аккумуляцией песчаных, лёссовидных пород и органического вещества осушенных болот. Эти процессы действуют в первую очередь в долинах рр. Западной Двины и Витьбы. Здесь широко представлены эоловые гряды, бугры высотой 1—2 м, котловины выдувания. Наиболее активно развиваются эоловые процессы у д. Замосточье и на северной окраине Витебска. Глубокие (до 2—3 м) котловины выдувания представлены в пределах Витебско-Колышанских конечных морен (на юго-востоке Витебской возвышенности). Выдувается также органическое вещество осушенных болот на востоке и северо-востоке возвышенности. Уничтожение растительности на склонах и эоловых формах рельефа, нарушение почвенного слоя усиливают дефляцию.

4. Карстово-суффозионные процессы связаны с выходами на поверхность девонских доломитов и доломитизированных известняков в районе Витебских порогов у дд. Руба и Верховье в 25 км к северо-востоку от Витебска, а также с наличием карбонатных частиц в суглинистых отложениях. Малая скорость растворения доломитов этого района обусловила лишь кавернозность пород (каверны от 1—5 до 30 см). Это повлияло на развитие лишь зачаточных форм карста — карстовых воронок [4]. Воронки, образующиеся в результате вымывания доломитов и доломитизированных известняков, неправильной формы и небольших размеров (до 50 м в диаметре и 8—10 м глубины). Особенно подвержена карстовым процессам верхняя часть псковско-чудовских слоев. Закарстованность участка порогов увеличивает расход воды Западной Двины на 5—6 л/с за счет выхода подводных ключей.

Суффозионные западины встречаются в основном на глинах и суглинках пологоволнистой моренной равнины в виде блюдцеобразных понижений правильной округлой формы. Они имеют большие, чем у карстовых воронок, размеры (диаметр до 100 м, глубина до 1,5—2,5 м), пологие склоны. Техногенное загрязнение грунтовых вод действует разрушающе на карбонатные породы, усиливает карстово-суффозионные процессы.

5. Процессы болотообразования действуют на всех типах болот, рас-

положенных на разных гипсометрических уровнях. Заболоченность возвышенности 4—6 %. Преобладают верховые и переходные болота, приуроченные к моренным отложениям центральной части Витебской возвышенности. Это связано с большим количеством осадков на значительных высотах. Наиболее крупные из низинных болот — Бутяжный и Городнянский Мох — обязаны своим образованием близкому залеганию грунтовых вод у поверхности земли. Переход одного типа болот в другой можно проследить по чередованию торфяных отложений разного состава [5]. Переход низинного болота в верховое становится возможным при уменьшении обводненной толщи на 0,4—0,7 м в межливневый период. Современное заболачивание выражается в образовании трясиной кромки вдоль береговой линии, сокращении озер в размерах.

На основании результатов исследований и с учетом принципов работы [6], автором предложена классификация экзогенных процессов Витебской возвышенности (см. табл. 1). Эта классификация отражает комплексный пространственно-временной подход к изучению экзогенных процессов, учитывает влияние антропогенных факторов и возможность их прогноза.

Таким образом, в заключение можно отметить, что на верхнечетвертичных отложениях Витебской возвышенности наиболее ярко проявляются эрозивно-аккумулятивные экзогенные процессы (результат деятельности временных и постоянных водотоков). Ограниченное распространение получили гравитационные процессы, эоловые, карстово-суффозионные, болотообразование.

Природные и техногенные экзогенные процессы, тесно связанные в едином рельефообразующем комплексе, преобразуют преимущественно четвертичные отложения и выражаются в изменении молодых форм ледникового (поозерского оледенения) рельефа. Увеличение техногенной нагрузки на природные комплексы должно сочетаться с увеличением масштабов и объема природоохранительных мероприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Садов А. В., Ревзон А. Л.— Вестн. МГУ. Сер. география, 1972, № 5, с. 50.
2. Богомоллов Л. А. Дешифрирование аэроснимков.— М., 1976.
3. Жилко В. В., Болдышев В. С., Телешев Л. С.— В сб.: Почвоведение и агрохимия, Минск, 1978, вып. 1, с. 45.
4. Болотина Н. М., Соколов Д. С. Карст района Витебских порогов: Бюл. МОИП, отд. геологический.— М., 1954, т. 29, вып. 4, с. 61.
5. Рубцов Н. И.— В кн.: Природа болот и методы их исследований. Л., 1967, с. 22.
6. Ломтадзе В. Д. Инженерная геология. Инженерная геодинамика.— Л., 1977.

УДК 556.08 : 556.048

Л. В. ГУРЬЯНОВА, Г. М. БАЗЫЛЕНКО

ОЦЕНКА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ МАЛЫХ ЭВТРОФНЫХ ОЗЕР БЕЛОРУССИИ

При прогнозировании реакции малых водных объектов на происходящие изменения в окружающем природном комплексе, вызванные интенсификацией хозяйственной деятельности, особое значение приобретают учет и сопоставление гидродинамических факторов (проточность, термическая неоднородность по акватории водоема, особенность температурного расслоения в период летней стагнации, длительность и интенсивность вертикального перемешивания), в значительной мере влияющих на распределение, перемещение эвтрофирующих поступлений в водной массе, а также на условия возможной деэвтрофикации. В этой связи оценка причинно-следственных связей гидродинамических факторов по показателям гидравлической и динамической нагрузки, стабильности водных масс, гидродинамического объема выполнена на примере малых озер (Ильменок, Потех, Медведно) системы реки Друйки бассейна За-

падной Двины, по комплексу лимнологических показателей, относящихся к подтипу эвтрофных неглубоких [8] (см. таблицу).

Лимнологические и гидродинамические показатели эвтрофных неглубоких озер

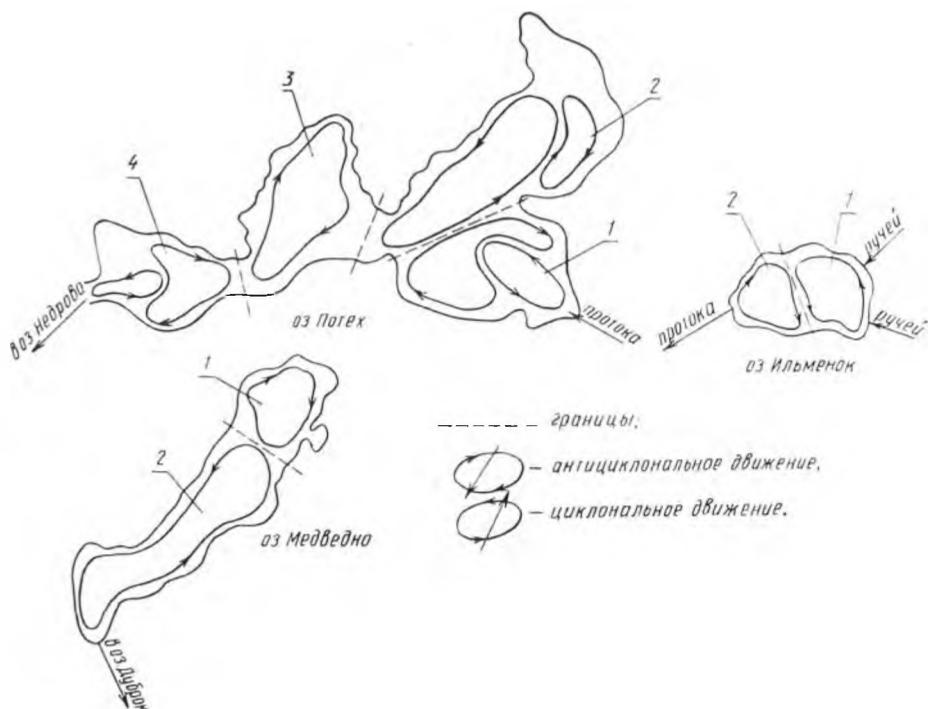
Озеро, геометрическая форма котловины	Показатели							
	лимнологические					гидродинамические		
	$V_{оз}$, млн. м ³ площадь $S_{оз}$, км ²	минерализация воды, мг/л	окисляемость, мгО ₂ /л	биомасса фитопланктона, г/м ³	зольность донных отложений, %	q_s	$q_{ф}$	$V_{q'}$, млн. м ³
Ильменок, параболондическая	$\frac{0,62}{0,20}$	249,0	7,3	2,38	77	24,85	1,20	18,48
Потех, параболондическая	$\frac{4,52}{1,35}$	238,8	7,9	13,20	68	4,13	1,40	26,13
Медведно, коническая	$\frac{1,91}{0,44}$	128,7	5,6	7,32	42	3,16	0,51	3,08

Примечание: условные обозначения показателей в тексте; данные колонок 2-6 — по материалам ОНИЛ озераведения БГУ имени В. И. Ленина.

Водосбор оз. Ильменок (26,9 км²) среднехолмистый, распахан, облесенность 14,2%. Котловина озера термокарстового типа с высокими (10—20 м) крутыми склонами; средняя глубина озера 3,1 м (максимальная 6,2 м). Неширокой протокой длиной около 0,7 км оз. Ильменок соединяется с оз. Потех, водосбор которого (32,3 км²) крупно- и среднехолмистый, распахан, облесенность 12%. Котловина сложного типа с повышенными (до 10 м) крутыми склонами; средняя глубина озера 3,4 м (максимальная 9,1 м). Водосбор оз. Медведно (3,2 км²) мелко- и среднехолмистый, облесенность 97,5%. Котловина озера ложбинного типа с повышенными (до 10 м) крутыми склонами; средняя глубина 4,3 м, максимальная 9,9 м.

Степень реального воздействия водосбора на озеро через величину стока с бассейна показывает, что в течение года наиболее водообменено оз. Ильменок со сменой объема воды в среднем за полтора месяца (в период весеннего половодья — за четверо суток); у озер Потех, Медведно — от года до полутора лет, и соответственно гидравлическая нагрузка (q_s), рассчитанная по методу [1], в группе сравниваемых озер для оз. Ильменок будет наибольшей (см. таблицу). Основным источником эвтрофирующих поступлений в озера Ильменок и Потех является сельхозпроизводство: годовая нагрузка общим фосфором, по данным [2], для оз. Ильменок составляет 0,8 г/м², для оз. Потех — 0,2 г/м². На лесное оз. Медведно влияние хозяйственной деятельности ограничено. Однако реакция малых водных объектов зависит не только от характера и количества поступающих биогенных элементов, но и от доступности гидробионтам, которая лимитируется особенностями термических, динамических условий водоемов.

Планные и глубинные термосъемки, проведенные в феврале, июне — июле 1983 г. на данных озерах, позволили выявить устойчивую во времени и пространстве термическую неоднородность по акватории водоемов (по горизонтам до 2°C), которая в оз. Ильменок обусловлена локализованным распространением притока ручьевых вод, в озерах Потех, Медведно — морфометрическими особенностями котловины (плесы, неравномерное распределение глубин). В результате водные массы озер схематизированы в виде смежных блоков, различных по температурному режиму. В оз. Ильменок граница между зоной распространения ручьевых вод (блок 1) и блоком 2 проходит по поперечной оси водоема на расстоянии 0,3 км от восточного берега. В оз. Потех выделены четыре блока, соответствующие четырем плесам озера; в оз. Медведно — два блока, соответствующие северной сравнительно глубоководной и южной



Схемы течений в озерах, составленные методом аномалий температур (июнь—июль 1983):

1, 2, 3, 4 — блоки водных масс

мелководной частям котловины. Выявленная термическая неоднородность по акватории озер способствует формированию циркуляционной системы течений, обеспечивающей внутриозерный обмен веществом и энергией. Методом аномалий температур [3] составлены схемы плотностных циркуляций (см. рисунок). Анализ расчетных схем показывает, что в июне-июле 1983 г. более 40 % объема воды оз. Ильменок и 60 % объемов водных масс озер Потех и Медведно охвачено циклональным движением, сопровождающимся поднятием придонных вод. Эти области прослеживаются по куполам сравнительно холодных вод на картах изотерм, по отрицательным значениям местных аномалий температур. По нашим наблюдениям, термическая неоднородность по акватории озер и соответствующие циркуляции сохраняются при скорости ветра до 4 м/с. Поскольку в период исследований, по данным метеостанции Шарковщина, наибольшую повторяемость (15—12 %) имели ветры З и СЗ направлений со средними скоростями 3 и 2,7 м/с, полученные схемы движения озерной воды в целом репрезентативны для данного периода. При более интенсивных динамических воздействиях (скорость ветра выше 4 м/с) развивается система ветровых и компенсационных течений, которая наиболее характерна для оз. Потех, продольная ось которого совпадает с направлением преобладающих ветров, а длина разгона (1,1 км) наибольшая среди сравниваемых озер. В переходные периоды (весна, осень) возрастает роль стоковых течений в озерах Ильменок, Потех. На основании расчетов по методике [4] установлено, что в период весеннего половодья влияние ручьевых вод ощутимо сказывается на скорости движения озерной воды в оз. Ильменок на расстоянии 150 м от устьев ручьев, в оз. Потех — на 300 м.

Оценка и сравнение годового хода перемешивания водных масс проведена по величине стабильности (D_z^T) по методике [5], согласно которой с повышением стабильности водных масс уменьшается масштабность перемешивания и, наоборот, с понижением стабильности интен-

сивность перемешивания воды возрастает, и показателю динамической нагрузки (q_v), определяемому по выражению: $q_v = \sigma T / H_{cp}$, где $\sigma T = T_n / T_z$, T_n , T_z — наибольшие температуры придонного слоя воды на максимальной глубине соответственно в летнюю стагнацию и перед вскрытием ледового покрова, °С; H_{cp} — средняя глубина водоема, м.

По данным исследований выявлено, что с конца октября до середины ноября водные массы озер преимущественно конвективно перемешиваются, стабильность равна нулю. С установлением устойчивого ледяного покрова (первая декада января — третья декада марта) зимняя стратификация ограничивает масштаб перемешивания, стабильность (D_z^T) постепенно увеличивается и к концу ледостава составляет в среднем для озер $1,3 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2$. Короткий период весенней гомотермии (середина апреля) с лабильными водными массами ($D_z^T = 0$) сменяется периодом общего уменьшения масштаба перемешивания, нарастания стабильности с максимумом в июле в среднем до $17,3 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ для оз. Ильменок, $16,2 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ для оз. Потех, $43,2 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ для оз. Медведно. В период летней стагнации в оз. Ильменок более 50 % объема водной массы приходится на верхний трехметровый однородный по температуре слой, ниже которого температура воды уменьшается, достигая в июле 12°C в придонном слое. Оз. Потех отличается слабостратифицированной водной массой со средней температурой придонного слоя в июле $14,8^\circ$. Оз. Медведно в этот период стратифицировано на эпи- (70 % объема до пятиметровой глубины), мета- (25 %) и гипolimнион (5 %) с придонной температурой в июле $7,6^\circ\text{C}$. С августа масштаб перемешивания водных масс озер увеличивается. Сопоставление внутрigoдового хода перемешивания по показателям стабильности (D_z^T) и динамической нагрузки (q_v) показало, что водные массы оз. Медведно наиболее слабо перемешиваемые: $q_v = 0,5$, это более чем в два раза меньше по сравнению с q_v озера Ильменок, Потех (см. таблицу). В целом ежегодно ветром и силой тяжести прodelывается работа по проветриванию придонных слоев (π), рассчитанная по методике [5], которая для оз. Ильменок в среднем составляет $18,4 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2$, оз. Потех — $83,2 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2$, оз. Медведно — $8,7 \text{ г} \cdot \text{см}/\text{см}^2$.

Расчет показателя q_v по блокам водных масс озер выявил, что в оз. Ильменок годовая интенсивность перемешивания в области распространения ручьевых вод (блок 1) в три раза больше, чем в блоке 2; в оз. Потех — в мелководных блоках 1 и 4 почти в пять раз больше, чем в глубоководных блоках 2 и 3. В оз. Медведно для глубоководного блока 1 $q_v = 0,6$, для мелководного блока 2 $q_v = 1,1$.

Интенсивность перемешивания вод озер в период летней стагнации оценена по коэффициенту турбулентной теплопроводности ($K_{z,t}$), рассчитанному по методике [5], с учетом объемов, участвующих во внутреннем водообмене, по методике [6]. Расчет суточного поглощения тепла показал, что в июне в эвфотическую зону (0—3 м) оз. Ильменок поступает $6,7 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$ тепла, в эвфотическую зону (0—4 м) оз. Потех — $130,7 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$, в эвфотическую зону (0—3,5 м) оз. Медведно — $71,6 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$. В оз. Потех суточное поглощение тепла наименьшее в блоке 1 — $10,5 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$, наибольшее в блоке 2 — $87,1 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$. В оз. Медведно поступление тепла в блок I составляет $41,9 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$, в блок 2 — $32,7 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с})$. Перенос тепла в глубинные слои в течение суток происходит неравномерно, прослеживаются флуктуации значений $K_{z,t}$ с периодом 8 ч, что связано, по мнению [7], с механизмом передачи тепла в эпимлинион в виде кольцевых вихрей.

Оценка суточного вертикального внутреннего водообмена (для озер Потех и Медведно) с учетом объемов воды и теплозапасов выделенных четырех слоев (средняя мощность слоя около 2 м) показала, что наибольший вертикальный водообмен в озерах происходит между первым и вторым слоями от поверхности (в оз. Потех: $\Delta V_{1-2} = \Delta V_{2-1} = 0,47 \text{ млн} \cdot \text{м}^3$; в оз. Медведно — $0,15 \text{ млн} \cdot \text{м}^3$) и вторым и третьим слоями (в оз. Потех:

$\Delta V_{2-3} = \Delta V_{3-2} = 0,17$ млн·м³; в оз. Медведно — 0,01 млн·м³). Следовательно, пятиметровая толща воды в оз. Потех и шестиметровая в оз. Медведно в течение суток участвует во внутреннем вертикальном водообмене. Нижние слои озер — консервативные с минимальной долей участия в водообмене с другими слоями.

Количественная оценка целостной гидродинамической обстановки озер с учетом объема их водных масс, годовой динамики в горизонтальной и вертикальной плоскостях выполнены по показателю гидродинамического объема (V_q): $V_q = q_s \cdot q_v \cdot V_{оз}$, м³, где q_s, q_v — соответственно гидравлическая и динамическая нагрузки; $V_{оз}$ — объем озера, м³. В зависимости от причинно-следственных связей гидродинамических факторов озерных процессов соотношение гидродинамических (V_q) и естественных ($V_{оз}$) объемов изменяется: для оз. Ильменок как 1:30, для оз. Потех 1:6, для оз. Медведно 1:2. Высокие значения гидравлической и динамической нагрузок оз. Ильменок обусловили сопоставимость показателя V_q озера с гидродинамическим объемом оз. Потех, естественный объем которого в семь раз больше (см. таблицу). В группе сравниваемых озер самоочищающие возможности оз. Медведно, обусловленные гидродинамическими процессами, ограничены ($V_q = 3,1$ млн·м³).

Таким образом, проведенная оценка гидродинамических факторов озерных процессов на примере трех эвтрофных неглубоких озер указывает на неоднозначность экологической обстановки водоемов в пределах одного генетического подтипа, что вызывает необходимость учета причинно-следственных связей гидродинамических факторов, количественной оценки целостной гидродинамической обстановки малых водоемов и их частей в прогнозировании реакции водных объектов на дополнительное поступление питательных веществ с водосбора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vollenweider R. A.— Schweiz. Z. Hydrol., 1975, Bd., 37, 1, S. 53.
2. Власов Б. П., Романов В. П.— С сб.: История озер в СССР: Тез. докл. VI Всесоюзного совещания. Таллин, 1983, т. 1, с. 56.
3. Базыленко Г. М. и др.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1983, № 2, с. 41.
4. Давтян Н. А.— Труды ГГИ, Л., 1974, вып. 210, с. 155.
7. Хомскис В., Жукайте Э.— В сб. статей для XXIII международного гео-
6. Тихомиров А. И. Термика крупных озер.— Л., 1982.
7. Хомскис В., Жукайте Э.— В сб. статей для XXIII международного географического конгресса. Вильнюс, 1976, с. 137.
8. Як ушко О. Ф. Озероведение. География озер Белоруссии.— Минск, 1981.

УДК 911.63

А. М. ТРОФИМОВ, В. А. РУБЦОВ

В ЕДИНОЙ СИСТЕМЕ МЕТОДОВ АВТОМАТИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ И КЛАССИФИКАЦИИ

Проблема районирования, базирующаяся на принципах комплексного образования,— одна из основных проблем географии, имеющих теоретическое и прикладное значение. Функциональное (содержательное) районирование отражает существующий характер географической территориальной дифференциации и как метод исследования весьма широко применяется в предплановых исследованиях и прогнозных заключениях при комплексном районировании различных условий в определенных точках пространства. Однако сам принцип комплексности может быть выдержан в том случае, когда исследователь оперирует показателями многомерного пространства объективно. При этом и возникают сложности, связанные, во-первых, с необходимостью перебора множества значений различных (комбинированных) показателей в каждой точке пространства; во-вторых, с объективной их оценкой, не зависящей от расположения объектов, их предпочтения и т. д. В противном случае необ-

ходимо вводить «весовые коэффициенты», которые чаще всего несут отпечатки субъективизма исследователя. Подобные сложности обуславливают необходимость использования автоматических методов и средств районирования, как не зависящих от объекта и, следовательно, относительно объективных. Автоматизация процесса приобрела сторонников во всех областях географии: при выделении природных комплексов, экономико-географических районов, зон и ядер влияния и т. п. Однако схемы и методы большинства из них не всегда четко обоснованы, недостаточно эффективны и просты. Каждый из авторов выбирает метод, который считает наиболее приемлемым, и проводит свои исследования. Сопоставление результатов, полученных различными методами, как правило, не проводится. Между тем мы нашли, что для определенного круга географических задач существуют свои специфические методы, в меньшей степени эффективные для других групп задач. Это привело нас к мысли о создании единой оптимальной системы этапов автоматического районирования, использование которой позволит найти нужный набор этапов и методов для решения заданного класса географических задач. Автоматическое районирование (АР) становится в последнее время одним из ведущих способов получения надежных и обоснованных результатов. Им широко пользуются в различных областях географической науки. Применение традиционных методов районирования (например, наложение схем покомплексного районирования, сопряженного анализа компонентов и др.) хоть и обеспечивает достижение удовлетворительных результатов, тем не менее наводит на мысль о необходимости использования автоматических средств, особенно в тех случаях, когда исследователь имеет дело с исключительно сложными географическими объектами, состоящими из взаимодействующих частей самой различной природы (например, природных и социально-экономических). Именно это обстоятельство обусловило широкий поток работ по АР, который хотя и не привел к единству во взглядах на принципы и униформизм методов АР, однако заставил задуматься над вопросом о соотношении групп методов АР и целевым назначением и характером географических задач. Эта проблема, в свою очередь, вызвала необходимость классификации существующих методов АР, обеспечивающей возможность выделения групп методов, удовлетворительных для определенного класса задач географического районирования. Подобная классификация позволит выделить общие модули методов процесса АР и, таким образом, отработать оптимальность этапов АР.

В основу любого районирования должна быть положена целевая функция, обеспечивающая выбор и обоснование принципов районирования. Последние определяют характер и вид исходной информации. Возможность отработки исходной информации обеспечивает выбор метода. Таким образом, анализ должен включать в себя: характеристику алгоритмов АР и их классификацию, анализ методов с выделением их недостатков, схему этапов районирования.

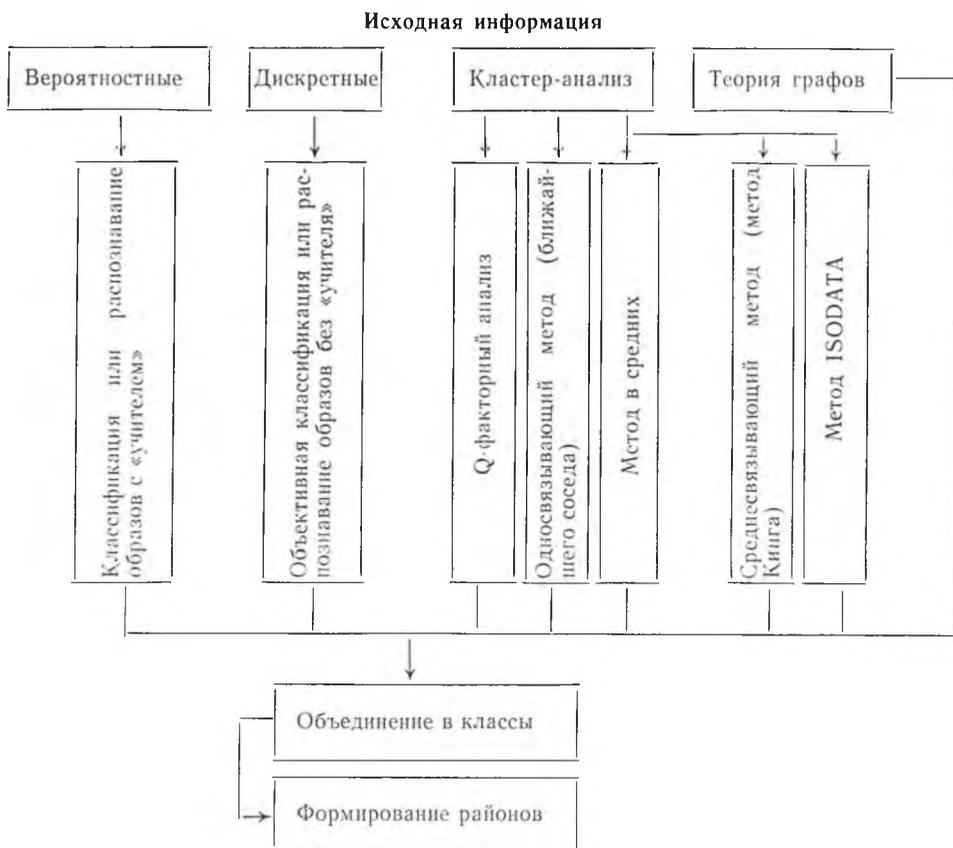
В основе существующих алгоритмов АР лежит подход к классификации как к разделению множества объектов геопространства на непесекающиеся области. Опыт показывает, что их целесообразно разделить на вероятностные и детерминированные, методы теории графов и кластер-анализа (табл. 1).

Особенности алгоритмов каждого типа связаны с характером обрабатываемой информации, чем и определяется применение того или иного подхода. При использовании **вероятностных алгоритмов** числовое значение признака рассматривается как величина случайная, которая при изменении условий измерений может варьироваться в некотором интервале; выводы, полученные при анализе ограниченной группы объектов, с известной степенью вероятности распространяются на большее число объектов. При использовании **детерминированных** методов каждое из анализируемых значений признака принимается за единственно возможное, окончательное [1]. Каждая из этих групп, в свою очередь, подразде-

ляется на две подгруппы: распознавание образов с «учителем» (или классификация) и распознавание образов без «учителя» (или «объективная классификация»). К первой относятся алгоритмы, в которых предполагается известным существование одного или нескольких фиксированных классов (эталонов или обучающая последовательность), состоящих из некоторого числа объектов. Сходство и различие определяются путем соотнесения их характеристик с эталонными [2, 3]. Вторая подгруппа объединяет алгоритмы, в которых обучающая последовательность отсутствует. Системе предъявляется некоторое множество объектов, которые требуется разделить на неизвестное число неизвестных классов. Деление должно быть осуществлено таким образом, чтобы объекты, попавшие в один класс, были максимально сходны, а объекты разных классов — максимально различны [1, 3].

Т а б л и ц а 1

МЕТОДЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ



В настоящее время разработано и используется в географических работах большое число **методов кластер-анализа**. Приведем наиболее употребимые.

1. *Q*-факторный анализ. Число кластеров определяется весами, а вхождение в кластер — наибольшей факторной нагрузкой.

2. Односвязывающий метод (метод ближайшего соседа). Группы, состоящие вначале из одного объекта, объединяются исходя из принципа минимальности расстояния до ближайшего соседа. Расстояние между группами определяется как расстояние между ближайшими членами группы.

3. Среднесвязывающий метод. О расстоянии между группами судят по расстоянию между «центрами масс» (центроидами). Объединяются клас-кластеры с ближайшими центроидами [4].

4. Метод K средних. Начинается с K любых точек. Критерием является минимальное расстояние внутри кластера относительно среднего. При включении элемента в кластер среднее пересматривается. Процедура продолжается до полного размещения всех точек (объектов) [5].

5. Метод ISODATA. Начинают с k кластеров и соотносят все элементы в соответствии с внутрикластерным критерием минимальности. После того, как все элементы разбиты на группы, средние пересчитываются, и процедура повторяется вновь до тех пор, пока не перестанут получать улучшение внутрикластерного критерия минимальности.

Отметим, что методы 2 и 3 представляют собой иерархические процедуры кластеризации, так как они начинаются с кластеров, содержащих по одному элементу.

Методы АР, основанные на теории графов, предполагают представление исходных данных в виде графа близости [6]. Многие задачи АР решаются либо как первичное образование районов, либо как преобразование уже существующей сетки путем укрупнения ранга района [1]. Для этих целей существует множество алгоритмов АР; различие заключается в выборе мер сходства. Наиболее употребимыми являются:

1. Обобщенное расстояние или евклидова метрика [1, 7] $d_{ij} = \sum_{j=1}^m K_j (X_{ji} - X_{jl})^2$, где K — весовой коэффициент, X_{ji} и X_{jl} — объекты i и l соответственно.

2. Нормированная метрика Минковского, задаваемая выражением [8]: $(\sum_{j \in K} |U_{jK} - C_{iK}|^{1/r})^r / (\sum_{j \in K} U_{jK}^{1/r})^r$, где $0 \leq r \leq 1$; j, K — пары ОТЕ.

3. Функция Уорда [8] $\sum_{K} \sum_{ij} \sum_n (X_{ij} - \bar{X}_{ij})^2$, где K — число кластеров; t_j — число ОТЕ в кластере J ; n — число признаков; j — номер ОТЕ в кластере; X_{ij} — значение признака; \bar{X}_{ij} — среднее значение признака.

4. Потенциальные функции [3] $K(X, Y) = [1 + \alpha R^\varepsilon(X, Y)]^1$ или $K(X, Y) = \beta \exp[-\alpha R^\varepsilon(X, Y)]$, где α, β — константы; ε — любое рациональное число; $R(X, Y)$ — расстояние между объектами X и Y .

5. Критерий [1] $\text{Im} = I_1(m) - I_2(m)$, где $I_1(m) = \frac{1}{m} K(D, D)$; $I_2(m) = \frac{2}{m(m-1)} \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{d:c} K(C, D)$; $K(D, D)$ — среднее сходство между собой всех векторов, попавших в одну группу D ;

$$K(D, D) = \frac{2}{N_D(N_D - 1)} \sum_{X=1}^{N_D-1} \sum_{Y>X} K(X, Y),$$

$$K(C, D) = \frac{1}{N_C N_D} \sum_{X \in C} \sum_{Y \in D} K(X, Y),$$

где N_C, N_D — число элементов в группах C и D . В качестве конечного результата выбирается минимальный вариант разбиения, в котором $\text{Im} = \max$.

6. Критерий Фрея [8] $k = (d_{v_{j+1}} - d_{v_j}) / (d_{s_{j+1}} - d_{s_j}) \geq 1$, где d — среднее обобщенное расстояние; v — индекс межгрупповых расстояний; s — индекс внутригрупповых расстояний; j — номер шага. После вычисления обобщенного расстояния в одну группу объединяются два вектора, расстояния между которыми минимальны, затем к ним прибавляют еще один вектор, допускающий минимальный сдвиг k , и т. д. Объединение заканчивается при достижении $k < 1$.

Перечисленные меры сходства используются в основном при получении однородных районов, которые выделяются на основании общности свойств. И уже здесь заложены принципы выбора подходов к методам

АР. Если, например, природное районирование осуществляется на основании общности свойств, то для него в полной мере могут быть использованы те или иные из названных мер. При социально-экономическом или комплексном районировании решающее значение может приобрести общность связей, либо какие-нибудь иные содержательные признаки. В таком случае объединение осуществляется либо на основе общности связей с появлением узлового (коннекционного) района, либо отрабатываются свои специфические меры сходства, позволяющие выделять ориентированный на цель район. Однако это уже область специальных исследований. Приведенные нами меры сходства, таким образом, не исчерпывают все их многообразие, в том числе и возможное, а лишь являются иллюстрацией предполагаемого вооружения географа для АР.

Следует подчеркнуть, что приведенный аппарат для определения мер сходства является математическим и требует весьма серьезного внимания со стороны географов для его доработки. Использование такой меры, как введение весовых коэффициентов, не снимает проблемы. Введение их чаще всего условное, малообоснованное и в результате привнесит значительный элемент субъективизма, в целом, казалось бы, весьма строгие методы АР; то же можно сказать и о пороговых значениях.

Используя изложенные в литературе данные по анализу процесса АР, а также результаты разработок группы сотрудников Казанского университета, можно выделить основную группу недостатков, свойственных всем методам и алгоритмам АР.

Они сводятся к следующему.

Большая часть методов, относящихся к группе распознавания образов, может иметь лишь ограниченное применение в области районирования. Причина — обязательное наличие достаточно представительной обучающей последовательности объектов — эталонов, принадлежащей к известным классам. Данные методы применимы лишь при решении задач по выявлению районов-аналогов некоторого фиксированного типа [1].

Применение статистических методов возможно, если пространственная переменная в пределах одного района стационарна, поэтому статистическую однородность всегда можно определить лишь приближенно, с заданной достоверностью [1].

В большинстве методов отсутствуют критерий оптимальности для классификации и единая мера оценки граничности; кроме того, необходимо вводить пороговые значения.

Таким образом, возникает проблема оценивания и последующей классификации самих методов АР, что может привести к появлению общей схемы решения задач АР (с выделением этапов и выводом на определенные операции, которым соответствуют те или иные методы или группы методов).

Опыт исследования показывает, что целесообразность и эффективность использования тех или иных методов АР обусловлены конкретизацией исходной математической модели, постановкой задачи. В основе АР, как показано, должна лежать целевая функция, которая предопределяет выбор (обоснование) принципов районирования, обоснованных с содержательных позиций. Отбор принципов и целевая функция определяют вид и характер исходной информации, а последняя (в соответствии с тем и другим) — выбор метода или группы методов. Поэтому все методы АР мы считаем целесообразным разделить вначале на три больших группы (табл. 2):

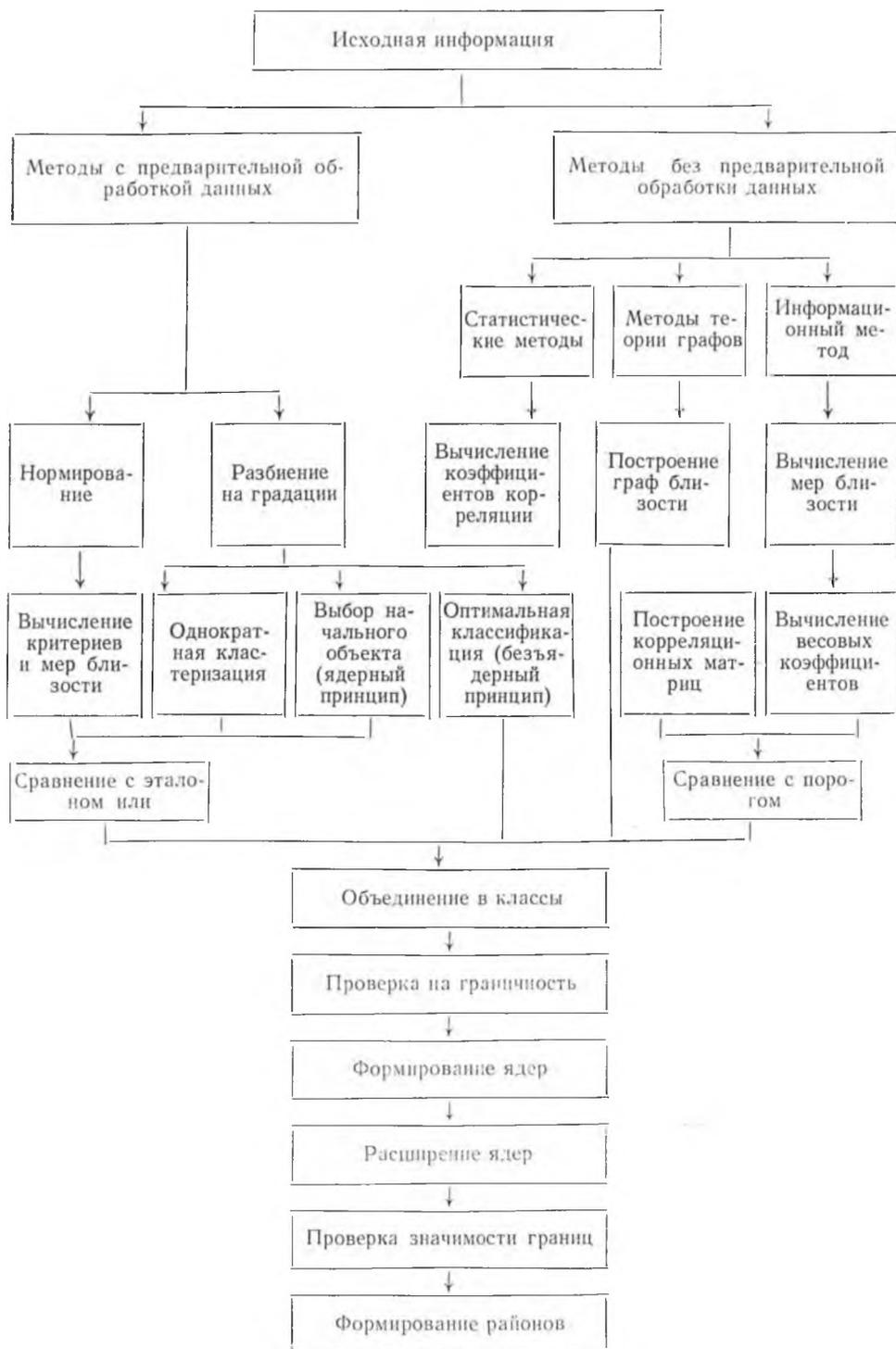
- 1) для которых не требуется первоначальная обработка исходных данных;
- 2) предполагающие первоначальную обработку исходных данных;
- 3) основанные на теории графов.

В каждую из двух первых групп входят методы, независимо от их принадлежности к статистическим, детерминированным или кластер-анализу. В свою очередь, первая группа подразделяется на две подгруппы:

а) содержащую методы, для которых исходную информацию необходимо привести к единой мере измерения; б) методы, требующие разбиения исходных данных на градации (см. табл. 2).

Таблица 2

ЭТАПЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ



Данная классификация позволяет выделить общие модули, принадлежащие всем алгоритмам. Последнее обеспечивает поиск основных тре-

бований или условий, которые необходимо ликвидировать или, по крайней мере, уменьшить.

Схема предполагает выделение условия проверки на граничность, как отдельного особого модуля, свойственного всем методам. Проверка на граничность включает в себя ряд вычислительных алгоритмов и оценочных методов [7].

Работа по данной схеме АР показала, что после проверки на граничность окончательно формируются ядра районов, и уже эти ядра можно рассматривать как эталоны. Таким образом, вскрывается некоторая цикличность процесса АР. Ядра районов, следовательно, могут не задаваться, а автоматически возникать в процессе АР и, таким образом, избегая вводимого ранее порога, процесс АР можно вести на основе полученного первичного ядра. Последующий процесс расширения ядер, соответствующий ранее существующему циклу районирования, приводит к окончательному формированию района. Итак, с целью исключения вводимых субъективных порогов и эталонов, процесс АР должен включать в себя два этапа: связанный с поиском и выделением ядер районов, связанный с собственно процессом районирования на основе выделенных ядер.

Предложенная схема АР позволяет увязывать звенья: цель → исходная информация → методы → конечный результат и наоборот: цель → конечный результат → методы → информация. Следовательно, исходя из имеющейся информации и целей можно предположить ту или иную группу методов или метод, состоящий из нескольких модулей различных алгоритмов. Зная цель и метод, исследователь сможет заранее готовить информацию в той или иной форме.

На кафедре экономической географии Казанского университета в связи с созданием единой оптимальной схемы этапов АР разработан пакет прикладных программ, включающий как сервисные (вспомогательные, например, для подготовки данных), так и программы АР и АК на языке Фортран. Таким образом, исследователь может иметь в своем распоряжении удобное средство для реализации на ЭВМ предварительных данных для получения окончательного, оптимального, варианта разделения территории на районы по заданной цели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куприянова Т. П. Принципы и методы физико-географического районирования с применением ЭВМ.— М., 1977.
2. Ватанабе С., Ломберг П., Куликовский К. и др.— В кн.: Автоматический анализ сложных изображений. М., 1969.
3. Дорофеев А. А., Лумельский В. Я.— В кн.: Алгоритмы обучения распознавания образов. М., 1966.
4. King B. F.— In: J. of Amer. Statistical Assoc, 1967, N 62.
5. Matula D. W.— In: Theory and applications of graphs in American's Bicentennial Year, 1977.
6. Матула Д. В.— В кн.: Классификация и кластер. М., 1980.
7. MacQueen J. B.— In: Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 1967, N 1.
8. Сокал Р. Р.— В кн.: Классификация и кластер. М., 1980.

УДК 550.46: 551.48

О. Ф. ЯКУШКО, А. Л. ЖУХОВИЦКАЯ, А. Н. РАЧЕВСКИЙ

КАРБОНАТНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ОЗЕР БЕЛОРУССИИ

В условиях Белоруссии, несмотря на запасы коренных меловых пород, существует значительный дефицит в известковых материалах [1], что представляет серьезную проблему, учитывая необходимость известкования подзолистых почв (более 6 млн. га). Исследование карбонатных озерных отложений должно способствовать разработке прогноза и использованию разведанных запасов местных карбонатных месторождений.

Среди ледниковых водоемов Белоруссии около половины (220 озер) содержат осадки, обогащенные карбонатным веществом (выше 20 % карбоната кальция). Состав карбонатных отложений определяется соотношением трех основных компонентов: карбонатов, представленных в основном кальцитом, терригенного силикатного материала и органического вещества преимущественно аллохтонной природы (см. таблицу). Распределение других породообразующих и микроэлементов в общих чертах отражает процессы механической и химико-биологической дифференциации. Уровень концентрации железа, например, следует за ростом глинистой составляющей: в карбонатных сапропелях 1,60 (значение медианы из 324 анализов), в смешанных органо-силикатно-карбонатных осадках 2,75 % Fe_2O_3 , в глинистых бескарбонатных илах 4,70 % (среднее из 1062). Накопление серы, наоборот, происходит в органических осадках (соответствующие средние 0,53—0,68 % S).

Состав карбонатосодержащих отложений современных водоемов Белоруссии (средние и фоновые значения, % абс. сух. в-ва)*

Тип осадка (объем данных)	CaCO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Органич. в-во
Известь озерная (81)	75—95	$\frac{44,6}{40,5-52,3}$	$\frac{3,8}{1,5-5,3}$	$\frac{1,0}{0,15-2,5}$	менее 15
Мергель: озерный (36)	50—75	$\frac{35,2}{30,5-40,6}$	$\frac{16,2}{10,5-25,0}$	$\frac{3,2}{2,5-5,8}$	»
глинистый (39)	25—50	$\frac{20,0}{15,0-25,0}$	$\frac{37,5}{31,3-47,0}$	$\frac{7,2}{5,2-9,6}$	»
Ил глинистый (72)	менее 25	$\frac{4,5}{2,0-8,0}$	$\frac{51,0}{44,5-57,5}$	$\frac{10,0}{8,3-12,0}$	менее 25
Сапропель карбонатный (74)	35—70	$\frac{28,3}{21,0-35,5}$	$\frac{10,0}{5,3-20,5}$	$\frac{2,5}{1,2-7,5}$	25—50
Сапропель смешанный (42)	25—35	$\frac{20,0}{15,8-24,5}$	$\frac{20,5}{14,0-26}$	$\frac{4,0}{2,5-5,8}$	25—35
Сапропель кремнеземистый (216)	менее 25	$\frac{4,0}{2,0-8,0}$	$\frac{37,0}{32,5-43,2}$	$\frac{6,7}{5,0-8,7}$	25—40
Сапропель карбонатный (113)	»	$\frac{4,3}{2,3-7,8}$	$\frac{15,0}{7,2-24,0}$	$\frac{3,3}{1,6-5,0}$	более 50

* Рассчитаны методом медианы: в числителе — медиана, знаменателе — первая и третья квартили.

Образование высококарбонатных осадков (озерные известь, мергель) происходило в условиях максимального поступления карбонатнокальциевых вод в бассейны седиментации с низкой биологической продуктивностью: сезонная динамика углекислого газа в таких озерах ограничена пределами равновесных форм угольной кислоты ($CO_2-HCO_3-CO_3$). Оптимальный, без резких колебаний, водный и гидродинамический режим обеспечивает стабильное пересыщение водной массы, выпадение и накопление в осадках карбоната кальция [2]. Названный комплекс условий характеризует процесс хемогенного карбонатонакопления, преобладающего во многих озерах в ранне- и среднеголоценовое время (озера Нарочь, Баторин, Шо, Воробы).

Механизм образования органо-минеральных и хемогенно-кластогенных разновидностей связан с ростом биопродуктивности озер (эвтрофированием) и усилением поступления терригенного материала. Наряду с зональными изменениями эти процессы отражают конкретные особенности отдельных территорий и бассейнов осадконакопления [3].

Анализ обширного фактического материала (более 300 скважин,

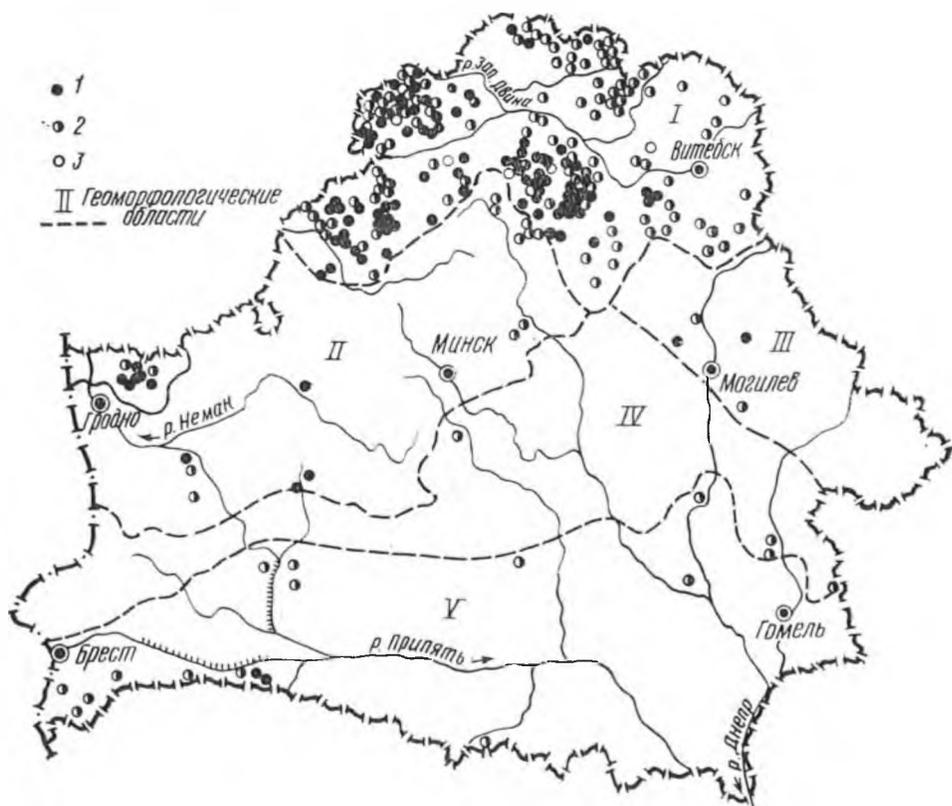
220 картосхем поверхностного слоя донных отложений) показывает, что в пределах северной Белоруссии распространены озера двух типов.

К первому отнесены водоемы, в которых современное карбонатонакопление установлено в виде сплошного (вся котловина озера), сублиторального и локального (пятнистого) залегания карбонатных осадков. В озерах — карбонатонакопителях образование и накопление карбоната кальция составляли основной фон седиментации на протяжении всего периода формирования осадочной толщи. Разрезы сложены снизу вверх высококарбонатными отложениями терригенно-хемогенного (карбонатные глины, пески, глинистый мергель), хемогенного (известь, мергель), биохемогенного (карбонатный сапропель) генезиса (оз. Нарочь, Глубля, Белое, Городно). С ростом трофности озера возрастает мощность биохемогенных карбонатов, которые стабилизируются в литоральных и сублиторальных зонах.

С недостаточным, часто локальным (выходы напорных вод), поступлением связано пятнистое распространение в глубоких котловинах. Оно установлено преимущественно в озерах ложбинного типа, где условия для стабильного образования и накопления углекальциевой соли ограничены мелководными участками (оз. Долгое, Сарро, Губиза, Муруги, Ричи).

В плане озер — карбонатонакопителей известковые осадки отлагаются преимущественно в сублиторальных и литоральных зонах. В центральных частях котловин преобладают карбонатные и смешанные сапропели; органо-силикатные и органические отложения содержат здесь до 20 % карбонатов (озера Болойсо, Мястро, Мядель, Бобрица).

Второй тип озер объединяет большинство водоемов. В них совре-



Распространение голоценовых карбонатных отложений современных озер Белоруссии: I — область Белорусского Поозерья; II — область Белорусской гряды, III — область Восточно-Белорусской равнины; IV — область равнин Предполесья; V — область Белорусского Полесья (геоморфологическое районирование по Л. Н. Бознячуку [6]). 1 — озера сплошного карбонатонакопления; 2 — озера раннеголоценового карбонатонакопления; 3 — карбонатонакопление в поверхностном слое

менное образование карбоната не происходит. Поступление карбонатного материала с водосбора незначительно, характерны высокая биопродуктивность, резкие сезонные колебания углекислого газа и гидрокарбонатов кальция в водной массе с пересыщением по кальциту летом (фотосинтез) и недосыщением зимой. Формирование карбонатных отложений связано с пребореал-бореальным максимумом карбонатонакопления. В разрезах карбонатные осадки имеют разную мощность. Наиболее мощные (выше двух метров) представлены последовательно сменяющимися в соответствии с уменьшением карбонатности кластогенно-хемогенными, хемогенными, биохемогенными отложениями, перекрытыми ближе к поверхности кремнеземистыми и тонкодетритовыми сапропелями (озера Свирь, Белое Котлярово, Троща). В маломощных карбонатных разрезах преобладают глинистый мергель и смешанный сапропель (озера Дривяты, Волоба, Синьша, Бобровичское, Липно).

Региональное размещение описанных выше озерных бассейнов с разной результативностью голоценового карбонатонакопления показано на картосхеме (см. рисунок). Четко выделяются районы повышенного карбонатопоявления. Это север и северо-запад республики — районы мощной толщи четвертичных ледниковых отложений, обогащенных карбонатным материалом. Согласно [4], основными источниками формирования карбонатности ледниковых образований служили карбонатные и песчано-глинистые породы ордовика и силура (на северо-западе), отложения девона (на севере), мергельно-меловые породы меловой системы (на западе, в центральной части и на востоке). Наиболее карбонатными являются морены западных районов. В составе крупнообломочного материала карбонатные частицы составляют от 40 до 70 % [5]. Содержание карбонатных минералов в песчано-алевритовых фракциях выше 25 %, на юге оно падает местами до 1—5 %.

Озера — карбонатонакопители приурочены к районам со значительной расчлененностью рельефа, расположены в пределах развития кончоморенных гряд и возвышенностей (Свенцянкой, Браславской, Ушачско-Лепельской), задровых водно-ледниковых низин (Нарочано-Вилейская), что создает благоприятные условия для циркуляции и разгрузки подземных вод карбонатно-кальциевого состава. Как показывают исследования родников, источников, ручьев, высачивающихся на склонах и выпадающих в озера, общая минерализация вод достигает 570—600 мг/л, содержание кальция — 65—70, а в грунтовых водах моренных и водно-ледниковых отложений — 100—120 мг/л. Последнее в 2—3 раза выше содержания карбонатно-кальциевых компонентов в воде озер.

Всесторонний анализ приведенной картосхемы позволяет детализировать роль внешних и внутренних факторов карбонатобразовательного процесса, провести районирование систем водосбор — озеро, использовать полученные данные для построения прогнозной карты голоценового озерного карбонатонакопления и оценки его как известковистого полезного ископаемого.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копысов Ю. Г. Проблемы изучения и использования неморских карбонатных отложений для химической мелиорации почв: Тез. докл.— Пермь, 1982, с. 111.
2. Жуховцкая А. Л., Рачевский А. Н. История озер в СССР: Тез. докл. IV Всесоюзн. совещ.— Таллин, 1983, т. 2, с. 51.
3. Якушко О. Ф. Озероведение. География озер Белоруссии.— Минск, 1982, с. 203.
4. Матвеев А. В. Ледниковая формация антропогена Белоруссии.— Минск, 1976, с. 81.
5. Лукашев К. И., Астапова С. Д. Геохимические особенности моренного литогенеза.— Минск, 1971, с. 47.
6. Вазнячук Л. М. Геомарфалогічне райяванне: БелСЭ, т. 12.— Минск, 1975, с. 24.

Краткие сообщения

УДК 547.362+547.422.724.07

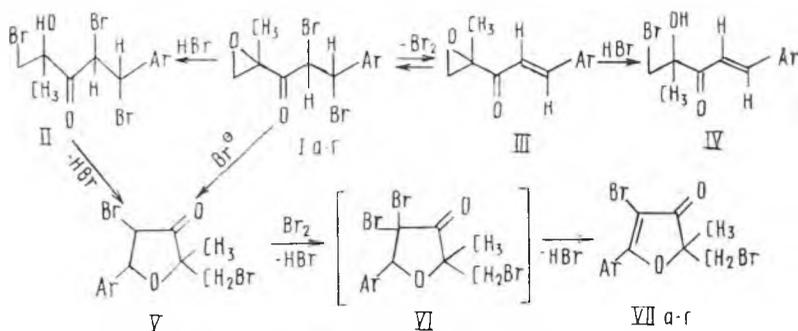
А. М. ЗВОНКО, Ф. С. ПАШКОВСКИЙ, И. Г. ТИЩЕНКО

СИНТЕЗ

5-АРИЛ-4-БРОМ-2-БРОММЕТИЛ-2-МЕТИЛ-(2Н)-ФУРАНОНОВ-3

Взаимодействие 5-арил-4,5-дибром-2-метил-1,2-эпоксипентанов-3 (I а — г) с бромистым натрием в диметилформамиде при 100 °С приводит к образованию с выходом 90—95 % смеси 5-арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2Н)-фуранонов-3 (VII а — г) и 1-бром-2-гидрокси-2-метилпентен-4-онов-3 (IV) в соотношении 1 : 2. Строение продуктов подтверждено спектрально, данные элементного анализа хорошо коррелируют с теоретическим содержанием С, Н, Вг.

Образование 5-арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2Н)-фуранонов-3 (VII а — г) протекает, вероятно, через промежуточные 5-арил-4,4-дибром-2-бромметил-2-метилтетрагидрофураноны-3 (VI) по схеме:



I-VII а-Аг = C₆H₅ б-Аг = 4-C₂H₅OC₆H₄ в-Аг = 4-CH₃C₆H₄, з-Аг = 4-BrC₆H₄

Соединения (II — V) зарегистрированы в реакционных смесях с помощью спектроскопии ИК и ПМР, а также методом ТСХ на пластинках Silufol и имели такие же значения R_f, как и ранее синтезированные образцы [1].

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов соединений и реакционных смесей в CCl₄ сняты на спектрофотометре Spесord 75JР. Спектры ПМР записаны на спектрометре Tesla BS 467А, в растворе CCl₄, внутренний эталон — ТМС.

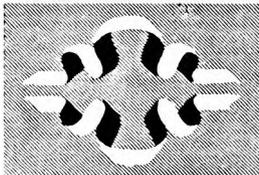
5-Арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2Н)-фураноны-3 (VII а—г). К раствору 5 ммоль бромистого натрия в 20 мл диметилформамида прибавляют 5 ммоль дибромид (I а — г) и смесь нагревают на кипящей водяной бане 60—90 мин. В течение указанного времени реакционная смесь изменяет окраску от желтоватой до темно-коричневой и затем становится желтой. После разбавления водой и обычной обработки получа-

ют продукты в виде масла, которое подвергают хроматографическому разделению на колонке с силикагелем, элюент эфир — гексан 1 : 1. Выделяют 5-арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2H)-фураноны-3 (VII а — г) и 1-бром-2-гидрокси-2-метилпентен-4-оны-3 (IV а — г). При использовании избытка бромистого натрия (2,5 моль на 1 моль дибромида) время реакции сокращается до 20—30 мин.

Приведены: Ag; выход продуктов, %; $t_{пл.}$, °C; соотношение соединений IV : VII; найдено, %: C, H, Br; формула; вычислено, %: C, H, Br; ИК спектр cm^{-1} ; ПМР спектр, σ м. д. (H, J Гц). C_6H_5 ; 90; 71—72; 2,0 : 1; 41,31, 2,89, 46,0; $C_{12}H_{10}Br_2O_2$; 41,65, 2,91, 46,18; 1700, 1695, 1590; 1,58 с (3H), 3,58 с (2H), 7,58 м, 8,22 м (5H). 4- $C_2H_5O_6H_4$; 95; 117—118; 1,9 : 1; 42,96, 3,60, 40,7; $C_{14}H_{14}Br_2O_3$; 43,10, 3,62, 40,97; 1705, 1695, 1595; 1,33 т (3H, J=7,0), 1,50 с (3H), 3,50 с (2H), 4,03 к (2H, J=7,0), 6,92 д, 8,15 д (4H, J=9,0). 4- $CH_3C_6H_4$; 91; 68—70; 2,0 : 1; 43,21, 3,12, 44,1; $C_{13}H_{12}Br_2O_2$; 43,36, 3,36, 44,38; 1700, 1690, 1595; 1,53 с (3H), 2,36 с (3H), 3,46 с (2H), 7,17 д, 8,00 д (4H, J=9,0). 4- BrC_6H_4 ; 92; 95—96; 2,1 : 1; 33,72, 2,08, 56,3; $C_{12}H_9Br_3O_2$; 33,98, 2,14, 56,41; 1700, 1695, 1600; 1,56 с (3H), 3,56 с (2H), 7,66 д, 8,00 д (4H, J=9,0).

ЛИТЕРАТУРА

1. Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С.— ЖОрХ, 1981, т. 17, № 6, с. 1191.



Наши юбиляры

ГРИГОРИЙ ЛАЗАРЕВИЧ СТАРОБИНЕЦ (к 75-летию со дня рождения)



Исполнилось 75 лет со дня рождения заведующего кафедрой аналитической химии БГУ имени В. И. Ленина, заслуженного деятеля науки БССР, члена-корреспондента АН БССР, доктора химических наук, профессора Старобинца Григория Лазаревича.

Григорий Лазаревич Старобинец родился 14 мая 1910 г. в г. п. Березино Минской области. В 1932 г. поступил на химический факультет, а в 1937 г. — в аспирантуру БГУ имени В. И. Ленина. После успешной защиты в 1940 г. кандидатской диссертации, одной из первых работ, посвященных изучению строения адсорбционных слоев в неводных средах, Г. Л. Старобинец работает доцентом кафедры физической и коллоидной химии в БГУ имени В. И. Ленина.

В послевоенные годы Григорий Лазаревич выполнил ряд глубоких исследований по изучению закономерностей сорбции бинарных растворов каучукоподобными полимерами. Результаты обобщены в монографии «Каучукоподобные полимеры — сорбенты и хроматографические материалы» и в докторской диссертации (1955).

С 1956 г. Григорий Лазаревич — заведующий кафедрой аналитической химии. Глубокая эрудиция, преданность науке позволили ему сконцентрировать усилия сотрудников на развитие новых направлений физико-химии ионообменных процессов в водных и смешанных средах с участием минеральных и органических ионов. Одновременно Григорий Лазаревич возглавляет лабораторию термодинамики ионообменных процессов Института общей и неорганической химии АН БССР. Работы белорусской школы нонитчиков получают известность не только в стране, но и за рубежом.

С середины 60-х годов Григорий Лазаревич интенсивно занимается исследованием экстракции, экстракционного разделения и очистки органических соединений, имеющими важное промышленное значение, а также изучением свойств жидкостных ионо-селективных электродов, функционирующих на основе соответствующих экстракционных процессов.

Г. Л. Старобинец — автор более 500 научных работ, им получено 52 авторских свидетельства на изобретения, под его руководством выполнено и защищено 37 кандидатских диссертаций. Профессор Г. Л. Старобинец не только крупный ученый и педагог, но и организатор науки — руководитель лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИ ФХП БГУ имени В. И. Ленина.

Плодотворную научную и педагогическую деятельность Г. Л. Старобинец сочетает с активной общественной деятельностью. Он является членом Научного Совета АН СССР по аналитической химии, заместителем председателя Северо-Западного отделения Научного Совета АН СССР по аналитической химии, членом ряда специализированных Советов по защите диссертаций, членом редакционных коллегий БелСЭ, научных журналов «Вестн АН БССР», «Вестник БГУ имени В. И. Ленина».

Коммунистическая партия и Советское правительство высоко оценили научную, педагогическую и общественную деятельность Г. Л. Старобинца. Он дважды награждался Почетной Грамотой Президиума Верховного Совета БССР, занесен в Книгу Почета университета, ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Белорусской ССР»; за участие в Великой Отечественной войне Григорий Лазаревич награжден боевыми медалями.

Разносторонность знаний, большая работоспособность, увлеченность и оптимизм снискали Г. Л. Старобинцу заслуженный авторитет и уважение коллег и широкой научной и педагогической общественности.

Преподаватели, сотрудники и студенты химического факультета и НИИ ФХП БГУ имени В. И. Ленина сердечно поздравляют Григория Лазаревича с юбилеем, желают доброго здоровья и новых творческих успехов на благо нашей Родины.

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

ВАДИМ АНДРЕЕВИЧ ЖУЧКЕВИЧ

Белорусский государственный университет имени В. И. Ленина понес тяжелую утрату — 27 февраля 1985 г. на 70-м году жизни скоропостижно скончался заведующий кафедрой физической географии материков и океанов, заслуженный работник высшей школы Белорусской ССР, отличник просвещения республики, доктор географических наук, профессор, член КПСС с 1945 г., участник Великой Отечественной войны Вадим Андреевич Жучкевич.

Вадим Андреевич родился в 1915 г. в г. п. Лоев Гомельской области. Окончив в 1935 г. с отличием Минский педагогический институт имени А. М. Горького, В. А. Жучкевич работал в системе народного просвещения и высшего образования учителем, директором средней школы, старшим инспектором, заведующим школьным отделом Минского ОблОНО, начальником отдела вузов и педучилищ Министерства просвещения БССР; начальником управления вузов Министерства высшего и среднего специального образования БССР.

Жизнь и деятельность Вадима Андреевича с 1964 г. связана с БГУ имени В. И. Ленина, где он прошел путь от доцента до профессора и заведующего кафедрой. Кандидатскую диссертацию защитил в 1954 г., докторскую, посвященную проблемам топонимики, — в 1971 г.

Обладая разносторонними знаниями, богатым жизненным опытом, неукротимой энергией и работоспособностью, высоким чувством долга, Вадим Андреевич зарекомендовал себя талантливым педагогом и воспитателем, прекрасным организатором и руководителем. Он отдавал много сил и энергии делу подготовки и воспитания молодых специалистов-географов, повышению квалификации учителей географии, распространению знаний о Земле среди населения. Его лекции по физической географии материков и океанов, методике преподавания географии и топонимике отличались глубоким теоретическим обобщением и научной новизной, вызвали огромный интерес у студентов. В течение многих лет он являлся председателем Географического общества БССР, председателем секции географии НТС Минвуза БССР, консультантом БелСЭ, членом ряда редакционных коллегий, советов и комиссий.

Область научных интересов В. А. Жучкевича — топонимика, методика преподавания географии, физическая география. Им опубликовано около 350 научных работ. Он автор книг «Города и села Белорусской ССР» (1959), «Происхождение географических названий Белоруссии» (1961), «Топонимика Белоруссии» (1968), «Общая топонимика» (1965, 1968, 1980), «О методах преподавания географии в школе» (1967), «География в цифрах и сравнениях» (1971), «Топонимический словарь Белоруссии» (1974), «Дороги и водные пути Белоруссии» (1977), «Улицы помнят» (1979), «Наглядность в преподавании географии» (1975, 1983, переведена на литовский язык в 1980 г.).

В. А. Жучкевич — соавтор (1960—1969 гг., 10 изданий), а затем и автор (1970—1984 гг., 14 изданий) учебника по географии Белоруссии для школ республики, соавтор учебного пособия по географии Белоруссии для вузов. Им написан ряд книг, брошюр и статей по важнейшим вопросам методики преподавания географии. Профессор В. А. Жучкевич — автор и редактор учебных таблиц по географии Белоруссии для школ республики, соавтор методической разработки по изучению географии Белоруссии в школьном курсе географии СССР.

В. А. Жучкевич был талантливым, исключительно добросовестным и принципиальным ученым и педагогом. Вклад Вадима Андреевича в развитие географической науки, подготовку научно-педагогических кадров, в развитие средней и высшей школы республики, участие в Великой Отечественной войне отмечен многими медалями, Почетной Грамотой Верховного Совета БССР. Ему присвоены почетные звания «Заслуженный работник высшей школы БССР», «Отличник просвещения БССР».

Светлая память о Вадиме Андреевиче Жучкевиче — верном сыне Коммунистической партии и советского народа, видном ученом-географе, внимательном и отзывчивом наставнике и товарище, обаятельном и скромном человеке навсегда сохранится в памяти всех, кто знал его и работал вместе с ним.



РЕФЕРАТЫ

УДК 541.67

Врублевский А. И., Глазков Ю. В., Зотова М. А. **Определение термодинамических параметров реакции экстраординации на порфиринах меди методом ЭПР.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Предложена методика нахождения констант устойчивости экстракомплексов порфиринов меди и энтальпий их образования с использованием спектроскопии ЭПР. Показано, что с помощью метода ЭПР можно контролировать реакции экстраординации с константой равновесия и изменением энтальпии порядка 0,02 д/моль и $-1,7$ ккал/моль. Указанные значения физико-химических параметров выходят за пределы возможностей традиционного спектрофотометрического метода определения термодинамических параметров реакции дополнительного комплексообразования на порфиринах меди.

Библ. 6 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 541.144.8+772.7

Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. **Химическое проявление фотослоев на основе дисперсий соединений висмута в поливиниловом спирте.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Рассмотрены особенности химического проявления слоев, содержащих наиболее светочувствительные соединения висмута $(\text{BiOF}, \text{BiOCl}, \text{BiOBr}, (\text{BiO})_2\text{CO}_3, \text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3)$ в поливиниловом спирте. Установлено, что скорость химического проявления зависит от продолжительности экспонирования слоев, химической природы соединений висмута, их дисперсности. Показано, что одновременно с химическим проявлением слоев протекает физическое проявление через раствор, вклад которого в общий процесс проявления для слоев на основе крупнодисперсных образцов оксигалогенидов висмута составляет 0,5—1,0 %, для мелкодисперсных — 4—5 %.

Библ. 5 назв., ил. 3.

УДК 541.183.12 : 541.49

Скороход О. Р., Кищук Р. К. **Получение и исследование хелатного сорбента на основе активного угля АГ-5.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Изучен процесс сорбции пиридина, 8-оксихинолина, ксиленолового оранжевого активным углем АГ-5. Установлено, что на основе угля путем обработки растворами органических аналитических реагентов может быть получен хелатный сорбент, способный поглощать многие ионы металлов по типу специфической (хелатообразование) сорбции. Показана возможность с помощью модифицированного угля в динамических условиях практически полностью извлекать и концентрировать следовые количества меди и цинка.

Библ. 3 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 541.16 : 539.3

Самаль Г. И., Звонарев Е. В., Фрайман Л. И., Гребнев Н. П., Скоропанов А. С., Вечер А. А. **Исследование диффузии хрома в порошковых легированных сталях.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Методом интегрального остатка с использованием радиоактивного изотопа хром-51 исследована диффузия хрома в порошковых легированных сталях в интервале температур 1373—1573 К. Установлено, что введение в состав порошковых сталей, содержащих хром и медь, легкоплавких элементов (сурьма и цинк), положительно влияет на повышение диффузионной подвижности хрома при спекании.

Библ. 7 назв., ил. 2.

УДК 547.458.83 : 543.251.1

Сидерко В. М., Бильдюкевич Т. Д., Капуцкий Ф. Н., Мечковский С. А., Свиридович Н. В. **Ионные функции мембран на основе привитых сополимеров целлюлозы.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Установлена высокая чувствительность мембран из привитых сополимеров целлюлозы с полиакриловой и полиметакриловой кислотой к природе противоиона и конона. Наблюдаемые закономерности объяснены с точки зрения взаимосвязи между транспортом заряда через мембрану и особенностями сольватации подвижных ионов в поле цепей полиэлектролита, несущих заряд.

Библ. 5 назв., ил. 4.

УДК 547.384+547.442

Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. Некоторые аспекты основнокаталитических превращений α , β - и β , γ -непредельных кетонов.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Взаимодействием 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она с алкилмагнийбромидами синтезированы арилатифатические α -кетоолефины. Изучены реакции изомеризации и самоконденсации полученных соединений, приводящие к β , γ -непредельным кетонам и 1,5-дикетонам.

Библ. 12 назв., табл. 2.

УДК 661.728.8

Бильдюкевич Т. Д., Кумачев А. И., Герт Е. В., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н. Структурные и физико-механические характеристики волокон, сформованных из растворов смесей целлюлозы с полиакрилонитрилом и их привитым сополимером.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 1.

Изучено влияние добавок привитого сополимера в растворы смесей целлюлозы (Ц) с полиакрилонитрилом (ПАН) на структурные и физико-механические характеристики формируемых из растворов нитей. На основании результатов механических испытаний нитей, определения степени их набухания в воде, скорости распространения звука в образцах, а также их текстурентгенограмм установлено, что композиционные волокна состава Ц-ПАН-СПЛ следует рассматривать как микрогетерогенные системы, основные физико-механические свойства которых определяются соотношением Ц:ПАН и содержанием в смеси привитого сополимера.

Библ. 10 назв., табл. 2, ил. 2.

УДК 66.067.38-278(063)

Бильдюкевич А. В., Капуцкий Ф. Н. Селективные свойства ультрафильтрационных мембран.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Предложен метод количественной оценки селективных свойств ультрафильтрационных мембран, заключающийся в том, что при переходе к координатным осям $\lg K(R-0,5) - \lg M$ кривые задерживания могут быть представлены прямой линией. Селективные свойства мембран характеризуются тангенсом угла наклона зависимости $R(M)$ в указанных координатах, а задерживание растворенного вещества — величиной молекулярной массы вещества, которое задерживается мембраной на 99,9 %.

Библ. 7 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 581.14.582.288.42

Рябушко Т. А., Новик И. И. Характеристика мутанта и исходной культуры *Acinetobacter calcoaceticus*.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. 1985, № 2.

В результате использования УФ облучения получен мутант *Acinetobacter calcoaceticus*, устойчивый к монооксидной кислоте (специфическому ингибитору алкогольдегидрогеназы). Мутант характеризуется более высокими производственно-ценными признаками по сравнению с исходной культурой, а именно: повышенной удельной скоростью роста ($0,52 \text{ ч}^{-1}$ вместо $0,4$), продуктивностью по биомассе ($2,78 \text{ г/л.ч}$. вместо $1,68$) и содержанием в ней белка ($69,2 \%$ против $65,4$), а также высоким экономическим коэффициентом (70% против 55).

Библ. 14 назв.

УДК 521.5(476)

Казючиц А. В., Писаненко А. Д. Новые для Белоруссии виды жуков-дровосеков (*Coleoptera*, *Cerambycidae*).— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 1.

Указаны 18 новых для БССР видов жуков-дровосеков. Впервые для Европейской части СССР отмечается *Asmaeops angusticollis*.

Библ. 5 назв.

УДК 585.526.3(28) : 574.5(28).581

Лемеза Н. А., Астапович И. Т., Лемеза З. Ф. Видовой состав, обилие и продукция макрофитов левых притоков реки Припять.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Видовой состав макрофитов шести обследованных притоков реки Припять (Цна, Бобринь-1, Бобринь-2, Лянь, Ипа и Третья) сравнительно беден. Обнаружено 23 вида из 12 семейств. Наибольшим количеством видов представлены семейства Рдестовых (*Potamogetonaceae*)—6, Водокрасовых (*Hydrocharitaceae*)—3 и Злаков (*Poaceae*)—3. Среди них встречаются растения, являющиеся индикаторами сапробности, характерными для чистых, условно-чистых и слабозагрязненных вод. Продукция основных растительных зон невысока в силу разреженности зарослей макрофитов и слабого зарастания рек (в среднем $1-3 \%$).

Библ. 7 назв., табл. 2.

УДК 576.851.155

Колешко О. И. Механизм негативного влияния аммонийного азота на бобово-ризобиальный симбиоз.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Механизм отрицательного действия аммонийного азота на симбиотические свойства клубеньковых бактерий состоит в нарушении процессов биосинтеза и формирования поверхностных структур бактериальной клетки.

Библ. 7 назв., ил. 1.

УДК 579.6 : 577.1

Лобанок Т. Е., Игнатович Л. Ф. Рост бактерий различных видов на послеспиртовой барде.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 2.

На основании характера роста на послеспиртовой барде прототрофных и ауксотрофных бактерий различных видов делается вывод, что послеспиртовая барда, разведенная водой в четыре раза, может использоваться в качестве дешевой питательной среды для выращивания прототрофных бактерий. Однако ее нецелесообразно использовать для получения бактериального белка, поскольку накопление биомассы при выращивании на ней различных бактериальных культур незначительно.

Библ. 4 назв., табл. 4.

УДК 630.164.7 : 630.177.952

Черник В. В. Особенности развития и строения зародышей у лип европейской и мелколистной (*Tilia europaе* L., *T. cordata* Mill.).— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 2.

Приведены результаты изучения эмбрионального и постэмбрионального развития зародыша представителей рода *Tilia* L. Показано, что в ходе эмбриогенеза лип формируется хорошо дифференцированный зародыш. Однако полностью его развитие завершается в постэмбриональный период, в условиях стратификации. Формируются комплексы таблитчатых клеток, происходит дальнейшая дифференциация проводящих тканей.

Библ. 14 назв., ил. 2.

УДК 551.4 : 330.15(476)

Витченко А. Н. Оптимизация структуры посевных площадей зерновых сельскохозяйственных культур с учетом агроклиматических ресурсов.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Рассмотрены вопросы повышения валового сбора урожая сельскохозяйственных культур за счет оптимизации структуры посевных площадей сельскохозяйственных культур с учетом агроклиматических ресурсов. Предложено два варианта размещения посевов зерновых культур в БССР, обеспечивающих более высокий валовый сбор урожая зерновых культур по сравнению с фактическим размещением и улучшающих сбалансированность производства объемов зерна отдельных культур.

Библ. 4 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 635.21

Фещенко Ф. С., Ждановская Т. А. Эффективность производства технического картофеля в БССР.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

На основании анализа развития картофелеводства и картофелеперерабатывающей промышленности БССР и других картофелепроизводящих районов страны и изучения опыта передовых хозяйств выявляются резервы повышения эффективности производства и переработки картофеля в колхозах и совхозах Белоруссии.

Библ. 3 назв., табл. 3.

УДК 551.4.042(476.5)

Ковхута А. М. Особенности проявления экзогенных процессов в пределах Витебской возвышенности и их классификация.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Рассмотрены экзогенные процессы, действующие на территории Витебской возвышенности: гравитационные, эрозионно-аккумулятивные, эоловые, карстово-суффозийные, болотообразование. Показана рельефообразующая роль природных и техногенных процессов, их распространение по территории возвышенности, приуроченность к определенным формам рельефа и геологическим условиям, связь с неотектониче-

скими движениями. Классификация экзогенных процессов отражает комплексный пространственно-временной подход к изучению экзогенных процессов, учитывает взаимосвязь природных и техногенных факторов, дает возможность прогнозировать процессы, вызванные действием внешних сил.

Библ. 6 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК 556.08 : 556.048

Гурьянова Л. В., Базыленко Г. М. **Оценка гидродинамических факторов малых эвтрофных озер Белоруссии.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Дана количественная оценка причинно-следственных связей гидродинамических факторов, влияющих на распределение, перемещение эвтрофирующих поступлений в водной массе, по показателям гидравлической и динамической нагрузки, стабильности водных масс, гидродинамического объема на примере малых эвтрофных неглубоких озер (Ильменок, Потех, Медведно) Белоруссии.

Библ. 8 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 911.63

Трофимов А. М., Рубцов В. А. **О единой системе автоматического районирования и классификации.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

Предлагается вариант классификации методов автоматического районирования (АР) и группы моделей на каждом из этапов, позволяющих унифицировать процесс АР и увязать цель, метод и результаты.

Библ. 8 назв., табл. 2.

УДК 550.46; 551.48

Якушко О. Ф., Жуховицкая А. Л., Рачевский А. Н. **Карбонатные отложения современных озер Белоруссии.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. хим., биол., геогр., 1985, № 2.

На основании материалов по осадкам более 500 озер, характеризующих поверхностный слой, разрезы голоценовой толщи, установлено относительное распространение карбонатных отложений, изучены их состав, размещение в озерной котловине, территориальная приуроченность озер с разной интенсивностью карбонатакопления.

Библ. 6 назв., ил. 1.

УДК 547.362+547.422.724.07

Звонок А. М., Пашковский Ф. С., Тищенко И. Г. **Синтез 5-арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2Н)-фуранонов-3.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2.

При взаимодействии 5-арил-4,5-дибром-2-метил-1,2-эпоксипентанов-3 с бромистым натрием в диметилформамиде при 100 °С получены смеси 5-арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2Н)-фуранонов-3 и 5-арил-1-бром-2-гидрокси-2-метилпентен-4-онов-3. Предложена наиболее вероятная схема образования 5-арил-4-бром-2-бромметил-2-метил-(2Н)-фуранонов-3.

Библ. 1 назв.

85 коп.

Индекс 74852