

Ф І З И К А

УДК 532. 781-785-548.1

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В.Д.Александров, О.В.Соболь, Н.В.Савенков,

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Процесс затвердевания кристаллогидратов из водных растворов состоит из этапов образования зародышей, их роста и объединения. Масса твердеющей фазы m за время t , по отношению к массе исходного раствора m_0 может описываться уравнением Мэла-Аврами-Колмогорова [1]

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \exp(-Jv^{n-1}(t - \tau)^n), \quad (1)$$

где J – скорость возникновения центров затвердевания;

v – скорость роста зародышей твердой фазы;

τ – инкубационный период зарождения кристаллогидратов;

n – показатель Аврамы, который в зависимости от формы зародышей обычно имеет значение от 1 до 4.

Скорость образования зародышей описывается уравнением

$$J = \frac{\rho}{m} \frac{dN}{dt}, \quad (2)$$

где ρ , m – плотность и масса вещества, N – число зародышей.

Формально скорость зарождения новой фазы из идеально чистых растворов может быть описана уравнениями кинетики химических реакций, связывающими величину J с концентрацией пересыщенного раствора c [2]

$$J = K_p c^p, \quad (3)$$

где p – порядок реакции, K_p – константа реакции.

Из уравнения (3) следует, что с увеличением пересыщения скорость образования зародышей резко возрастает.

Скорость зародышеобразования зависит также от работы формирования зародыша A . В изобарно-изотермических условиях эта работа равна разности свободных энергий Гиббса ΔG между сосуществующими фазами ($A = \Delta G = G_L - G_S$). С учетом величины ΔG скорость зародышеобразования пишут в виде [3].

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta}}{RT}\right), \quad (4)$$

где J_0 – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры и концентрации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, ΔG_{η} – энергия активации, необходимая для диффузии молекул из раствора к кристаллу.

Ключевым звеном в теории зародышеобразования является вопрос об условиях формирования стабильных зародышей новой фазы.

При анализе изменения свободной энергии Гиббса ΔG в процессе возникновения зародыша твердой фазы из растворов обычно ограничиваются двумя слагаемыми – объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_S составляющими [3-4].

Величина ΔG_S всегда положительна, т.к. связана с возникновением поверхности раздела фаз, а величина ΔG_V , обусловленная появлением определенного количества новой фазы, имеет отрицательное значение. Знак ΔG зависит от соотношения ΔG_V и ΔG_S , которое в свою очередь зависит от размеров l образующихся частиц. Функция $\Delta G = f(l)$ проходит через максимум $\Delta G_{\max}$, который отвечает определенному числу частиц в зародыше с критическим размером $l_{\text{кр}}$.

Зародыши новой фазы, имеющие размеры $l < l_{\text{кр}}$ растворяются, а частицы с $l > l_{\text{кр}}$ становятся устойчивыми и способными к дальнейшему росту.

Однако, большинство работ в данном направлении ограничиваются анализом идеальных зародышей твердой фазы. Вместе с тем, в реальных твердых телах имеются значительные дефекты в виде вакан-

сий, дислокаций, инородных примесей и пр.

В данной работе проводится анализ изменения энергии Гиббса ΔG при образовании центров затвердевания на примере кристаллогидратов, при их формировании из водных растворов.

В кристаллогидратах, кроме перечисленных дефектов, возможны дефекты, связанные с недостаточным насыщением каркаса кристаллической решетки молекулами воды. Например, в зависимости от предыстории раствора, его концентрации и условий затвердевания в системе $H_2O-Na_2S_2O_3$ могут образовываться кристаллы пятияводного $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, трехводного $Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$ и моноводного $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ тиосульфата натрия, в системе $H_2O-CaSO_4$ кристаллы двуводного ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) либо полуводного ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) гипса, в системе $H_2O-CuSO_4$ кристаллогидраты $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot H_2O$, в системе $H_2O-Na_2CO_3$ кристаллы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, в системе $H_2O-Fe_2Cl_6$ кристаллы $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$ и т.д. [5].

Кроме того, в некоторых элементарных ячейках этих кристаллогидратов возможно отсутствие определенного числа молекул воды, связанное с недостаточной гидратацией, что может служить источником возникновения дополнительных дефектов молекулярно (H_2O) – вакансионного типа.

С учетом дислокационной и молекулярно (H_2O) – вакансионной структуры зародышей кристаллогидратов общее изменение энергии Гиббса ΔG при формировании твердой фазы из водного раствора можно записать в виде

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S - \Delta G_d - \Delta G_{H_2O}. \quad (5)$$

Объемная составляющая ΔG_V зависит от концентрации c пересыщенного раствора [6]:

$$\Delta G_V = V\Delta\mu = (V\rho RT/M) \ln(f_1c/f_2c_0), \quad (6)$$

где V – объем зародыша, $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала при фазовом превращении; f_1, f_2 – коэффициенты среднеионной активности в соответствующих фазах, ρ – плотность кристалла, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, M – молекулярная масса, c, c_0 – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов.

Поверхностная составляющая ΔG_S зависит от площади поверхности S и поверхностного натяжения σ на границе раздела кристалл-раствор:

$$\Delta G_S = S\sigma. \quad (7)$$

При формировании каркаса кристаллогидрата из соседних кристаллоподобных симметричных кластеров, несколько разориентированных друг относительно друга, в образовавшемся устойчивом зародыше может «захлопнуться» некоторое число n_d дислокаций длиной l , простирающихся сквозь весь зародыш. Для удержания подобного зародыша в устойчивом состоянии необходима затрата дополнительной энергии:

$$\Delta G_d = W_l n_d l, \quad (8)$$

где W_l – энергия, приходящаяся на единицу длины дислокации.

При недостаточной гидратации каркаса зародыша кристаллогидрата молекулами воды, очевидно, что в выражении (5) появится дополнительное слагаемое:

$$\Delta G_g = W_g n_{H_2O}, \quad (9)$$

где W_g – энергия гидратации, приходящаяся на одну молекулу воды, n_{H_2O} – число молекул воды, недостающих в кристалле для его соответствия формулярному идеальному кристаллогидрату.

Для одного и того же вещества, если c не сильно отличается от c_0 , множитель $\ln(\frac{f_1c}{f_2c_0})$ в выражении (6) можно записать через абсолютное Δc и относительное $\alpha = \Delta c/c_0$ – пересыщение, т.к. $f_1 \approx f_2$. Тогда в первом приближении $\ln c/c_0 = \ln(1 + \Delta c/c_0) \approx \Delta c/c_0 = \alpha$. С учетом данного приближения, а также выражений (6)-(9) общее изменение энергии Гиббса при образовании изотропного зародыша кристаллогидрата кубической формы с длиной ребра l из водного раствора примет вид:

$$\Delta G = -\frac{l^3 \rho RT \Delta c}{M c_0} + 6l^2 \sigma - W_l n_g l \pm W_g n_{H_2O}. \quad (10)$$

Проанализируем функцию $\Delta G = f(l)$ на предмет наличия экстремумов.

Для фиксированного пересыщения $\alpha = const$:

$$\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial l} \right|_{l_k} = -\frac{3\rho RT l^2 \alpha}{M} + 12l\sigma \pm W_l n_g = 0, \quad (11)$$

откуда после ряда преобразований получим два значения критических размеров:

$$l_{1,2} = l_0 \left[1 \pm (1 - \xi)^{1/2} \right], \quad (12)$$

$$\text{где } l_0 = \frac{2\sigma}{\Delta\mu} = \frac{2\sigma M}{\rho R T \alpha} \quad (13), \quad \xi = \frac{W_l n_g \rho R T \alpha}{12\sigma^2 M}. \quad (14)$$

При $l=l_1$ вторая производная $\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \Big|_{l_1} < 0$, а при $l=l_2$ $\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \Big|_{l_2} > 0$. Следовательно, функция $\Delta G = f(l)$ в точке l_1 имеет максимум $\Delta G_{\max}$, а в точке l_2 – минимум $\Delta G_{\min}$. При $l=l_0$ имеется перегиб, так как $\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \Big|_{l_0} = 0$.

Подставляя выражение (12) в (10), получим:

$$\Delta G_{\max} = -\Delta\mu l_1^3 + 6l_1^2\sigma - W_l n_d l_1 - W_g n_{H_2O}. \quad (15)$$

$$\Delta G_{\min} = -\Delta\mu l_2^3 + 6l_2^2\sigma - W_l n_d l_2 - W_g n_{H_2O}. \quad (16)$$

Здесь $\Delta G_{\max} = A_1$ – работа образования устойчивого зародыша кристаллогидрата критического размера l_1 . $\Delta G_{\min} = A_2$ – работа формирования устойчивого кристаллоподобного кластера по какой-то причине не способного к образованию кристаллогидрата данного состава, либо работа формирования антикристалла, т.е. другого «неформулярного» кристаллогидрата из данной системы.

Таким образом, в пересыщенном растворе, возможно сосуществование в метастабильной области устойчивых зародышей формулярных кристаллогидратов и кластеров.

Из выражения (6) следует, что при $\xi = 0$, т.е. только из насыщенного ($\alpha = 0$) раствора при идеальных квазиравновесных условиях могут образовываться идеальные зародыши с критическим размером $l_1^{uo} = \frac{4\sigma}{\Delta\mu}$.

Для анализа зависимости работ образования зародышей (15) и кластеров (16) от степени пересыщения α упростим формулу (12). Ограничиваясь двумя первыми членами разложения, размеры кубических зародышей l_1 и кластеров l_2 приближенно можно представить в виде:

$$l_1 \approx l_0(2 - \xi/2), \quad l_2 \approx l_0\xi/2. \quad (17)$$

Подставляя выражения (17) соответственно в уравнения (15) и (16) получим:

$$A_1 = \Delta G_{\max} = \left(\frac{\sigma^3}{\Delta\mu^2}\right)(\xi^3 + 6\xi^2 - 48\xi + 32) \pm W_g n_{H_2O}, \quad (18)$$

$$A_2 = \Delta G_{\min} = -\frac{\sigma^3}{\Delta\mu^2}(\xi^3 + 6\xi^2) \pm W_g n_{H_2O} \quad (19)$$

Если в зародышах кристаллогидратов отсутствуют дислокации ($n_d=0$, $\xi=0$), то работа образования зародыша A_1' будет отличаться от A_1 на величину $W_d n_{H_2O}$.

$$A_1' = \frac{32\sigma^3}{\Delta\mu^2} \pm W_g n_{H_2O}, \quad (20)$$

где первое слагаемое в правой части представляет собой работу образования идеального зародыша ($A_1^{uo} = 32\sigma^3 / \Delta\mu^2$).

Из выражений (18)-(20) следует, что отсутствие небольшого числа молекул воды в зародыше кристаллогидрата почти не влияет на критические размеры как дислокационных, так и бездислокационных зародышей, однако заметно влияет на работу их образования.

На основании уравнения (10) построены схематические кривые зависимости энергии Гиббса ΔG от размеров l зародышей и кластеров кристаллогидратов при разных пересыщениях α (сплошные линии) и недосыщениях (пунктирные линии) растворов.

Из этих рисунков следует, что с увеличением степени пересыщения раствора α уменьшаются работы образования как идеальных, так и реальных зародышей, а также их критические размеры. С учетом дислокационно-вакансионного строения кристаллов, наряду с ними образуются устойчивые антикристаллические структуры в метастабильной области раствора.

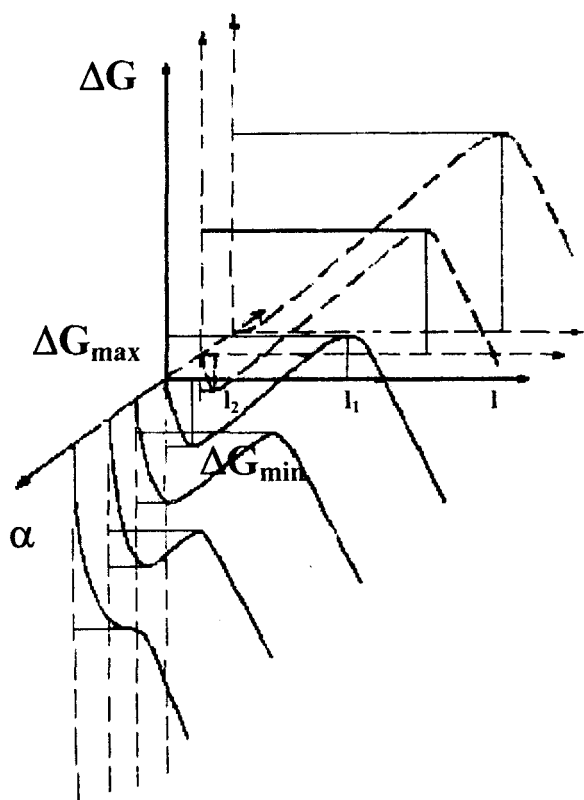


Рис. 1. Зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании реальных зародышей и кластеров кристаллогидратов от их размеров l при разных пересыщениях α (сплошные линии) и недосыщениях (пунктирные линии) растворов

Последние имеют место даже в насыщенном растворе при $\alpha=0$ и имеют значение:

$$\Delta G_{\min}^0 = -\frac{W_l^2 n_g}{72 \cdot \sigma} - W_g n_{H_2O} \quad (21)$$

Эти кластеры сохраняются даже в ненасыщенной области ($\alpha < 1$) и «исчезают» при некотором критическом «недосыщении» (или критическом перегреве T_k):

$$\alpha_k = 24\sigma M / \rho RT_k^+ \quad (22)$$

Здесь учтено, что при растворении подобных кластеров в ненасыщенном растворе «связанные» молекулы H_2O «ушли» в растворитель, т.е. в воду.

РЕЗЮМЕ

У даній роботі проводиться аналіз зміни енергії Гіббса ΔG при утворенні центрів затвердіння на прикладі кристалогідратів, при їхньому формуванні з водяних розчинів.

SUMMARY

In the given work the analysis of change of Gibbs energy ΔG is spent at formation of the centers of hardening on an example of crystals hydrate, at their formation from water solutions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – М.: Мир. 1987. – 455 с.
2. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука. 1967. – 150 с.
3. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука. 1986. – 206 с.
4. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: Наука. 1979. – 134 с.
5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: АН УССР. 1962. – 660 с.
6. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. – М.: Химия. 1974. – 152 с.

Надійшла до редакції 15.04.2006 р.

УДК 535.39:535.01:535.323

ДИСПЕРСИЯ СВЕТОЭКСИТОНОВ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛАХ С РАВНОВЕСНЫМИ ГРАНЯМИ (001), (101), (111) И (121)

С.Н.Латынин*, В.В.Румянцев,

*Донецкий экономико-гуманитарный институт,

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины

Введение

Оптическая активность кристаллов, добавочные световые волны (ДСВ), оптическая анизотропия кубических кристаллов и др. являются различными проявлениями эффектов пространственной дисперсии в кристаллооптике. Особое место в теории светоекситонов с учетом пространственной дисперсии занимают исследования, связанные с выявлением условий и критериев проявления ДСВ [1,2,3]. Как известно, ДСВ наблюдаются в узких спектральных областях экситонных резонансов в достаточно идеальных кристаллах при низких температурах T (когда затухание мало). В [3,4,5] светоекситоны в молекулярных монокристаллах исследованы при $T = 0$ в рамках микроскопической теории, согласно которой распространение света в кристаллах рассматривается как запаздывающая передача возбуждения между его отдельными молекулами. Такой подход позволил применить метод действующего поля для расчета законов дисперсии «объемных» светоекситонов в окрестностях дисперсионных частот, обоснования появления ДСВ [3] и проведения анализа оптической анизотропии бесконечных кристаллов кубической симметрии [5].

При переходе к полубесконечным кристаллам в теории ДСВ необходимо учитывать поверхностные волны (с мнимыми волновыми векторами $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_\perp, ik_3)$), поскольку они дают существенный вклад в законы отражения светоекситонов, а также в законы прохождения и отражения света от поверхности кристалла. В [4,6] было проведено обобщение метода действующего поля на двумерно-периодические структуры, что позволило рассчитать поляризацию атомов в поверхностном слое и получить законы дисперсии светоекситонов у поверхности. Кроме того, в [7,8] было показано, что в методе действующего поля при переходе от бесконечного кристалла к полубесконечному или слою конечной толщины, наряду с появлением поверхностных волн, должны изменяться законы дисперсии «объемных» светоекситонов, так как коэффициенты внутрикристаллического поля (в членах порядка $(a/\lambda)^2$) зависят от структуры поверхности (типа поверхностной кристаллографической плоскости).

В настоящей работе исследуются законы дисперсии «объемных» светоекситонов в ограниченных атомарных криокиристаллах и рассматривается возможность наблюдения ДСВ в полубесконечных кристаллах кубической симметрии с различными равновесными поверхностными гранями.

Дисперсия светоекситонов в полубесконечном кристалле

Рассмотрим, как и в бесконечном кристалле, дипольные моменты атомов $\mathbf{P}^l$, расположенных в l -ых узлах кристаллической решетки, в виде плоских волн $\mathbf{P}^l(t) = \mathbf{P}_0 \exp(ikl - i\omega t)$. Они рассчитываются самосогласованным образом из уравнения

$$\mathbf{P}^l(t) = A(\omega) \cdot \mathbf{E}^l(t), \quad (1)$$

где $A(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{a^3}$, $\alpha(\omega)$ – дипольная поляризуемость атома, a – постоянная решетки; l – радиус-

вектор l -го атома (в единицах a); $\mathbf{k} = \frac{2\pi a}{\lambda} \mathbf{s}$ – волновой вектор; λ – длина волны, а ω – частота светоекситона; $\mathbf{E}^l(t)$ – поле, создаваемое всеми поляризованными атомами решетки, кроме l -го в его центре, оно рассчитывается через вектор Герца по методу Эвальда [9], обобщенному на двумерно-периодические структуры [4, 6]:

$$E_\alpha^l(t) = \varphi_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) P_{0\beta} \exp(ikl - i\omega \cdot t), \quad (2)$$

где для атомарных криокиристаллов, имеющих гранецентрированную кубическую решетку, тензор внут-

рикрystalлического поля $\hat{\phi}(\omega, \mathbf{k})$ в длинноволновом приближении, с точностью до членов порядка $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$, получен в [7]. Из (1) с учетом (2) получим

$$\frac{1}{A(\omega)} P_{\alpha} - \frac{16\pi}{3} P_{\alpha} + 16\pi \frac{k_{\alpha}(\mathbf{kP}) - k_0^2 P_{\alpha}}{k^2 - k_0^2} = k^2 \varphi^{(2)} P_{\alpha} + k_{\alpha}(\mathbf{kP}) \varphi^{(3)} + k_{\alpha}^2 P_{\alpha} \varphi^{(4)} + k_0^2 P_{\alpha} \varphi^{(5)} + k^2 \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} P_{\beta}, \quad (3)$$

где $P_{\alpha} = P_{\parallel\alpha} + P_{\perp\alpha}$, $P_{\parallel} = \frac{\mathbf{k}(\mathbf{kP})}{k^2}$; $|\mathbf{k}_0| = \frac{\omega a}{c}$; $\mathbf{s} = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} = (s_1, s_2, s_3)$; $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$; параметры $\varphi^{(2)} = -0,4742$, $\varphi^{(3)} = 0,5800$, $\varphi^{(4)} = 0,8425$ и $\varphi^{(5)} = -4,0566$; тензоры $\hat{T}$ для некоторых равновесных поверхностных граней имеют вид: для плоскости (001) $\hat{T} = 0$; для плоскости (101) –

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} -d(s_1^2 - s_3^2); - & - & - & - \\ 0 & ; 0; - & - & - \\ 2ds_1s_3 & ; 0; d(s_1^2 - s_3^2) \end{pmatrix}, \text{ где } d = 0,4213; \text{ для плоскости (111) –}$$

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} d(s_2^2 - 3s_1^2 + 2s_3^2) + 2bs_2s_3; & - & - & - \\ 2ds_1s_2 + 2bs_1s_3 & ; d(s_1^2 - 3s_2^2 + 2s_3^2) - 2bs_2s_3; & - & - \\ 2bs_1s_2 + 4ds_1s_3 & ; b(s_1^2 - s_2^2) + 4ds_2s_3 & ; 2d(s_1^2 + s_2^2 - 2s_3^2) \end{pmatrix}$$

и для плоскости (121) –

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} d(2s_2^2 - 3s_1^2 + s_3^2) + 2bs_2s_3; & - & - & - \\ 4ds_1s_2 + 2bs_1s_3 & ; 2d(s_1^2 - 2s_2^2 + s_3^2); & - & - \\ 2bs_1s_2 + 2ds_1s_3 & ; b(s_1^2 - s_2^2) + 4ds_2s_3; & d(s_1^2 + 2s_2^2 - 3s_3^2) - 2bs_2s_3 \end{pmatrix},$$

где $d = 0,1404$ и $b = 0,1986$. Отметим, что $\hat{T}$ – симметричный тензор и $\sum_{\beta} T_{\beta\beta} = 0$.

С помощью проекционных тензоров $\frac{\bar{k}\bar{k}}{k^2}$, $\hat{I} - \frac{\bar{k}\bar{k}}{k^2}$ (3) преобразуется (см. [10]) в систему уравнений:

$$\begin{cases} A_1 P_{\parallel\alpha} - s_{\alpha} k^2 \sum_{\beta} s_{\beta}^3 P_{\perp\beta} \varphi^{(4)} + s_{\alpha} \cdot k^2 \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} T_{\gamma\beta} P_{\perp\beta} = 0, \\ A_2 P_{\perp\alpha} - k_{\alpha}^2 P_{\perp\alpha} \varphi^{(4)} + k^2 \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} P_{\perp\beta} - k_{\alpha}^2 P_{\parallel\alpha} \varphi^{(4)} + k^2 \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} P_{\parallel\beta} + k^2 \sum_{\beta} s_{\beta}^4 \varphi^{(4)} P_{\parallel\alpha} - \\ - k^2 \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} s_{\beta} T_{\gamma\beta} P_{\parallel\alpha} + s_{\alpha} k^2 \sum_{\beta} s_{\beta}^3 P_{\perp\beta} \varphi^{(4)} - s_{\alpha} k^2 \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} T_{\gamma\beta} P_{\perp\beta} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{где } A_1 = \frac{1}{A(\omega)} + \frac{32\pi}{3} - k^2 (\varphi^{(2)} + \varphi^{(3)}) - k_0^2 \varphi^{(5)} - k^2 \sum_{\beta} s_{\beta}^4 \varphi^{(4)} + k^2 \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} s_{\beta} T_{\gamma\beta}$$

$$\text{и } A_2 = \frac{1}{A(\omega)} - \frac{16\pi}{3} - 16\pi \frac{k_0^2}{k^2 - k_0^2} - k^2 \varphi^{(2)} - k_0^2 \varphi^{(5)}.$$

Решим систему (4) относительно $P_{\parallel\alpha}$ и $P_{\perp\alpha}$, с точностью до членов порядка $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$ получим:

$$A_1 = 0, \quad A_2 = 0 \quad (5)$$

и

$$A_2 - \sum_{\beta} k_{\beta}^2 \varphi^{(4)} + k^2 \sum_{\beta} T_{\beta\beta} + k^2 \sum_{\beta} s_{\beta}^4 \varphi^{(4)} - k^2 \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} s_{\beta} T_{\gamma\beta} = 0, \quad (6)$$

где $\sum_{\beta} T_{\beta\beta} = 0$.

В окрестности резонансной частоты ω_{i0} поляризуемость атомов можно представить в виде $A(\omega) = A_{\infty} + \frac{A_0 - A_{\infty}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{i0}}\right)^2}$, где $A_{0,\infty} = \frac{3}{16\pi} \cdot \frac{\varepsilon_{0,\infty} - 1}{\varepsilon_{0,\infty} + 2}$, а ε_0 и ε_{∞} – соответственно статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости. Систему (4) можно решить также в окрестности дисперсионной частоты $\left(\frac{1}{A(\omega)} \rightarrow \frac{16\pi}{3}\right)$, где непосредственно должны наблюдаться ДСВ, см. [3].

В [8] было показано, что в окрестности дисперсионной частоты слагаемое $k_0^2 \varphi^{(5)}$ в (6) и (7) приводит лишь к поправкам порядка $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$ в коэффициентах в законах дисперсии, поэтому нами в дальнейшем не рассматриваются. Из первого уравнения в (5) получим закон дисперсии продольных экситонов

$$\omega_{\Pi} = \omega_{i0} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{\varepsilon_0 + 2}} \cdot \left[1 - \frac{1}{32\pi} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}} \left(\varphi^{(2)} + \varphi^{(3)} + \varphi^{(4)} \sum_{\beta} s_{\beta}^4 - \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} s_{\beta} T_{\gamma\beta} \right) k^2 \right], \quad (7)$$

Если пренебречь запаздыванием, то из второго уравнения в (5) и из (6) можно получить закон дисперсии поперечных экситонов в виде:

$$\omega_{\perp 1} = \omega_{i0} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{\varepsilon_0 + 2}} \cdot \left[1 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{32\pi} \varphi^{(2)} k^2 \right]; \quad (8)$$

$$\omega_{\perp 2} = \omega_{i0} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{\varepsilon_0 + 2}} \cdot \left[1 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{32\pi} \left(\varphi^{(2)} + \varphi^{(4)} \left(1 - \sum_{\beta} s_{\beta}^4 \right) + \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} s_{\beta} T_{\gamma\beta} \right) k^2 \right]. \quad (9)$$

Из (7) – (9) следует, что тензор обратной эффективной массы экситона определяется параметрами $\varphi^{(2)}$, $\varphi^{(3)}$, $\varphi^{(4)}$ и параметрами тензора $T_{\alpha\beta}$, в котором учтена структура поверхности, он различен в зависимости от типа поверхностной кристаллографической плоскости.

Учтем запаздывание и из (5) – (6) получим закон дисперсии светозкситонов в атомарных кристаллах в окрестности частоты ω_{i0} :

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \omega_{i0}^2 \left[\frac{k^2 c^2}{\omega_{i0}^2 \varepsilon_{\infty} a^2} + \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} (f + s_{1,2} k^2) \pm \sqrt{\left(\frac{k^2 c^2}{\omega_{i0}^2 \varepsilon_{\infty} a^2} + \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} (f + s_{1,2} k^2) \right)^2 - 4 \frac{k^2 c^2}{\omega_{i0}^2 \varepsilon_{\infty} a^2} (f + w_{1,2} k^2)} \right], \quad (10)$$

где $f = \frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{\varepsilon_0 + 2}$, $s_{1,2} = -\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{16\pi \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}} \cdot \frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{\varepsilon_0 + 2} t_{1,2}$, $w_{1,2} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} - 2\varepsilon_{\infty} + 1}{16\pi \varepsilon_{\infty}} \cdot \frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{\varepsilon_0 + 2} t_{1,2}$, $t_1 = \varphi^{(2)}$ и

$$t_2 = \varphi^{(2)} + \varphi^{(4)} \left(1 - \sum_{\beta} s_{\beta}^4 \right) + \sum_{\gamma, \beta} s_{\gamma} s_{\beta} T_{\gamma\beta}.$$

В предельных случаях дисперсионные кривые (10) близки к спектрам не взаимодействующих ме-

жду собой экситонов и поперечных фотонов. Так, при $k \rightarrow 0$ $\omega_+ = \omega_{i0} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}}$ и $\omega_- = \frac{k \cdot c}{a\sqrt{\varepsilon_0}}$,

а при увеличении k , когда $\frac{k^2 c^2}{\omega_{i0}^2 \varepsilon_0 a^2} \gg f$ (при этом $k \ll 1$), $\omega_+ = \frac{k \cdot c}{a\sqrt{\varepsilon_\infty}}$ и

$$\omega_- = \omega_{i0} \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}} \left(1 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty - 2\varepsilon_\infty + 1}{32\pi\varepsilon_\infty} t_{1,2} k^2 \right).$$

Таким образом, верхняя поляритонная кривая $\omega_+ = \omega_+(k)$ вначале совпадает с частотой продольного экситона $\omega_{\Pi} = \omega_+(0) = \omega_{i0} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}}$, а затем, при увеличении k трансформируется в линейную зависимость $\omega_+ = \frac{kc}{a\sqrt{\varepsilon_\infty}}$, описывающую дисперсию высокочастотного фотона. В промежуточной области «бутылочного горла» ($\frac{k^2 c^2}{\omega_{i0}^2 \varepsilon_0 a^2} \sim f$) реализуются поляритонные состояния экситонов (10), где учитывается запаздывание.

Нижняя поляритонная кривая $\omega_- = \omega_-(k)$ вначале (в области $k \rightarrow 0$) совпадает с линейной зависимостью $\omega_- = \frac{kc}{a\sqrt{\varepsilon_0}}$, описывающей дисперсию низкочастотного фотона, а при увеличении k транс-

формируется в спектр, близкий к закону дисперсии поперечных экситонов $\omega_- = \omega_{i0} \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}} \times$
 $\times \left(1 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty - 2\varepsilon_\infty + 1}{32\pi\varepsilon_\infty} t_{1,2} k^2 \right).$

Из (10) следует, что в окрестности частоты поперечного экситона $\omega_\perp$, когда $\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty - 2\varepsilon_\infty + 1}{32\pi\varepsilon_\infty} t_{1,2} > 0$, должны наблюдаться две волны с некоторой частотой $\omega < \omega_\perp$: обычная и добавочная. Эти волны имеют одинаковую поляризацию и направление распространения s , но отличаются величиной волнового вектора. Отметим, что всегда $t_1 < 0$ для ГЦК и ОЦК решеток (для ПК и некоторых сложных решеток $t_1 > 0$). Значение t_2 изменяется как по величине, так и по знаку в полубесконечных кристаллах для различных поверхностных граней. Так, например, для плоскости (001) ГЦК решетки – $t_2 = 0,3683 - 0,8425 \cdot (s_1^4 + s_2^4 + s_3^4)$, (101) – $t_2 = 0,3683 + 0,4213(6s_1^2 s_3^2 - 3s_1^4 - 3s_3^4 - 2s_2^4)$, (111) – $t_2 = 0,3683 + 0,1404(6s_1^2 s_2^2 + 12s_1^2 s_3^2 + 12s_2^2 s_3^2 - 9s_1^4 - 10s_3^4 - 9s_2^4) + 0,7944s_2 s_3(3s_1^2 - s_2^2)$, (121) – $t_2 = 0,3683 + 0,1404(12s_1^2 s_2^2 + 6s_1^2 s_3^2 + 12s_2^2 s_3^2 - 9s_1^4 - 9s_3^4 - 10s_2^4) + 0,3972s_2 s_3(6s_1^2 - s_2^2 - s_3^2)$. Значение t_2 изменяется для различных направлений распространения светоекситонов. Так, например, в направлении $s\left(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ для полубесконечного кристалла с поверхностной гранью (001) $t_2 = -0,0630$, а для (101) – $t_2 = 0,0524$. Только для одного из этих кристаллов можно наблюдать ДСВ.

Заключение

В работе получены законы дисперсии продольных и поперечных экситонов в полубесконечных атомарных криокристаллах с равновесными поверхностными гранями. Для каждой из граней рассчитаны тензоры обратной эффективной массы. Авторы некоторых работ (см., например [11]) считают, что внутри кристалла с «резкой» границей распространяются волны с такой же дисперсией, как и в бесконечном однородном кристалле. Результаты же настоящей работы свидетельствуют, что применение метода

действующего поля для описания распространения световых экситонов в полубесконечных кристаллах позволяет не только учесть в законах дисперсии поверхностные волны, но и получить различные спектры «объемных» световых экситонов для кристаллов с различными поверхностными гранями. Показано также, что ДСВ для определенных направлений распространения могут наблюдаться только для некоторых поверхностных кристаллографических плоскостей.

РЕЗЮМЕ

Методом діючого поля, узагальненого на двовимірно-періодичні структури, досліджено закони дисперсії «об'ємних» світлоекситонів в напівнескінчених атомарних крио кристалах. Розраховано параметри дисперсії світлоекситонів для кристалів з різними рівноважними поверхневими гранями в окіл частоти поперечного екситону, де можуть спостерігатися ДСХ.

SUMMARY

Dispersion laws for bulk light-excitons in semi-infinite atomic cryocrystals are studied in framework of the local field method. Parameters of the light-exciton dispersion for crystals with various equilibrium surface edges in a vicinity of frequency of the transverse exciton (where additional light waves can be observed) are calculated.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пекар С.И. Кристаллооптика и добавочные световые волны. – К.: Наук. Думка, 1982. – 296 с.
2. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
3. Толпыго К.Б. Распространение света в кристалле как запаздывающая передача возбуждения его атомов // УФЖ. – 1986. – Т.31, №2. – С.178-184.
4. Латынин С.Н., Толпыго К.Б. Микроскопическая теория распространения света в полубесконечном кристалле // ФТТ. – 1988. – Т.30, №4. – С.191-193.
5. Румянцев В.В. Оптическая анизотропия атомарных крио кристаллов в окрестности экситонного резонанса // Кристаллография. – 1991. – Т.36, №6. – С.1346-1351.
6. Латинін С.М. До питання про існування рівноважних граней у кубічних кристалах // УФЖ. – 2001. – Т.46, №9. – С.932-936.
7. Латынин С.Н. Исследование структуры внутрикристаллического поля в полубесконечных кристаллах с равновесными гранями // Вісник Донецького університету, Сер.А. – 2005. – №1. – С.186-190.
8. Латинін С.М. Поширення світлоекситонів у двовимірно-періодичному кристалі з поверхневими площинами типу (10m) // УФЖ. – 1998. – Т.43, №7. – С.858-860.
9. Ewald P.P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Ann. Phys. – 1921. – Bd.64, N 4. – S.253-287.
10. Румянцев В.В. Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с несовершенными кристаллическими средами. – Донецк: Норд-Пресс, 2006. – 347с.
11. Бродин М.С., Мясников Э.Н., Марисова С.В. Поляритоны в кристаллооптике. – К.: Наук. думка, 1984. – 200 с.

Надійшла до редакції 27.02.2006 р.

ИСПАРИТЕЛЬНЫЕ ОХЛАДИТЕЛИ НЕПРЯМОГО ТИПА

А.Н. Горин,
УкрНИИБытМаш, г. Донецк

Проблемы, свойственные парокомпрессионной холодильной технике, вызвали значительный и все возрастающий интерес к возможностям испарительных методов охлаждения газов и жидкостей [1-5], использование которых обеспечивает создание нового поколения систем кондиционирования воздуха, отличающегося экологической чистотой и малым потреблением энергии. Особый интерес представляют испарительные охладители непрямого типа. Этому направлению в 2003 году был посвящен ряд докладов на состоявшемся в Вашингтоне 21-м международном Конгрессе по холоду [7-9]. Основными проблемами практического применения испарительного охлаждения в холодильной технике и СКВ являются: необходимость снижения расхода свежей воды на подпитку испарительного контура и повышение эффективности испарительного охлаждения в целом.

Принцип действия испарительного охладителя непрямого типа (НИО) заключается в том, что полный воздушный поток, поступающий в испарительный охладитель, делится на два потока, основной и вспомогательный, первый из которых охлаждается бесконтактно, то есть при неизменном влагосодержании, а второй находится в непосредственном контакте с водяной пленкой и обеспечивает ее испарительное охлаждение (рисунки 1 и 2). Охлажденная вода в свою очередь отводит тепло от основного воздушного потока. Принцип НИО позволяет получить охлажденный и не увлажненный воздушный поток, что делает его перспективным для систем кондиционирования воздуха СКВ.

Принципиальные схемы НИО можно разделить на отдельные и совмещенные. Раздельные НИО показаны на рисунке 1А. Здесь схема НИО составлена из двух отдельных аппаратов, собственно испарительного охладителя и теплообменника. Раздельные НИО всегда более габаритны и имеют больший вес. Их чаще всего используют при больших производительностях СКВ (свыше 5000-10000 м³/ч). Вода охлаждается в форсуночных камерах; теплообменники обычно трубчатые, оребренные; используется многоступенчатое оформление охладителей. Совмещенные схемы НИО показаны на рисунке 1Б. выполняются в виде единого аппарата, рабочая часть которого разделена на «сухие» и «мокрые» каналы. В последних организован испарительный процесс, при взаимодействии воды и вспомогательного воздушного потока. Охлаждение основного потока происходит через разделительную стенку между «мокрыми» и «сухими» каналами. Здесь не требуется дополнительных трубопроводов для перекачки воды между аппаратами; решение компактно, менее материал- и энергоемко. Ввиду конструктивного усложнения и возникающей трудности в раздате трех потоков, по совмещенной схеме обычно оформляется НИО малой производительности по потоку (до 5000 м³/ч).

Снизить предел охлаждения позволяет многоступенчатая схема (1А, позиции 5-7; 1Б, позиции 3-4). Теоретическим пределом охлаждения здесь является температура точки росы наружного воздуха. Совместно с НИО, дополнительно, используют увлажнительную (доводочную) ступень прямого испарительного охлаждения ПИО, которая «включается» после НИО на основном воздушном потоке (1Б, позиция 5). Она обеспечивает снижение уровня охлаждения и регулирование влажности основного потока. Регенеративная схема НИО/Р, состоящая из НИО и дополнительного теплообменника (1Б, позиция 7) позволяет достигнуть температуры точки росы в пределах одноступенчатого аппарата. Это усложняет конструкцию и увеличивает энергозатраты, но для реального приближения к температуре точки росы требуется значительная теплообменная поверхность. Интерес представляет решение НИО по схеме 1Б-8, где работа НИО построена на основе вращающегося роторного насадочного аппарата, части которого последовательно используются как «сухая» и «мокрая» области НИО. Такие вращающиеся аппараты в последние годы нашли самое широкое применение в различных типах альтернативных СКВ.

В совмещенных НИО трубчатые конструкции не встречаются, поскольку приводят к росту массы и габаритов ТМА и имеют малую пропускную способность. Широко распространены ТМА пластинчатого типа, в виде многоканальных насадочных структур (удельная поверхность насадки в единице объема $a = 100-200 \text{ м}^2/\text{м}^3$). Используются стальные, алюминиевые, мипластовые листы, покрытые слоем непроницаемой эмали, различные пластмассы. Требования к разделяющей стенке – высокая теплопроводность, механическая прочность при малой толщине. Важны технологичность изготовления элементов, обеспечение надежного разделения потоков. Широко используются профилированные листы из алюминиевой фольги [4,7]. Для НИО важна организация процесса в «мокрых» каналах. Здесь применяют капиллярно-пористые материалы (КПМ) в виде пористых заполнителей или гигроскопических покрытий. Общий недостаток КПМ – потеря капиллярных свойств из-за загрязнений. Возможно применение гигроскопических покрытий. Пористое гигроскопическое покрытие на гофрированных поверхностях

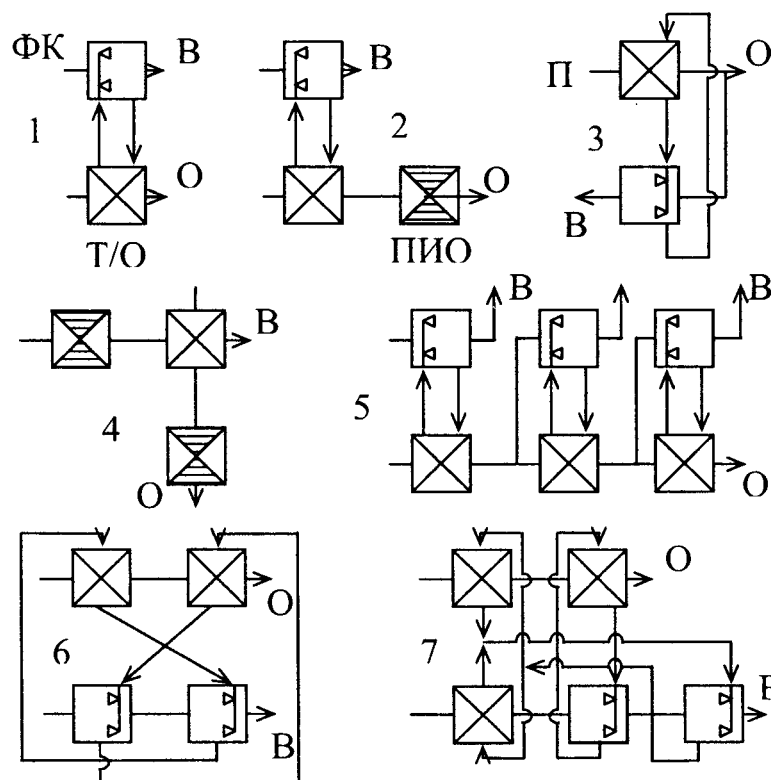


Рис. 1.А. Непрямые испарительные охладители НІО раздельного типа. Обозначения: 1 – 4 одноступенчатые НІО; 5 – 7 многоступенчатые НІО; 3, 6 и 7 – регенеративные охладители; П, О, В – полный, основной и вспомогательный воздушные потоки, соответственно; ФК – форсуночная камера; Т/О – теплообменник; ПІО – испарительный охладитель прямого типа

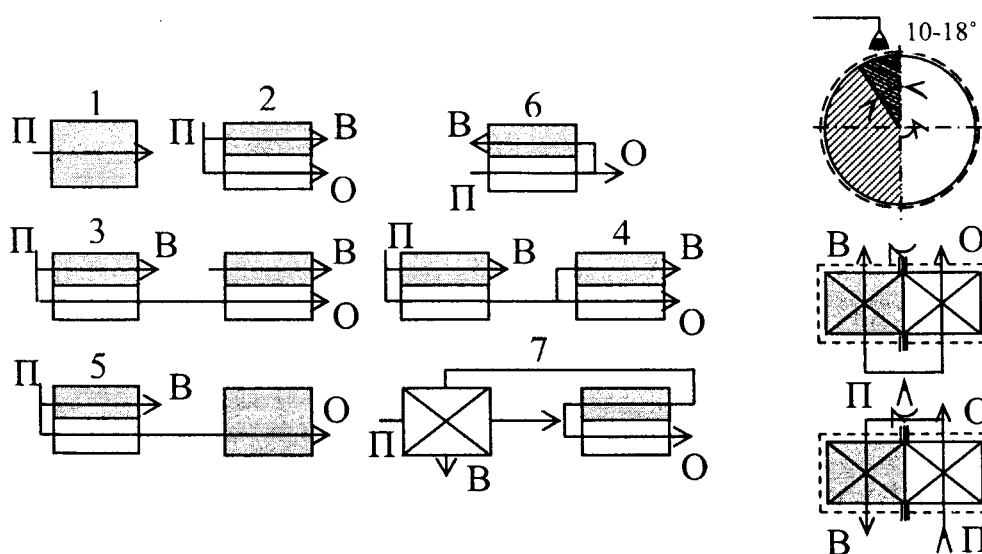


Рис. 1.Б. Непрямые испарительные охладители НІО совмещенного типа (1 – прямое испарительное охлаждение). Обозначения: 2 – одноступенчатые НІО; 6 регенеративная схема; 3-5, 7 – двухступенчатые НІО; 8 – НІО с насадкой вращающегося типа

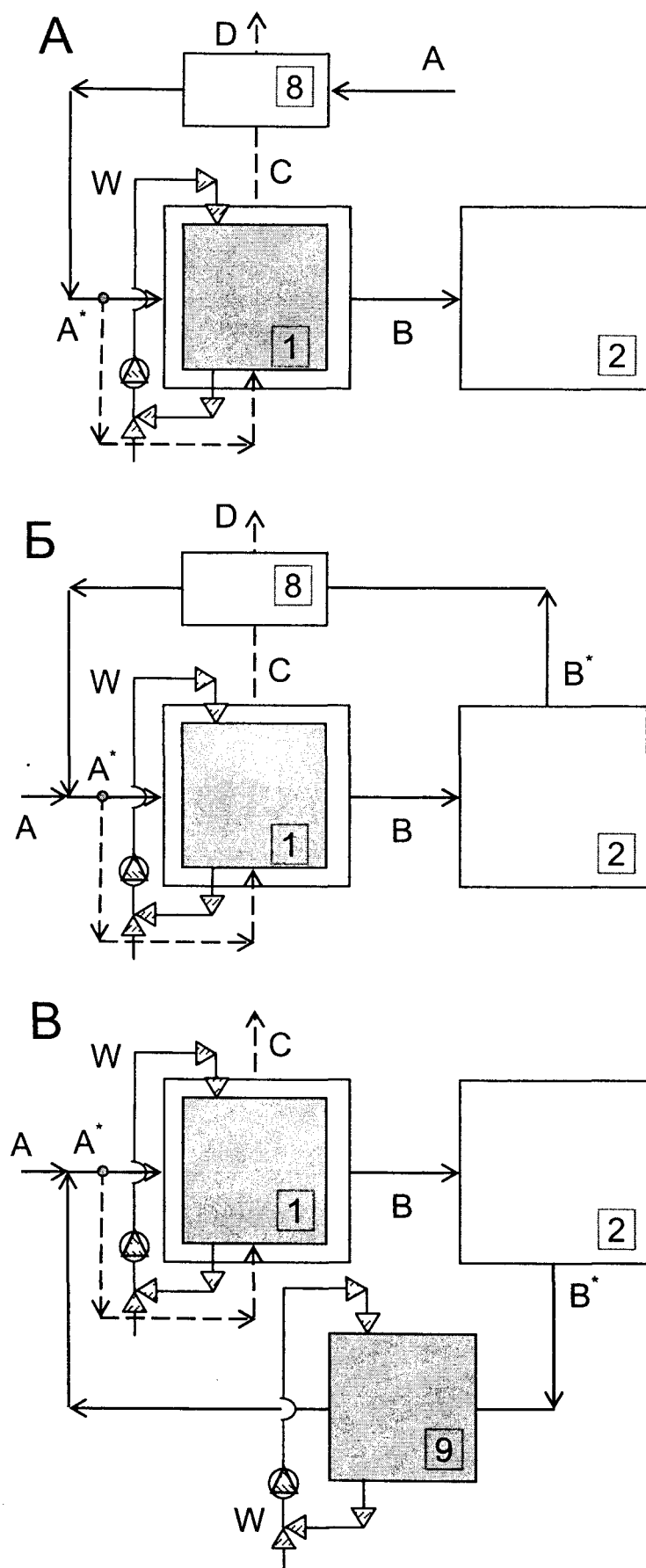


Рис. 2. Примеры использования НІО в составе альтернативных систем (патент Украины № 73696).

А. Непрямой испарительный охладитель НІО.

Б и В – схемы с рециркуляцией воздуха из помещения.

Обозначения: 1 – НІО; 2 – помещение; 3 – ХМ; 4 – конденсатор; 5 – испаритель; 6 – абсорбер-осушитель; 7 – десорбер-регенератор; 8 – теплообменник; 9 – ПІО.

А – наружный воздух; В, С – основной и вспомогательный воздушные потоки; D – вспомогательный поток после теплообменника; E – основной воздушный поток после испарителя ХМ; H – абсорбент; F – греющий поток в десорбере (регенераторе); W – вода.

алюминиевой фольги получают обработкой водными раствором металлов либо иным, как правило, дорогостоящим способом. Совмещенные НИО обеспечивают компактность решений, высокую интенсивность охлаждения и основываются на использовании многоканальных структур регулярной насадки (РН) с применением КПМ в виде покрытий листов со стороны «мокрых» каналов. В качестве метода интенсификации тепломассообмена здесь можно применять регулярную шероховатость (РШ) поверхности либо искривление линий тока (конфузорно-диффузорная система каналов).

В работе [8], представленной на 21-м международном Конгрессе МИХ (IIR/IF) по холоду в Вашингтоне в 2003 году, рассматривались варианты НИО, основанные на использовании многоканальных структур с капиллярно пористой поверхностью в области «мокрых» каналов. Основной интерес авторами был уделен анализу возможностей различных регенеративных схем, при которых весь охлаждаемый поток, либо его часть, после охлаждения в «сухих» каналах, поступал в «мокрые» каналы НИО. Такая схема является совмещением, в пределах одного модуля, многоступенчатого охладителя и пределом охлаждения здесь является температура точки росы наружного воздуха. Основной вопрос здесь в высоких удельных энергозатратах, поскольку только малая часть обрабатываемого воздушного потока является конечным продуктом. Несомненным достоинством такого решения является расширение климатических условий возможного использования испарительных методов и достижение большой глубины охлаждения.

Возможность использования полимерных материалов в конструкции НИО рассмотрена в работе [9] с поперечноточной схемой движения основного (primary air) и вспомогательного (secondary air) воздушных потоков, при противоточной схеме движения вспомогательного потока и воды. Авторы, указав, что основное термическое сопротивление сосредоточено в жидкостной пленки (оно, по крайней мере, вполне сопоставимо с термическим сопротивлением разделяющей стенки между «сухими» и «мокрыми» каналами НИО), использовали полимерную стенку, и эффективность такого решения они подтвердили в рамках специально проведенного эксперимента.

Наиболее перспективными, для создания испарительных охладителей, используемых в холодильной технике и СКВ, являются насадки пленочного типа с регулярной структурой каналов (РН) [3-9]. Насадка НИО здесь выполнена в виде чередующихся сухих и смоченных каналов, предназначенных для движения основного и вспомогательного воздушных потоков, соответственно. Каналы насадки образованы замкнутыми элементами, во внутренней полости которых движется основной воздушный поток, охлаждаемый при неизменном влагосодержании. В пространстве между элементами насадки движется вспомогательный воздушный поток в прямом контакте со стекающей по внешним поверхностям элементов водяной пленкой. Основные требования к РН для испарительных охладителей: насадочный слой должен иметь малое аэродинамическое сопротивление для комплектации охладителей низконапорными вентиляторами; насадка должна обладать большой удельной поверхностью и коррозионной стойкостью в рабочих средах, отличаться простотой конструктивного исполнения и технологичностью; поскольку для многоканальной пленочной РН принципиально важен вопрос о качестве распределения жидкости, слой РН должен способствовать равномерному вводу жидкости и благоприятному ее перераспределению между соседними каналами. Плотность слоя выбирается с учетом явлений устойчивости в системе (явления «захлебывания» насадки при противотоке и продольного сноса жидкости при поперечном токе газа и жидкости) [4-5].

На рисунке 2А приведен вариант охладителя с теплообменником на вспомогательном воздушном потоке, покидающем НИО, поскольку этот поток достаточно холодный, но увлажненный. Это позволяет снизить температуру воздуха, поступающего в НИО и повысить эффективность процесса. На рисунках 2Б и 2В – приведены различные схемы с рециркуляцией воздуха из помещения, позволяющие уменьшить расход обрабатываемого воздушного потока и снизить энергозатраты в целом.

Моделирование процессов в испарительном охладителе выполнено применительно к плоскопараллельной насадке. На свободной поверхности воды, соприкасающейся с воздухом, если их температуры различны, а парциальное давление водяного пара у границы раздела фаз и в объеме воздуха также неодинаковы, между водой и воздухом происходит тепло- и массообмен. На рисунке 3 показана схема течения и направления потоков тепла и массы, применительно к адиабатическому (А) и политропическому (Б) процессам, и процессам, протекающим в НИО (В). Процессы испарительного охлаждения в НИО описываются системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dt_L}{dx} = a_1 \cdot (t_{ax} - t_L) + b_1 \cdot (p - p^*) + c_1 \cdot (t_{mn} - t_L); \\ \frac{dt_{ax}}{dz} = a_2 \cdot (t_L - t_{ax}), \quad \frac{dp_{ax}}{dz} = b_2 \cdot (p^* - p_{ax}); \\ \frac{dt_{mn}}{dz} = c_2 \cdot (t_L - t_{mn}) \end{cases} \quad (1)$$

$$\text{при } x = 0, \quad t_L = t_L^0; \quad \text{при } z = 0, \quad t_{ax} = t_{ax}^0, \quad p = p^0, \quad t_{mn} = t_{mn}^0 \quad (2)$$

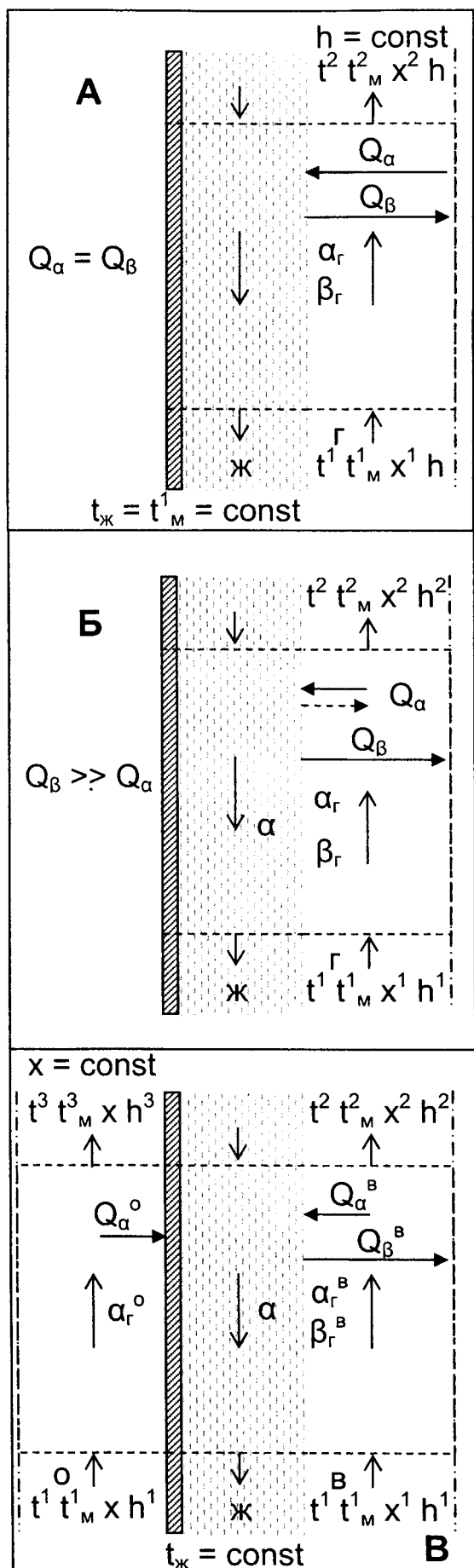


Рис. 3. К моделированию процессов совместного тепло-массообмена при испарительном охлаждении

А. Адиабатический процесс, температура воды, рециркулирующей через ПИО постоянна и равна температуре воздуха по мокрому термометру на входе в аппарат; изменение состояния воздушного потока протекает при постоянном значении энтальпии.

Б. Политропический процесс (процесс охлаждения воды в градирне). Вода охлаждается; энтальпия и влагосодержание воздушного потока возрастают, температура воздушного потока может снижаться, возрастать или оставаться неизменной.

В. Процесс в испарительном охладителе непрямого типа НИО. Температура воды неизменна в цикле и на несколько градусов выше температуры вспомогательного воздушного потока на входе в НИО по мокрому термометру; температуры основного и вспомогательного воздушных потоков снижаются; влагосодержание основного воздушного потока остается неизменным

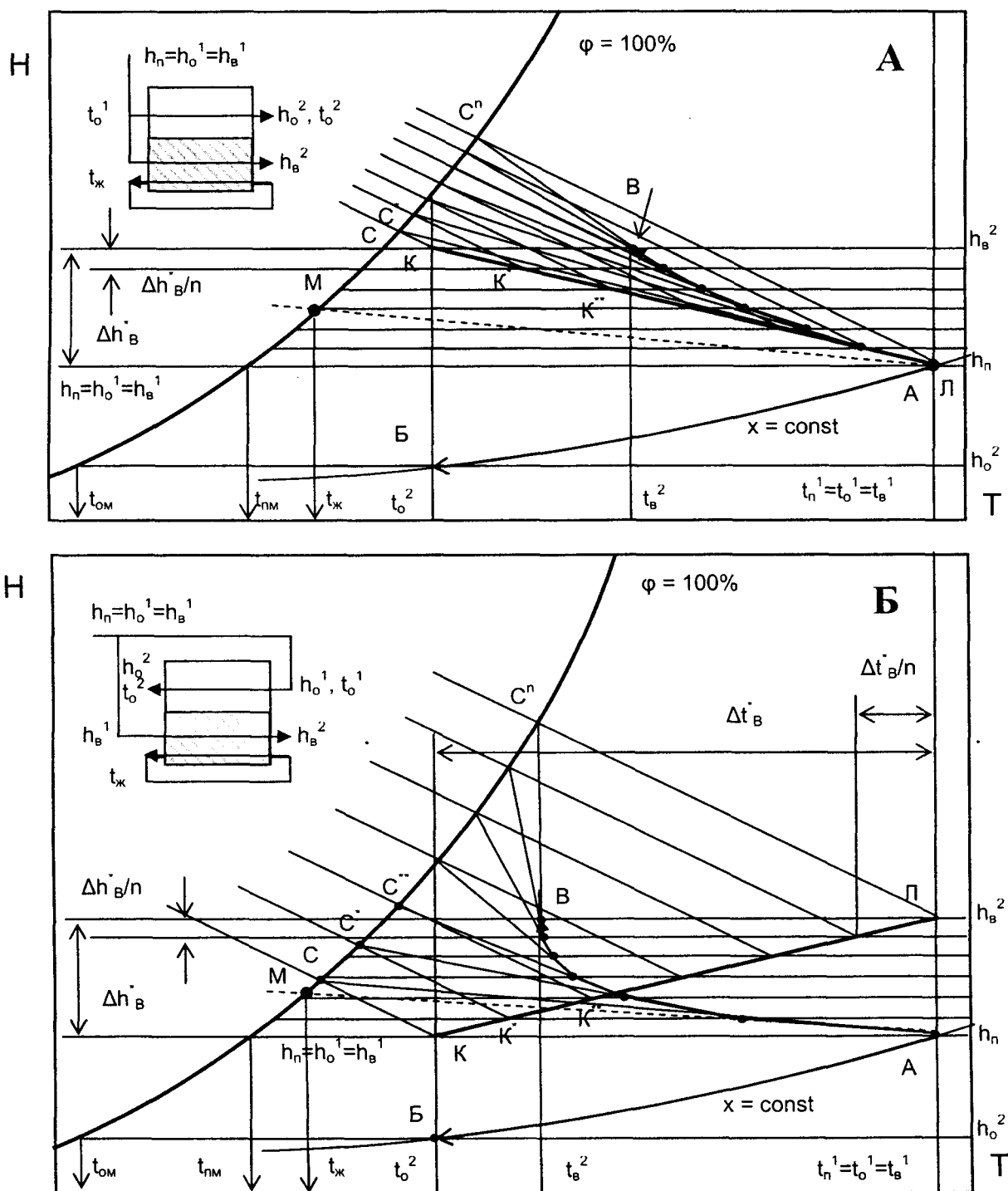


Рис.4. Изображение процесса в НИО на H - T диаграмме влажного воздуха. А – процессы в НИО при прямоточной схеме движения основного и вспомогательного воздушных потоков; Б – процессы в НИО при противоточной схеме движения воздушных потоков.

Обозначения: AB и AV – процесс по основному и вспомогательному потокам; KL – рабочая линия процесса; M – условное изображение температуры рециркулирующей воды.

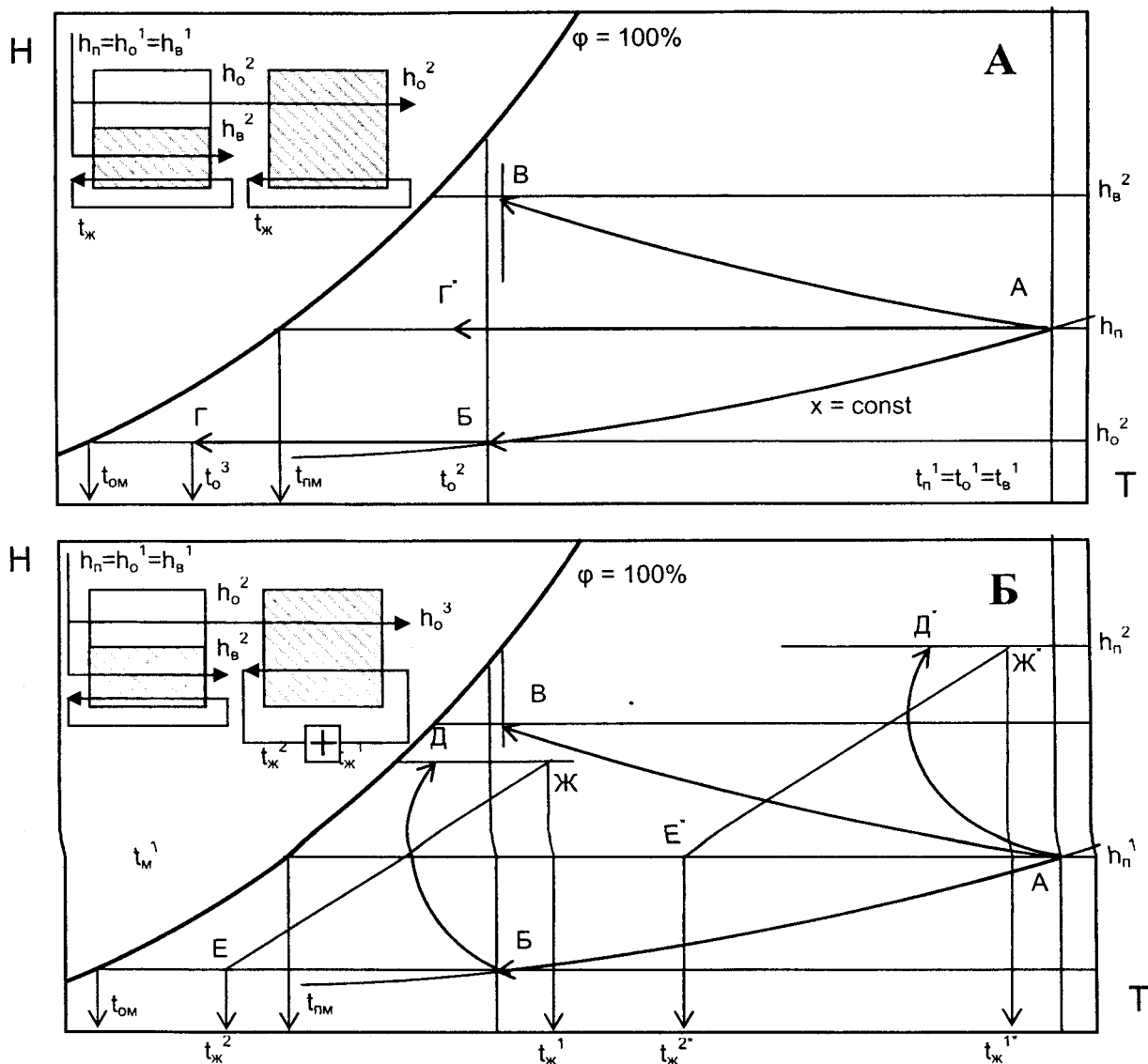


Рис. 5. Изображение процесса в комбинированном охладителе на Н-Т диаграмме влажного воздуха.
 А – процессы в охладителе на основе НИО/ПИО; Б – процессы в охладителе на основе НИО/ГРД.
 Обозначения по рисунку 4.4А, дополнительно: БГ и АГ* – процессы в ПИО; ЕЖ и Е*Ж* – рабочие линии градирен;
 АД* и БД – линии изменения состояния воздуха в градириях

Величина парциального давления насыщенного пара на свободной поверхности зависит от температуры жидкости:

$$p^* = p^*(t_L). \quad (3)$$

Коэффициенты тепло- и массоотдачи для плоскопараллельной насадки определялись зависимостями:

$$Nu_g = 0.023 \cdot Re_g^{0.8} \cdot Pr^{0.4}, Sh = 0.95 \cdot Nu_g. \quad (4)$$

Решение уравнений (1), полученное методом конечных разностей, имеет вид:

$$\begin{cases} t_L^{i+1,k} = [1 - (a_1 + c_1) \cdot \Delta x] \cdot t_L^{i,r} + (a_1 \cdot t_{ax}^{i,k} - b_1 \cdot p^{i,k} + b_1 \cdot p^{i,k*} + c_1 \cdot t_{mn}^{i,k}) \cdot \Delta x, \\ t_{ax}^{i,k+1} = (1 - a_2 \cdot \Delta z) \cdot t_{ax}^{i,k} + a_2 \cdot t_L^{i,k} \cdot \Delta z, \\ p_{ax}^{i,k+1} = c_2 \cdot (1 - b_2 \cdot \Delta z) \cdot p_{ax}^{i,k} + b_2 \cdot p^{i,k*} \cdot \Delta z, \\ t_{mn}^{i,k+1} = (1 - c_2 \cdot \Delta z) \cdot t_{mn}^{i,k} + c_2 \cdot t_L^{i,k} \cdot \Delta z, \end{cases} \quad (5)$$

где i, k – определяющие узловые точки по x и z координатам; для граничных узловых точек они определяют параметры всех потоков в НИО.

На рисунке 4 на диаграмме НТ влажного воздуха рассмотрены два характерных случая протекания процессов непрямого испарительного охлаждения: для противоточной и прямоточной схем движения основного и вспомогательного воздушных потоков. Рабочая линия процесса в НИО – КЛ – связывает основные параметры основного (температуру, поскольку он охлаждается при неизменном влагосодержании) и вспомогательного потоков (энтальпию, поскольку изменяется как температура, так и влагосодержание потока). Особый интерес здесь представляет возможность правильного построения линии изменения состояния вспомогательного воздушного потока, поскольку это позволяет избежать опасности полного насыщения потока еще до его выхода из насадки аппарата, что приведет к резкому падению эффективности процесса в НИО. На рисунке 5 такие построения выполнены для комбинированного охладителя в составе НИО/ПИО и НИО/ГРД, где ГРД – градирня.

Выводы

1. Разработаны схемные решения для испарительных охладителей непрямого типа, включая схемы с рециркуляцией воздуха из помещения;
2. Наиболее перспективным направлением развития пленочных охладителей испарительного типа, обеспечивающих высокую интенсивность рабочих процессов при низких энергозатратах, является разработка ТМА пленочного типа с многоканальной регулярной насадкой из полимерных материалов; в качестве метода интенсификации предложено использование регулярной шероховатости поверхности насадки;
3. Выполнено моделирование процессов совместного тепломассообмена при прямом и непрямом испарительном охлаждении.

РЕЗЮМЕ

Розроблені нові схемні рішення охолоджувачів на основі випарного охолоджувача непрямого типу НВО, включаючи багатоступінчасті охолоджувачі і комбіновані рішення на основі випарних охолоджувачів прямого і непрямого типів. Розглянуто особливості протікання процесів спільного тепломасообміну і виконане моделювання робочих процесів.

SUMMARY

A new circuit design was developed for coolers based on indirect evaporative coolers (IEC), including multistage coolers and combined solutions based on direct and indirect evaporative coolers. The particular characteristics of joint heat and mass exchange process were considered and models of working processes built.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Steimle F., Development in Air-Conditioning, International Conference of Research, Design and Conditioning Equipment in Eastern European Countries, September 10-13, Bucharest, Romania, IIF/IIR. – P.13-29.
2. Foster, R.E., Dijkstra E., 1996, Evaporative air-conditioning fundamentals: environmental and economic benefits world wide, International Conference of Applications for Natural Refrigerants' 96, September 3-6, Aarhus, Denmark, IIF/IIR. – P. 101-109.
3. Stoitchkov N. J., Dimirov G.J., 1998, Effectiveness of crossflow plate heat exchanger for indirect evaporative cooling, Int. J. Refrig., vol. 21, no. 6. – P. 463-471.
4. Дорошенко А., Ярмолович Ю., 1987, Косвенно-испарительные охладители, Холодильная техника, №12. – С. 23-27.
5. Лавренченко Г., Дорошенко А., 1988, Разработка косвенно-испарительных воздухоохладителей для систем кондиционирования, Холодильная техника, №10. – С. 33 -38.
6. Концов М., Дорошенко А., Филиппов С., Горин А., Интенсификация тепло- и массообмена в аппаратах альтернативных холодильных систем, «Холодильная техника и продовольственная безопасность», Сб. научных трудов научно-технической конференции, 2004, ОГАХ, Одесса. – С. 39-46.
7. P.Koltun, S. Ramakrishnan, A. Doroshenko, M. Konsov. 2003, Life Cycle Assessment of a Conventional and Alternative Air-Conditioning Systems. 21st International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C, ICR0140.
8. V.Maisotsenko, Lelland Gillan, M. 2003, The Maisotsenko Cycle for Air Desiccant Cooling 21st International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C.
9. JOHN L. McNAB, PAUL McGREGOR/ 2003, Dual Indirect Cycle Air-Conditioner Uses Heat Concentrated Dessicant and Energy Recovery in a polymer Plate Heat Exchanger. 21st International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C, ICR0646.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

УДК 536.421.1

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КОВШЕ-ПЕЧИ

Е.Н.Куликов, В.В.Белоусов, С.Е.Гринберг*

*Донецкий научно-исследовательский институт черной металлургии

Введение

При использовании технологии ковш-печь возникает необходимость перемешивания металла с целью его гомогенизации по химическому составу и температуре.

На сегодняшний день гидродинамические и теплофизические явления, возникающие при обработке металла в ковш-печи, недостаточно изучены, что приводит к нарушению технологических процессов и, как следствие, к излишним затратам ресурсов. Следовательно, необходимой задачей для разработки оптимальной технологии работы агрегата ковш-печь, является всестороннее исследование вышеуказанных явлений.

В связи с возникновением значительных трудностей при теоретическом исследовании вышеописанных процессов, а также технологических и экономических проблем, связанных с горячим и холодным моделированием в металлургии, наиболее приемлемым методом исследования является математическое моделирование с использованием современной вычислительной техники. Кроме того, математическое моделирование позволяет комплексно изучить тепловые и гидродинамические явления в неотъемлемом их единстве и получить поля температур и скоростей в любой точке расплава для каждого момента времени.

Наиболее наглядным и наименее трудоемким в реализации является построение двумерной модели гидродинамических и теплофизических процессов в системе «ковш-печь-окружающая среда».

Целью данной статьи является иллюстрация работоспособности математической модели и вычислительного алгоритма, а также сравнение полученных результатов с общеизвестными решениями.

Постановка задачи исследования

В данной работе рассматривается вертикальное прямоугольное сечение ковша-печи (рис.1).

Для решения поставленной задачи делаются следующие предположения:

- 1) расплав представляет собою несжимаемую вязкую жидкость;
- 2) не учитывается рафинирование металла при контакте со шлаком;
- 3) контакт между металлом, шлаком и стенками ковша идеальный.

Будем решать задачу в декартовой системе координат с направлением вертикальной оси, совпадающим с направлением вектора силы тяжести $\vec{g}$. Гидродинамические и теплофизические процессы описываются уравнениями Навье-Стокса (в переменных «вихрь-функция тока» $\omega - \psi$ [1]), теплопереноса и неразрывности, которые в критериальной форме имеют следующий вид:

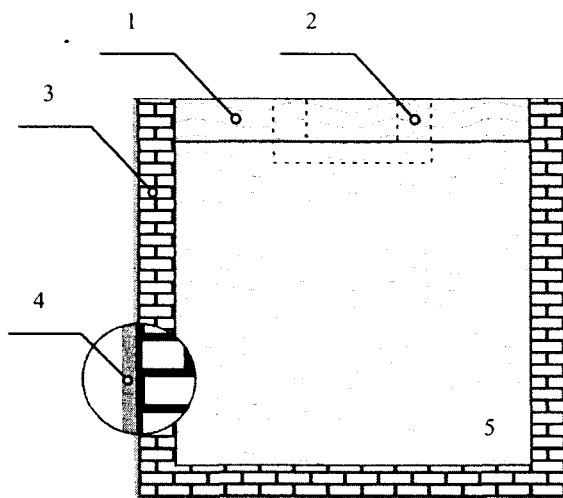


Рис.1 Схематическое изображение ковша. 1 – шлак, 2 – область прохождения тока, 3 – футеровка, 4 – металлический кожух, 5 – расплав

$$\frac{\partial \omega}{\partial F_0} + (\vec{v} \cdot \nabla) \omega = -Pr^2 Gr \frac{\partial \theta}{\partial X} + Pr \nabla^2 \omega, \quad (1)$$

$$c_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial F_0} + (\vec{v} \cdot \nabla) \theta \right) = \lambda \nabla^2 \theta, \quad (2)$$

$$\Delta \vec{v} = 0, \quad (3)$$

где $\vec{v}$, θ , c , ρ , λ – безразмерные скорость, температура, теплоемкость, плотность и теплопроводность соответственно; X , Y – безразмерные координаты; F_0 , Pr , Gr – числа Фурье, Прандтля и Грасгофа соответственно [1, 2].

Система уравнений (1) – (3) дополняется начальными и граничными условиями.

Начальные условия для времени, скорости и температуры следующие:

$$\begin{aligned} F_0 &= 0, \\ \vec{v} &= (0,0), \quad \theta = 1 \text{ (для области ванны ковша)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение (1) решается в области расплавленного металла. Для скорости на всех границах ставятся условия прилипания и непроницаемости: $v_X|_r = v_Y|_r = 0$, для функции тока: $\psi|_r = 0$, а для вихря – условие Тома [3].

Уравнение (2) решается на всей области ковша-печи с граничными условиями четвертого рода с идеальным контактом на границе сред: «расплав – боковая стенка», «расплав – днище ковша», «расплав – шлак», «шлак – боковая стенка» «футеровка стенки ковша – металлическая рубашка»; граничными условиями третьего рода на границах «боковая стенка – окружающая среда» и «днище – окружающая среда».

Сверху ковш-печь накрывается крышкой, предназначенной для снижения потерь тепла. Таким образом, для уравнения (2) сверху ставится условие идеальной теплоизоляции.

Для расчета коэффициента теплоотдачи от стенок в окружающую среду можно воспользоваться следующим эмпирическим выражением [4]:

$$\alpha = (3.98 \cdot \theta + 0.1) \cdot T + 0.131 \quad (5)$$

Задача реализована методом конечных разностей на неравномерной пространственной сетке. В основе конечно-разностного метода положены интегро-интерполяционный метод, метод переменных направлений, разности против потока, возмущенного оператора и прогонки [5].

Сформулирован вычислительный алгоритм, на основе которого с использованием языка программирования Delphi-7 было разработано программное обеспечение.

Расчеты проводились для ковша-печи со следующими геометрическими и теплофизическими параметрами.

Ковш: высота 3 м; радиус 1,5 м; начальная температура стенок и днища 1073 К; температура окружающей среды вблизи стенок 373 К. Кожух: толщина 0,02 м; коэффициент теплоемкости $691 \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}$; коэффициент теплопроводности $31,82 \frac{\text{Дж}}{\text{м К}}$; плотность $7620 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Футеровка: толщина 0,08 м; коэффициент теплоемкости $1038 \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}$; коэффициент теплопроводности $1,4 \frac{\text{Дж}}{\text{м К}}$; плотность: $2000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Электроды и дуга: диаметр электрода 0,2 м; распад электродов 0,5 м; температура дуги: 5523 К; температура нагрева расплава в области прохождения электрического тока 2273 К; глубина прохождения электрического тока в металле 0,1 м. Металл: начальная температура 1923 К; коэффициент конвективной вязкости $10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$; коэффициент теплоемкости $838 \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}$; коэффициент теплопроводности $26,50 \frac{\text{Дж}}{\text{м К}}$; плотность $7000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Шлак: начальная температура 1073 К; толщина 0,15 м; коэффициент теплоемкости $200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}$; коэффициент теплопроводности $26,50 \frac{\text{Дж}}{\text{м К}}$; плотность $2000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ [6, 7].

Результаты исследования

Выполнено два варианта исследования гидродинамических и теплофизических процессов в ковше-печи: при естественной конвекции и при подогреве сверху.

Представленные на Рис.2 результаты исследования первого варианта демонстрируют классическое распределение линий тока в расплаве: в центральной части – восходящие потоки, а у стенок – нисходящие.

В связи с тем, что одним из требований к рафинировочному шлаку, используемому в агрегатах ковш-печь, является низкая теплоемкость [7], он достаточно быстро прогревается и приблизительно через 10 минут тепловой центр движения расплава начинает опускаться в нижнюю часть (рис.2,б).

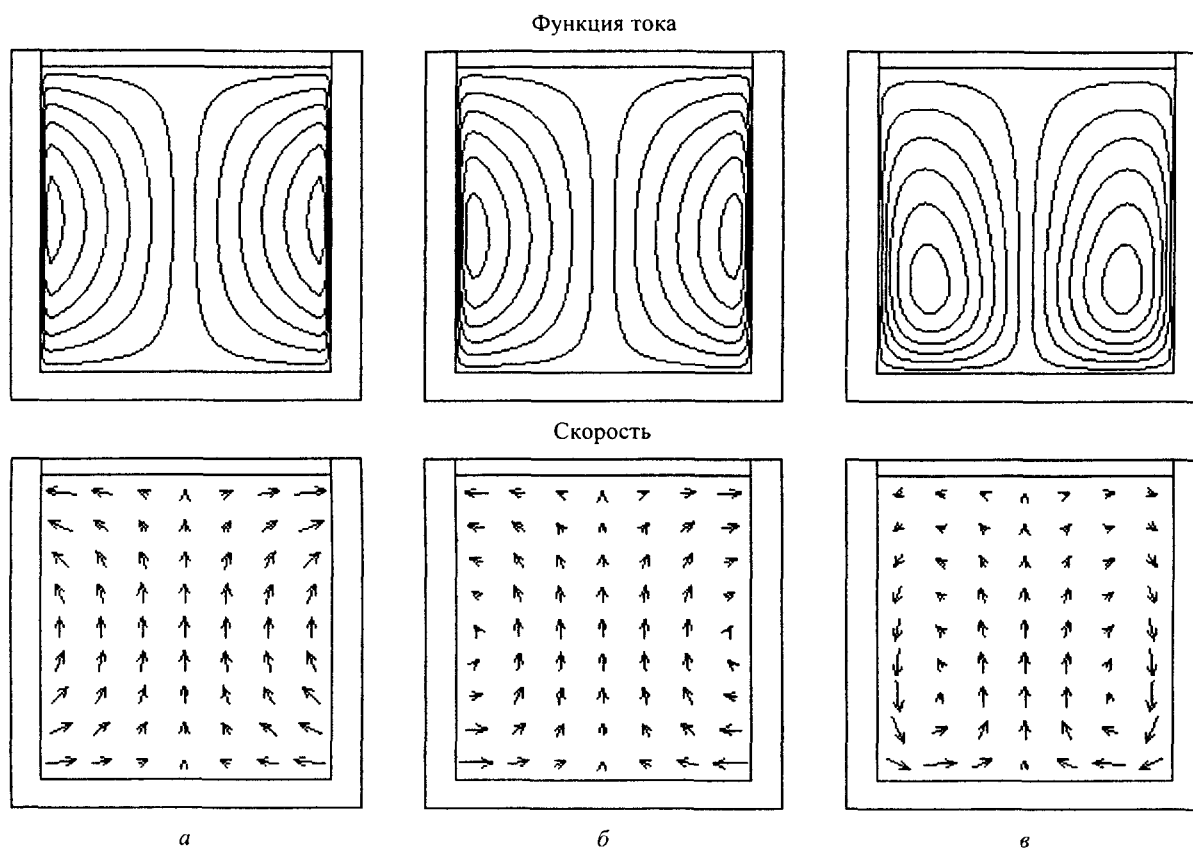


Рис. 2. Результаты первого исследования.
a – 4 минуты, *б* – 15 минут, *в* – 30 минут

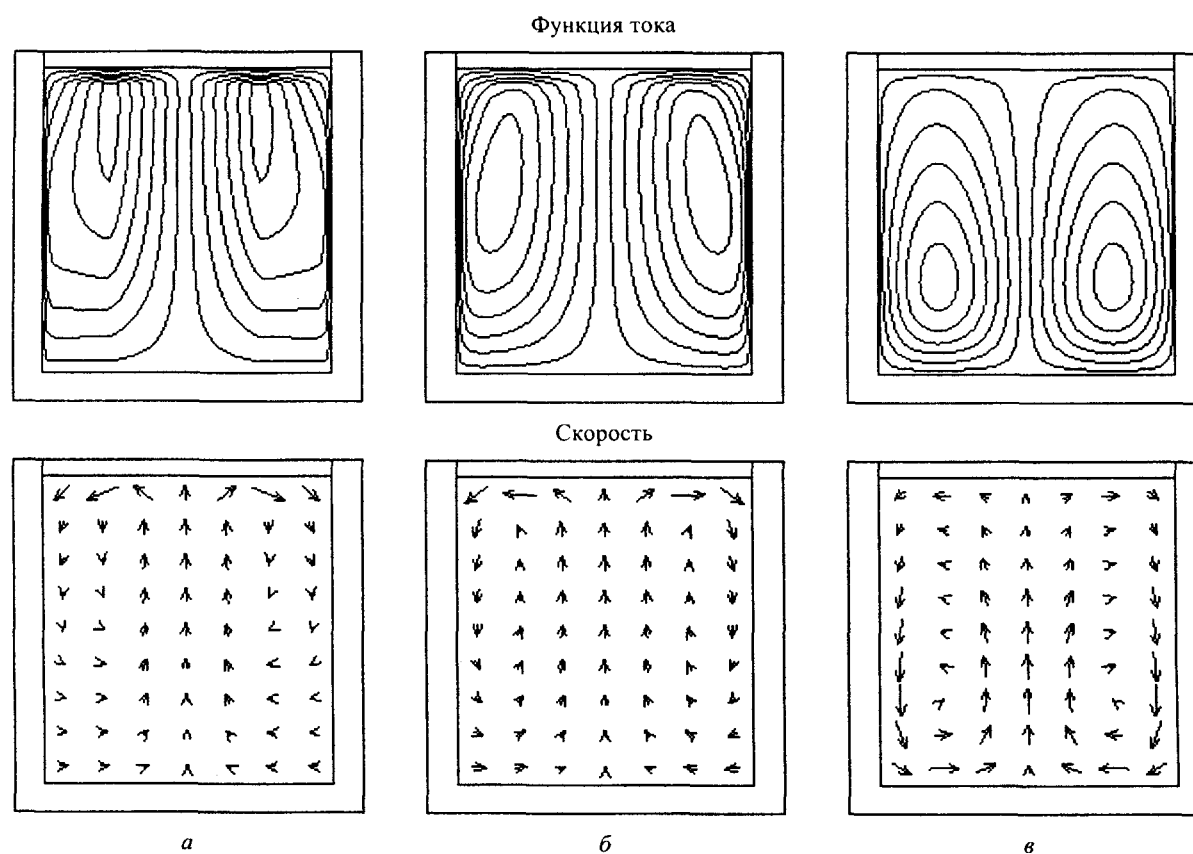


Рис. 3. Результаты второго исследования (с подогревом сверху)
a – 4 минуты, *б* – 15 минут, *в* – 30 минут

Во втором варианте исследования учитывается подогрев шлака и металла сверху нагревательными электродами. Согласно [7], между электродом и зеркалом металла образуется электрическая дуга, интенсивно нагревающая шлак, а через металл идет переменный ток, который, в свою очередь, нагревает ванну ковша-печи.

На рис.3,а видно, что вначале процесса, тепловой центр локализован в верхней части ковша, под шлаком. Со временем тепловой центр начинает опускаться, в связи с распространением тепла вглубь расплава (рис.3,б) и через 30 минут переходит в нижнюю часть (рис.3,в). При этом, как и в первом случае, наблюдается классическое распределение линий тока.

Выводы

Разработана математическая модель гидродинамических и теплофизических процессов в системе «металл-ковш-печь-окружающая среда», которая позволяет адекватно описать поведение системы как при свободно-конвективном движении расплава, так и при подогреве сверху.

Предложенная модель дает возможность, в дальнейшем, учитывать влияние продувки ванны ковша-печи с помощью фурм любой геометрии и расположения.

РЕЗЮМЕ

Розроблена двовимірною математичною моделлю та показана її адекватність. Проведені чисельні експерименти з використанням сучасної обчислювальної техніки, які показали відповідність отриманих результатів класичним. Експерименти проводились за умовами вільно-гравітаційної конвекції та при підігріві зверху.

SUMMARY

Bidimensional mathematical model is developed and its adequacy is shown. Numerical experiments with use of modern computer facilities which have shown conformity of the received results with classical are lead. Experiments were spent in conditions of free gravitational convection and with a source of heat on top of the stove-busket.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Повх И.Л. Техническая гидродинамика. – Л.: Машиностроение, 1967. – 540 с.
2. Яойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – Учеб. Для вузов. – Изд. 6-е, перераб. и доп. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 840 с.
3. Роуч Р. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир, 1980. – 650 с.
4. Вейник А.И. Теория затвердевания отливки. – М.: Машгиз, 1960. – 436 с.
5. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1989. – 616 с.
6. Белоусов В.В. Гидродинамика и теплофизика в крупных стальных слитках / диссертация на соискание ученой степени доктора техн.н., защищена 12 марта 1996 г., утверждена 30 октября 1996 г. – 340 с.
7. Дюдкин Д.А., Бать С.Ю., Гринберг С.Е., Маринцев С.Н. Производство стали на агрегате ковш-печь. – Донецк : Юго-Восток, 2003. – 306 с.

Надійшла до редакції 12.03.2006 р.

УДК 538.221

РАВНОВЕСНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ В СЛАБЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.С.Герасимчук, А.А.Шитов*,

Донецкий национальный технический университет,

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры.

1. Введение

В слабых ферромагнетиках (СФМ) типа редкоземельных ортоферритов (РЗО) вдали от области спиновой переориентации, в отсутствии внешних полей могут существовать два типа 180-градусных доменных границ (ДГ), которые разделяют домены с противоположной ориентацией векторов антиферромагнетизма $\mathbf{l}$ и ферромагнетизма $\mathbf{m}$ [1,2]. Одной из ДГ (ас-типа) отвечает разворот векторов $\mathbf{l}$ и $\mathbf{m}$ в плоскости ДГ, второй (аб-типа) – разворот вектора $\mathbf{l}$ в плоскости перпендикулярной к ДГ с одновременным изменением $\mathbf{m}$ по величине. Реализация того или иного типа ДГ определяется соотношениями между константами анизотропии магнетика, точнее их разностью. При определенной температуре разность между константами анизотропии меняет знак и при переходе через эту точку ДГ одного типа преобразуется в ДГ другого типа. Симметричный анализ [3] показывает, что ДГ аб- и ас-типа обладают различной магнитной симметрией, и перестройка ДГ является своеобразным фазовым переходом.

Следует отметить, что в центре ДГ аб-типа $\mathbf{m} = 0$, а в ДГ ас-типа $\mathbf{m} \neq 0$; поэтому переход «ДГ ас-типа» $\leftrightarrow$ «ДГ аб-типа» аналогичен обычному фазовому переходу типа Морина, при котором однородное термодинамически устойчивое состояние, обладающее слабым ферромагнетизмом ($G_x F_y$ или $G_x F_z$), сменяется антиферромагнитным состоянием с $\mathbf{m} = 0$ (G_y) [4].

Такой переход, в частности, наблюдается в диспрозиевом ортоферрите DyFeO_3 [5]. Основной процесс перестройки ДГ происходит в интервале 150 ÷ 160 К, ниже которого реализуется ДГ аб-типа, а выше – ас-типа. Отметим, что переориентация момента в ДГ не совпадает с обычной спиновой переориентацией, которая происходит при изменении знака одной из констант анизотропии, а не их разности. В DyFeO_3 спиновая переориентация происходит при $T=40$ К, то есть при температуре значительно более низкой, чем температура перехода ДГ ас-типа в границу аб-типа.

Тонкая структура ДГ в РЗО исследовалась в [6].

Воздействие переменного магнитного поля на ДГ приводит к ряду интересных эффектов. Так в [7] проведен сравнительный анализ динамики границ ас- и аб-типа под действием переменного магнитного поля. Получены выражения, описывающие колебания и дрейф ДГ обоих типов.

Впервые на возможность переориентации ДГ в ферромагнетике под действием переменного магнитного поля впервые указано в [8]. В дальнейшем в [9] показано, что под действием быстро осциллирующего поля может произойти заметная перестройка доменной структуры. Теоретические исследования этого явления носят предсказательный характер. Переориентация ДГ наблюдалась экспериментально под действием осциллирующего [10,11] и импульсного [12] магнитных полей. Преобразование ДГ ас-типа к ДГ аб-типа наблюдались и в [13]. В этой работе установлено, что под действием импульсного магнитного поля в РЗО в момент преодоления ДГ звукового барьера возникают динамические деформации, которые приводят к перенормировке констант анизотропии, вплоть до смены знака. Показано, что энергетически выгодным становится переход от ДГ ас-типа к ДГ аб-типа.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению влияния переменного магнитного поля на равновесные распределения намагниченности в 180-градусных ДГ в СФМ с анизотропией типа «легкая ось».

2. Основной раздел

Энергию СФМ ромбической симметрии можно записать в терминах единичного вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l}$ [2].

Параметризуем вектор $\mathbf{l}$ угловыми переменными θ и φ :

$$l_x = \sin \theta \cos \varphi, \quad l_y = \cos \theta, \quad l_z = \sin \theta \sin \varphi \quad (1)$$

и запишем энергию СФМ

$$W(\theta, \varphi) = \int w(\theta, \varphi) dr, \quad (2)$$

где

$$w(\theta, \varphi) = M_0^2 \left[\frac{\alpha}{2} \left[(\nabla \theta)^2 + (\nabla \varphi)^2 \sin^2 \theta \right] + \frac{\beta_1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \frac{\tilde{\beta}_2}{2} \cos^2 \theta + \frac{\beta_3}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \frac{2d}{\delta} (h_x \sin \theta \sin \varphi - h_z \sin \theta \cos \varphi) + \frac{2}{\delta} (h_x \sin \theta \cos \varphi + h_y \cos \theta + h_z \sin \theta \sin \varphi)^2 \right],$$

здесь M_0 – модуль векторов намагниченности подрешеток, δ и α – соответственно постоянные однородного и неоднородного обменного взаимодействия, β_i ($i = 1, 2, 3$) – эффективные константы ромбической анизотропии, $\tilde{\beta}_2 = \beta_2 + \frac{d^2}{\delta}$, d – константа взаимодействия Дзялошинского (ВД). Здесь мы ограничились антисимметричным видом ВД ($D_{ik} = \varepsilon_{ikj} d_j$, где ε_{ikj} – антисимметричный тензор; $\mathbf{d} = d \cdot \mathbf{j}$, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ – орты декартовой системы координат). $\mathbf{h} = \mathbf{H}/M_0$, $\mathbf{H} = \mathbf{H}(t)$ – внешнее магнитное поле, при этом

$$h_x = h_{0x} \cos \omega t, \quad h_y = h_{0y} \cos(\omega t + \chi_1), \quad h_z = h_{0z} \cos(\omega t + \chi_2). \quad (3)$$

Из условия минимума энергии (2) получаем

$$\alpha \Delta \theta - \sin \theta \cos \theta \left[\alpha (\nabla \varphi)^2 + \left(\beta_1 + \frac{4h_z^2}{\delta} \right) \sin^2 \varphi + \left(\beta_3 + \frac{4h_x^2}{\delta} \right) \cos^2 \varphi - \left(\tilde{\beta}_2 + \frac{4h_o^2}{\delta} \right) + \right. \quad (4)$$

$$\left. + \frac{4}{\delta} h_x h_z \sin 2\varphi \right] - \frac{4}{\delta} h_y [h_x \cos \varphi + h_z \sin \varphi] \cos 2\theta + \frac{2d}{\delta} (h_x \sin \varphi - h_z \cos \varphi) \cos \theta = 0,$$

$$\alpha \nabla \left[(\nabla \varphi) \cdot \sin^2 \theta \right] + \left[\left\{ \left(\beta_3 + \frac{4h_x^2}{\delta} \right) - \left(\beta_1 + \frac{4h_z^2}{\delta} \right) \right\} \sin \varphi \cos \varphi - \frac{4}{\delta} h_x h_z \cos 2\varphi \right] \sin^2 \theta - \quad (5)$$

$$- \frac{4}{\delta} h_y [h_z \cos \varphi - h_x \sin \varphi] \sin \theta \cos \theta + \frac{2d}{\delta} (h_x \cos \varphi + h_z \sin \varphi) \sin \theta = 0.$$

Из соотношений (4)-(5) видно, что переменное магнитное поле приводит к появлению эффективной анизотропии:

$$\beta_1^{eff} = \beta_1 + \frac{2h_{0z}^2}{\delta}, \quad \beta_2^{eff} = \beta_2 + \frac{d^2}{\delta} + \frac{2h_{0y}^2}{\delta}, \quad \beta_3^{eff} = \beta_3 + \frac{2h_{0x}^2}{\delta}. \quad (6)$$

Если $\beta_i > 0$, то в отсутствии внешнего поля в основном состоянии вектор $\mathbf{l}$ коллинеарен оси X. При этом вдали от области спиновой переориентации в редкоземельных ортоферритах могут существовать два типа 180-градусных ДГ в плоскости XZ [1,2]. В одной из них вектор $\mathbf{l}$ разворачивается в плоскости XZ, то есть реализуется слабоферромагнитная фаза $G_x F_z$ ($\mathbf{l} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{c}$), а в другой – в плоскости XY. Первому случаю соответствует ДГ ас-типа, а второму ДГ аб-типа.

Рассмотрим, при каких условиях в переменном магнитном поле могут быть реализованы равновесные распределения близкие по своей структуре к ДГ ас-типа и ДГ аб-типа.

Пусть устойчивой является ДГ ас-типа.

Тогда $\theta = \theta_0 = \frac{\pi}{2}$, в ДГ разворот вектора антиферромагнетизма в плоскости XZ сопровождается

вращением вектора ферромагнетизма в этой же плоскости $\mathbf{m} = \frac{d}{\delta} (\mathbf{i} \sin \varphi_0 - \mathbf{k} \cos \varphi_0)$. Уравнение для определения переменной $\varphi = \varphi_0(y)$ имеет вид

$$\alpha \varphi_0'' - \left[\left(\beta_1 + \frac{2h_{0z}^2}{\delta} \right) - \left(\beta_3 + \frac{2h_{0x}^2}{\delta} \right) \right] \sin \varphi_0 \cos \varphi_0 - \frac{2h_{0x} h_{0z}}{\delta} \cos 2\varphi_0 = 0 \quad (7)$$

Решение уравнения (7) для статической 180-градусной ДГ, удовлетворяющее граничным условиям $\varphi_0(-\infty) = 0$, $\varphi_0(+\infty) = \pi$ (что соответствует $l_x(\pm\infty) = \mp l$), представлено в таблице 1.

Таблица 1.

Поляризация поля	Распределение намагниченности в ДГ		Условие реализации ДГ	Энергия ДГ
$(h_x, 0, 0)$ или $(h_x, h_y, 0)$	$\cos \varphi_0(y) = -th \frac{y}{\Delta}$	$\Delta = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta_1 - \beta_3^{eff}}}$	$\beta_2^{eff} > \beta_1 > \beta_3^{eff}$	$\sigma = 2M_0^2 \sqrt{\alpha(\beta_1 - \beta_3^{eff})}$
$(0, 0, h_z)$ или $(0, h_y, h_z)$		$\Delta = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta_1^{eff} - \beta_3}}$	$\beta_2^{eff} > \beta_1^{eff} > \beta_3$	$\sigma = 2M_0^2 \sqrt{\alpha(\beta_1^{eff} - \beta_3)}$

где Δ – эффективная толщина ДГ, σ – плотность поверхностной энергии ДГ.

Пусть устойчивой является ДГ аб-типа.

Тогда $\varphi = \varphi_0 = 0$, для ДГ разворот вектора антиферромагнетизма в плоскости XY сопровождается изменением вектора ферромагнетизма только по величине $m = -\frac{d}{\delta} k \sin \theta_0$. Уравнение для определения переменной $\theta = \theta_0(y)$ имеет вид

$$\alpha \theta_0'' + \left[\left(\beta_2 + \frac{2h_{0y}^2}{\delta} \right) - \left(\beta_3 + \frac{2h_{0x}^2}{\delta} \right) \right] \sin \theta_0 \cos \theta_0 - \frac{2h_{0x}h_{0y}}{\delta} \cos 2\theta_0 = 0 \quad (8)$$

Решение уравнения (8) для статической 180-градусной ДГ, удовлетворяющее граничным условиям $\theta_0(\pm \infty) = \mp \frac{\pi}{2}$ (что соответствует $l_x(\pm \infty) = \mp l$), представлено в таблице 2.

Таблица 2.

Поляризация поля	Распределение намагниченности в ДГ		Условие реализации ДГ	Энергия ДГ
$(h_x, 0, 0)$ или $(h_x, 0, h_z)$	$\cos \theta_0(y) = \frac{1}{ch \frac{y}{\Delta}}$	$\Delta = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta_2 - \beta_3^{eff}}}$	$\beta_1^{eff} > \beta_2 > \beta_3^{eff}$	$\sigma = 2M_0^2 \sqrt{\alpha(\beta_2 - \beta_3^{eff})}$
$(0, h_y, 0)$ или $(0, h_y, h_z)$		$\Delta = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta_2^{eff} - \beta_3}}$	$\beta_1^{eff} > \beta_2^{eff} > \beta_3$	$\sigma = 2M_0^2 \sqrt{\alpha(\beta_2^{eff} - \beta_3)}$

3. Выводы

Из таблиц 1 и 2 следует, что ДГ аб-типа может быть преобразована в ДГ ас-типа и наоборот.

Если СФМ с ДГ аб-типа поместить в переменное магнитное поле в плоскости YZ, то при $h_{0y} \gg h_{0z}$ может выполняться неравенство $\beta_2 + \frac{d^2}{\delta} + \frac{2h_{0y}^2}{\delta} > \beta_1 + \frac{2h_{0z}^2}{\delta}$, что влечет за собой переход от ДГ аб-типа к ДГ ас-типа, так плотность поверхностной энергии ДГ аб-типа больше поверхностной энергии ДГ ас-типа.

Проведем численные оценки. Постоянные анизотропии β_1 и β_2 одного порядка, $\beta_1 \sim 1$ [2]. При $(\beta_1 - \tilde{\beta}_2) \cong 0,1$ устойчивой является ДГ аб-типа. Для дальнейших оценок используем параметры СФМ NbFeO₃ [1,2]: $\delta \sim 10^3$, $M_0 = 4,9$ Э. При $H_{0y} = 35$ Э слагаемое $\frac{2h_{0y}^2}{\delta} \sim (\beta_1 - \tilde{\beta}_2) \cong 0,1$. Следовательно, в полях выше 35 Э происходит переход ДГ аб-типа $\rightarrow$ ДГ ас-типа, а в полях меньших 35 Э остается устойчивой ДГ аб-типа. Если уменьшить разность $(\beta_1 - \tilde{\beta}_2)$ (например, изменяя температуру), то переход ДГ аб-типа $\rightarrow$ ДГ ас-типа может происходить в меньших магнитных полях.

Переход ДГ ас-типа $\rightarrow$ ДГ аб-типа будет иметь место при $h_{0z} \gg h_{0y}$. В этом случае $\beta_1 + \frac{2h_{0z}^2}{\delta} > \beta_2 + \frac{d^2}{\delta} + \frac{2h_{0y}^2}{\delta}$ и поверхностная плотность энергии ДГ аб-типа становится меньше поверхностной плотности энергии ДГ ас-типа.

В заключение отметим, чтобы уменьшить поле перехода ДГ аб-типа $\rightleftharpoons$ ДГ ас-типа, необходимо подбирать СФМ, у которых намагниченность насыщения M_0 и постоянная однородного обменного взаимодействия δ малы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Украины (№ GP/F11/0111).

РЕЗЮМЕ

Знайдено рівноважні розподіли намагніченості в доменній межі (ДМ) аб- і ас-типу в слабких ферромагнетиках, що знаходяться в змінному магнітному полі. Визначено закон розвороту вектора намагніченості в такий ДМ, поверхнева енергія ДМ і умови стійкості кожної ДМ. Передбачено можливість переходу ДМ аб-типу $\rightleftharpoons$ ДМ ас-типу під дією змінного магнітного поля.

SUMMARY

The equilibrium distributions of magnetization in domain wall (DW) ab- and ac-type in weak ferromagnetics located in a oscillating magnetic field has been found. The turn of magnetization vector law in such DW, the surface energy of DW and the stability condition of each DW have been determined. The possibility of conversion of DW ab-type $\rightleftharpoons$ DW ac-type under the action of an oscillating magnetic field is forecast.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фарзтдинов М.М. Физика магнитных доменов в антиферромагнетиках и ферритах. – М.: Наука, 1981. – 155 с.
2. Барьяхтар В.Г., Иванов Б.А., Четкин М.В. Динамика доменных границ в слабых ферромагнетиках // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 146, № 3. – С. 417-457.
3. Барьяхтар В.Г., Львов В.А., Яблонский Д.А. Магнитная симметрия доменных границ в магнитоупорядоченных кристаллах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1984. – Т. 87, № 5(11). – С. 1863-1876.
4. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные фазовые переходы в редкоземельных магнетиках. – М.: Наука, 1979. – 320 с.
5. Залесский А.В., Саввинов А.М., Желудев И.С., Ивашенко А.Н. ЯМР на ядрах Fe^{57} и спиновая переориентация в доменах и доменных границах кристаллов $ErFeO_3$ и $DyFeO_3$ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1975. – Т. 68, № 4. – С. 1449-1459.
6. Екомасов Е.Г., Шабалин М.А. Численное моделирование «тонкой» структуры доменных границ в редкоземельных ортоферритах // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 9. – С. 1664-1666.
7. Gerasimchuk V.S., Sukstanskii A.L. Domain-wall and domain-structure dynamics in weak ferromagnets // Physical Review B. – 1999-II. – Vol. 59, № 10. – P. 6966-6973.
8. Schlömann E. Theory of domain wall motion induced by strong microwave fields // IEEE Trans. Magn. – 1975. – MAG-11, № 4. – P. 1051-1056.
9. Елеонский В.М., Звездин А.К., Редько В.К. Влияние быстро осциллирующего магнитного поля на доменную структуру ферромагнетиков // Физика металлов и металловедение. – 1977. – Т. 43, № 1. – С. 7-14.
10. Медников А.М., Ольховский С.И., Редько В.Г. и др. Генерация и движение магнитных доменов в СВЧ магнитном поле // Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19, № 4. – С. 1195-1197.
11. Власко-Власов В.К., Хапиков А.Ф. Переориентация и преобразование структуры доменных границ в осциллирующем магнитном поле // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1987. – Т. 93, № 4(10). – С. 1508-1516.
12. Иванов Б.А., Логгинов А.С., Мазевский А., Розанова Т.Б., Станкиевич А. Динамическая переориентация доменов в импульсном магнитном поле // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1992. – Т. 56, № 4. – С. 201-204.
13. Кузьменко А.П., Булгаков В.К. Особенности сверхзвуковой нелинейной динамики доменных границ в редкоземельных ортоферритах // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 5. – С. 864-871.

Надійшла до редакції 17.05.2006 р.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА В НЕИДЕАЛЬНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ

В.В.Румянцев, С.А.Федоров,

Донецкий физико-технический институт НАН Украины

Введение

В настоящее время достаточно интенсивно (см., например, [1-4] и приводимые в этих работах ссылки) исследуется распространение электромагнитных волн в тонких пленках и слоистых кристаллических средах. Интерес к изучению этих объектов, в частности, магнитных фотонных кристаллов [5-8], обусловлен, с одной стороны, потребностью твердотельной электроники в различных слоистых структурах с заданными свойствами, а с другой – достижениями технологии, позволяющими выращивать методом эпитаксии из молекулярных пучков такие пленки и периодические структуры с контролируемыми характеристиками. Общая теория оптических волн в анизотропных кристаллах, в том числе составленных из макроскопических слоев, рассмотрена в [9]. Подробно изучено распространение электромагнитных волн в структурах, построенных из чередующихся GaAs- и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -слоев.

Значительное число работ ([10-12], см. также ссылки) посвящено теоретическому и экспериментальному исследованию экситонных возбуждений в диэлектрических идеальных сверхрешетках. Найденные законы дисперсии отражают специфику исследуемых объектов и особенности их строения. Логика дальнейшего развития теории слоистых структур требует рассмотрения более сложных систем – сверхрешеток с инородными (примесными) слоями, слоями с переменным составом и толщиной. В работе [8] изучена дисперсия поляритонов в сверхрешетке с единичным примесным слоем. В то же время, значительный интерес представляет исследование концентрации зависимости эффектов разупорядочения в неидеальной сверхрешетке и, следовательно, позволяющее моделировать свойства указанных систем и создавать слоистые материалы с заданными характеристиками. Природа поляритонных возбуждений, основные их свойства, а также методика расчета имеют много общего с методами нахождения квазичастичных возбуждений различных типов (электронных, фононных и пр. возбуждений) в твердых телах [13]. Наиболее просто исследовать поляритонные спектры и соответствующие оптические характеристики, используя приближение виртуального кристалла (ПВК), которое является распространенным методом описания квазичастичных возбуждений в неупорядоченных средах [14]. Это приближение часто позволяет выявлять с хорошей точностью особенности и трансформацию спектров элементарных возбуждений при изменении концентрации дефектов (инородных слоев).

В данной работе рассмотрена модель сверхрешетки как макроскопически однородной системы с хаотически внедренными инородными (по отношению к идеальной сверхрешетке) слоями. Изучен поляритонный спектр неидеальной сверхрешетки – «одномерного кристалла» с двумя элементами (слоями) в элементарной ячейке.

1. Распространение электромагнитных волн в неоднородных структурах

Поскольку оптические свойства периодической среды определяются соответствующими материальными тензорами – диэлектрической $\hat{\epsilon}(\vec{r})$ и магнитной $\hat{\mu}(\vec{r})$ проницаемостями, то для указанных идеальных систем имеют место равенства:

$$\hat{\epsilon}(x, y, z) = \hat{\epsilon}(x, y, z + d), \quad \hat{\mu}(x, y, z) = \hat{\mu}(x, y, z + d), \quad (1)$$

где $d = \sum_{\alpha} a_{\alpha}$ – период сверхрешетки, a_{α} – толщины соответствующих слоев одномерной цепочки элементов, лежащих на оси z . Распространение электромагнитных волн в неоднородных структурах описывается уравнениями Максвелла, которые в $(\vec{k}, \omega)$ -представлении принимают вид:

$$\begin{cases} \vec{k} \times \vec{H}(\vec{k}, \omega) = -\frac{\omega}{c} \int d\vec{q} \hat{\epsilon}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{E}(\vec{q}, \omega) \\ \vec{k} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{\omega}{c} \int d\vec{q} \hat{\mu}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{H}(\vec{q}, \omega) \end{cases}, \quad (2)$$

$\omega, \vec{k}$ – соответственно произвольные частота и волновой вектор света, $\vec{E}(\vec{k}, \omega), \vec{H}(\vec{k}, \omega)$ – Фурье-амплитуды напряженностей электрического и магнитного полей. В координатном представлении материальные тензоры $\hat{\epsilon}$ и $\hat{\mu}$ кристаллической сверхрешетки, слои которой перпендикулярны оси z , выражаются в следующей форме:

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}(z) \\ \hat{\mu}(z) \end{pmatrix} = \sum_{n, \alpha} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} \{ \theta[z + (n+1)a_\alpha / 2] - \theta[z - (n+1)a_\alpha / 2] \}. \quad (3)$$

В (3) $\theta(z)$ – функция Хевисайда, индекс $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, α нумерует элементы ячейки (параметры которой в рассматриваемой задаче не являются конфигурационно зависимыми) одномерного кристалла (в данном случае $\alpha = 1; 2$). Конфигурационно зависимые тензоры $\hat{\varepsilon}_{n\alpha}$, $\hat{\mu}_{n\alpha}$ в нашей модели неидеальной сверхрешетки представляются через случайные величины $\eta_{n\alpha}^v$ ($\eta_{n\alpha}^v = 1$, если в узле кристаллической цепочки находится слой v -го сорта, $\eta_{n\alpha}^v = 0$ – в ином случае):

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} = \sum_{v(\alpha)} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_\alpha^{v(\alpha)} \\ \hat{\mu}_\alpha^{v(\alpha)} \end{pmatrix} \eta_{n\alpha}^{v(\alpha)}. \quad (4)$$

Легко показать, что Фурье-образы материальных тензоров $\hat{\varepsilon}(\vec{k} - \vec{q})$, $\hat{\mu}(\vec{k} - \vec{q})$ в системе уравнений (2) для случая рассматриваемой сверхрешетки принимают вид:

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}(\vec{k} - \vec{q}) \\ \hat{\mu}(\vec{k} - \vec{q}) \end{pmatrix} = \sum_{n, \alpha} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} F_\alpha(k_z - q_z) \exp[-i(k_z - q_z)na_\alpha], \quad (5)$$

где функция $F_\alpha(k_z - q_z)$ определяется выражением:

$F_\alpha(k_z - q_z) = \theta(k_z - q_z) \exp[i(k_z - q_z)a_\alpha]$. Здесь $\theta(k_z)$ – фурье-образ функции Хевисайда $\theta(z)$. Для идеальной сверхрешетки:

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}^{(0)}(\vec{k} - \vec{q}) \\ \hat{\mu}^{(0)}(\vec{k} - \vec{q}) \end{pmatrix} = \sum_{\alpha} F_\alpha(k_z - q_z) \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_\alpha^{(0)} \\ \hat{\mu}_\alpha^{(0)} \end{pmatrix} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp[-i(k_z - q_z)na_\alpha] \right\}, \quad (6)$$

причем $\hat{\varepsilon}_{n\alpha}^{(0)} \equiv \hat{\varepsilon}_\alpha^{(0)}$, $\hat{\mu}_{n\alpha}^{(0)} \equiv \hat{\mu}_\alpha^{(0)}$.

В рамках ПВК [14] расчет поляритонного спектра неидеальной сверхрешетки по аналогии с квази-частичным подходом осуществляется путем следующей замены: $\hat{\varepsilon} \rightarrow \langle \hat{\varepsilon} \rangle$, $\hat{\mu} \rightarrow \langle \hat{\mu} \rangle$ (угловые скобки обозначают процедуру кофигурационного усреднения). При этом из (4) и [14] следует, что:

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \rangle \\ \langle \hat{\mu}_{n\alpha} \rangle \end{pmatrix} = \sum_{\alpha, v(\alpha)} \begin{pmatrix} \varepsilon_\alpha^{v(\alpha)} \\ \mu_\alpha^{v(\alpha)} \end{pmatrix} C_\alpha^{v(\alpha)}, \quad (7)$$

где $C_\alpha^{v(\alpha)}$ – концентрация примесного слоя $v(\alpha)$ -го сорта в α -й подрешетке, $\sum_{v(\alpha)} C_\alpha^{v(\alpha)} = 1$. Поскольку

конфигурационное усреднение «восстанавливает» трансляционную симметрию в кристаллической системе, то применительно к исследуемому случаю неидеальной сверхрешетки приобретенная трансляционная инвариантность одномерной цепочки позволяет представить систему уравнений (2) в виде интегрального матричного уравнения:

$$\int d\vec{q} \begin{pmatrix} \frac{\omega}{c} \langle \hat{\varepsilon}(\vec{K} - \vec{q}) \rangle & \delta(\vec{K} - \vec{q}) \hat{q} \\ \delta(\vec{K} - \vec{q}) \hat{q} & -\frac{\omega}{c} \langle \hat{\mu}(\vec{K} - \vec{q}) \rangle \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{E}(\vec{q}, \omega) \\ \vec{H}(\vec{q}, \omega) \end{pmatrix} = 0. \quad (8)$$

Здесь тензор $\hat{q} = \begin{pmatrix} 0 & -q_z & q_y \\ q_z & 0 & -q_x \\ -q_y & q_x & 0 \end{pmatrix}$ – антисимметричный, дуальный к волновому вектору $\vec{q}$, тензор. В

соотношении (8) произведена также замена произвольного волнового вектора $\vec{k}$ на блоховский волновой вектор $\vec{K}$. Последнее стало возможным для неидеальной сверхрешетки, благодаря конфигурационному усреднению, «восстановившему» периодичность среды. Согласно теореме Флоке, в периодической среде

общее решение системы уравнений (2) $\begin{pmatrix} \vec{E}(\vec{r}) \\ \vec{H}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \int d\vec{k} \begin{pmatrix} \vec{E}(\vec{k}, \omega) \\ \vec{H}(\vec{k}, \omega) \end{pmatrix} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ представляет собой суперпозицию

нормальных мод $\vec{E}_{\vec{K}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \phi(x, y, z)$, причем $\phi(x, y, z) = \phi(x, y, z + d)$, $\vec{K} = (0, 0, K)$, $K = 2\pi m / Nd$, $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N$ (среди всевозможных значений m имеется лишь N значений, дающих N независимых мод).

2. Зависимость поляритонного спектра от концентрации примесных слоев в неидеальной сверхрешетке

Ограничимся рассмотрением распространения электромагнитного излучения в немагнитной сверхрешетке с двумя изотропными слоями (элементами) в элементарной ячейке. В этом случае $\hat{\mu} = \hat{I}$, а диэлектрическая проницаемость – функция: $\langle \epsilon_{il}(z) \rangle = \langle \epsilon(z+d) \rangle \delta_{il}$. При этом концентрация и диэлектрическая проницаемость основного вещества (матрицы) в первой и второй подрешетках обозначены соответственно, как $C_1^{(1)}, \epsilon_1^{(1)}$ и $C_2^{(1)}, \epsilon_2^{(1)}$, а примеси – $C_1^{(2)}, \epsilon_1^{(2)}$ и $C_2^{(2)}, \epsilon_2^{(2)}$. (в дальнейшем для иллюстрации в качестве матрицы используются чередующиеся слои алмаза и кремния).

С учетом вышесказанного условие разрешимости интегрального уравнения (8) приводит к дисперсионному соотношению $\omega = \omega_s(\vec{K})$:

$$\omega_s^2(\pm) = K^2 \left\{ \begin{aligned} & f_1(C_1^{(2)}) \frac{a_1}{d} + f_2(C_2^{(2)}) \frac{a_2}{d} \pm \\ & \pm \left| f_1(C_1^{(2)}) \frac{\sin(\pi s a_1 / d)}{\pi s} + f_2(C_2^{(2)}) \frac{\sin(\pi s a_2 / d)}{\pi s} \right| \end{aligned} \right\}^{-1}, \quad (9)$$

где $f_1(C_1^{(2)}) = \epsilon_1^{(1)} + (\epsilon_1^{(2)} - \epsilon_1^{(1)}) C_1^{(2)}$, $f_2(C_2^{(2)}) = \epsilon_2^{(1)} + (\epsilon_2^{(2)} - \epsilon_2^{(1)}) C_2^{(2)}$, целочисленный индекс s нумерует поляритонные ветви. При получении соотношения (9) использованы те же приближения, что и в работе [9], (в которой изучалась идеальная периодическая структура) поэтому форма дисперсионных кривых качественно не отличается от кривых, приведенных в этой работе. Тем не менее, в отличие от случая, исследованного в [9], особенность рассмотренной задачи отражается в том, что параметры семейства дисперсионных кривых зависят от концентрации $C_{\alpha}^{v(\alpha)}$ дефектных слоев. В частности, в нашей модели выражение для ширины запрещенной зоны принимает вид:

$$\Delta\omega_s = \omega \frac{\left| (\epsilon_1^{(1)} C_1^{(1)} + \epsilon_1^{(2)} C_1^{(2)}) \sin(\pi s a_1 / d) / \pi s + (\epsilon_2^{(1)} C_2^{(1)} + \epsilon_2^{(2)} C_2^{(2)}) \sin(\pi s a_2 / d) / \pi s \right|}{(\epsilon_1^{(1)} C_1^{(1)} + \epsilon_1^{(2)} C_1^{(2)}) a_1 / d + (\epsilon_2^{(1)} C_2^{(1)} + \epsilon_2^{(2)} C_2^{(2)}) a_2 / d}. \quad (10)$$

На рис. 1 приводится концентрационная зависимость энергетических щелей (экспериментально наблюдаемых величин) для различных значений s . Хорошо видно, что форма соответствующих поверхностей по-прежнему сохраняет монотонный характер зависимости, с увеличением s ширина щели стремится к нулю. При этом зависимости для четных s качественно отличаются от соответствующих поверхностей для нечетных s . Этот факт проиллюстрирован рис. 2, из которого следует, что для определенной области значений $C_1^{(2)}, C_2^{(2)}$ ширина щели для четных s часто оказывается уже следующего нечетного значения s . Ход поверхностей $\Delta\omega_s(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$ на рис. 3, изображенных для ряда значений $\epsilon_1^{(2)}$ и $\epsilon_2^{(2)}$, указывает на слабую зависимость $\Delta\omega_s$ от изменения $\epsilon_1^{(2)}, \epsilon_2^{(2)}$. Последнее свидетельствует об адекватности выбора ПВК-приближения для описания исследуемых объектов.

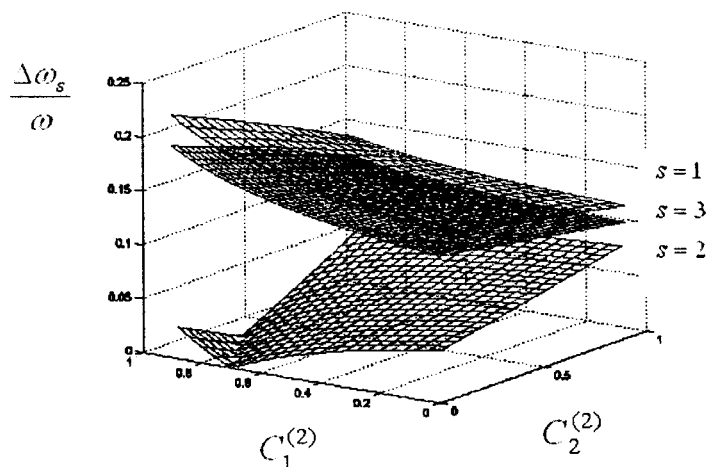


Рис.1. Изменение относительной ширины энергетической щели алмазно-кремниевой сверхрешетки в зависимости от концентрации примесных слоев; $\epsilon_1^{(2)}/\epsilon_1^{(1)} = 0,2$, $\epsilon_2^{(2)}/\epsilon_2^{(1)} = 0,3$, $a_1/d = 0,1$

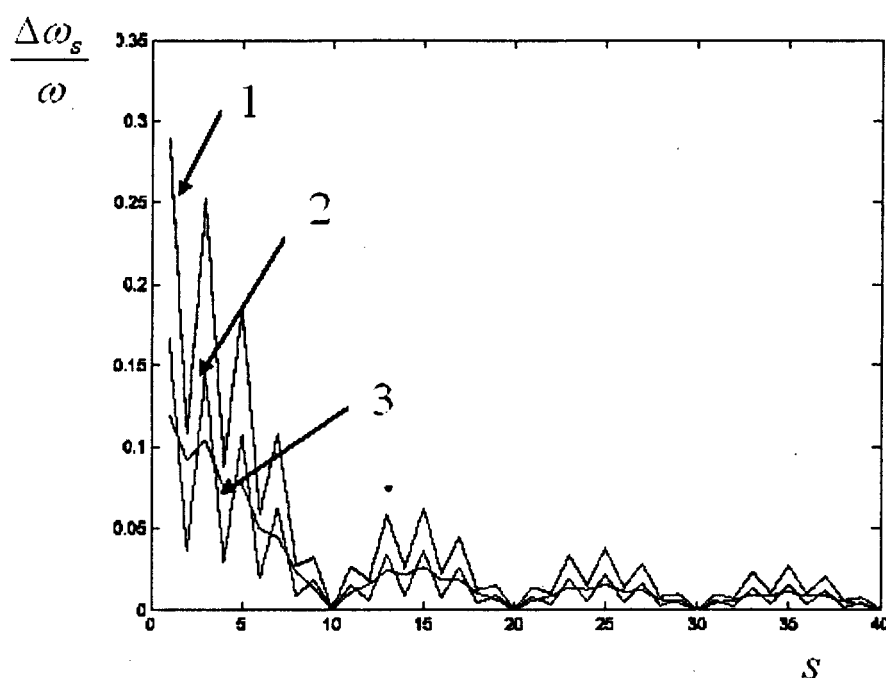


Рис. 2. Изменение относительной ширины энергетической щели алмазно-кремниевой сверхрешетки в зависимости от индекса S поляритонной ветви для соответствующих концентраций примесных слоев: 1 – $C_1^{(2)} = 0,008$, $C_2^{(2)} = 0,8$; 2 – $C_1^{(2)} = 0,005$, $C_2^{(2)} = 0,2$; 3 – $C_1^{(2)} = 0,8$, $C_2^{(2)} = 0,008$; $\epsilon_1^{(2)}/\epsilon_1^{(1)} = 0,01$, $\epsilon_2^{(2)}/\epsilon_2^{(1)} = 0,02$, $a_1/d = 0,1$

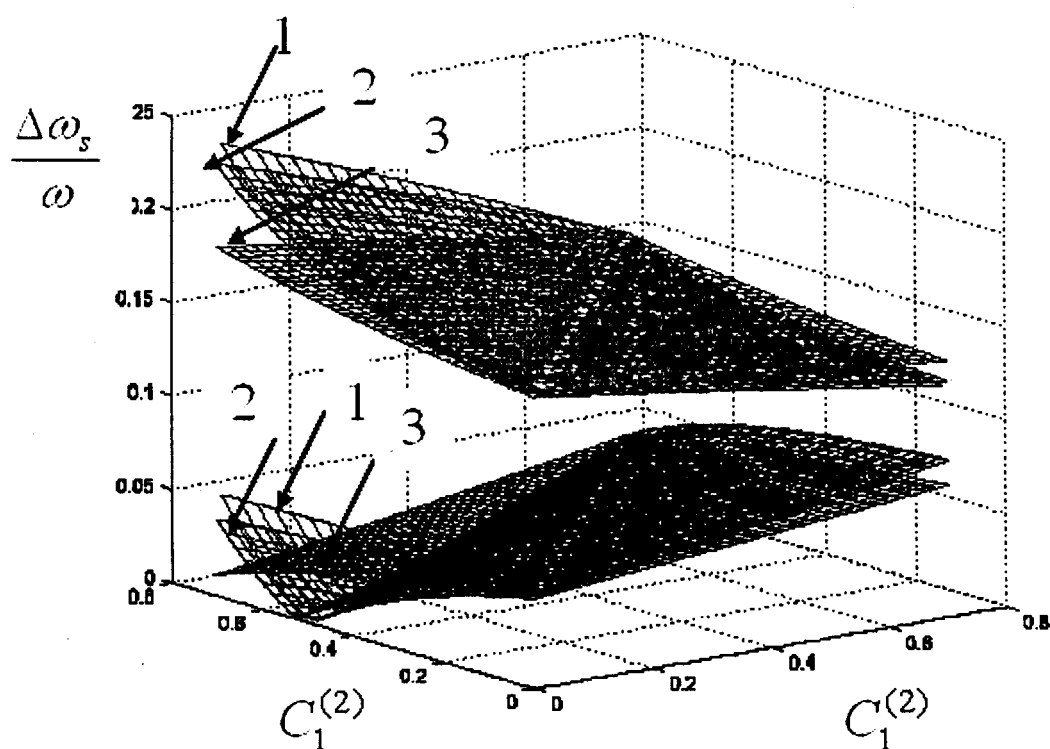


Рис. 3. Изменение относительной ширины энергетической щели алмазно-кремниевой сверхрешетки в зависимости от концентрации примесных слоев для разных значений отношений $\epsilon_1^{(2)}/\epsilon_1^{(1)} = \epsilon_2^{(2)}/\epsilon_2^{(1)}$, равных соответственно 0,005 для случая 1; 0,07 для – 2 и 0,4 для – 3; индекс $S = 1$ для верхней группы поверхностей и $S = 2$ для нижней группы, $a_1/d = 0,1$.

Заклучение

Внедрением в изучаемую сверхрешетку определенных примесей можно добиться необходимого изменения ее энергетической структуры. В целом проведенное в работе исследование указывает на возможность значительных изменений многих оптических свойств, обусловленных перенормировкой поляритонного спектра кристаллических сверхрешеток в результате присутствия в них инородных слоев.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто модель супергратки як макроскопічно однорідної системи з хаотично впроваджувальними інорідними (по відношенню до ідеальної супергратки) шарами. Використано наближення віртуального кристалу, яке є поширеним методом опису квазічасткових збуджень у неупорядкованих середовищах. Отримано поляритонний спектр неідеальної супергратки (одномірного алмазоподібного кристалу з двома елементами-шарами в елементарній чарунці) та вивчено особливості концентраційної залежності величини енергетичної щільності для різних значень номера поляритонних гілок. Дослідження, яке проведено, вказує на суттєву перенорміровку поляритонного спектру кристалічних суперграток в разі присутності в них інорідних шарів. Впровадження в супергратку необхідних домішок може бути використано для отримання необхідних змін її енергетичної структури.

SUMMARY

Advances in technology allowing growth of ultrathin crystalline films and periodic structures with controlled characteristics by molecular beam epitaxy has led to an increasing interest for study of excitations in perfect crystalline lattice. Investigation of disorder effects in imperfect superlattice allowing modeling the crystal properties is still of a great interest. We consider a model of superlattice as a macroscopically homogeneous system with randomly included admixture layers. The virtual crystal approach which is the method to describe quasi-particle excitations in disorder media is used. Polariton spectrum of imperfect superlattice (which is one-dimensional diamond-like crystal with two elements-layers in the cell) is obtained. Peculiarities of the dependence of band gap width on admixture layers concentration have been studied for different polariton branch. The results are the evidence of substantial polariton spectrum reconstruction caused by presence of defect layers.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Басс Ф.Г., Булгаков А.А., Тетервов А.П. Высоочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками. – М.: Наука, 1989. – 288 с.
2. Румянцев В.В., Шуняков В.Т. Распространение электромагнитных возмущений в слоистых кристаллических средах // Кристаллография. – 1991. – Т.36. вып.3. – С.535-540.
3. Барабан Л.А., Лозовский В.З. Отражение и поглощение света тонкой полупроводниковой пленкой // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т.97, №5. – С.863-870.
4. Rumyantsev V.V., Shunyakov V.T. Exciton-polariton Dispersion in Ultrathin Atomic Cryocrystals // Physica B. – 1992. – V.176, N 1-2. – P.156-158.
5. Figotin A., Vitebsky I. Nonreciprocal magnetic photonic crystals // Phys. Rev. – 2001. – V.E63. – 066609.
6. Lyubchanskii I.L., Dadoenkova N.N., Lyubchanskii M.L., Shapovalov E.A., Lakhtakia A., Rasing Th. One-dimensional bigyrotropic magnetic photonic crystals // Applied Phys. Lett. – 2004. – V85, № 24. – P.5932-5934.
7. Belotelov V.I., Kotov V.A., Zvezdin A.K., Alameh K., Vasiliev M. Optical properties of the magnetic crystals at the oblique light incidence // Int. Conf. «Functional Materials». Abstracts (Ukraine, Cremea, Partenit, October, 3-8, 2005). – P.132.
8. Lyubchanskii I.L., Dadoenkova N.N., Lyubchanskii M.L., Shapovalov E.A., Lee Y.P., Rasing Th. Light propagation in magnetic photonic crystals: oblique incidence // Int. Conf. «Functional Materials». Abstracts (Ukraine, Cremea, Partenit, October, 3-8, 2005). – P.133.
9. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. – М.: Мир, 1987. – 616 с.
10. Полатилов Е.П., Фомин В.М., Берил С.И. Колебательные возмущения, поляроны и экситоны в многослойных системах и сверхрешетках. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 278 с.
11. Tyu N.S. Local Field Effects and Tensors of Dielectric Permeability in Organic Superlattices // Solid State Communications. – 1994. – V.90, № 10. – P.667-675.
12. Латинін С.М. Мікроскопічна теорія відбиття та заломлення хвиль на шаруватих кристалах // УФЖ. – 2001. – Т.46, № 1. – С. 88-93.
13. Федоров С. А. Проекционный формализм в теории неупорядоченных систем с недиагональным беспорядком // УФЖ. – 1993. – Т. 38, №2. – С. 316-321.
14. Займан Дж. Модели беспорядка. – М.: Мир, 1982. – 592 с.

Надійшла до редакції 06.01.2006 р.

УДК 539.26; 546.26

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

И.В.Сельская*, П.И.Игнатенко, В.Д.Александров*, П.В.Сельский

*Донбасская государственная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Интенсивное развитие исследований по синтезу алмаза в области его термодинамической метастабильности связано с уникальными свойствами алмаза и его значением для техники. Если ранее технический алмаз использовался в основном при обработке материалов в качестве абразива, то сейчас он представляется перспективным материалом в изделиях электроники и в качестве изолирующих и износостойких покрытий. В настоящее время методами синтеза [1] при низких давлениях могут быть получены алмазные пленки, как на алмазе, так и на других поверхностях.

В данной работе проведен термохимический анализ образования алмазных пленок, получаемых методом высокотемпературной транспортной реакцией.

Как было показано в работах [2-6] при синтезе алмазных пленок методом химической транспортной реакции были использованы следующие общие давления паров CH_4 и H_2 : 5,3; 10,7; 21,3 и 31,9 кПа с концентрациями $CH_4 = 2; 4; 6\%$ остальное H_2 . При одноразовой накачке этих паров в ограниченный объем ростовой камеры ($V=0,014\text{ м}^3$) подобные условия синтеза позволяют получать алмазные пленки толщиной до $d=10\text{ мкм}$ при площади поверхности пленки $S=(10\times 10)\text{ мм}$. Расчеты по формуле $m=\rho Sd$ ($\rho=3,515\cdot 10^3\text{ кг/м}^3$) показали, что масса реальной алмазной пленки, образующейся в наших условиях, составляет $m(A)=3,515\text{ мг}$. Оценим достаточность содержания углерода C в CH_4 (в ростовой камере) при упомянутых условиях для получения пленок массы 3,515 мг при условии полного "отщепления" атомов C из CH_4 и его осаждения на подложку. Остановимся на примере с минимальным содержанием $2\%CH_4$ и давлением смеси газов $p=5,3\text{ кПа}$.

В таблице 1 приведены расчетные значения $m(C)$ в ростовой камере объемом $0,014\text{ м}^3$ для давлений 5,3; 10,7; 21,3 и 31,9 кПа, концентраций $2; 4; 6\% CH_4$ (остальное H_2) для температуры $T=1000\text{ К}$. Из этой таблицы видно, что при больших давлениях в камере C вроде достаточно и $m(C)/m(A)>1$. Однако эти данные годны лишь в случае, если C (в составе CH_4) из всего объема камеры каким-то образом попадает в область синтеза пленки между нагревателем и подложкой с условным локальным объемом $V_{\text{л}}\approx 2\cdot 10^{-9}\text{ м}^3$. В этой же таблице приведены значения $m_{\text{л}}(C)$ для локального объема $V_{\text{л}}$. Из таблицы 1 следует, что получить алмазные пленки в упомянутых условиях практически невозможно, если источником C считать только CH_4 .

Таблица 1. Значения массы углерода $m(C)$ в объеме всей камеры ($V=0,014\text{ м}^3$) и массы $m_{\text{л}}(C)$ в локальном объеме ($V_{\text{л}}\approx 2\cdot 10^{-9}\text{ м}^3$) при различных давлениях p паров CH_4 и H_2 , парциальных давлениях p' CH_4 и температуре $T=1000\text{ К}$ при синтезе алмазных пленок

% CH_4	p , кПа	p' (CH_4), кПа	$m(CH_4)$, мг	$m_{\text{л}}(CH_4)\cdot 10^{-6}$, мг	$m(A)$, мг	$m(C)$, мг	$m_{\text{л}}(C)$ $\cdot 10^{-6}$, мг
2	5,3	0,106	2,85	0,408	3,515	2,14	0,306
2	10,7	0,214	5,77	0,824	3,515	4,33	0,618
2	21,3	0,426	11,5	1,64	3,515	8,6	1,23
2	31,9	0,638	17,2	2,467	3,515	12,9	1,84
4	5,3	0,212	5,71	0,816	3,515	4,28	0,612
4	10,7	0,428	11,5	1,648	3,515	8,6	1,23
4	21,3	0,852	22,8	3,28	3,515	17,1	2,46
4	31,9	1,276	34,4	4,91	3,515	25,8	3,68
6	5,3	0,318	8,57	1,22	3,515	6,43	0,918
6	10,7	0,642	17,3	1,236	3,515	12,9	0,927
6	21,3	1,278	34,4	4,92	3,515	25,8	3,69
6	31,9	1,914	51,6	7,37	3,515	38,7	5,53

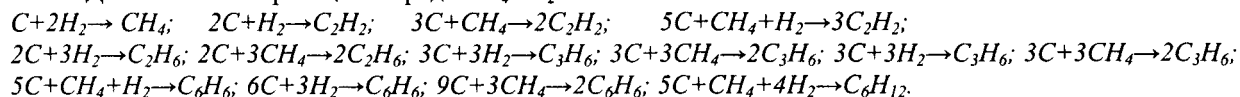
Остается предположить, что источником C в достаточном количестве может быть только графитовый нагреватель, раскаленный до $\sim 2300\text{ К}$. Здесь уместно отметить работу [7], где был получен углерод методом газотранспортных реакций без углеродсодержащих газообразных компонентов. Источником C служила внутренняя графитовая арматура реактора, которая нагревалась до 1600 К .

Углерод может отрываться от графитового стержня в виде атомов C и молекул C_2 и образовывать пленку на подложках. Однако непосредственное попадание C на подложки (без углеводородов и водородного газа) приводит лишь к образованию графита, но не алмаза. Алмаз может образовываться при высоких температурах путем ряда последовательных реакций в среде с образованием промежуточных соединений: полимеризации, циклизации и поликонденсации [8]. Естественно, что C также может час-

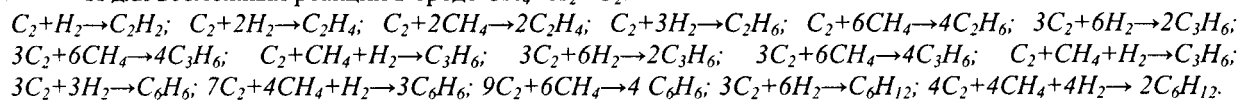
тично попадать напрямую от графитового стержня на подложку с образованием графита. Однако одной из главных особенностей химической транспортной реакции состоит в том, что на поверхности затравочного кристалла отсутствует графит и другие формы не алмазного углерода [9, 10]. Такая избирательность процесса обусловлена присутствием в кристаллизационной среде атомарного H_2 в значительных концентрациях. Как известно [11], H_2 уже при температуре выше 300K активно травит сажу, графит и другие формы не алмазного углерода, практически не взаимодействуя с алмазом вплоть до 1300K [12].

Мы рассмотрели возможные варианты образования углеводородов в атмосфере $C-CH_4-H_2$ при температурах от 973 до 1273K и рассчитали тепловые эффекты химических реакций (изменение свободной энергии Гиббса ΔG_T^0).

Для возможных реакций в среде CH_4+H_2+C :



И для возможных реакций в среде $CH_4+H_2+C_2$:

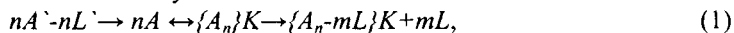


Кроме того были подсчитаны энергии ΔG_T^0 для таких вариантов, как $2C+2H_2 \rightarrow C_2H_4$; $C+CH_4 \rightarrow C_2H_4$; $3C+2H_2 \rightarrow C_3H_4$; $2C+CH_4 \rightarrow C_3H_4$; $4C+3H_2 \rightarrow C_4H_6$; $5C+3CH_4 \rightarrow 2C_4H_6$; $C_2+CH_4 \rightarrow C_3H_4$; $3C_2+4H_2 \rightarrow 2C_3H_4$; $2C_2+3H_2 \rightarrow C_4H_6$; $5C_2+6CH_4 \rightarrow 4C_4H_6$; $4C_2+4CH_4+H_2 \rightarrow 3C_4H_6$; $2C_2+3H_2 \rightarrow C_4H_6$.

Результаты расчетов показали, что вероятность образования соединений C_2H_4 , C_3H_4 , C_4H_6 и других гораздо меньше, чем для соединений CH_4 , C_2H_2 и C_6H_6 . Однако каталитическая роль W и Si подложек может внести существенные коррективы в эти расчеты. Наиболее выгодными и вероятными «строительными» материалами для пленок алмаза могут быть соединения CH_4 , C_2H_2 и C_6H_6 . Они являются также и очень устойчивыми, так как не испытывают углового напряжения Байера [13].

Однако процесс циклизации с образованием алмаза может происходить в несколько стадий в каталитической среде. CH_4 может служить катализатором при высоких температурах для радикализации $CH_4 \rightarrow CH_3 \cdot + H \cdot$, подложки могут служить катализаторами для полимеризации и поликонденсации.

Как показано в работе [8], образование любых полиуглеродных веществ, в том числе и алмаза, идет в присутствии катализаторов по механизму:



где A – исходные углеродсодержащие молекулы, A – мономер поликонденсации, K – катализатор (W или Si), L , L – легкие молекулы (C_2 , C , H_2), отщепляемые при образовании мономера поликонденсации и полиуглеродного вещества $\{A_n - mL\}$; n , m – стехиометрические коэффициенты.

В процессе (1) можно выделить следующие стадии:

- образование мономера поликонденсации;
- обратимая стадия полимеризации, когда из мономера поликонденсации на катализаторе образуется полимеркатализаторный комплекс $\{A_n\}K$;
- необратимая стадия поликонденсации, в которой из полимерного продукта A_n в результате отщепления легких молекул L образуется продукт уплотнения – полиуглеродное вещество той или иной сложности, остающееся на катализаторе.

Рассмотрим возможные варианты образования алмаза, как разновидность механизма (1) с учетом CH_4 :



Любая из перечисленных реакций может быть осуществлена в одних кинетических условиях как sp^3 -гибридизация с образованием алмаза, в других условиях, как sp^2 - или sp -гибридизация с образованием графита.

Реакции радикализации, полимеризации и циклизации с участием других углеводородных соединений, принципе возможны, однако трудно поддаются расчетам.

Как известно [14], любые химические реакции реализуются только при сочетании трех благоприятных условий: стехиометрических, термодинамических и кинетических. При этом определяющим в осуществлении реакции являются кинетические условия. В кинетические условия входят наличие и природа катализатора, а также и другие факторы, определяющие особенности детального механизма реакций.

Рассмотрим порядок возможного последовательного осуществления и чередования элементарных реакций (элементарных стадий) (рис.1) в процессе (1) для реакций (2) – (6), которые происходят при син-

тезе алмазных пленок в нашем случае. Алгоритмы для sp^3 - sp^2 - sp - поликонденсация и каждого исходного вещества индивидуальны. Как показано в работе [8], в таких процессах можно выделить типы элементарных реакций. Можно предположить, что при образовании алмаза в наших условиях происходят следующие элементарные реакции: соединение мономеров $CH_3\bullet$; замыкание цепочки углеродных атомов в 6-ти членный цикл, т.е. C_6 -циклизация; осаждение циклических агрегатов на подложку. Возможно, структурные единицы, не вписывающиеся в эту схему, могут быть источниками образования различного рода дефектов в пленке алмаза [4].

На основании проведенного термохимического анализа образования алмазных пленок, получаемых методом высокотемпературной транспортной реакцией при низких давлениях, можно сделать вывод, что наиболее выгодными и вероятными «строительными» материалами для пленок алмаза могут быть соединения CH_4 , C_2H_2 и C_6H_6 . Алмаз может образовываться при высоких температурах путем ряда последовательных реакций в среде $C-CH_4-H_2$ с образованием промежуточных соединений: полимеризации, циклизации и поликонденсации.

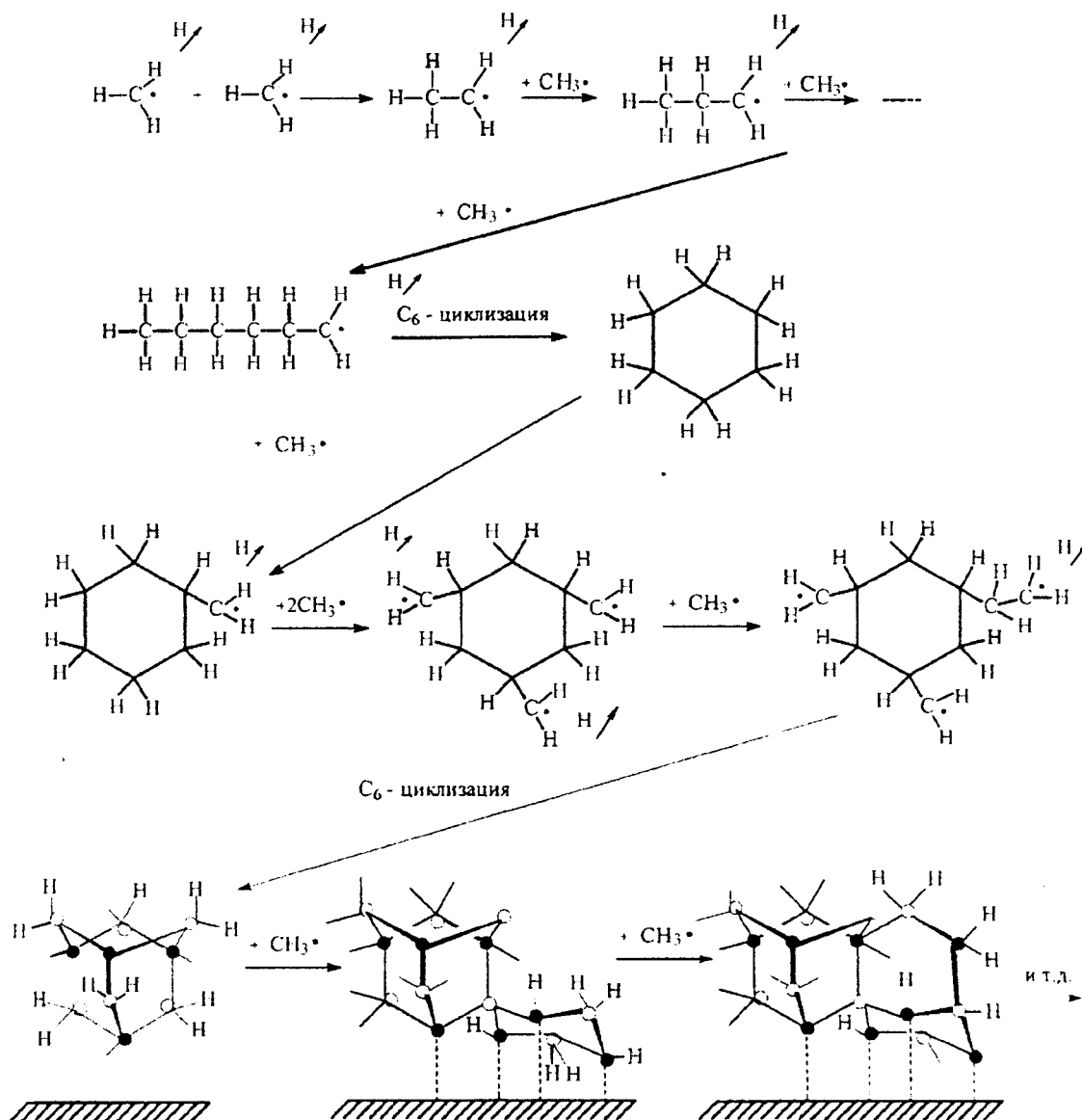


Рис.1. Схема образования алмазной пленки

РЕЗЮМЕ

Проведено термохімічний аналіз утворення алмазних плівок, отриманих методом високотемпературної транспортної реакції. Розглянуті можливі варіанти утворення вуглеводнів в атмосфері $C-CH_4-H_2$ при температурах від 973 до 1273K та розраховані теплові ефекти хімічних реакцій (змінення вільної енергії Гіббса). З розрахунків виходить, що найбільш вигідними й вірогідними «будівельними» матеріалами для плівок алмазу можуть бути з'єднання CH_4 , C_2H_2 та C_6H_6 . Алмаз може утворюватися при високих температурах шляхом ряду послідовних реакцій в середовищі $C-CH_4-H_2$ з утворенням проміжних з'єднань: полімеризації, циклізації та поліконденсації.

SUMMARY

The thermo-chemical analysis of diamond tapes, formation got by a method of high temperature transport reaction was conducted. The possible variants of formation of hydrocarbons were considered in the atmosphere of $C-CH_4-H_2$ at temperatures from 973 to 1273K and the thermal effects of chemical reactions are calculated (change of free energy of Gibbs). It follows from calculations, that for tapes of diamond there can the most advantageous and probable building materials may be connections of CH_4 , C_2H_2 and C_6H_6 . A diamond can appear at high temperatures by the row of successive reactions in the medium of $C-CH_4-H_2$ with formation of intermediate connections: polymerization, cyclization and policondensation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Спицын Б.Д., Алексенко А.Е. Возникновение, современные возможности и некоторые перспективы развития синтеза алмаза из газовой фазы // Сб. докладов 5-го Международного симпозиума «Алмазные пленки и пленки родственных материалов». – Харьков, 2002. – С.122-148.
2. Сельская И.В., Александров В.Д., Сельский П.В. Зависимость реальной структуры и скорости роста алмазных пленок от давления газовой смеси CH_4+H_2 и температуры подложки // Сверхтвердые материалы, 2005, № 2. – С.15-22.
3. Сельська І.В., Ігнатенко П.І., Сельський П.В. Особливості росту алмазних плівок на Si та W підкладках. Тези X Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. (МКФТТП-Х). – Івано-Франківськ, 2005. – С.269-270.
4. Aleksandrov V.D., Sel'skaya I.V. Effect of synthesis conditions on growth rate and structure of diamond films // Inorganic materials. – New-York, 2003, Vol.39, № 5. – P.455-458.
5. Сельская И.В., Александров В.Д., Сельский П.В. Реальная структура и скорость роста алмазных пленок, полученных на монокристаллах (111) кремния методом химической транспортной реакции // Материаловедение. 2004, № 6. – С.27-32.
6. Александров В.Д., Сельская И.В. Рост и реальная структура алмазных пленок, синтезированных на поликристаллах вольфрама // Кристаллография, 2004. – Т.49. – № 5. – С.1-4.
7. Дмитриев В.А., Баранов И.М., Иванова Н.Г., Морозенко Я.В. Рост карбида кремния в потоке водорода на подложках кремния // Тезисы. VIII конференция по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. – Новосибирск, 1986. – Т.1, Уа-8. – С.223.
8. Кулакова И.И., Руденко А.П. Химический синтез алмаза и метастабильность // Proceeding of 4th International Symposium on diamond films and related materials. – Kharkov, 1999. – P.61-76.
9. Спицын Б.В. Химическая кристаллизация алмаза // ИФХ АН СССР, 1973. – 285 с.
10. Буйлов Л.А. Физико-химические закономерности кристаллизации алмаза из газовой фазы на алмазных и неалмазных подложках. Автореферат дисс. докт. х. наук / ИФМ АН СССР. – Москва, 1988.
11. Авраменко Л.И. О реакции атомов водорода с углем // ЖФХ, 1946. – Т.20, Вып.11. – С.1299-1306.
12. Буйлов Л.Л., Алексенко А.Е., Ботнев А.А., Спицын Б.В. Некоторые закономерности роста слоев алмаза из активируемой газовой фазы // ДАН СССР, 1986. – Т.287, №3. – С.888-894.
13. Терней А. Современная органическая химия. – Т.1-2. – М.: Мир, 1981. – 673 с.
14. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.

Надійшла до редакції 28.02.2006 р.

УДК 541.182: 532.135

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ТВЕРДООБРАЗНЫХ СИСТЕМ

А.Г.Петренко, С.Л.Хилько *, Р.А.Федосеев, Е.В.Титов *

*Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, г. Донецк

Введение

Высококонцентрированные структурированные дисперсные системы (твердообразные тела) и материалы на их основе (коллоидные топлива, бетоны, керамика, буровые растворы и др.) находят широкое применение в различных областях промышленности. Анализ структурно-механических свойств дисперсий (вязкость, прочность, упругость и др.) а также физико-химических явлений на межфазных границах позволяет прогнозировать их поведение при использовании.

В литературе недостаточно сведений о деформировании твердообразных систем при переходах между известными устойчивыми типами течения.

Поэтому, целью работы было исследование особенностей деформирования твердообразных систем в строго определенных диапазонах концентрации твердой фазы.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись водные твердообразные системы на основе На-бентонита и палыгорскита. Образцы готовили путем перемешивания компонентов по стандартной методике. Концентрацию твердой фазы варьировали в диапазонах: для На-бентонита от 10.0 до 18.0, для палыгорскита от 20.0 до 30.0 мас. %. Концентрацию твердой фазы в пределах указанных диапазонов изменяли с шагом $\Delta\varphi = 0.5$ мас. %.

Экспериментальные зависимости изменения напряжения сдвига (σ , Па) от скорости деформации ($\dot{\epsilon}$, с^{-1}) измеряли на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 VEB MLW с использованием системы коаксиальных цилиндров. Скорость деформации (сдвига) изменяли в пределах от 0.5 до 437.4 с^{-1} .

Результаты и их обсуждение

В зависимости от концентрации твердой фазы (φ), в дисперсных системах могут быть реализованы три устойчивых типа течения [1-4]. Тип I имеет место при φ меньше некоторого критического значения ($\varphi_{\text{кр}}$) и характеризуется однозначной зависимостью $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$, когда постепенное увеличение скорости деформации ($\dot{\epsilon}$) соответствует монотонному увеличению напряжения сдвига (σ). Тип II реализуется в системах с концентрацией твердой фазы больше критической и обладает областью резкого спада σ при увеличении $\dot{\epsilon}$, т.е. функция $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ имеет участок с возвратным ходом зависимости. Третий тип течения дисперсных систем наблюдается при $\varphi \leq \varphi_{\text{кр}}$, когда на реологических кривых появляются области резкого роста скорости деформации при практически постоянном значении напряжения сдвига [3, 4] (см. рис. 1).

В изучаемых системах нами было выявлено, что в концентрационных диапазонах, лежащих между устойчивыми зонами деформации, находятся две области неустойчивых состояний, когда при деформировании структурированной системы могут быть реализованы различные типы течения. Из рисунка 1 видно, что при достижении критических значений $\dot{\epsilon}_{\text{кр}}$ и $\sigma_{\text{кр}}$, становится возможным протекание процесса деформирования структурированных дисперсных систем по двум направлениям. В диапазонах концентраций твердой фазы $14.5 < \varphi < 16$ мас. % (для На-бентонита) и $26 < \varphi < 28$ мас. % (для палыгорскита) при измерениях зависимостей $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ для каждого из выбранных значений φ вероятны III и II механизмы развития деформации. При алогичных измерениях реологических параметров систем со значениями концентраций твердой фазы, лежащих в диапазонах $12 < \varphi < 14$ мас. % (для На-бентонита) и $22 < \varphi < 24$ мас. % (для палыгорскита), была показана возможность реализации I и III типов течения (таблица 1).

Аналогичные явления имеют место и при деформировании твердых тел. Так, в работах [5, 6] было показано, что нарушение равновесия и возникновение неустойчивых состояний наблюдается при деформировании стальных образцов и монокристалла меди при строго определенных величинах внешнего напряжения ($\sigma_{\text{кр}}$).

Исследуемые нами твердообразные системы представляют собой квазикристаллические тела. При описании структуры таких систем учитывают их способность к образованию агрегатов частиц – микро-неоднородностей. Концентрация микро-неоднородностей определяется содержанием твердой фазы в системе, а также размером и формой частиц: частицы бентонита – это пластины, а палыгорскита – дендриты. Размеры частиц этих минералов лежат в диапазоне $10^{-6} - 10^{-7}$ м.

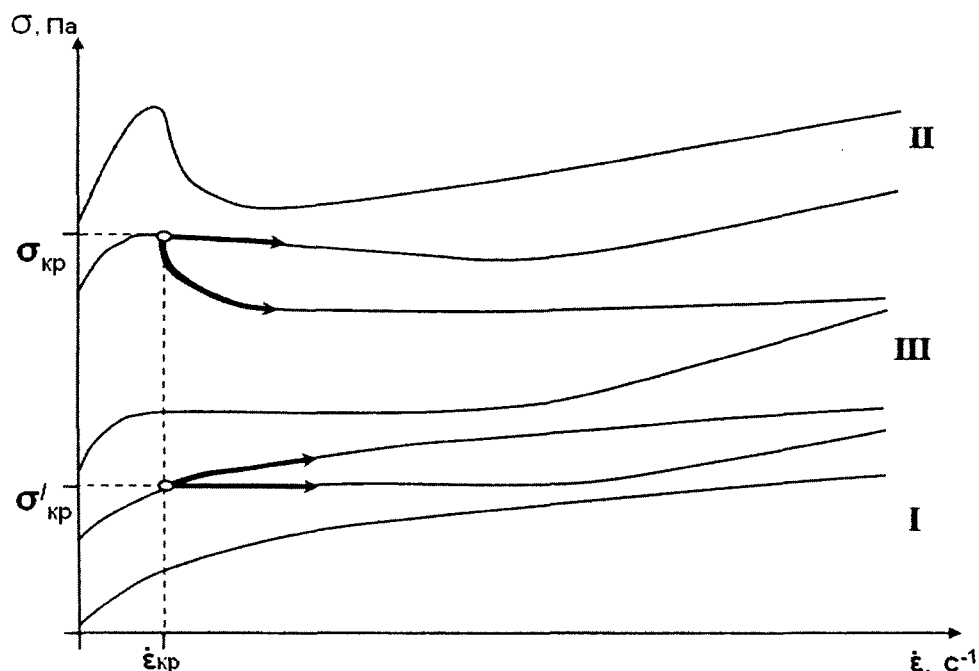


Рис. 1. Зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$, схематически изображающие типы течения твердообразных систем

Таблица 1. Экспериментальные значения критических параметров системы

Исследуемая система	Палыгорскит		Бентонит	
Тип течения	I и III	III и II	I и III	III и II
$\dot{\epsilon}_{кр}, с^{-1}$	90 – 100	60 – 80	70 – 90	90 – 100
$\sigma_{кр}, Па$	15 – 20	10 – 15	35 – 40	40 – 45

Физико-механические свойства исследуемых систем зависят и от химического состава. Поэтому, был проведен элементный анализ методом ионной масспектрологии с расчетом содержания элементов в образцах по общему балансу. Данные анализа приведены в таблице 2. Так, видно, что наибольшую концентрацию активных щелочных металлов (K и Na), имеет бентонит, он же обладает наименьшим значением критической концентрации твердой фазы и наибольшей вязкостью. Атомы K и Na, находящиеся на поверхности частиц, притягивают к себе молекулы воды, образуя при этом достаточно сильные связи. Поэтому, изучаемые дисперсные системы с высоким содержанием примесей щелочных металлов, имеют на кривых течения область резкого спада напряжения сдвига даже при дисперсных концентрациях ниже 20 процентов.

Таблица 2. Данные процентного содержания элементов, полученные методом вторичной ионной масспектрологии

Химический элемент	Палыгорскит	Бентонит
	Процентное содержание	
Al	12	13
Si	22	21
Ti	4	5
Fe	4	9
Mg	10	4
Ca	0,3	1,6
K+Na	3,3	17,5
O	44,4	29

В твердообразных телах реализация различных типов течения в неравновесных условиях определяется, прежде всего, концентрацией микронеоднородностей. С другой стороны, квазикристаллические тела характеризуются наличием множественных структурных дефектов, аналогичных дефектам решетки твердого тела [1, 2]. Если концентрация микронеоднородностей в системе велика (при $\phi \geq \phi_{кр}$), то при

сдвиговой нагрузке может происходить их коалесценция с образованием макронеоднородностей («трещины»), которые регистрируются на зависимостях $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ в виде возвратных петель (II тип течения). В системах с $\varphi < \varphi_{кр}$ концентрация микронеоднородностей незначительна. При их деформировании образование макронеоднородности не произойдет и будет реализован I тип течения, характерный для систем с непрерывной структурой. При содержании микронеоднородностей в системе, близким к критическим значениям (при $\varphi \leq \varphi_{кр}$), могут образовываться структуры, предшествующие излому, которые регистрируются на зависимостях $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ в виде вертикальных участков (III тип течения). Возможны такие концентрации микронеоднородностей в системе, когда объединение их может либо произойти, либо не произойти. В этом случае вероятны два пути развития деформации, что отражено на рис. 1 как расщепление зависимостей $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ при переходе через критические значения параметров.

Процесс деформирования твердого тела определяется дефектами, которые создаются напряжениями и в дальнейшем усиливаются и мигрируют по мере увеличения нагрузки. При достижении внешнего напряжения определенной величины также образуются структуры, предшествующие излому. Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к разрушению материала.

Механизм образования дефектов и дислокаций и их взаимодействий в системах, находящейся под нагрузкой, в определенной мере, связан с температурой. Во время испытаний на растяжение в упругой области образцы обычно охлаждаются. В общем случае, снижение температуры пропорционально величине деформации. С другой стороны, отмеченному понижению температуры противостоят эффекты нагревания, которые обусловлены вязкостью материала. С возрастанием приложенного напряжения изначально статические дислокации и другие дефекты становятся все более подвижными, и их движение в образце приводит к увеличению тепловой энергии. В свою очередь, увеличение тепловой энергии способствует росту численности дефектов. Следовательно, при деформировании материала имеется механизм дестабилизации с положительной обратной связью, который противодействует стабилизирующему влиянию охлаждения, вызванного деформацией. Оба механизма уравниваются в некоторой критической точке ($\sigma_{кр}$), которую рассматривают как границу между упругим и пластическим режимами деформации (рис. 2). В этом случае значение напряжения – $\sigma_{кр}$, как и в случае твердообразных систем играет роль внешнего фактора, который отклоняет систему от равновесия и определяет точку бифуркации [5].

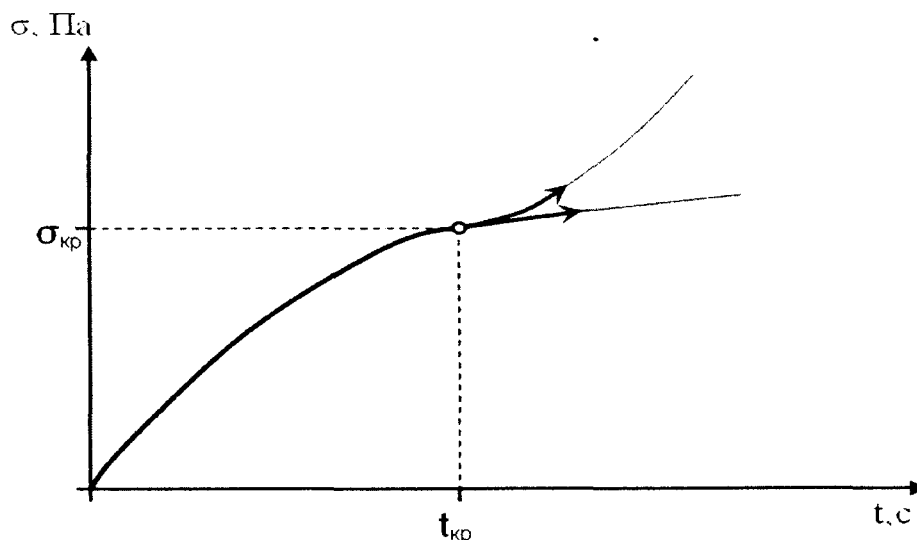


Рис. 2. Изменение напряжения стального образца от времени (по данным [5])

Таким образом, при деформировании твердообразных тел обнаружена возможность возникновения неустойчивых состояний при критических значениях величины внешней силы. Подобные явления характерны и для деформирования твердых тел. Это позволяет рассматривать физико-механические свойства дисперсий как часть общей задачи нелинейных динамических систем.

Выводы

1. При деформировании твердообразных систем выявлена возможность протекания процесса по двум направлениям, что связано с наличием в исследуемых образцах микронеоднородностей еще до начала деформирования.
2. Установлено, что неустойчивые состояния при деформировании твердообразных систем образуются в строго определенных диапазонах концентрации твердой фазы.

3. Определены величины критических значений напряжения сдвига и скорости деформации, которые являются определяющими, при переходе системы к неустойчивому состоянию.

4. Данные элементного анализа позволяют утверждать, что примеси активных щелочных металлов К и Na оказывают существенное влияние на физико-механические свойства исследуемых образцов.

РЕЗЮМЕ

При деформуванні твердообразних систем виявлено, що переходи між стійкими режимами плину здійснюються через послідовність нестійких станів, які реєструються як розщеплення залежності зміни напрути зрушення від швидкості деформації. Виявлено концентраційні діапазони досліджуваних систем, при яких розвиток деформації може здійснюватися у двох напрямках.

SUMMARY

At deformation solidfashion systems it is revealed, that transitions between steady modes of current are carried out through a sequence of unstable conditions which are registered as splitting of dependence of change of a pressure of shift from speed of deformation. Concentration ranges of researched systems at which development of deformation may be carried out in two directions are revealed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980.
2. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. – М.: Химия, 1992.
3. Хилько С.Л., Титов Е.В. // Коллоид. журн, 64, 5, 697 (2002).
4. Хилько С.Л., Титов Е.В., Петренко А.Г., Федосеев Р.А. // Коллоид. журн, 68, 1, 114 (2006).
5. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. – М.: Мир, 1990.
6. Walgraef D., Aifantis E. // J. Appl. Phys., 58, 688 (1985).
7. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979.
8. Пригожин И. От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1973.
9. Хакен Г., Синергетика. – М.: Мир, 1980.
10. Эбеллинг В. Образование структур при необратимых процессах. – М.: Мир, 1979.
11. Неустойчивые состояния при деформировании твердообразных систем // Петренко А.Г., Хилько С.Л., Федосеев Р.А., Титов Е.В. / Материалы международно-практической конференции. – Винница, 2006. – С.184.

Надійшла до редакції 28.04.2006 р.

УДК 620.179.13:533.322

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ШЛИФОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ

М.В.Ершов, В.Д.Александров,

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Вступление

В предыдущих работах [1, 2], посвященных применению метода термо-ЭДС для фазового анализа литых и порошковых сплавов, было показано, что данный метод обладает высокой чувствительностью к изменению фазового состава металлических материалов.

В настоящей работе, метод термо-ЭДС применён к контролю фазового состава шлифованной поверхности ряда высокоуглеродистых хромистых сталей.

Актуальность проблемы анализа фазового состава шлифованного слоя определяется тем, что износостойкость и теплостойкость шарикоподшипниковых сталей в значительной степени зависят от содержания остаточного аустенита в структуре поверхностного слоя [3]. Причиной появления остаточного аустенита при шлифовке деталей из высокоуглеродистых сталей является сильный разогрев тонкого поверхностного слоя до температур, значительно превосходящих критические точки аустенитизации, т.е. в слое образуется аустенитная фаза, которая при быстром охлаждении должна превратиться в мартенсит. Однако значительная часть этого аустенита остается не-превращенной, т.е. фиксируется остаточный аустенит.

В настоящее время для оценки количества остаточного аустенита в поверхностных слоях деталей и инструмента широко используется металлографический и рентгеноструктурный методы. Оба метода обладают рядом недостатков, среди которых у металлографического метода – является частичное или полное разрушение изделия, а для рентгеноструктурного метода – требование простых плоских поверхностей изделий.

В сравнении с вышеназванными методами, термоэлектрический способ обладает широкими возможностями анализа фазового состава поверхности практически любого инструмента (фрезы, развертки, зенкеры и т.д.), т.к. не чувствителен к форме и размерам участка, где производится анализ.

Постановка задачи

Применить метод термо-ЭДС к контролю фазового состава шлифованной поверхности высокоуглеродистых хромистых сталей ШХ15, Х12М и 95Х18. Определить зависимость термо-ЭДС содержания остаточного аустенита в шлифованном поверхностном слое.

Методика исследования

Для работы были выбраны высокоуглеродистые хромистые стали следующих марок: ШХ15 (1,05% С и 1,43% Cr), Х12М (1,52% С и 11,5% Cr) и 95Х18 (0,93% С и 17,5% Cr). Цилиндрические образцы диаметром 20–30 мм и высотой 20–25 мм вышеназванных сталей подвергали закалке с оптимальных температур [3] и отпуску на 180–200°C продолжительностью 2 часа. Одну часть термообработанных образцов использовали в качестве эталонов, для чего их подвергали ручной шлифовке, которая не создаёт эффекта вторичной закалки, т.е. не приводит к образованию остаточного аустенита.

Другую часть образцов шлифовали на плоскошлифовальном станке с различной толщиной снимаемого слоя (от 0,02 до 0,12 мм) за один проход стола. После шлифовки все образцы сталей подвергали рентгенографированию на дифрактометре ДРОН-1,5 в фильтрованном железном излучении.

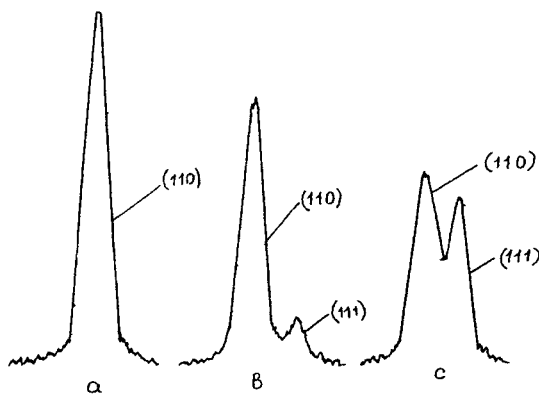


Рис.1. Дифрактограммы образцов из стали ШХ15 после ручной шлифовки (а), механической шлифовки на глубину 0.02 мм (20% процентов остаточного аустенита) (в), механической шлифовки на глубину 0.12 мм (54% остаточного аустенита) (с)

На ленту потенциометра записывали пару аналитических линий: (110) мартенсита и (111) аустенита. Эти две линии находятся в непосредственной близости друг от друга (рис. 1), что позволяет рассчитывать количество аустенита (%A) по сопоставлению их интенсивностей по формуле [5]

$$A = \frac{100 - K}{1 + r(I_{\alpha} / I_{\gamma})} \cdot 100\%, \text{ где}$$

K – процентное содержание карбидной фазы в термообработанных сталях. Для стали ШХ15 $K=3$, а для сталей X12M и 95X18 $K=6$ и 9 соответственно [4];

r – коэффициент, равный, 0,69;

I_{α} и I_{γ} – интенсивности линий (110) мартенситной и (111) аустенитной фаз.

Погрешность в оценке содержания остаточного аустенита по данным [5,6] не превосходит 2–3%.

После рентгенографирования образцов, они исследовались и металлографическим методом. Для изучения структуры шлифованного слоя использовали методику косых шлифов, т.е. срезали поверхностный слой образца под углом 2–3°, изготавливали шлиф, травили и изучали под микроскопом МИМ-8М.

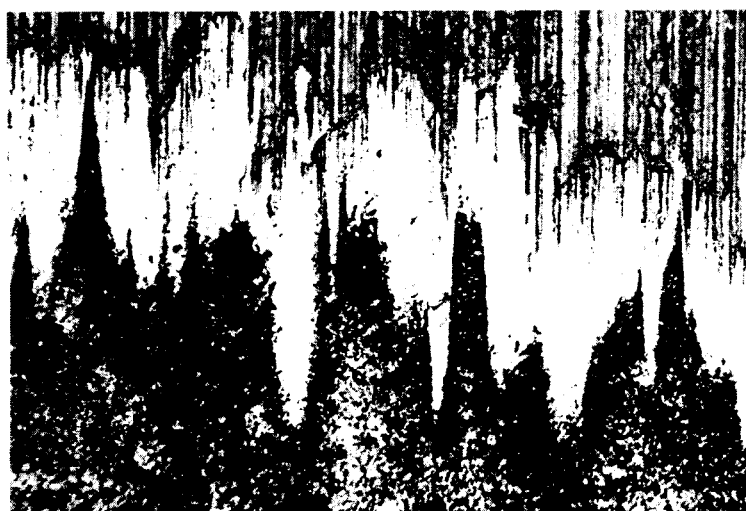


Рис.2. Микроструктура косого шлифа шлифованного образца стали ШХ15, x400.

На рис. 2 приведена типичная структура шлифованного слоя стали ШХ15, полученная с образца после наиболее жесткого режима шлифования (глубина съема 0,12 мм за один проход). Здесь виден «белый слой», который по данным ряда исследователей [3, 7] представляет дисперсную смесь кристаллов мартенсита и остаточного аустенита. Обращает на себя внимание весьма неоднородное распределение «белых слоев» по поверхности и глубине залегания в структуре.

Последним этапом экспериментальной части работы стал анализ термо-ЭДС шлифованных образцов. Для измерения термо-ЭДС использовали прибор типа ТЭП-10к, дополнительно оснащенный универсальным цифровым вольтметром В7-21А. Электроды прибора имели наконечники из вольфрама, а температура горячего электрода поддерживалась автоматически в пределах $120 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Холодный электрод имел температуру $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Методика замеров термо-ЭДС была аналогична той, что использовалась в ранних работах [1, 2]. Полученные значения термо-ЭДС на образцах усредняли по 5-7 замерам в различных точках поверхности.

За характеристику фазовой чувствительности метода принимали разность между величиной термо-ЭДС, полученной на шлифованной поверхности образца, и значением эталона, где, как указывалось выше, нет остаточного аустенита. Эта разница бралась по модулю и обозначалась как $|\Delta E|$.

После получения всех экспериментальных данных по количеству остаточного аустенита в образцах сталей и величинами их термоэлектрических данных $|\Delta E|$, строили графики зависимости $|\Delta E| = f(A\%)$.

На рис. 3 приведена вышеуказанная зависимость для шлифованных образцов для стали ШХ15. Здесь же нанесена линия функциональной зависимости для статистической обработки совокупности всех точек. Для коэффициента корреляции R более 0,99, оптимальной зависимостью стала линейная представленная формулой:

$$|\Delta E| = 10,42(A\%) + 62,89$$

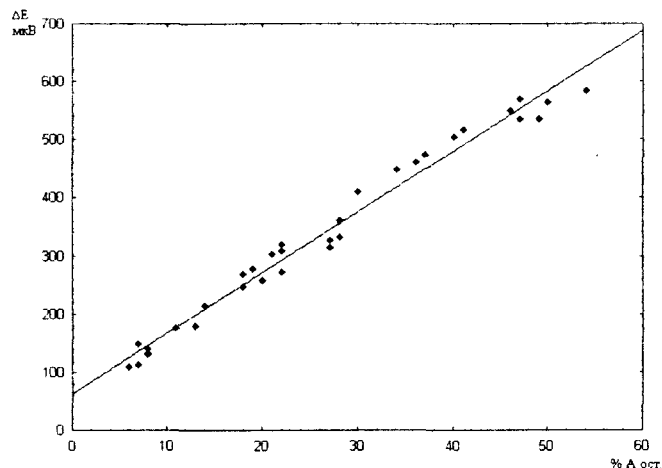


Рис.3. Зависимость фазочувствительной составляющей термо-ЭДС (ΔE) от количества остаточного аустенита (А ост.) в шлифованном слое стали ШХ15

Аналогичная обработка зависимости $|\Delta E| = f(A\%)$ для образцов стали Х12М и 95Х12 дала параболическую зависимость:

$$\text{для стали Х12М} - |\Delta E| = 0,14 (A\%)^2 + 65,86,$$

$$\text{для стали 95Х18} - |\Delta E| = 0,06 (A\%)^2 + 8,71.$$

Все экспериментальные зависимости для сталей приведены на рис. 4.

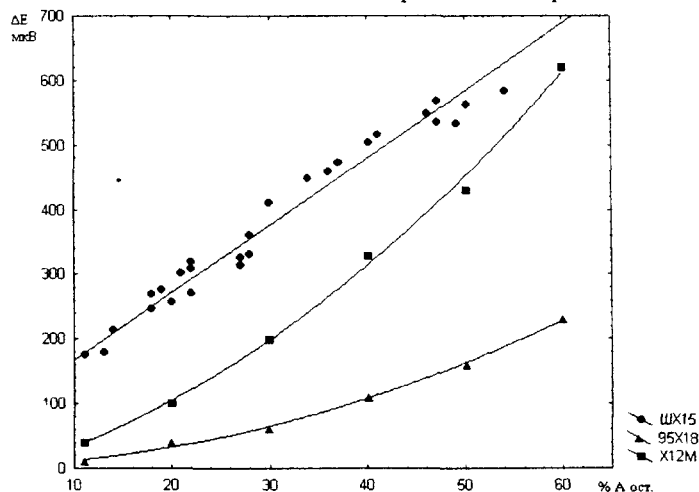


Рис.4. Зависимость фазочувствительной составляющей термо-ЭДС (ΔE) от количества остаточного аустенита (А ост.) в шлифованном слое стали 95Х18, Х12М и ШХ15

Здесь видно, что у малолегированной стали ШХ15 зависимость термо-ЭДС от количества остаточного аустенита линейная, а у высокохромистых сталей она параболическая. Причем с увеличением количества хрома чувствительность термоэлектрического анализа снижается. Так, для стали 95Х18 рост величины ΔE от содержания аустенита в шлифованном слое очень слабо выражен. Здесь, надо полагать, сказывается влияние стабильности карбидной фазы на процесс аустенитизации при сверхбыстром нагреве слоя при шлифовке. Карбид хрома Cr_7C_3 , типичный для сталей с высоким содержанием хрома и углерода весьма устойчив к растворению, поэтому в этих сталях аустенитная фаза, образующаяся при скоростном нагреве, содержит мало атомов углерода и хрома, что сказывается на величине термо-ЭДС и приводит к низкой чувствительности метода, особенно при малых и средних количествах остаточного аустенита в слое.

Выводы

Метод термо-ЭДС обладает высокой чувствительностью к содержанию аустенитной фазы в шлифованном слое низколегированных сталей.

В высоколегированных сталях фазовая чувствительность метода термо-ЭДС весьма низка, что практически снимает этот метод с практического применения.

РЕЗЮМЕ

У роботі була проведена серія експериментів зі застосування метода термо-ЕРС до контролю фазового складу шліфованої поверхні високовуглецевих хромистих сталей ШХ15, Х12М та 95Х18.

Було показано, що даний метод має високу чутливість до змін фазового складу. Досліджена залежність термо-ЕРС від вмісту на поверхні залишкового аустеніту. Для сталі ШХ15 залежність є лінійною, а у сталей Х12М і 95Х18 – параболічна.

SUMMARY

The article is dedicated the work a series of experiment on apply a method thermo-EMF to the control of phase structure of the surface high carbonaceous and chromic steels ШХ15, Х12М and 95Х18 has been lead.

It has been shown, that the given method possesses high sensitivity change of phase structure. Dependence thermo-EMF from the contents on a ground surface residual austenite is investigated. For steel ШХ15, dependence linear, and at steels Х12М and 95Х18 - parabolic.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов М.В. Использование термоэлектрического метода для фазового анализа сплавов цветных металлов // Вестник Донецкого университета: Серия А, Естественные науки-2005. – Вып. 1. – С.270-274.
2. Ершов М.В., Александров В.Д. Термоэлектрические свойства порошковых смесей на основе меди и никеля// Вестник Донецкого университета: Серия А, Естественные науки-2005. – Вып. 2. – С.130-134.
3. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – М.: Металлургия, 1983. – 527 с.
4. Инструментальные стали. Справочник. Под ред. А.П. Гуляева, Малининой С.М., Савериной М.А. – М.: Машгиз, 1967. – 207 с.
5. Ермолова М.И. Фазовый рентгеновский анализ. Сборник «Физические методы исследования материалов». Т.1. – М.: Машиностроение, 1971. – 554 с.
6. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.М. и Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
7. Раузин Я.Р. Термическая обработка хромистой стали. – М.: Машиностроение, 1978. – 277 с.

Надійшла до редакції 17.04.2006 р.

УДК 621.315.592.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ЭРБИЯ
НА ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

А.М.Назаров,

Ташкентский государственный технический университет, Узбекистан

Развитие технологии производства оптических волокон с низким затуханием и большой информационно-пропускной способностью привело к их широкому применению в системах связи и обработки информации. Использование одномодовых волокон позволяет создавать трансконтинентальные волоконно-оптические системы передачи информации (ВОСП), при этом создание оптических усилителей на активных оптических волокнах, легированных ионами редкоземельных элементов (РЗМ) позволяет решить проблему уменьшения промежуточных ретрансляторов и разработку мощных источников лазерного излучения, совместимых с ВОСП.

Для волоконно-оптических систем передачи информации с большой протяженностью эффективным является использование оптических квантовых усилителей на активных волокнах. Эти же волокна можно использовать как входные и выходные усилители мощности излучения, лазеры и полосовые фильтры [1-2].

Одним из разновидностей оптических усилителей, легированных редкоземельными элементами являются эрбиевые усилители EDFA (оптические усилители легированные эрбием), работающие на длине волны 1,55 мкм и обладающие низкими оптическими потерями (до 0,2 дБ/км) и высокой эффективностью по сравнению с обычными усилителями. Они имеют высокую помехоустойчивость и пропускную способность, дальность линии передачи достигает в результате использования EDFA десятков тысяч километров.

Для легирования оптических материалов РЗМ в настоящее время используются традиционные термодиффузионные химические методы, например, метод химического парофазного осаждения – MCVD. При всех таких методах уровень легирования составляет обычно 10-1000 ppm (parts per million), т.е. несколько десятков единиц на миллион окружающих атомов и при этих методах легирования довольно сложно получить большие концентрации равномерно распределенных по объему примесей, невозможно предсказать и точно контролировать количество и регулировать профили распределения вводимых примесей. Кроме того, возможно появление эффекта преципитации, т.е. в результате нагрева введенные примеси, могут образовывать локальные скопления с большой концентрацией. Большинство таких методов являются многостадийными, т.е. состоят из многих операций.

В последнее время появился ряд работ [3-5], посвященных исследованию поверхностных свойств волоконно-оптических материалов, модифицированных ионами редкоземельных элементов при больших энергиях ионной имплантации, такими как ионы неодима (Nd^{3+}), эрбия (Er^{3+}), иттербия (Yb^{3+}), церия (Ce^{3+}), празеодима (Pr^{3+}), гольмия (Gd^{3+}), и туллия (Tm^{3+}). Из всего ряда редкоземельных элементов наиболее эффективным являются трехвалентные атомы эрбия (Er^{3+}), так как использование оптического волокна, легированного эрбием, на рабочей длине волны 1,55 мкм позволяет получать высокий коэффициент усиления при малых мощностях накачки.

Для разработки базовой технологии ионного легирования эрбием оптических материалов были проведены предварительные эксперименты по термическому вакуумному нанесению эрбия на кварцевые подложки из молибденовых испарителей при температурах до 2300К. Напыление эрбия на образцы проводилась на вакуумной установке при вакууме порядка $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па с последующей термообработкой в муфельной печи в воздушной атмосфере.

Исследование состава и структуры покрытий эрбия с толщиной от 50 нм до 500 нм проводилось на установке «JEOL» в режиме энергодисперсионного анализа.

Толщина анализируемого слоя достигает 3-5 мкм при энергии первичных электронов 20 кэВ. На рис.1(а,б), 2(а,б) и таблице 1, 2 приведены энергетические спектры, микрофотографии и количественные данные выхода фотонов в импульсах из покрытий эрбия на кварцевой подложке.

Анализ спектров показывает, что с ростом толщины покрытия в диапазоне 50-500 нм состав покрытия практически не изменяется. Термическая обработка (рис.2 а, б) при температурах до 500⁰С также не сказывается на общем содержании эрбия, что говорит о стабильности состава при использовании вакуумной технологии формирования покрытий редкоземельных элементов на кварцевом стекле.

Вакуумное осаждение покрытий не изменяет топографию поверхности подложки SiO₂ и дефекты, видимые на поверхности определяются исходной обработкой (полировкой) поверхности и предварительной очисткой перед осаждением покрытия. Очистка поверхности подложки в перекисно-аммиачной смеси и концентрированной серной кислоте непосредственно перед вакуумным осаждением покрытий уменьшает количество «проколов» в покрытии (пористость) и увеличивает адгезионную прочность до 2 раз.

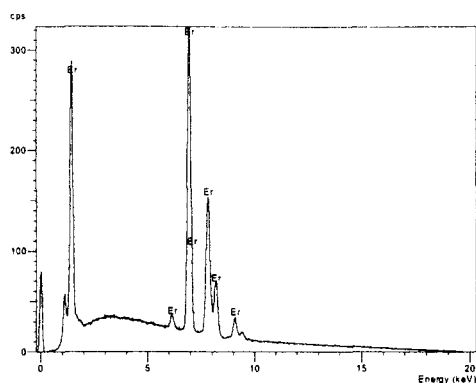


Рис. 1а. Состав покрытия эрбия до термической обработки

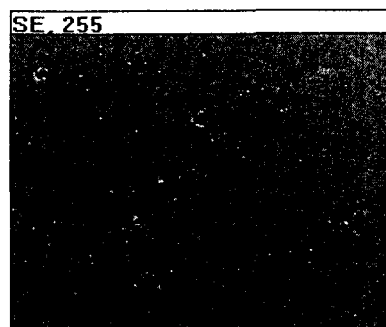


Рис. 1б. Микрофотография покрытия эрбия до термической обработки

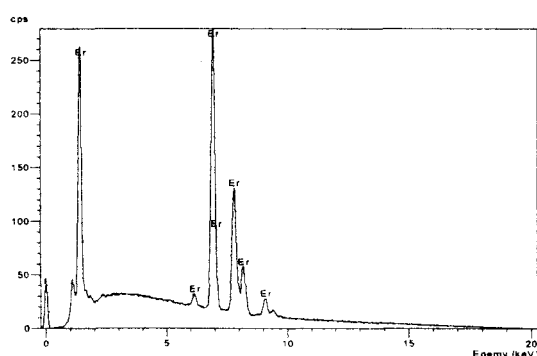


Рис.2а. Состав покрытия эрбия после термической обработки

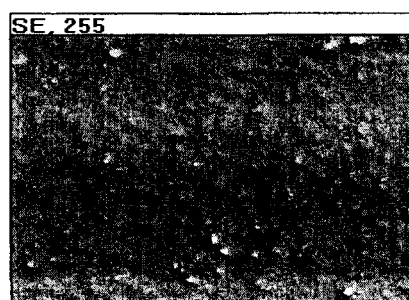


Рис. 2б. Микрофотография покрытия эрбия после термической обработки

Таблица 1. Содержание компонентов покрытий эрбия до термической обработки в режиме энергодисперсионного анализа.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
Si K	ED	6.28	42.81
Er M	ED	50.00	57.19
Total		56.28	100.00

Таблица 2. Содержание компонентов покрытий эрбия после термической обработки в режиме энергодисперсионного анализа.

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Elmt	Compound %	Nos. of ions
Si K	ED	6.58	14.93	SiO ₂	14.09	0.95
Er M	ED	58.02	22.09	Er ₂ O ₃	66.35	1.40
O	ED	15.83	62.98			4.00
Total		80.43	100.00	Total	80.44	

Исследование технологии ионного легирования световодов эрбием, позволяющая получать большие коэффициенты усиления и высокие концентрации введенного эрбия при малых энергиях ионной имплантации будет производиться на модернизированной установке ионной имплантации «Везувий-2» при энергиях до 100 кэВ и дозах в диапазоне 10^{16} - 10^{19} ат/см² с использованием метода ионного перемешивания и последующего отжига.

РЕЗЮМЕ

Таким образом приведенные первые результаты по легированию оптических материалов напылением и последующим отжигом позволяет получать достаточно равномерные слои эрбия и на достаточной глубине. В дальнейшем нами предусматривается проведение измерений коэффициентов усиления оптических элементов, легированных эрбием на специально сконструированной установке.

SUMMARY

By thereby brought first results on ion implantation of optical materials by evaporation and the following temper allows to get it is enough even layer erbium and on sufficient depth. Hereinafter us are provided undertaking the measurements gain factor optical elements, implanted erbium on specially constructed to installation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Берикашвили В.Ш., Каринский С.С. Усилители, лазеры и фильтры на основе кварцевых волокон, легированных редкоземельными элементами.// «Зарубежная радиоэлектроника», №7, 1992, стр.80-99.
2. Mears R.G., Optical fibers, lasers and amplifiers.// Ann. Inst. of chemical Engineers, New- York, 1987, p.473
3. Lombardo S., Campisano S., G.N. van den Hoven and Polman A., Erbium in ligen-doped sicocom Electroluminesscence, J.Appl. Phys., v.77, N12, 1999.
4. Delevanx I-M.,P., Nagel I.A., Multi – stage erbium – doped fiber amplifier design, Leithwave Technologies, 13,5, p.703-720, 1998.
5. Раджабов Т.Д., Назаров А.М., Иманкул М.Н. Фотолюминесценция оптических материалов, легированных ионной имплантацией эрбием. Republic. Conf. Of Physical electronic, Tashkent, 2002.

Надійшла до редакції 19.04.2006 р.

ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ СКИН-СЛОЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ

С.В.Лоскутов, А.В.Ершов, Б.А.Серпецкий

Запорожский национальный технический университет

Введение

При реализации электроимпульсной обработки металлов, распределение плотности тока в сечении образца является неравномерным, вследствие возникновения скин-эффекта при резком изменении тока в цепи. Определение толщины скин-слоя представляет актуальную задачу, поскольку электроимпульсное воздействие на структуру металла в основном проявляется в приповерхностном слое, из-за скин-эффекта джоулево тепло будет выделяться в большей степени в поверхностном слое металла [1,2]. Неопределённостью в расчётах толщины скин-слоя является изменение проводимости проводника при импульсном нагреве. Один из путей решения задачи состоит в анализе зависимости температуры поверхности образца от времени остывания его поверхности после импульсного разогрева. Изменение температуры поверхности образца происходит как вследствие охлаждения образца при контакте с окружающей средой, так и вследствие выравнивания температуры в самом образце. Поскольку скорость выравнивания температуры в образце зависит от градиентов температуры и толщины нагретого слоя, то температура охлаждения поверхности после воздействия электроимпульсного разряда может дать информацию о толщине скин-слоя и плотности импульсного тока в нём.

Целью работы являлась разработка метода оценки толщины скин-слоя при электроимпульсной обработке титановых образцов.

Экспериментальная методика

Для обработки образцов импульсами электрического тока использовали разряд конденсаторной батареи электрогидроимпульсного пресса модели Т1220. Образцы в виде пластин с размерами $2 \times 10 \times 30$ мм³ из сплава титана ВТЗ-1 подвергались электроимпульсной обработке при разряде конденсатора. Регулировка тока через образец осуществлялась изменением длины и толщины медной проволочки взрываемого проводника. В основном обработка образцов осуществлялась импульсами тока амплитудой порядка 150 МА/м² и длительностью 50 мкс. Для определения температуры нагрева образцов применяли хромель-копелевую термопару, упруго прижатую в средней части образца. Очевидно, что таким образом фиксировалось несколько заниженное значение температуры нагрева. Максимальная температура образцов при обработке импульсным током варьировалась в интервале от 230 до 250 °С.

Результаты и их обсуждение

Для анализа характера изменения температуры образца, был построен график зависимости $\ln(t - t_0)$ от времени охлаждения t , который позволил выделить области регулярного режима изменения температуры, рис.1. На графике можно выделить два режима, которые отличаются темпами охлаждения поверхности. На первом режиме, время которого составляет, примерно (0.4 ÷ 0.6) с, темп охлаждения поверхности на порядок величины выше, чем на втором. Причину этого можно объяснить отличием характеров тепловых процессов. Если на первом режиме происходит быстрое выравнивание температурного поля по сечению образца, то на втором режиме наблюдается сравнительно медленное охлаждение всего образца за счёт теплообмена с окружающей средой.

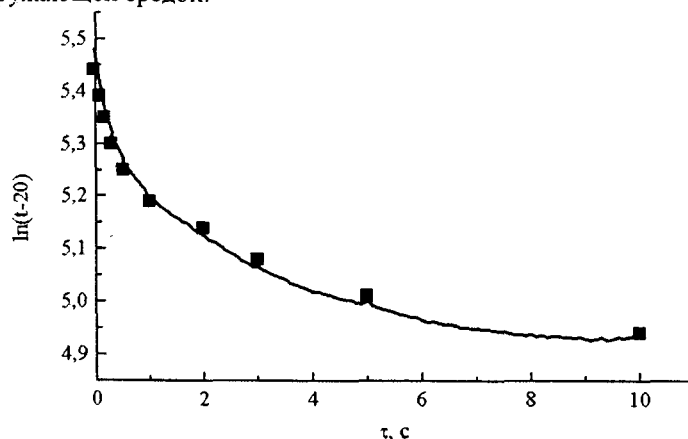


Рис. 1. Характер зависимости изменения температуры поверхности образца от времени после электроимпульсной обработки

Для оценки температурного поля образца используется решение дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности для температуры t [3,4]:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Здесь τ – время процесса; $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$ – коэффициент температуропроводности, который остается постоянным в широком температурном интервале; λ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность образца; c – удельная теплоёмкость.

При решении уравнения нестационарной теплопроводности для полуограниченного тела задаются начальные условия в виде распределения температуры. Предполагается, что в начальный момент времени после окончания разряда, в поверхностной зоне под влиянием поверхностного тока создается распределение температуры, которое можно аппроксимировать по линейному закону:

$$\tau = 0 \quad t = t_0 + (t_1 - t_0) \left(1 - \frac{x}{L}\right), \quad (2)$$

где t_1 – температура поверхности; t_0 – температура на бесконечном удалении от поверхности; L – толщина зоны нагрева с линейным распределением температуры, за пределами которой температура тела в начальный момент постоянна. В качестве граничных условий задаются нулевые градиенты температуры на поверхности. При $x = 0$,

$$\frac{\partial t}{\partial x} = 0$$

и на большом удалении от поверхности при $x = \infty$

$$\frac{\partial t}{\partial x} = 0, \quad t = t_0. \quad (3)$$

Решение задачи заключается в нахождении распределения температуры в образце и на его поверхности в зависимости от времени. Расчетная формула для температуры образца определяется формулой

$$t = t_0 + \theta(t_1 - t_0), \quad (4)$$

где функция $\theta(\tau, x)$ зависит от критерия Фурье – F_0 и безразмерной координаты – η [3]:

$$F_0 = \frac{a \cdot \tau}{L^2}, \quad \eta = \frac{x}{L}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \theta = & \frac{1}{2} (1 - \eta) \operatorname{erf} \frac{1 - \eta}{2\sqrt{F_0}} + (1 + \eta) \operatorname{erf} \frac{1 + \eta}{2\sqrt{F_0}} - 2\eta \operatorname{erf} \frac{\eta}{2\sqrt{F_0}} + \\ & + 2\sqrt{\frac{F_0}{\pi}} \left[\exp\left\{-\frac{(1 - \eta)^2}{4F_0}\right\} + \exp\left\{-\frac{(1 + \eta)^2}{4F_0}\right\} - 2\exp\left\{-\frac{\eta^2}{4F_0}\right\} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Применение формулы (4) для двух значений поверхностной температуры позволяет исключить неопределенное в экспериментах максимальное значение температуры поверхности ($t_1 - t_0$). Использование (4) дает отношение для безразмерных температур:

$$\frac{t(\tau_1) - t_0}{t(\tau_2) - t_0} = \frac{\theta(F_0(\tau_1))}{\theta(F_0(\tau_2))}. \quad (7)$$

По данным нашего эксперимента для времени $\tau_1 = 0,1$ с и $\tau_2 = 0,2$ с, которые соответствуют температурам поверхности, 240° и 230° , находим по формуле (4) соотношение для безразмерных температур, при $t_0 = 20^\circ \text{C}$

$$\frac{\theta(F_0(\tau_1))}{\theta(F_0(\tau_2))} = 1,05. \quad (8)$$

Для определения критериев Фурье, которые соответствуют заданным значениям времени остывания, учитывается пропорциональность между F_0 и τ , согласно (5). Использование графиков для безразмерной температуры, согласно [3], совместно с условием (8) дает значение для критериев Фурье $F_0(\tau_1) = 9$, $F_0(\tau_2) = 18$. Толщина зоны нагрева поверхностным током определяются по величине одного из

критериев Фурье в соответствии с формулой (5) при $\alpha = 6,36 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$:

$$L = \sqrt{\frac{\alpha \tau_1}{F_0(\tau_1)}} = 2.67 \cdot 10^{-4} \text{ м.} \quad (9)$$

Зона нагріву образця оцінюється по формуле $\delta = \sqrt{a\tau}$. Для використовуваних значень часу остигання $\tau_1 = 0,1 \text{ с}$ і $\tau_2 = 0,2 \text{ с}$ маємо $\delta_1 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ і $\delta_2 = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, які практично відповідають половині товщини образця. Тому прийнята фізична модель розрахунку адекватна умовам експерименту.

Выводы

1. Предложен метод оценки толщины зоны токового нагрева в импульсном разряде основанный на изменении скорости охлаждения поверхности образца после разряда.

2. Толщина скин-слоя при рассматриваемых условиях значительно меньше толщины температурного слоя, в момент времени 0,1 с, что оправдывает используемое здесь моделирование процесса нагрева образца с помощью поверхностного теплового источника.

РЕЗЮМЕ

Розглянутий метод розрахунку товщини скін-шару в металах при електроімпульсній обробці, оснований на зміні швидкості охолодження поверхні зразка після розряду. Отримані числові оцінки параметрів процесу нагріву зразка.

SUMMARY

Method of calculation of skin-layer thickness of metals at electropulse treatment based on change of rate of sample surface cooling after discharge was reviewed. Numerical evaluation of parameters of sample heating process was carried out.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев Л.Б., Соснин О.В., Подборонников С.Ф., Громов В.Е., Горлова С.Н. Залечивание усталостных повреждений сталей импульсами электрического тока // Журнал технической физики. – 2000. – 70, №3. – С. 24-26.
2. Новиков П.В., Чурилов Г.Н. Динамические характеристики нагрева графитового проводника с учётом скин-эффекта // Журнал технической физики. – 2000. – 70, № 9. – С.119-123.
3. Пехович А.И., Жидких В.М. Расчеты теплового режима твердых тел. – Ленинград: Энергия, 1976. – 351 с.
4. Урюков Б.А. Теория эрозии электродов в нестационарных пятнах электрической дуги. – Экспериментальные исследования плазмотронов. – Новосибирск: Наука, 1977. – 383 с.

Надійшла до редакції 28.04.2006 р.

УДК 669:018: 669:788; 621

О ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННО-ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЫ ПРИ ГАЗОВОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛЕЙ

В.Г.Барьяхтар*, Ю.М.Буравлев, В.П.Шевченко, А.Г.Милославский, Н.П.Иваницын, О.О.Демянюк,
*Институт магнетизма НАН и МОН Украины, г. Киев

В наше время возрастает интерес к изучению общих закономерностей и свойств систем «металл-газы». Поэтому взаимодействие газов с поверхностью металлов и сплавов в широком диапазоне температур является важной проблемой физического материаловедения. Трудно переоценить процессы в этих системах, так как они имеют большое научное и прикладное значения, начиная от использования их в атомной промышленности, водородной энергетике (сохранение, транспортирование и добыча водорода) и заканчивая разработкой средств борьбы с водородной хрупкостью металлов, усовершенствованием методов химико-термической обработки (ХТО) металлов и сплавов и др.

Несмотря на значительные результаты исследований в указанных направлениях, многие закономерности взаимодействия газов с металлами до настоящего времени недостаточно изучены. Современные представления о диффузии газов в металлах нельзя считать достаточными, теоретическая интерпретация особенностей их взаимодействия с металлами все еще остается неполной. В этой связи нет возможности разработать эффективные средства

получения или, наоборот, уменьшения влияния водородного насыщения металлов и сплавов, которые иногда резко снижает их технологический ресурс, совершенствовать детали из сплавов, широко применяемых в машиностроении, ХТО и пр.

Недостаточно изучены параметры диффузии водорода в разных металлах и сплавах [1-9 и др.]. Так, в некоторых работах коэффициенты его диффузии отличаются на несколько порядков. Трудность изучения взаимодействия водорода с металлами связаны с разнообразием и неопределенностью форм его нахождения в них (протон, атом, молекула, вода, гидриды). Недостаточно обсуждено также поведение кислорода, азота и

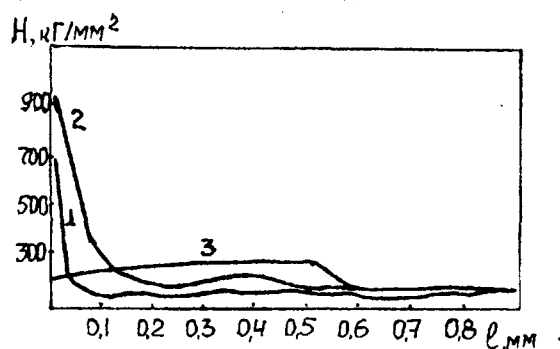


Рис. 1. Влияние состава газовой среды на микротвердость и толщину диффузионной зоны при обработке стали низковольтными искровыми разрядами в азоте (1), смеси азота с водородом (2) и водороде (3)

углерода [2, 5, 7, 9 10, 12, 13 и др.].

Вследствие указанных причин для практического использования нет достаточно четких рекомендаций со стороны оптимального состава газовых смесей при разных видах ХТО, а та информация, которая существует в отношении состава газовых смесей элементов недостаточна и противоречива. Это приводит к неоправданно большим затратам энергоносителей и материалов, так как отдельные виды ХТО довольно длительны, – например, время азотирования некоторых сплавов достигает нескольких десятков часов.

Принято считать, что при проведении ХТО сталей, например, цементации, процесс описывается следующей формулой



где $C[Fe]$ – раствор углерода в железе.

Но анализ этой реакции приводит к выводу, что она в физическом аспекте недостаточно отображает реальные процессы.

Относительно процессов диффузии в сплавах и влиянии на них водорода и кислорода при использовании концентрированных потоков энергии (КПЭ), которые характеризуются высокими температурами, большими скоростями нагрева и охлаждения, действием ударных волн и пр., то их только начинают изучать. Целью этой работы является, рассмотрение некоторых особенностей влияния состава газовой среды на процессы при ХТО металлов и сплавов.

Анализ полученных нами экспериментальных материалов, часть которых приведена на рис. 1-6, с привлечением соответствующих литературных данных [1-17 и др.] позволяет отметить следующее:

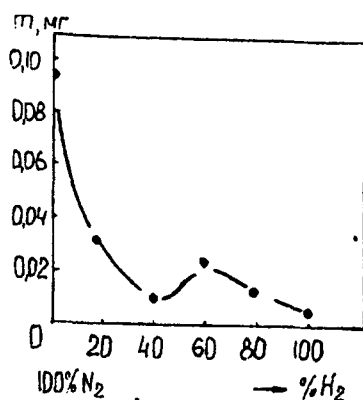


Рис. 2. Зависимость ионной эрозии титана от состава смеси азота с водородом (50 кэВ) при 850°C

1. В газовой фазе в зоне физико-химического и термического влияния (ФХТВ) при применении КПЭ возникает и развивается комплекс сложных процессов. Влияние состава газовой смеси на развитие этих процессов определяется суперпозицией ряда факторов, которые зависят как от условий обработки (тип и параметры источника КПЭ, время влияния, содержание водорода и кислорода в газовой смеси и пр.), так и составом и структурой обрабатываемых сплавов.

2. Известно, что поглощение водорода и кислорода, их взаимодействие с другими элементами, диффузионная подвижность зависят от структуры и композиции сплавов. Их влияние на развитие процессов на поверхности металлов и сплавов, в свою очередь, будет зависеть от ряда факторов. Поэтому при рассмотрении влияния водорода и кислорода на поверхностные процессы при использовании конкретных источников КПЭ необходимо учитывать эти обстоятельства.

3. Какие же концентрации водорода, которые вводятся в газовую смесь, можно считать оптимальными в отношении к инициированию физико-химических процессов? Имеющиеся данные свидетельствуют, что существуют некоторые концентрации, которые обеспечивают в этом отношении максимальный эффект. Явление имеет экстремальный характер. Можно считать, что оптимальное влияние водорода будет определяться конкретными условиями ХТО: составом сплавов, концентрацией водорода в газовой среде, температурными и физико-химическими условиями (при использовании различных КПЭ), реакциями, которые происходят в газовой фазе, в пограничных слоях, в более глубоких объемах металла и т.п.

4. Известно, что при синтезе аммиака в качестве катализатора используется железо, однако, как отмечено в [15], химия процессов, которые имеют место на поверхности, длительное время оставалась загадочной. При рассмотрении этого явления в условиях ионной бомбардировки было показано, что в результате протекающих реакций появляется радикал NH . А потом взаимодействие $FeNH$ с водородом, приводит к образованию аммиака. Таким образом, исследования [15] устанавливают следующие стадии реакции синтеза аммиака

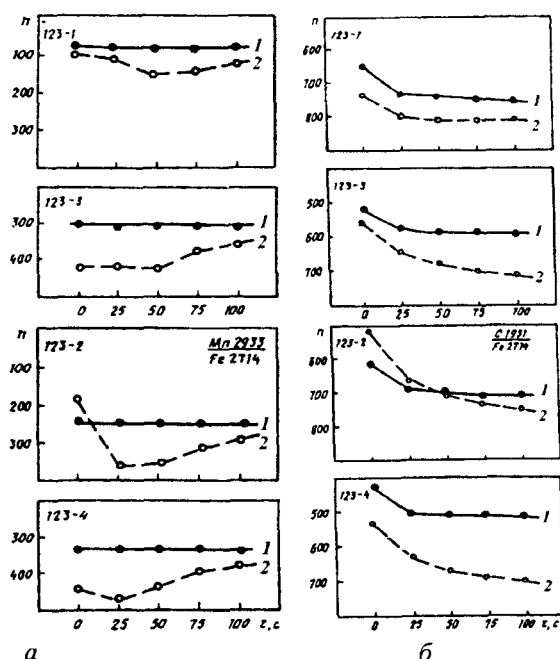
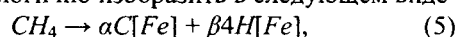


Рис. 3. Кинетические кривые поступления: а – марганца в излучающее облако (1 – отжиг, 2 – цементация и закалка); б – углерода в излучающее облако (1 – отжиг; 2 – азотирование)*

* Предполагается в первом приближении, что интенсивность спектральных линий элементов и основного элемента сплава (железо, титан и др.) определяется их испалением [16].

Итак, при обсуждении процессов, которые имеют место в зоне влияния КПЭ на металлы и сплавы в определенных условиях, необходимо учитывать возможность протекания реакций упомянутого типа.

5. В частности, например, соотношение (1), которое характеризует процесс диссоциации метана при цементации сталей, более логично изобразить в следующем виде



где $C[Fe]$ — концентрация углерода в железе; $H[Fe]$ — концентрация водорода в железе; α и β — коэффициенты, которые описывают удельный вес (пропорциональность) перехода углерода и водорода из газовой фазы в металл соответственно.

6. Особенности процесса взаимодействия газов с металлами при высоких температурах (в плазменной металлургии) приведены в [15]. При этом даются характеристики концентрации отдельных компонентов в водородной, азотной и кислородной плазме, а также реакции, которые протекают между ними и с металлами. Характерной является довольно сложная их зависимость от температуры. Высокие температуры приводят к развитию реакций, дающих возможность образования соединений с инертными газами. Молекулярные газы в состоянии плазмы переходят в атомарное состояние. При этом отмечается, что если при плазменной переплавке металлов

последние служат катодом, то электрическое поле совершает превосходящее влияние на сорбцию газов металлами из плазмы. При этом анод поглощает газы химическим путем, а катод – электрическим. В этом случае объем азота, который поглощен металлом, определяется стандартной растворимостью и его парциальным давлением независимо от электрических характеристик плазменной дуги.

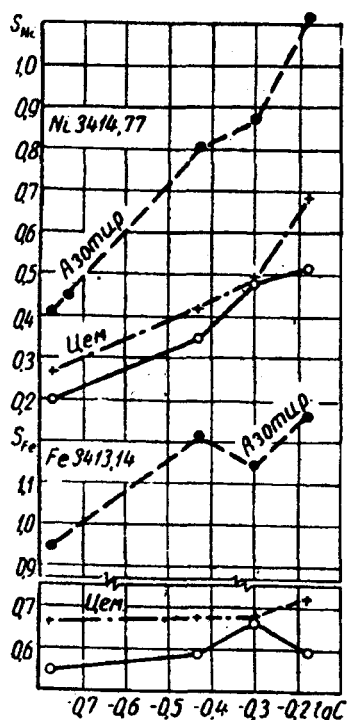


Рис. 4. Кривые изменения почернений спектральных линий никеля и железа для азотированных, цементованных и отожженных образцов стали 38ХМЮА. Искровое возбуждение: $U = 12$ кВ, $C = 0,01$ мкФ, $L = 0,01$ мГн, предварительное обжигание 60 сек.

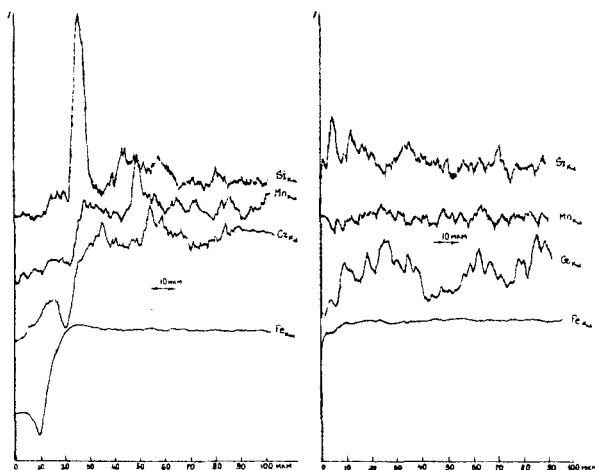
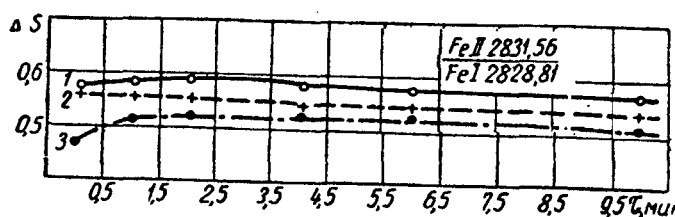


Рис. 6. Изменение интенсивности рентгено-спектральных линий отдельных элементов в стали 38ХМЮА после обжига. Справа – на краю образца без обжига (для оценки «краевого эффекта»)



ментов в сплавах резко отличается при использовании лазерного излучения, разрядов конденсированной искры и дуговых разрядов, эрозионные же процессы зависят от температуры нагрева металла (рис. 2) и т.п. В этих случаях для определения толщины «рабочего» слоя металла надо учитывать разность скоростей окислительных, диффузионных, эрозионных и др. процессов. Существенное значение имеет то обстоятельство, что протекающие процессы зависят от характера источников нагрева. В работе [15] отмечается, что в сравнении с обычным нагревом растворимость самого водорода в железе и никеле возрастает почти в два раза в случае адсорбции из плазмы. Такой же эффект установлен и для сплавов титана.

10. Влияние водорода на инициирование диффузионных процессов в металлах, а также в газовой фазе и в пограничных участках должно быть учтено в общем виде с помощью введения некоторых коэффициентов в следующую формулу

$$D = \beta D_0 \exp\left(-\frac{\alpha Q}{RT}\right), \quad (6)$$

где α – коэффициент, учитывающий изменение энергии активации химических процессов и диффузии; β – коэффициент, который характеризует процессы возбуждения и ионизации.

Особое значение имеет то обстоятельство, что при высокой температуре молекулы водорода диссоциируют с поглощением большого количества тепла

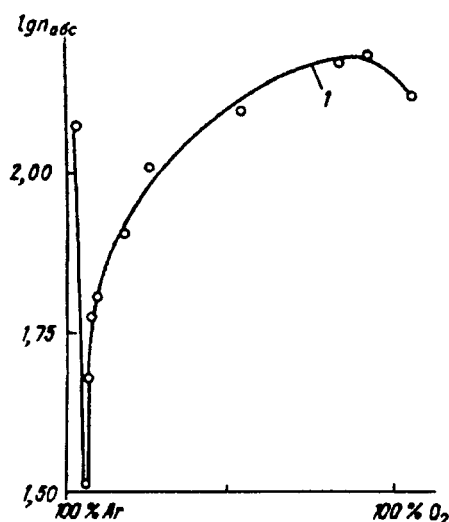


Рис. 7. Зависимость интенсивности линий титана 498 нм (1) от состава смеси аргон-кислород в дуговом разряде [17]

Это тепло затем выделяется с большим тепловым эффектом при образовании из атомов молекул. Эффект с успехом используется в горелках атомного водорода, в которых на поверхности металла за счет образования его молекул может быть достигнута температура выше 4000°C. Таким образом, эти процессы, которые обусловлены действием водорода *in statu nascendi* (в состоянии зарождения, в момент образования), необходимо учитывать при рассмотрении процессов в зоне действия КПЭ, инициированных его влиянием.

11. Особое значение имеют те факты (рис. 4, 5, 7), что при использовании КПЭ, например, тлеющего разряда (см. табл.) значительное развитие получают процессы возбуждения и ионизации [18, 19 и др.]. Эти явления необходимо учитывать при изучении рассматриваемых процессов.

11. Хотя высказанные особенности влияния состава газовой среды на протекание указанных процессов предложены для рассмотрения процессов, связанных с использованием КПЭ, но ряд этих положений может быть распространен и на явления, которые имеют место при реализации традиционных (печных) способов цементации, азотирования и др.

В более широком плане появляется возможность регулировать за счет этого физико-химические процессы как на поверхности материалов, которые обрабатываются, так и в более глубоких слоях, получая заранее заданные свойства в разных объемах обрабатываемых изделий.

Все вышеизложенное указывает на необходимость дальнейшего развития теоретического и экспериментального изучения роли состава газовой среды в рассматриваемых процессах, а также в сопредельных направлениях, которые характеризуются использованием различных газовых сред в соответствующих технологиях.

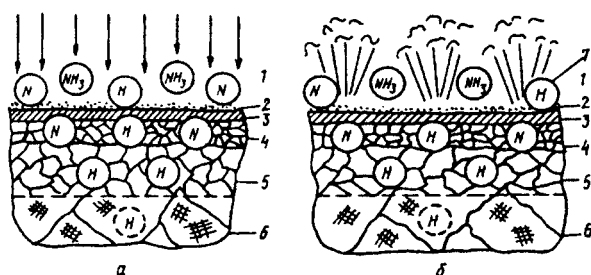


Рис.8. Схема диффузионных процессов в зоне воздействия квазиравновесных (а) и импульсных (б) источников КПЭ: 1 – газовая среда; 2 – граничный слой газовой фазы – поверхность металла; 3 – поверхностный слой металла (зона химических реакций); 4 – реакционный подповерхностный слой; 5 – глубинные слои, насыщенные водородом; 6 – матрица; 7 – места контактов электрических разрядов и лазерные кратеры при импульсной обработке

* К сожалению, в приводимом в [19] перечне процессов, происходящих в поверхностных слоях сплавов при азотировании сталей в тлеющем разряде не учитываются химические реакции, являющиеся основными при ХТО металлов и сплавов

Процессы, в поверхностных слоях металлов, сопровождающие ХТО концентрированными потоками энергии, могут быть представлены следующей схемой (рис. 8).

От ранее предложенных схем она отличается тем, что реакционная зона представляет собой многослойный (по крайней мере 4-5 слоев) объем металла (по типу «сэндвича»). Особое значение имеет то обстоятельство, что водород существенно инициирует плазмохимические реакции, например, образование карбидов и нитридов. Естественно, учитывая разнообразие процессов, сопровождающие воздействие различных источников энергии на материалы, удельный вес каждого из названных слоев может существенно изменяться в зависимости от конкретного источника.

Таблица

Главные составляющие процесса вакуумно-диффузионной модификации поверхности в тлеющем разряде [20]

Позиция	Описание процессов
1	Бомбардировка поверхности частицами падающего потока
2	Ионно-электронная и ударно-электронная эмиссии
3	Термоэлектронная эмиссия
4	Передача энергии от частиц падающего потока поверхности и ее нагревание
5	Ступенчатая ионизация частиц газовой среды
6	Формирование ионной составляющей падающего потока
7	Столкновения атомов диффузанта с распыленными фрагментами поверхности, образование молекул диффундидов, осаждение диффундидов на металлическую поверхность под направленным действием падающего потока
8	Рекомбинация атомарных ионов диффузанта приповерхностными электронами, осаждение атомов диффузанта на поверхность, столкновение их с атомами металла, образование диффундидов
9	Осаждение распыленных фрагментов и отдельных атомов металла на металлическую поверхность под направленным действием падающего потока
10	Распыление в результате бомбардировки падающим потоком поверхности на отдельные атомы и фрагменты (группы атомов)
11	Последовательное преобразование низших диффундидов в высшие с выделением свободных атомов диффузанта и их диффузией в глубину поверхности вследствие градиента концентрации и ударного действия падающего потока
12	Столкновения молекул диффузанта с распыленными фрагментами поверхности, диссоциативная рекомбинация молекул на атомы, образование молекул диффундидов, осаждение их на металлическую поверхность под действием падающего потока
13	Диссоциация молекул диффузанта в результате удара о поверхность, образование атомами диффузанта вместе с атомами поверхности диффундидов на поверхности
14	Рекомбинация молекулярных ионов диффузанта при столкновении с поверхностью, диссоциация молекул на атомы, образование атомами диффузанта и металла молекул диффундидов
15	Ионизация молекулы диффузанта, которая находится в адсорбционном монослое, в результате удара частицами падающего потока, рекомбинация иона поверхностным электроном, диссоциация молекул на атомы, образование атомами диффузанта и металла молекул диффундидов
16	Адсорбция молекул поверхностью
17	Адсорбция атомов поверхностью
18	Упругое отражение частиц падающего потока поверхностью, вторичная бомбардировка со всеми последующими энергетически возможными процессами
19	Ударная имплантация частиц газа и поверхностных атомов в глубину поверхности
20	Резонансная перезарядка между молекулами диффузанта и атомами металла с последующей диссоциативной рекомбинацией, диффузия атомов диффузанта в глубину поверхности, образование диффундидов
21	Резонансная перезарядка между ионами и частицами газовой среды, формирование нейтральной составляющей падающего потока
22	Возбуждение и гашение частиц газовой среды с излучением фотонов
23	Рекомбинация молекулярных ионов с диссоциацией молекулы, возможной ступенчатой или ударной ионизацией атомов
24	Рекомбинация ионов
25	Ионизация частиц газовой среды
26	Десорбция под влиянием ударного действия падающего потока
27	Тепловая десорбция

Согласно [19], химико-термической обработкой (ХТО) называют процессы диффузионного поверхностного насыщения металла или сплава одним или несколькими элементами в условиях повышенных температур; обеспечивает изменение состава, структуры и свойств поверхностного слоя. Однако, существующие ХТО довольно разнообразны. Поэтому логичнее говорить о том, что они являются по существу комбинированными поскольку их состав, наименование компонентов, температуре процесса, а также особенности нагрева и охлаждения меняются в довольно широких пределах.

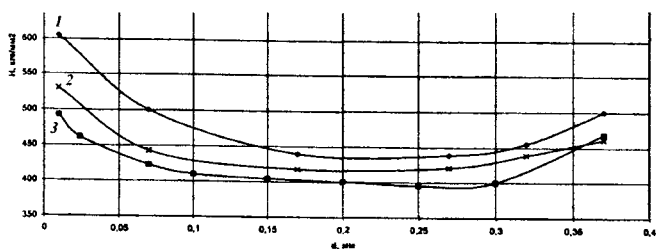


Рис. 9. Влияние условий комбинированного режима (цементация + азотирование) нержавеющей стали на микротвердость и толщину поверхностных слоев с промежуточным применением паров воды: 1 – 2 часа; 2 – 1 час; 3 – 30 минут

Поэтому второй задачей настоящего сообщения является рассмотрение особенностей некоторых из таких вариантов применения комбинированных методов газовой химико-термической обработки металлов и сплавов.

При проведении опытов в качестве испытываемой газовой среды использовались аммиак, пропан-бутан, кислород, воздух, водяные пары. Объектом изучения являлись малоуглеродистая и нержавеющая стали.



Рис. 10. Вид зоны сплавления низкоуглеродистой стали с трубкой из нержавеющей стали (слева) при вариации состава газовой смеси (~800°C) $\times 10$

Были проведены опыты по азотированию, цементации в комбинированных режимах (азотирование + цементация с предварительным и промежуточным применением указанных газов).

Обобщение полученных данных позволяет отметить существенное влияние состава газовой среды на свойства испытываемых сплавов (рис. 1, 2). Надо отметить, что с увеличением времени промежуточного действия паров воды (от 30 мин. до 2^х час.) микротвердость заметно увеличивается. Толщина реакционно-диффузионной зоны также возрастает.

Значительное изменение структуры и свойств приводит к заключению о возможности существенно влиять на свойства сталей путем изменения температуры, времени обработки, состава газовой среды и давления.

При проведении опытов с вариацией состава газовой среды и длительности ХТО было установлено явление образования тестообразного (квазизидкого) состояния в простых и сложнoleгированных сталях при их нагреве ниже температуры аллотропического превращения в смесях паров воды, аммиака и углеродно-азото-водородных газов. Сущность явления заключается в том, что насыщение сталей при определенных условиях (~ 800°C, состав газовой смеси и др.) приводит к потере устойчивости кристаллической решетки с образованием тестообразного (квазизидкого) металла (рис. 10). Это явление вносит коренные изменения в представления о физико-химических превращениях в металлах при нагреве в определенной газовой среде. Практическое значение этого процесса заключается в создании новых технологических процессов химико-термической обработки металлов и сплавов, а также их сварки, которые отличаются по сравнению с традиционными технологиями меньшим расходом энергии, ускорением процессов, а также большей экологичностью.

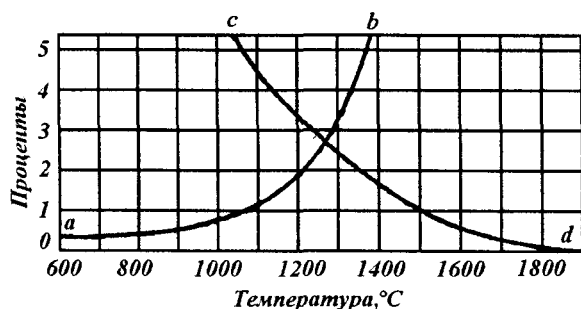


Рис. 11. Влияние температуры на концентрацию углерода в сплавах железо-углерод при их цементации (по Д.К. Чернову) [5]

Не совсем ясной является роль водяного пара в этих процессах. Так, согласно [20-22] введение в кислород водяного пара до 40-50% при продувке жидкого чугуна в конвертере приводила к интенсификации процесса в результате практически полной диссоциации водяных паров. С другой стороны, известно, что диссоциация водяных паров при температуре жидкого чугуна крайне незначительна. Таким образом, возникает вопрос, может ли диссоциация водяных паров заметным образом влиять на процессы, например, цементации при ХТО ста-

лей в обычных условиях (примерно 1100-1200°C). Или же в этих условиях процесса идет интенсивная диссоциация паров воды, приводящая к образованию водорода, который затем приводит к усилению диффузионных процессов ХТО, что было установлено ранее [11, 14-17].

Можно предполагать, что речь идет о столь сильном насыщении металла углеродом или азотом, что насыщение ими стали приводит к существенному снижению температуры плавления металла. Так, еще в [18] отмечалось, что лучшей температурой при заводской цементации считается температура приблизительно 1000-1100°C. При более низкой температуре железо цементуется сравнительно медленно и слабо, при более высокой полученный продукт может расплавиться, обратившись даже в чугуны (рис. 11). На этом рисунке линия *cd* показывает, при какой температуре плавится железо, насыщенное известным количеством углерода.

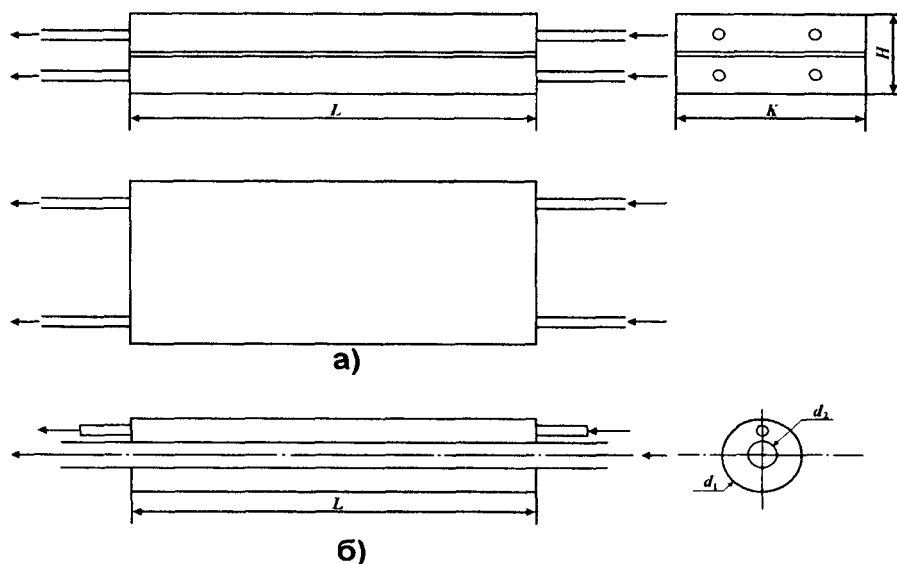


Рис. 12. Схемы комбинированной одновременной ХТО листовых (а) и трубчатых (б) изделий



Рис. 13. Микроструктура трубчатого образца нержавеющей стали при одновременном азотировании (внешний слой) и цементации (внутренний слой) $\times 10$

Дополнительные исследования были направлены на изучение возможности расширения способов ХТО металлов и сплавов. В результате проведенных опытов были созданы методы для одновременной обработки в соответствующих контейнерах листовых и трубчатых образцов с целью одновременного получения на их разных поверхностях, например, азотированных или цементированных слоев и т.д. (рис. 12, 13) [20, 21]. Так, можно представить различные схемы их реализации в случае одновременной обработки нескольких плоских образцов или при обработке уже готовых узлов, например, теплообменных аппаратов и т.д. Расширение границ применения комбинированных способов позволит увеличить число вариантов их использования и получить

еще больше выгоды в разных аспектах: ресурсосберегающем, экологическом и др.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуті особливості формування реакційно-дифузійної зони при газовій хіміко-термічній обробці металів і сплавів з використанням концентрованих потоків енергії. Висловлені деякі розуміння з приводу розробки фізичної моделі процесів хіміко-термічної обробки металів і сплавів.

SUMMARY

In work features of formation reactionary-diffusion zones are considered at gas chemical and thermal treatment metals and alloys with use of the concentrated streams of energy. Some reasons concerning development of physical model of processes of chemical and thermal treatment metals and alloys are stated.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Толковый металлургический словарь. Основные термины / Сост.: Г.А. Лопухов, В.А. Цирульников, В.И. Куманин и др. Под ред. В.И. Куманина. – М.: Рус. яз., 1989. – 446 с.
2. Буравлев Ю.М., Барьяхтар В.Г., Милославский А.Г. Особенности влияния водорода на диффузию элементов при ХТО углеродистых сталей и титана // Тезисы Межреспубликанской н.-т. конференции «Термодинамика технологических систем». – Краматорск, 1993. – С. 16-17.
3. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
4. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
5. Гаделшин К.Г. Состав атмосферы для газовой нитроцементации стальных изделий: А.с. 285805 СССР, МКИ С23С 8/32. Гаделшин К.Г. (СССР) – Заявл. 17.07.87.
6. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шпис и др. – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.
7. Похмурский В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів, ФМІ, 1998. – 208 с.
8. Водород в диффузионных процессах химико-термической обработки металлов и сплавов / В.Г. Барьяхтар, Ю.М. Буравлев, А.Г. Милославский и др. – Киев, Наукова думка, 1999. – 256 с.
9. О влиянии кислорода на процессы химико-термической обработки металлов и сплавов / В.Г. Барьяхтар, Ю.М. Буравлев, В.П. Шевченко, А.Г. Милославский, Н.П. Иваницын. – Донецк, 2000. – 86 с. (Препр. / ДонНУ № 2000-2).
10. Иванов А.И., Пугачева Т.М. Современные методы оксидирования стальных изделий, область и перспективы их использования // Сб. докл. Международного н.-т. симпозиума «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (ОТТОМ-2). – Харьков, 2001. – С.107-111.
11. Способ ионного азотирования: А.с. 1459285 СССР, МКИ 4 С'23 С 14/46. Буравлев Ю.М., Лабзин В.Г., Милославский А.Г. и др. (СССР). – № 4281806; Заявл. 13.07.87.
12. Бар'яхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Милославський О.Г. Особливості впливу водню на дифузійні процеси при хіміко-термічній обробки металів і сплавів концентрованими потоками енергії // Вісті Академії інженерних наук України. – 1994. – № 3. – С. 21-28.
13. Федоров В.В. Использование ускорения диффузионных процессов при наводороживании в химико-термической обработке металлов // Сб. материалов Первой международной конференции «Водородная обработка материалов». – Донецк, МИА, 1995. – С. 38.
14. Буравлев Ю.М., Милославский А.Г., Кушнир М.П. О влиянии водорода на диффузионные процессы в сплавах при их химико-термической обработке // Сб. материалов Первой международной конференции «Водородная обработка материалов». – Донецк, МИА, 1995. – С. 39.
15. Kosmder H., Hardt P. // Stahl und Eisen. – 1960. – В 270, № 8. – S. 303-320.
16. Daubersy I. // Revue de 'Metallurgie. – 1951. – XLVII. N 1.
17. Металлургия стали / Е.В. Абросимов, И.И. Аншелес, В.А. Кудрин и др. М.: Металлургиздат, 1961. – 679 с.
18. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. Явление возникновения водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металлов // Откр., изобрет., промышл. обр., товарные знаки. 1986. – № 31. – С. 1.
19. Чернов Д.К. Сталелитейное дело (1899 г.). Д.К. Чернов и наука о металлах. Под ред. Н.Т. Гудцова. – М.-Л.: Металлургиздат, 1950. – 564 с.
20. Пастух И.М. Модель поверхностных процессов при азотировании в тлеющем разряде // Сб. докл. Международного н.-т. симпозиума «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (ОТТОМ-7). – Харьков, 2006. – Т. 1 – С. 128-227.
21. Пат. 3330 Украины, МКИ 7 С23 С8/26. Спосіб хіміко-термічної обробки металевих трубчастих виробів. Буравлев Ю.М., Милославський О.Г., Іваніцин М.П. та інші. – № 2004010409; Заявл. 20.01.2004; Опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11.
22. Пат. 6822 Украины, МКИ 7 С23 С8/26. Спосіб хіміко-термічної обробки металевих листових виробів. Буравлев Ю.М., Милославський О.Г., Іваніцин М.П. та інші. – № 20041109808; Заявл. 29.11.2004.

Надійшла до редакції 17.03.2006 р.

ФРАГМЕНТАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Л.С. Метлов,

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Введение

Поведение твердых тел самой различной природы при сильных внешних механических воздействиях сопровождается процессами разрушения и фрагментации. Длительное воздействие внешних механических напряжений на хрупкие тела, например, горные породы на больших глубинах, на начальной стадии определяет кинетику накопления микротрещин, а на последней стадии макроскопическое разрушение. В противоположном, казалось бы, случае интенсивных пластических деформаций (ИПД) металлов достаточно быстрое воздействие больших внешних механических напряжений приводит к формированию предельной фрагментированной структуры зерен. То же самое в случае внезапных выбросов угля и газа (ВВУГ) в процессе выброса под воздействием тектонических напряжений происходит измельчение материала вплоть до создания в некоторых случаях супермелкой фракции – «бешеной муки». Казалось, все эти случаи сильно различаются между собой, и не могут быть описаны с единых позиций, однако, с точки зрения термодинамики они отличаются только каналами диссипации энергии, полученной от работы внешних сил. В первом случае этим каналом является генерация микротрещин, их развитие и слияние, во втором случае образование новых высокоугловых границ, и как следствие дробление зерен, а в последнем случае ударное разрушение частиц в результате их взаимодействия в процессе выброса.

Будем полагать, что процесс фрагментации является стационарным, возникающие сильно неравновесные потоки сбалансированы и слабо влияют на протекание остальных квазиравновесных процессов. Система, фактически, разбивается на две относительно слабо взаимосвязанные подсистемы, в одной из которых по границам фрагментам протекают сильно неравновесные процессы, а во второй в объеме частиц процессы деформирования имеют квазиравновесный характер. Частицы деформируются и фрагментируются под действием относительно небольших «остаточных» упругих напряжений, оставшихся от неполной диссипации энергии в первой подсистеме. С другой стороны, наличие сверхпластической смазки между частицами, роль которой в случае ИПД играют процессы межзеренного проскальзывания, а в случае ВВУГ наличие выделившейся газовой компоненты, определяет относительно слабое взаимодействие частиц второй подсистемы между собой. Вследствие этого, не взирая на контакт частиц вдоль большой поверхности, их формально можно описывать в приближении разреженного газа. Сильным взаимодействием частиц при таком рассмотрении следует считать такое взаимодействие, при котором происходит дробление зерен, слабым же – взаимодействие, при котором дробление зерен либо отсутствует, либо существенно замедляется. Тогда при достижении режима ИПД или ВВУГ, при котором размеры частиц стабилизируются и перестают меняться, мы попадаем в область слабого взаимодействия. Именно, для описания эффекта достижения предельного размера зерна, и в области близкой к ней, будут в наибольшей степени справедливы принципы квазиравновесной термодинамики, и весь тот подход, который будет рассмотрен ниже.

Общие соотношения.

Основной закон термодинамики для простых тел можно записать в виде:

$$du = \delta A + \delta Q = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + T ds', \quad (1)$$

где u – плотность внутренней энергии; A – работа внешних сил; Q – теплоты; σ_{ij} , ϵ_{ij} – тензор напряжений и деформаций; T , s' – температура и энтропия (за счет внешних источников тепла).

Первая часть равенства отражает закон сохранения энергии – внутренняя энергия системы меняется ровно настолько, какова работа совершенная внешними телами и сколько тепла вошло в систему через ее внешние границы. Эта часть равенства справедлива как для равновесных (обратимых), так и для неравновесных (необратимых) процессов. Вторая часть равенства справедлива только для равновесных процессов, так как для его записи используется специфически определенная величина – энтропия. Поскольку часть работы внешних сил идет на внутренний разогрев, то работу внешних сил можно разбить на обратимую и необратимую часть:

$$du = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^e + \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^n + T ds'. \quad (2)$$

Необратимая часть работы внешних напряжений (последнее слагаемое) идет на образование объектов с избыточной потенциальной энергией – тепловых фононов, микротрещин, границ зерен и т.д., которые и определяют каналы диссипации энергии. Если положить, что имеется только тепловой канал диссипации, то вся необратимая часть работы превращается в тепло, и следует положить

$$\sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^n \equiv T ds'' , \quad (3)$$

где S'' – дополнительное производство энтропии за счет внутренних процессов. Объединяя производство энтропии от внешних и внутренних источников, получим термодинамическое тождество, которое объединяет первый и второй законы термодинамики для простых тел:

$$du = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^e + T ds . \quad (4)$$

Обычное термодинамическое неравенство, объединяющее первый и второй законы термодинамики, получится, если к тождеству (4) еще раз прибавить необратимую часть работы внешних сил, которая, фактически, уже учтена в тепловом слагаемом:

$$du \leq \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^e + T ds . \quad (5)$$

Таким образом, термодинамическое неравенство (5), объединяющее первый и второй законы термодинамики, является всего лишь ущербным выражением общего термодинамического тождества (4).

Если же необратимая работа идет не только на разогрев, но и на создание высокоэнергетических объектов типа различного рода дефектов, и в частности, дополнительных границ при ИПД или ВВУГ, то тождество (3) следует переписать в виде:

$$\sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^n \equiv T ds'' + \varphi dh , \quad (6)$$

где φ и h – сопряженная пара термодинамических переменных, которая характеризует дефектность материала (пока предполагается наличие дефектов только одного типа). Назовем переменную φ статической температурой, а h статической энтропией. Тогда термодинамическое тождество для тела с одним видом дефектов будет иметь вид [1-3]:

$$du = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^e + T ds + \varphi dh \quad (7)$$

Статическая температура будет тем выше, чем выше энергия каждого атома границы, и чем «толще» сама граница, то есть чем выше уровень ее неравновесности. Уровень неравновесности границ повышается с ростом уровня фрагментации материала. Поэтому между статической температурой и обратной величиной размера зерна в случае ИПД существует некоторая монотонная зависимость. Малые значения φ соответствуют более крупным зернам, в пределе монокристаллу, большие значения этого параметра соответствуют более мелкому зерну, а бесконечно большие значения – аморфному состоянию в случае ИПД или достижению состояния «бешеной муки» в случае ВВУГ.

Вычитая из (7) связанную энергию в форме тепловой части $T s$ и, по аналогии, в форме статической части от вклада микротрещин или границ зерен φh получим выражение для приращения свободной энергии:

$$df = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}^e - s dT - h d\varphi . \quad (8)$$

Формально, соотношение (7) описывает изменение внутренней энергии системы от внешних воздействий, которое осуществляется через ее внешние границы в форме потоков работы и тепла. Последнее слагаемое в этом контексте должно быть потоком границ. Допуская, пока чисто формально, возможность такого потока границ зерен, и, рассматривая приращение свободной энергии как полный дифференциал своих аргументов ϵ_{ij}^e , T и φ , дуальные им термодинамические переменные определим как:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} , \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial f}{\partial \epsilon_{ij}^e} , \quad h = -\frac{\partial f}{\partial \varphi} . \quad (9)$$

Однако, фактически, микротрещины и границы новых зерен являются неподвижными объектами, и при разрушении и фрагментации возникают внутри системы и не могут попадать в систему в форме потока от внешних границ. Поэтому указанное в (9) значение параметра h не может быть уравновешено дуальной ему внешней обобщенной силой, и он будет медленно релаксировать к своему нулевому стационарному значению. Условие равновесия системы в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = 0 , \quad (10)$$

что совпадает с условием экстремальности свободной энергии по внутренним параметрам [4]. Ненулевое же значение h будет определять кинетику релаксации системы к стационарному значению в соответствии с уравнением Ландау-Халатникова:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial f}{\partial \varphi} \quad (11)$$

Параметр γ зависит от характера взаимодействия двух выделенных подсистем, и неявно от температуры и внешних напряжений.

Упрощенная модель.

Свободная энергия сложным образом зависит от своих аргументов, и определяется микроскопическими механизмами деформирования такими, как индивидуальное и коллективное движение дислокаций, их самоорганизация, формирование фрагментов границ, объемной и зернограничной диффузии, ударной динамической и обычной рекристаллизации и т.д. Поскольку определение явного вида такой зависимости является трудноразрешимой задачей, применим стандартный в таких случаях прием, а именно, разложим свободную энергию в ряд по ее аргументам. Ограничимся вначале разложением свободной энергии вплоть до кубических слагаемых [1-3]:

$$f(\varepsilon_{ij}, \varphi) = f_0 - h_0 \varphi + \frac{1}{2} a \varphi^2 - \frac{1}{3} b \varphi^3 + \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2 - g \varphi \varepsilon_{ii}^e - \frac{1}{2} \bar{\lambda} \varphi (\varepsilon_{ii}^e)^2 - \bar{\mu} \varphi (\varepsilon_{ij}^e)^2 + e \varphi^2 \varepsilon_{ii}^e + \alpha \varphi T + \alpha_g \varphi T \varepsilon_{ii}^e \dots \quad (12)$$

Постоянные h_0 , a , b выражают зависимость свободной энергии квазиравновесной подсистемы от статической температуры при отсутствии внешних воздействий. Остальные параметры описывают внешние механические, температурные или смешанные воздействия. Упругие остаточные напряжения учитываются с точностью до квадратичных вкладов через первые два инварианта тензора деформаций. Полагается, что вследствие высокой релаксации в неравновесной подсистеме напряжения, при которых проявляются кубические вклады, не успевают развиваться. Для грубой оценки температурных эффектов при ИПД зависимость от T в данном варианте модели учтена только в линейном приближении. Вводя эффективные параметры

$$h_0^* = h_0 + g \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2 + \alpha T + \alpha_g T \varepsilon_{ii}^e, \quad (13)$$

$$a^* = a + 2e \varepsilon_{ii}^e,$$

выделим явную зависимость свободной энергии от параметра φ :

$$f(\varepsilon_{ij}, \varphi) = f_0 - h_0^* \varphi + \frac{1}{2} a^* \varphi^2 - \frac{1}{3} b \varphi^3 + \dots \quad (14)$$

Физический смысл входящих в формальное разложение (8) и (9) коэффициентов можно определить исходя из уравнения Ландау-Халатникова (6), записанного в явном виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \gamma (h_0^* - a^* \varphi + b \varphi^2) \quad (15)$$

Положительный знак указывает, что на то, что данные слагаемые (первое и последнее) описывают процессы генерации микротрещин или новых границ, отрицательный знак для второго слагаемого – заживление микротрещин или укрупнение зерен. Первое слагаемое пропорциональное h_0^* описывает постоянные источники микротрещин или границ, связанные с термическими флуктуациями усиленными тепловым и внешним механическим воздействием. Фактически, это слагаемое учитывает начальную дефектность материала, но на более глубоких структурных уровнях материи – распределение дислокаций, вакансий, точечных дефектов и т.д. В рамках настоящей теории они не учитываются явно (для них нет отдельных термодинамических переменных), но они учитываются косвенно параметром теории h_0^* , как способность материала разрушаться на рассматриваемом структурном уровне – границ зерен, границ частиц, в зависимости подготовленности к этому разрушению на более глубоких структурных уровнях. Тепловые флуктуации и внешние напряжения лишь способствуют реализации этих «запасов» разрушения. Второе слагаемое описывает процессы заживления микротрещин или процессы укрупнения зерен. Эти процессы активизируются с ростом избыточной потенциальной энергии объектов, то есть с ростом неравновесности границ зерен, и связанным с этими ростом внутренних напряжений. Последнее слагаемое описывает нелинейный рост статической температуры за счет лавинообразной фрагментации материала, когда толщина границы становится сопоставимой с линейным размером самого зерна. Объемы зерен как бы стремятся раствориться в собственных границах.

График свободной энергии в данном приближении является кубической параболой (рис. 1), которая в зависимости от знака детерминанта $D = (a^*)^2 - 4 b h_0^*$ будет иметь две основные формы – с двумя экстремумами при $D > 0$ (кривая 1) и без экстремумов при $D \leq 0$ (кривая 2). Реализация типа кубической

параболы будет зависеть не только от параметров материала, но и от параметров обработки ИПД, напряжений и температуры. Наличие минимума свободной энергии предопределяет существование равновесного размера нанозерен в процессе ИПД (предельная структура). Как правило, начальные размеры зерен велики, и в реальном процессе подход к минимуму осуществляется с правой части графика от малых значений Φ . В процессе многоциклового обработки на установке ИПД за каждый цикл материал приближается на какую-то величину к минимуму свободной энергии. При приближении к точке минимума свободной энергии скорость дробления зерна согласно (15) замедляется. Если какой-то иной технологией добиться размера зерен меньшего, чем минимальное значение для данного нагружения, то движение по графику будет осуществляться в противоположном направлении, то есть размер зерна за каждый цикл в процессе ИПД будет увеличиваться. Отсутствие минимума на графике свободной энергии предопределяется такими условиями ИПД, при которых фрагментация достигает атомарных размеров, то есть формируется аморфное состояние материала.

Если, полагая $b = 0$, еще более упростить модель, ограничиваясь только квадратичным приближением, то режим аморфизации в этом случае описываться не будет, но зато описание равновесного режима существенно упростится, и выражение для равновесной статической температуры в этом случае можно записать в явном виде:

$$\varphi_{eq} = \frac{h_0 + g \varepsilon_{ii}^e + \left(\bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 \right) / 2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2 + \alpha T + \alpha_g T \varepsilon_{ii}^e}{a - 2e \varepsilon_{ii}^e} \quad (16)$$

Из решения (16), в частности, видна нетривиальная зависимость равновесного размера зерна от приложенных внешних гидростатических напряжений. Для малых ε_{ii}^e , что эквивалентно малым гидростатическим напряжениям, главный вклад в равновесное значение φ_{eq} будут давать линейные по ε_{ii}^e слагаемые. При растяжении $\varepsilon_{ii}^e > 0$ равновесная статическая температура за счет знаменателя (16) будет увеличиваться, что эквивалентно уменьшению среднего размера зерна, и достигнет бесконечно большого значения при обращении знаменателя в точку $\varepsilon_{ii}^e = a/(2e)$ в нуль, что эквивалентно достижению материалом аморфного состояния. Таким образом, формально небольшие растягивающие гидростатические напряжения могут способствовать более мелкой фрагментации материала при ИПД, однако, такие напряжения трудно реализовать практически. Кроме того, при растягивающих гидростатических напряжениях материал может потерять устойчивость и разрушиться прежде, чем будет достигнуто мелкого зерна.

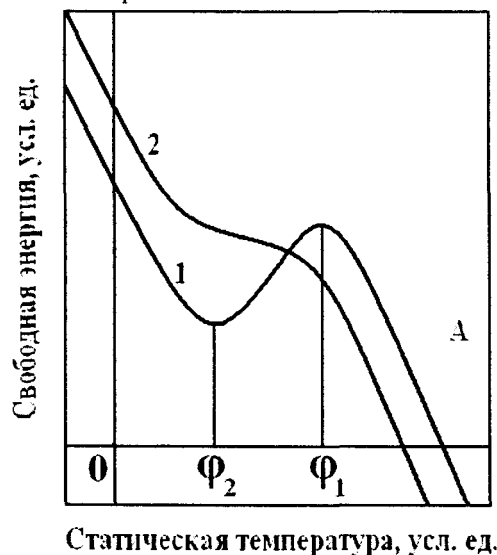


Рис. 1. Основные варианты графиков зависимости свободной энергии от статической температуры: Φ_1 , Φ_2 — значения статической температуры соответствующие максимуму и минимуму свободной энергии, А — область перехода к аморфному состоянию

При сжатии наоборот, $\varepsilon_{ii}^e < 0$ равновесная статическая температура будет уменьшаться, откуда можно сделать вывод, что малые гидростатические давления не способствуют фрагментации материала

при ИПД. Ситуация, однако, принципиально меняется при достижении больших значений упругих сжимающих деформаций, когда преобладающим по тензору деформаций становится вклад квадратичных слагаемых. В этом случае с ростом абсолютной величины ε_{ij}^e статическая температура будет расти, а материал в процессе ИПД будет дробиться на более мелкие фрагменты. Таким образом, теория подтверждает хорошо известный факт, что большие сжимающие гидростатические напряжения (противодавление) способствуют более мелкой фрагментации материала при ИПД.

Более сложная модель.

Таким образом, квадратичное и кубическое приближение позволяет объяснить многие известные особенности поведения материала в процессе ИПД, и предсказать принципиальную возможность достижения методами ИПД аморфного состояния. Представляет, однако, интерес выяснить, что нового может дать учет более высоких степеней в разложении свободной энергии. Разложение свободной энергии вплоть до четвертых степеней по ее аргументам имеет вид:

$$f(\varepsilon_{ij}, \varphi) = f_0 - h_0^* \varphi + \frac{1}{2} a^* \varphi^2 - \frac{1}{3} b^* \varphi^3 + \frac{1}{4} c \varphi^4 + \dots \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} h_0^* &= h_0 + g \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2 + \varepsilon_{ii}^e \left(\frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2 \right) + \\ &+ A \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{jl}^e \varepsilon_{li}^e + \alpha T + \alpha_g T \varepsilon_{ii}^e, \\ a^* &= a - 2e \varepsilon_{ii}^e - \frac{1}{2} \tilde{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 - \tilde{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2, \\ b^* &= b + f \varepsilon_{ii}^e \end{aligned} \quad (18)$$

Теоретические кривые, рассчитанные при следующих значениях параметров теории $h_0 = 0.0008 \text{ м}^{-1}$, $a = 0.7 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}^{-1} \text{ м}^{-2}$, $b = 0.18 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}^{-2} \text{ м}^{-3}$, $g = 0.12 \text{ м}^{-1}$, $\bar{\lambda} = 0$, $\bar{\mu} = -280 \text{ м}^{-1}$, $e = -3 \cdot 10^{-9} \text{ Дж}^{-1} \text{ м}^{-2}$, $c = 0.107 \cdot 10^{-33} \text{ Дж}^{-3} \text{ м}^{-4}$, $\varepsilon_{ij}^e = -0.107$ (остальные параметры равны нулю), приведены на рис. 2. Учет в разложении свободной энергии четвертых (рис. 2) и более высоких степеней по статической температуре и по упругой части тензора деформаций позволяет предсказать принципиальную возможность получения в процессе ИПД двух и более предельных равновесных структур. Первый минимум I соответствует формированию предельной равновесной структуры, и описывает динамическое равновесие процессов дробления зерен и обычной рекристаллизации. Эта предельная структура обычно и формируется на практике. Второй минимум II можно трактовать как достижение динамического равновесия между более быстрыми процессами лавинообразного размножения границ и ударной динамической рекристаллизации. Кривые 1, 2 и 3 описывают зависимость свободной энергии при вариации параметра h_0^* , отвечающего за флуктуационное зарождение внутренних границ в материале, вертикальные линии указывают положения минимумов. Переход от одной кривой к другой можно осуществить посредством изменения скорости деформирования, которая, по сути, является управляющим параметром процесса ИПД. Физическую трактовку более высоких степеней разложения (5-й и выше) свободной энергии по статической температуре трудно дать в рамках имеющихся знаний. Бесконечно большие значения φ , по-прежнему, описывают объемное аморфное состояние материала, которое может быть достигнуто после прохождения в процессе обработки ИПД всех минимумов свободной энергии.

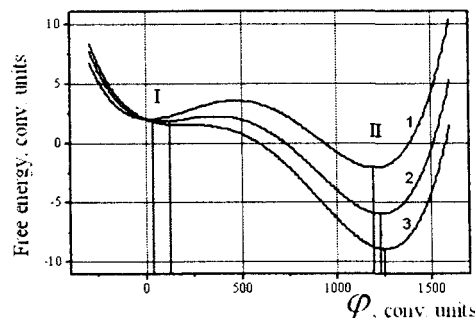


Рис. 2. Зависимость свободной энергии от статической температуры в приближении 4-й степени

Таким образом, учет четвертых степеней в разложении свободной энергии по ее аргументам позволил описать возможность формирования в процессе ИПД двух предельных зеренных структур материала. В настоящее время вторая предельная зеренная структура экспериментально не наблюдалась, и возможность ее существования, фактически, является предсказанием теории. Для экспериментального обнаружения второй предельной зеренной структуры материала необходимо после того, как будет достигнута первая предельная зеренная структура материала, резко увеличить скорость деформирования. Этого можно достигнуть двумя путями – увеличить скорость подачи материала в установку ИПД или при той же скорости подачи резко уменьшить сечение заготовки в процессе обработки. Первую возможность трудно реализовать на имеющихся установках так, как они настроены, как правило, на одну скорость подачи материала. Вторая возможность имеет тот недостаток, что не позволяет сохранять форму заготовки и многократно повторять обработку. Она может рассматриваться только как способ доказательства предсказания теории. Если такие доказательства будут получены, можно будет приступить к разработке более совершенного оборудования для ИПД с переменной скоростью подачи материала.

Возможным препятствием для получения более мелкой зеренной структуры и тем более объемного аморфного состояния может быть то обстоятельство, что с увеличением скорости деформирования будет резко увеличиваться доля тепловой диссипации. Грубый учет тепловых эффектов, который выполнен в рамках принятого приближения, свидетельствует о том, что с повышением температуры размер зерна в предельной структуре будет расти (см. формулу (16)). Поэтому выделившееся тепло не будет способствовать достижению более мелкой структуры. Для правильного теоретического учета всех последствий теплового эффекта необходимо усложнить предложенную модель, например, путем учета взаимодействия двух подсистем. Но уже имеющихся результатов достаточно, чтобы начать разработку более совершенной технологии ИПД для получения материалов с более мелким зерном.

Заключение.

Предложена качественная термодинамическая модель фрагментации материала при обработке металлов методами ИПД. Модель описывает основные режимы, возникающие при обработке металлов с помощью ИПД – режим формирования равновесной предельной структуры зерен и режим аморфизации материала. Показано, что такая предельная структура не является свойством только материала, но зависит также от характера процесса его обработки. Теоретически обосновано влияние на достижение более мелкой фрагментации материала внешнего давления (противодавления). Показано, что для достижения положительного эффекта влияния внешнего давления на процесс фрагментации оно должно быть достаточно большим. Показана принципиальная возможность существования многоуровневой иерархической системы предельных структур и возможность получения методами ИПД объемных образцов с аморфной структурой.

РЕЗЮМЕ

Запропонована якісна термодинамічна модель фрагментації матеріалів при обробці їх методами ИПД. Модель описує основні режими, які виникають при обробці ИПД – режим формування рівноважної граничної структури зерен та режим аморфізації матеріалу. Показано, що така гранична структура не є лише властивістю матеріалу, а й залежить також від характеру обробки. Теоретично обґрунтовано вплив на досягнення більш дрібного зерна зовнішнього тиску (протитиск). Показано, що для досягнення позитивного ефекту зовнішній тиск має бути досить високим. Показана принципова можливість існування багаторівневої ієрархічної системи граничних структур, а також досягнення методами ИПД об'ємних зразків з аморфною структурою.

SUMMARY

A quality thermodynamic model of material fragmentation during the SPD treatment is proposed. The model describes main SPD regimes: the regime of equilibrium limiting structure of grain boundaries and the regime of amorphization of the material. It is shown that such a limiting structure isn't only the property of the material, but depends on kind of treatment too. The role of external pressure (back pressure) in achievement of finer grains is grounded theoretically. It is shown that to achieve smaller grains the external pressure must be large enough. The possibility for existence of multi-level hierarchy of limiting structures is discussed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Метлов Л.С., Морозов А.Ф., ФТВД. – 7. – №3: 58 (1997).
2. Van P., Vasarhelyi B., In Rock Mechanics in the National Interest (Liss-Abindon-Exton(PA). –Tokio: A.A. Balkema publishers: 2001, v.1, p. 767.
3. Metlov L.S. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0204361> (2002).
4. Дьярмати. И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974.

Надійшла до редакції 24.05.2006 р.

УДК 530.1

О СУБСТАНЦИОНАЛЬНОЙ ТЕОРИИ И ЗАКОНЕ СОХРАНЕНИЯ В ДИДАКТИКЕ

*В.Н. Рыжов,**Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Россия*

Как известно, в последние годы своей жизни чл.-корр. НАН Украины, профессор Донецкого национального университета Иван Лукич Повх занимался разработкой субстанциональной теории, которая объединяла бы многие уравнения из различных разделов физики [1]. По его разумению эта субстанциональная теория могла быть применима не только к физике, но и к другим наукам. Особенно его занимала мысль приложить эту теорию к гуманитарным наукам. На эту тему мы с ним несколько раз беседовали, и он высказал идею, что и в дидактике должны быть законы, описываемые общими уравнениями субстанциональной теории.

Идея Ивана Лукича о применимости субстанциональной теории и получаемых в ней уравнений оказалась очень заманчивой, но и такой сложной, что подступиться к ней никак не удавалось. Однако прошло почти десять лет, и начали появляться работы, в которых делались попытки записать уравнения, описывающие процесс обучения.

Автор настоящего доклада сделал попытку применить субстанциональную теорию к дидактике. Почему именно к дидактике? Дидактика, как известно, является частью педагогики, причем наиболее продвинутой в теоретическом плане. Однако проблемы педагогики (и дидактики тоже) настолько сложны, что как однажды сказал знаменитый учитель Виктор Федорович Шаталов, педагогика во столько раз сложнее физики, во сколько раз законов в физике больше, чем в педагогике. А в педагогике есть только один закон – это первый закон Шаталова. Тем не менее, закон сохранения должен быть и в дидактике. Ниже приведу те соображения, которые позволяют наметить основные подходы к построению закона сохранения в дидактике исходя из основных идей субстанциональной теории Ивана Лукича Повха.

Опубликованные в последнее время работы [2-5] показывают неослабевающий интерес к математическому моделированию процесса обучения. Разрабатываемые математические модели процесса обучения должны основываться, помимо прочего, на соответствующих дидактических законах, причем записанных в математической форме. Давно известно высказывание, что любая наука лишь в той мере является наукой, в какой мере использует математику. Однако некоторые ученые считают, что в гуманитарных науках не может быть законов, записанных в математической форме, не принимают они и возможности математического моделирования педагогических явлений, объявляют ненаучными попытки найти и общие закономерности для естественных и гуманитарных наук. На это можно возразить – если все науки описывают окружающий объективный мир, то некоторые законы этого мира должны быть всеобщими. К всеобщим законам относятся законы сохранения, поэтому необходимо вести поиск этих законов. Создается впечатление, что этой проблемой «болеют» исключительно представители естественных наук, а «классические педагоги» продолжают перефразировать старое. Однако пропасть, существующую в настоящее время между естественными и гуманитарными науками, нужно пытаться засыпать с обеих сторон.

Что касается дидактики, то попытки создания дидактических законов в математической форме предпринимаются лишь в последнее время. Поэтому исследователи, пытающиеся построить модели процесса обучения, каждый раз начинают такие законы создавать или записывать по-своему, не всегда учитывая, что в любой развитой науке имеются соответствующие законы сохранения. В таких науках как физика, химия есть несколько законов сохранения. Возможен ли закон сохранения в дидактике? История науки показывает, что законы сохранения имеют место во всех развитых науках. Какая величина или, по-другому, субстанция может сохраняться в процессе обучения? Если взять знания, умения и навыки, то можно сразу заметить, что знания забываются, навыки утрачиваются, умения притупляются, если они человеком постоянно не используются, не тренируются. Однако все знают, что один раз научившись плавать или ездить на велосипеде, человек уже всю жизнь этот навык не утрачивает.

Законы сохранения в наиболее полном виде имеют место в физике и всегда формулируются с использованием таких слов: «для замкнутой системы», «в изолированной системе». Под замкнутой (изолированной) понимают такую систему, которая не взаимодействует с другими внешними телами, не входящими в систему. Если знания сохраняются в нашей памяти, т.е. в коре головного мозга, то можно ли наш мозг считать в этом смысле изолированной системой? На первый взгляд, кажется, что можно, ведь проснувшись, мы помним то, что с нами было до сна. Но также известно, что многое со временем мы забываем, а кривая забывания, открытая более 100 лет назад Г. Эббингаузом даже показывает закон такого забывания. Хотя психологи считают, что информация в памяти человека никогда не стирается, только довольно часто теряется способность выполнить поиск и воспроизвести ее. Хорошо известно, что в памя-

ти пожилых людей хорошо сохраняются события раннего периода жизни и могут даже воспроизводиться в мелких деталях, а вот события последних лет жизни быстро стираются. В тоже время хорошо известно, что профессиональные знания и навыки люди способны сохранять до глубокой старости.

В действительности всегда имеют место внешние, по отношению к процессу обучения, факторы, воздействующие на процесс накопления знаний. Поэтому, если рассматривать систему учитель – ученик, то она является неизоллированной (незамкнутой).

Если считать в первом приближении, что система учитель–ученик является замкнутой, то для знаний, умений и навыков должно иметь место явление сохранения и должен быть соответствующий закон сохранения. Какой же вид может иметь закон сохранения в дидактике? Согласно субстанциональной теории [1] для любой нематериальной субстанции, к которой вероятно можно отнести и знания, находящиеся в памяти человека, закон сохранения знаний можно записать в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial t} + \mathcal{G} \text{grad } Z = 0, \quad (1)$$

где: Z – объем знаний в памяти человека; t – время; $\mathcal{G}$ – величина, которую следует назвать скоростью усвоения знаний обучаемым.

Слагаемое $\frac{\partial Z}{\partial t}$ есть производная по времени от объема усвоенных знаний, т.е. скорость усвоения знаний в процессе научения.

Слагаемое $\mathcal{G} \text{grad } Z$ вероятно можно трактовать как изменение знаний за счет других путей, не относящихся собственно к совместной деятельности учителя и ученика в процессе обучения. И, разумеется, его здесь не следует понимать буквально как градиент по осям декартовой системы координат. Возможно, что это слагаемое описывает влияние самообучения и других внутренних воздействий на дидактический процесс усвоения знаний.

Для случая незамкнутой (неизоллированной) системы в уравнение (1) необходимо ввести дополнительный член j , характеризующий внешнее воздействие на систему, и тогда закон сохранения знаний можно записать в виде:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial t} + \mathcal{G} \text{grad } Z - j = 0, \quad (2)$$

где: Z – объем знаний в памяти человека; t – время; $\mathcal{G}$ – величина, которую можно назвать скоростью усвоения знаний обучаемым.

Член j в уравнении (2) характеризует внешнее воздействие на систему и его возможно трактовать как забывание. В тоже время процессы забывания происходят в коре головного мозга, и относить их к внешним воздействиям по отношению к памяти человека представляется неоднозначным (по крайней мере, на данном этапе развития науки). Поэтому вопрос о характере этого слагаемого в настоящее время остается открытым. Если слагаемое с градиентом относится собственно к дидактическому процессу (учитель–ученик), то член j выступает как характеристика именно внешнего воздействия на систему учитель–ученик в целом. Вопрос о содержании этого воздействия требует исследования.

Скорость усвоения знаний зависит от многих факторов и введение в уравнение оператора градиента от объема знаний позволит учесть их влияние.

Описанный выше подход к записи закона сохранения знаний основывается на субстанциональной теории, которая пытается объединить различные законы сохранения в естественных науках единым законом сохранения субстанции (материальной и нематериальной). Этот подход, как представляется, неявно используют и другие исследователи – в работе [4] описывается математическая модель процесса обучения и приводится уравнение учебного процесса:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = v + \alpha t - b t^2 - \gamma (1 - c t) Z, \quad (3)$$

где: Z – объем знаний; v – объем информации, сообщаемый учителем; t – время; αt – фактор, связанный с функциональными и физиологическими возможностями ученика; $b t^2$ – фактор ограничения восприятия учебного материала (усталость); γ – степень забывания учебного материала; $c t$ – фактор, связанный с адаптацией к процессу обучения.

Как видно из сравнения уравнений (1), (2) и (3), они имеют много общего и не только по внешнему виду. Можно считать, что в уравнении (3) конкретизированы: член, который в уравнении (2) содержит градиент и член, содержащий забывание учебного материала, а также введены дополнительные члены, учитывающие особенности осуществления учебной деятельности обучаемого в процессе обучения.

Авторы работы [4], рассматривая предельный случай, когда $\frac{\partial Z}{\partial t} = 0$, получают из уравнения (2), как они называют, «закон сохранения знаний в дидактике»: $Z = const$. Как видно, этот результат является также частным решением и уравнения (1).

Авторы работы [5] для моделирования процесса накопления знаний используют простое линейное дифференциальное уравнение, описывающее изменение объема накопленных учащимися предметных знаний:

$$\dot{X} = V_o - X / \tau, \quad (4)$$

где: V_o – скорость усвоения знаний учащимися; X – объем знаний; τ – характерное время забывания. Точкой над X обозначена производная по времени.

Как видно из сравнения, по сути, уравнение (4) есть упрощенная форма уравнения (2). Авторы работы [5], используя уравнение (4) и дополнительно записав уравнение для изменения объема накопленных метаузнаний, получают математическую модель, система уравнений которой имеет аналитическое решение. Полученные ими графики зависимости объема предметных знаний от времени обучения имеют вид, близкий к известным из литературы экспериментальным кривым обучения [6, с. 13, 65]. Таким образом, имеющееся соответствие полученных из модели графиков и экспериментальных кривых обучения свидетельствует в пользу правильности используемого подхода к математическому моделированию процесса накопления знаний с использованием (явно или неявно) закона сохранения знаний.

Несколько слов о субстанции. Философский словарь определяет слово «субстанция» как тождественное понятию материи в аспекте и единстве всех форм ее движения. Со времен Декарта различают наличие двух субстанций – материальной и духовной. В современной трактовке эти две субстанции чаще называют материальной и нематериальной. Считается, что материальную субстанцию изучают в естественных и технических науках, а нематериальную – в гуманитарных и общественных науках. Обе эти субстанции являются аддитивными (сохраняемыми) величинами, и это их объединяет. По традиции знания человека относят к духовной сфере, к духовной субстанции. В теории информации определяется, что знания человека это информация. По современным воззрениям информация имеет материальную природу, поэтому знания также следует отнести к материальной субстанции. Эта особенность знания показывает, что между материальной и нематериальной субстанциями не должно быть принципиального различия – обе они отражают объективный мир в его единстве и многообразии. Если для материальной субстанции имеет место закон сохранения (как это показано в естественных науках), следовательно, и для нематериальной субстанции закон сохранения также должен иметь место.

Закон сохранения знаний в дидактике должен существовать, а уравнение этого закона можно записать в самом общем виде и использовать для математического моделирования процесса накопления знаний. Поэтому задача исследователей – конкретизировать входящие в него величины, уточнить влияющие факторы, определить границы его применимости. Следует всегда помнить, что использование математического моделирования позволит нам получить новое знание в дидактике, и которое мы можем даже и не ожидать.

Стоит привести высказывание лауреата Нобелевской премии Е. Вигнера, сделанное им более трети века назад [7, с. 197]: «Математический язык удивительно хорошо приспособлен для формулировки физических законов. Это чудесный дар, который мы не понимаем и которого не заслуживаем. Нам остается лишь благодарить за него судьбу и надеяться, что и в своих будущих исследованиях мы сможем по-прежнему пользоваться им. Мы думаем, что сфера его применимости (хорошо это или плохо) будет непрерывно возрастать, принося нам не только радость, но и новые головоломные проблемы».

Конечно, мы находимся лишь в самом начале пути к построению математической теории обучения, но можно надеяться, что субстанциональная теория, предложенная Иваном Лукичом Повхом в середине 1990-х годов, поможет нам в этом и дальнейшем развитии дидактики.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглядаються шляхи побудови математичної теорії навчання на основі субстанціональної теорії І.Л. Повха.

SUMMARY

In work ways of construction of the mathematical theory of training on the basis of substantive I.L. Povkh's theories are considered.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Повх И.Л. Процессы переноса в физике. Субстанциональная теория. – Донецк: ДонГУ, 1996. – 40 с.

2. Рыжов В.Н. О законах сохранения в дидактике // Инновационные тенденции в системе высшего и среднего образования: Материалы Второй международной заочной научно-методической конференции: В 2 ч. Ч.2. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2005. – 280 с., С. 181-182.
3. Ступина С.Б., Железовский Б.Е., Гуськов А.С. Оценка качества учебного занятия. Там же, с.200–202.
4. Железовский Б.Е., Железовская А.Б. Математическая полиномиальная модель школьного урока. // Инициирование и формирование стратегических векторов развития образования. Материалы международной заочной научно-методической конференции. – Саратов: Издательство «Саратовский писатель», 2004. – 394 с., С.94–96.
5. Минаев О.П., Самойленко П.И., Цыганок М.Н. Максимизация знаний: Выбор образовательной стратегии методом математического моделирования // Приложение к ежемесячному теоретическому и научно-методич. журналу «Среднее профессиональное образование» № 3, (май 2001 г.) с.147–160.
6. Нурминский И.И., Гладышева Н.К. Статистические закономерности формирования знаний и умений учащихся. – М.: Педагогика, 1991. – 224 с.
7. Вигнер Е. Этюды о симметрии. – М.: Мир, 1971. – 320 с.

Надійшла до редакції 21.06.2006 р.

Х І М І Я

УДК 541.127:542.943:535.379

АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ПЛОДОВОВОЩНИХ ПОРОШКОВ

Н.И.Белая, Т.А.Филиппенко, Г.А.Тихонова, Н.Ю.Грибова

При расширении ассортимента жиросодержащих продуктов питания одной из актуальных задач остаётся повышение их биологической ценности, придание продуктам антиоксидантных, радиопротекторных и антимуtagenных свойств за счет введения в рецептуру дополнительных компонентов. В качестве таких компонентов могут использоваться плодовоовощные порошки (ПОП), обладающие рядом ценных технологических свойств: длительный срок хранения, экономичность, удобство в использовании, структуровосстанавливающая способность, обеспечивающая заданную консистенцию конечному продукту [1]. В настоящее время достаточно хорошо изученными являются вышеперечисленные свойства овощных порошков, в то время как сведения об их антиоксидантной активности (АОА) отрывочны, противоречивы и, поэтому требуют дополнительных уточнений.

Целью данной работы является изучение антиоксидантных свойств плодовоовощных порошков в процессе автоокисления подсолнечного масла.

В качестве объектов исследования были отобраны овощи, в состав которых, согласно литературным данным [2-4], входит значительное количество веществ с антиоксидантными свойствами (фенольных соединений), и которые достаточно часто используются как добавки при разработке технологии производства жиросодержащих, мясных и кисломолочных продуктов [1]. Высушенные на рассеянном свете при комнатной температуре овощи измельчались до порошкообразного состояния с размером до 0,1 мм в диаметре. Антиоксидантные свойства полученных образцов изучались в условиях автоокисления рафинированного подсолнечного масла заводского производства в разных температурных режимах. За кинетикой автоокисления масла следили по накоплению пероксидных групп методом йодометрии [5]. АОА порошков оценивалась в условиях ускоренного окисления ($T=393\pm 2$ К) методом активного кислорода [6]. Метод основан на барботировании с постоянной скоростью воздуха через слой масла с добавкой к нему 5-10 масс.% овощного порошка. Через определенные промежутки времени отбирали пробы масла, определяли в них перекисные числа (П.Ч. в % I_2) и строили соответствующие кинетические кривые (рис.1). Из данных кривых определяли периоды индукции (τ) окисления масла, обусловленные добавками ПОП. Величину τ сравнивали с периодом индукции масла (τ_0), окисленного в тех же условиях, без добавки ПОП. АОА порошков характеризовали величиной τ/τ_0 . Автоокисление масла проходило также при комнатной температуре, свободном доступе воздуха и света в тонком слое, толщина которого составляла 0,4-0,5 см, а поверхность контакта масла с воздухом $2,8 \text{ см}^2/\text{г}$ [6]. Контролировалось изменение в масле перекисных чисел.

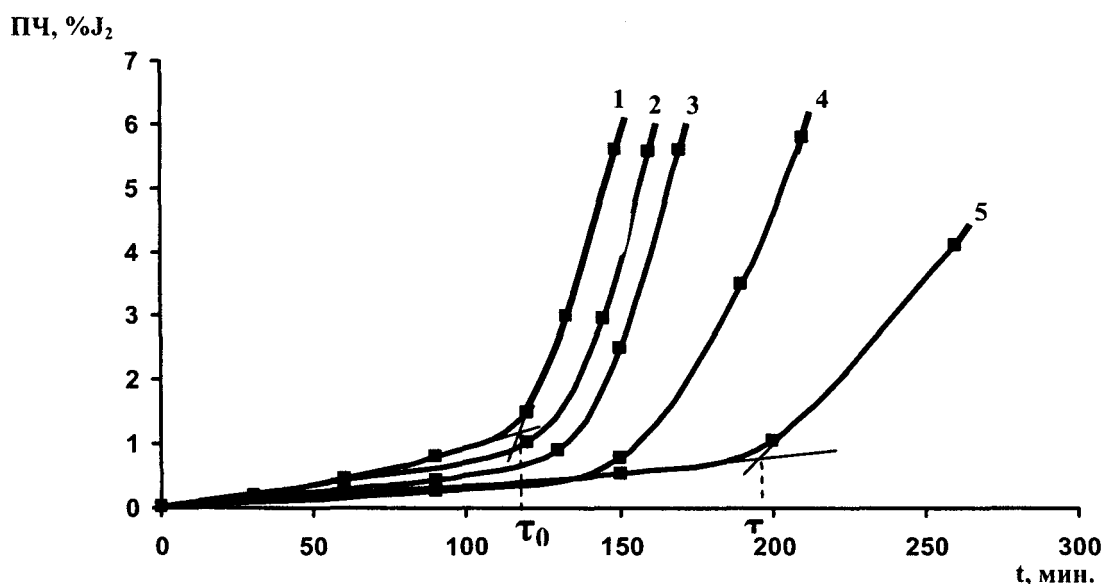


Рис.1. Кинетика накопления пероксидных групп при окислении подсолнечного масла (1) при $T=393\pm 2$ К в присутствии порошка перца красного сладкого (С, масс.%): 2 – 0,1; 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10

Антиоксидантное действие плодовоовощных порошков обусловлено наличием в их составе веществ с антиоксидантными свойствами (токоферолы, флавоноиды, фенолкарбоновые и оксикоричные кислоты и т.д.) и их способностью экстрагироваться маслом. Это несколько замедляет во времени наступление эффекта торможения процесса окисления, требует, по-видимому, достаточно высокого содержания порошка в масле, а также обязательного перемешивания. Тем не менее преимущество ПОП перед применяемыми растительными экстрактами состоит в простоте их получения, хранения и дозировки. Кроме того, содержащиеся в них вещества-антиоксиданты сохраняют свой нативный вид, в то время как в экстрактах эти вещества, как правило, изменены в результате воздействия на них температуры, растворителя, кислорода и т.д.

Для проявления порошками заметного антиоксидантного действия устанавливалось необходимое для этого количество вводимого в масло порошка. Анализ полученных данных (рис.1) показал, что АОА порошка перца красного сладкого в процессе автоокисления подсолнечного масла при $T=393\pm 2\text{K}$ возрастает более чем в 1,5 раза с увеличением количества вводимого порошка от 0,1% до 10 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации добавки нецелесообразно из соображений технологии стабилизируемых продуктов.

Исследование антиоксидантных свойств различных порошков при высокотемпературном окислении масла показало, что величина τ/τ_0 уменьшается в следующем ряду:

перец желтый сладкий (мякоть) > салат (листья) > морковь (корнеплод) $\approx$ перец красный сладкий (мякоть) > пастернак (корень) > хрен (корень) $\approx$ свекла (корнеплод) > чеснок (луковица).

Таблица 1. Антиоксидантная активность (τ/τ_0) ПОП ($C = 10$ масс.%) при высокотемпературном окислении подсолнечного масла. $T=393\pm 2\text{ K}$

	Плодовоовощные порошки	АОА, τ/τ_0
1.	перец желтый сладкий (мякоть)	2,1
2.	салат (листья)	1,9
3.	морковь (корнеплод)	1,7
4.	перец красный сладкий (мякоть)	1,7
5.	пастернак (корень)	1,6
6.	хрен (корень)	1,5
7.	свекла (корнеплод)	1,5
8.	чеснок (луковица)	1,4

Более высокая АОА порошков перца желтого и листьев салата (табл. 1) обусловлена, вероятно, тем, что в состав данных овощей [2] входит большое количество известных эффективных природных антиоксидантов, таких как флавоноиды, жирорастворимые токоферолы, а также значительное количество аскорбиновой кислоты, способной усиливать их антиоксидантное действие. Меньшая АОА порошков моркови и перца красного сладкого (рис.2), связана с тем, что в их составе [2], наравне с фенольными

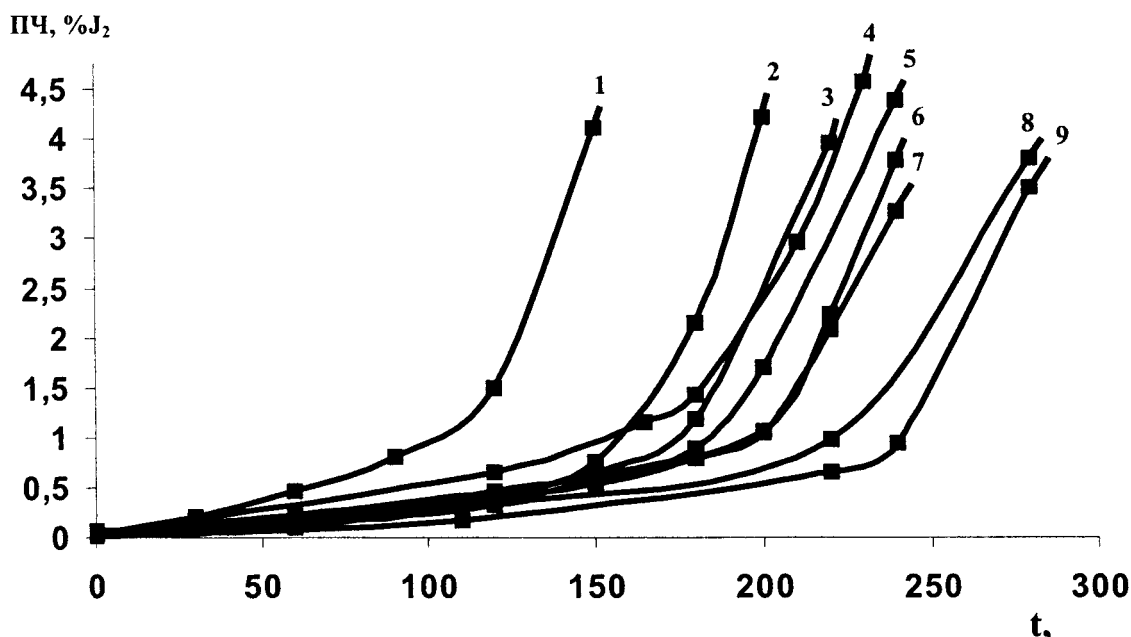


Рис. 2 – Кинетика накопления пероксидных групп при окислении подсолнечного масла (1) при $T=393\pm 2\text{K}$ в присутствии ПОП ($C=10$ масс. %): 2 – чеснок (луковица); 3 – свекла (корнеплод); 4 – хрен (корень); 5 – пастернак (корень); 6 – морковь (корнеплод); 7 – перец красный сладкий (мякоть); 8 – салат (листья); 9 – перец желтый сладкий (мякоть).

соединениями, содержится большое количество оранжево-красного пигмента каротина, который является непредельным углеводородом, способным проявлять проокислительные свойства. Слабо тормозят процесс окисления масла порошки из корней пастернака, хрена и луковиц чеснока (табл. 1), что возможно связано с большим количеством в их составе фитонцидов [2]. К ним относятся эфирные масла, смолы и летучие фенольные соединения (кумарины, фенольные альдегиды и т.д.), обладающие не только антиоксидантной, но и выраженной противомикробной и антибиотической активностями [7]. В условиях высокотемпературного окисления эти соединения быстро улетучиваются из системы.

Полученные результаты по АОО овощей при высокотемпературном автоокислении масла были сопоставлены с АОО в условиях автоокисления масла при комнатной температуре, свободном доступе воздуха и света. Анализ полученных данных (табл. 2) показал, что изученные ПОП тормозят и такой процесс, но их активность изменяется в другой последовательности:

перец желтый сладкий (мякоть) > чеснок (луковица) $\approx$ хрен (корень) > перец красный сладкий (мякоть) > морковь (корнеплод) > пастернак (корень) > свекла (корнеплод) > салат (листья).

Таблица 2. Кинетика накопления перекисных групп при автоокислении подсолнечного масла при $T_{\text{комн}}$, свободном доступе воздуха и света в присутствии ПОП ($C = 10$ масс.%)

τ , сут. ПЧ, %J ₂	0	14	21	28	42	56	84	112	141
Перец желтый сладкий (мякоть)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,19	0,33
чеснок (луковица)	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,08	0,21	0,46
хрен (корень)	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,13	0,24	0,45
перец красный сладкий (мякоть)	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,17	0,30	0,62
морковь (корнеплод)	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,23	0,32	0,64
пастернак (корень)	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,09	0,29	0,41	0,70
свекла (корнеплод)	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,12	0,32	0,45	0,95
салат (листья)	0,04	0,07	0,08	0,10	0,12	0,26	0,53	0,80	1,00
масло без ПОП	0,04	0,07	0,08	0,12	0,14	0,27	0,60	0,85	1,10

Этот ряд только частично совпадает с рядом активности ПОП при высокотемпературном окислении масла. Это можно объяснить тем, что при повышенной температуре интенсивнее экстрагируются вещества, может происходить качественное и количественное изменение их химического состава, что и влияет на уровень антиоксидантного действия. В отличие от высокотемпературного окисления масла, при комнатной температуре овощные порошки хрена и чеснока проявили более выраженную АОО, что может быть связано с сохранением при этих условиях в масле летучих фитонцидов. В то же время порошок листьев салата, показавший при $T=393\pm 2\text{K}$ высокую АОО, в новых условиях практически не тормозит окисление масла. Это может быть обусловлено содержанием в его составе хлорофилла [2], способного проявлять проокислительные свойства. При повышенных температурах хлорофилл разрушается, что и приводит к более выраженным антиоксидантным свойствам этого ПОП.

Таким образом, изучена антиоксидантная активность некоторых плодовоовощных порошков в процессе автоокисления подсолнечного масла при комнатной и повышенной температурах. Показано, что заметная стабилизация масла порошками имеет место при содержании их в масле в количестве 5-10 масс.%. Независимо от условий окисления масла наиболее выраженную антиоксидантную активность проявляет порошок перца желтого сладкого. Использование ПОП перца желтого сладкого, чеснока, хрена и моркови в количестве 5-10 масс. % позволяет увеличить срок хранения подсолнечного масла в естественных условиях в 1,5 – 2 раза и одновременно повысить биологическую и витаминную ценность продукта.

РЕЗЮМЕ

Вивчена антиоксидантна активність деяких плодовоовочевих порошків (ПОП) у процесі автоокиснення соняшникової олії при кімнатній та підвищеній температурах. Показано, що помітна стабілізація олії порошками має місце при вмісті їх в олії у кількості 5-10 мас.%. Незалежно від умов окиснення олії найбільш виражену антиоксидантну активність виявив порошок перця жовтого солодкого. Використання ПОП перця жовтого солодкого, часника, хрону та моркви у кількості 10 мас.% дозволяє збільшити термін зберігання соняшникової олії у природних умовах у 1,5 - 2 рази і одночасно підвищити біологічну та вітамінну цінність продукту.

SUMMARY

The antioxidative activity of some fruit-and-vegetable powders (FVP) during autooxidation of sunflower oil at the room and higher temperatures has been investigated. It is shown, that appreciable stabilization of oil by powders takes place at their contents in oil in amount of 5-10 weights %. Irrespective of oil oxidation conditions the most expressed antioxidative activity shows a powder of sweet pepper (*Capsicum L.*). Using the FVP of sweet pepper, garlic, horse-radish and carrots in amount of 10 weights % allows to increase a period of storage of sunflower oil at natural conditions by 1,5-2 times and simultaneously to raise biological and vitamin value of product.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Архипова А.Н., Красникова Л.В. Использование нетрадиционных добавок при производстве кисломолочных продуктов лечебно-профилактического назначения // Молочная промышленность. – 1994. – № 6. – С.14-15.
2. Растительные ресурсы / Под ред. Соколова П.Д. – Санкт-Петербург: Наука, 1988. – Т.4. – 310 с.
3. Лекарственные растения. Справочное пособие / Под ред. Н.И. Гринкевич. – М.: Высшая школа. – 1990. – 296 с.
4. В.К. Лавренов, Г.В. Лавренова. Полная энциклопедия лекарственных растений. – С.-Петербург: Нева, 1999. – Т.1. – 750 с.
5. Крылова Н.Н., Лясковская Ю.Н. Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. – М.: Пищепромиздат, 1961. – 230 с.
6. Руководство по методам исследования, термохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Под ред. В.П. Ржехина, А.Г. Сергеева. – Л.: Пищепромиздат, 1967. – Т.1, книга 2. – 455 с.
7. Барабой В.А. Растительные фенолы и здоровье человека. – М.: Наука, 1984. – 158 с.

Надійшла до редакції 28.04.2006 р.

УДК 541.183

АДСОРБЦІЯ МІДІ(II) З АЦЕТОНІТРІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ АМІНОВІСНИМИ МІСТКОВИМИ ПОЛІСІЛСЕСКВІОКСАНОВИМИ КСЕРОГЕЛЯМИ

Н.В. Столярчук, І.В. Мельник, Ю.Л. Зуб, Н.В. Козак*,

Інститут хімії поверхні НАН України, м. Київ

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Вивчено адсорбцію міді(II) аміновмісними містковими полісілсесквіоксановими ксерогелями з ацетонітрильних розчинів. За допомогою ІЧ, ЕПР та електронної спектроскопії дифузного відбиття досліджено склад комплексів, що утворюються на поверхні сорбентів. Показано, що, незалежно від природи органічного містка, на поверхні ксерогелів, як правило, утворюються комплекси міді(II) з однаковим складом координаційного вузла $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$.

Вступ

Місткові полісілсесквіоксанові ксерогелі, функціоналізовані аміновмісними групами – новий клас гібридних органічно-неорганічних матеріалів [1]. Характерною особливістю цих ксерогелів є входження до складу їх каркасу органічних містків (спейсерів) різної природи, $\equiv\text{Si}-\text{R}''-\text{Si}\equiv$ ($\text{R}'' = -(\text{CH}_2)_n-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-$ тощо [2]). Варіюючи природу та просторову будову спейсера, можна одержувати ксерогелі з високорозвинутою поруватою структурою. Так, питома поверхня таких матеріалів може сягати 500–1000 м²/г. З другої сторони, введення аміної функціональної групи дозволяє надавати таким матеріалам специфічних сорбційних властивостей, в даному випадку – щодо іонів металів та кислот. Однак в цьому випадку виникає питання про топографію функціональних груп на поверхні ксерогелів. Зрозуміло, що присутність органічних містків може суттєво впливати на розміщення аміногруп. Відсутність же інформації про розташування функціональних груп в поверхневому шарі є перешкодою у створенні засад спрямованого синтезу функціоналізованих місткових полісілсесквіоксанових ксерогелів (ФМПКС). Раніше, у випадку аміновмісних ксерогелів, синтезованих з використанням тетраетоксисилану як структуруючого агента, ми запропонували для вирішення цієї проблеми використовувати метод металозонду [3-5]. В якості зонduючого металу було обрано йони міді(II), які утворюють міцні амінокомплекси. Крім того, для цих комплексів існують чіткі кореляції між складом, будовою та даними електронної спектроскопії поглинання і ЕПР спектроскопії. Отже, вивчаючи електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) та ЕПР спектри комплексів міді(II), які утворюються на поверхні аміновмісних ксерогелів, можна зробити припущення щодо розташування функціональних груп. Цей підхід було використано в даній роботі для дослідження топографії поверхні місткових полісілсесквіоксанових ксерогелів, які містили первинні та вторинні аміні групи.

Експериментальна частина

Синтез ксерогелів проводили з абсолютного етанолу (каталізатор – NH_4F) з використанням 1,2-біс(триетоксисиліл)етану та 1,4-біс(триетоксисиліл)бензолу, як структуруючих агентів, і 3-амінопропілтриетоксисилану та біс[3-(триметоксисиліл)пропіл]аміну, як функціоналізуючих агентів. Детальні методики синтезу описано в [1,6].

Адсорбцію іонів міді(II) з ацетонітрильних розчинів проводили в статичному режимі. Вихідні розчини нітрату міді(II) готували розчиненням наважок солі нітрату міді(II) («чда») в безводному ацетонітрилі. Для видалення води ацетонітрил («хч») попередньо витримували над молекулярними ситами (А3), прогрітими при 450°C. Розчини з меншими концентраціями готували безпосередньо перед використанням, розбавляючи вихідний розчин ацетонітрилом. Для вивчення сорбції в конічні колби об'ємом 100 см³ вводили 25 см³ розчину нітрату міді(II) необхідної концентрації і туди ж вносили наважку адсорбенту – 0,3 г. Розчин в колбі періодично перемішували при кімнатній температурі до встановлення рівноваги в системі. Через 24 год сорбент відфільтровували, промивали двічі ацетонітрилом по 5 см³ та сушили на повітрі. Рівноважну концентрацію іонів міді(II) в фазі адсорбенту (C_{Cu}^{S}) обчислювали за різницею між вихідною (C_{Cu}^0) та рівноважною (C_{Cu}) концентраціями іонів міді(II) в розчині. Вихідну та рівноважну концентрації металу встановлювали атомно-абсорбційним методом.

Структурно-адсорбційні характеристики ксерогелів розраховували з використанням низькотемпературних ізотерм адсорбції азоту («KELVIN-1042»). ІЧ спектри відбиття в області 4000-400 см⁻¹ записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR з використанням приставки дифузного відбиття «SMART Collector». Зразки змішували з попередньо прожареним KBr («чда») у співвідношенні 1:20. Крім того, спектри зразків з сорбованою міддю записували з використанням термовакуумної приставки «Collector II» в температурному інтервалі 110-160°C. Для обробки спектрів використовувалось програмне забезпечення фірми-постачальника «OMNIC». ЕСДВ аміновмісних ксерогелів, що містили комплекси міді(II), одержували на спектрофотометрі «Specord UV-Vis» (модель М-40).

Спектри ЕПР зразків записували за допомогою 3 см радіоспектрометра РЕ-1306 (Х-смуга) при кімнатній температурі. Резонансну частоту вимірювали за допомогою вимірювача частоти ЧЗ-54 з частотним конвертором ЯЗЧ-87. Зразки вносили в резонатор в ампулах діаметром 3 мм. Калібрувальними зразками слугували дифенілпікрілгідразил (ДФПГ) з $g = 2.0036$ і йони двовалентного марганцю в матриці MnO ($g = 2.0015$) з атестованим розщепленням компонент спектру. Електронно-спінові параметри комплексів $Cu(II)$ розраховували згідно з [8,9].

Результати та їх обговорення

Синтезовані ксерогелі являють собою білі порошкоподібні речовини, які не розчиняються та не набрякають у воді та деяких неводних розчинниках [1,6]. Склад одержаних матеріалів та вміст функціональних груп було встановлено за даними елементного аналізу. Крім того, з використанням низькотемпературних ізотерм адсорбції азоту було розраховано структурно-адсорбційні характеристики синтезованих зразків. Ці дані представлено в табл. 1.

Таблиця 1. Вміст функціональних груп та структурно-адсорбційні характеристики синтезованих ксерогелів [1]

Зразок	Склад містка	Функціональна група	Співвідношення реагуючих алкоксисиланів	Вміст функціональних груп, ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	d, нм
1	-C ₂ H ₄ -	$\equiv Si(CH_2)_3NH_2$	4:1	1,5	611	1,490	15,0
2	-C ₂ H ₄ -	$\equiv Si(CH_2)_3NH_2$	2:1	2,4	638	0,946	7,8
3	-C ₆ H ₄ -	$\equiv Si(CH_2)_3NH_2$	4:1	1,0	911	0,717	3,0
4	-C ₆ H ₄ -	$[\equiv Si(CH_2)_3]_2NH$	4:1	1,0	654	0,503	3,0

Сорбцію йонів міді(II) проводили з ацетонітрильних розчинів в статичних умовах. В табл. 2, як приклад, наведено результати вивчення сорбції для ксерогелів 1 та 3.

Таблиця 2. Дані з адсорбції йонів міді(II) ксерогелями 1 та 3

Номер наважки	¹⁾ $C_{Cu}^0 \cdot 10^{-2}$, моль/л	²⁾ $C_{Cu}^0 : C_L^0$	³⁾ $C_{Cu}^S \cdot 10^{-3}$, моль/г	⁴⁾ $C_{Cu}^S : C_L^S$
Ксерогель 1				
1	1,9	1:1	0,86	0,54
2	1,3	1:1,5	0,79	0,49
3	1,0	1:2	0,71	0,45
4	0,7	1:3	0,52	0,33
5	0,5	1:4	0,39	0,25
6	0,2	1:10	0,12	0,08
Ксерогель 3				
1	1,8	1:1	1,0	0,7
2	1,2	1:1,5	0,9	0,6
3	0,9	1:2	0,7	0,5
4	0,6	1:3	0,5	0,3
5	0,4	1:4	0,4	0,3
6	0,4	1:5	0,3	0,2
7	0,2	1:10	0,1	0,1

Примітки:

1. Вихідна концентрація йонів міді(II) в розчині.
2. Відношення вихідної концентрації йонів міді(II) в розчині до концентрації азотвмісних функціональних груп.
3. Концентрація йонів міді(II) на поверхні ФМПС.
4. Відношення концентрації йонів міді(II) до концентрації азотвмісних функціональних груп на поверхні ФМПС.

З використанням даних табл. 2 для всіх зразків було побудовано залежності між мольними співвідношеннями C_{Cu}^S / C_L^S і C_{Cu}^0 / C_L^0 . На рис. 1 ці залежності представлено для зразків 1 та 3 (для зразків 2 і 4 вони аналогічні). Як видно, точка перегину на кривих спостерігається в області співвідношень C_{Cu}^S / C_L^S , близьких до 0,5. Це може свідчити про те, що в координаційну сферу міді (II) входять дві функціональні групи ксерогелю.

Синтезовані ксерогелі – до та після сорбції міді (II) – було досліджено з допомогою ІЧ спектроскопії. На рис. 2, як приклад, представлено ІЧ спектри, одержані для зразку 1. Як було показано нами в [1,6], ІЧ спектри вихідних аміновмісних ксерогелів характеризуються наявністю двох малоінтенсивних смуг поглинання в області 3295 – 3370 см⁻¹ (рис. 2, спектр 1). Ці смуги пов'язані з валентними коливаннями $\nu_{s,as}(NH)$. Крім того, для спектрів цих зразків характерна поява малоінтенсивної смуги поглинання біля 1560 см⁻¹, яку

можна віднести до деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2)$. Відомо, що при утворенні координаційних сполук з участю аміногруп смуги їх валентних коливань $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ зазвичай зміщуються в область менших частот [7]. Дійсно, для зразка з невеликим вмістом адсорбованої міді (співвідношення $C_{\text{Cu}}^0/C_L^0 = 1:10$) в області $3100\text{--}3370\text{ см}^{-1}$ його ІЧ спектра (рис. 2, спектр 2) спостерігаються як смуги поглинання, які можна віднести до коливань координованої аміногрупи, так і смуги поглинання, характерні для вихідного ксерогелю. При збільшенні концентрації йонів металу в розчині (співвідношення $C_{\text{Cu}}^0/C_L^0 = 1:2$ та $1:1$) в області $3150\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ ІЧ спектра залишаються тільки смуги поглинання, характерні для валентних коливань координованої 3-амінопропільної групи (рис. 2, спектри 3 і 4). Дві смуги поглинання при 1353 та 1411 см^{-1} , інтенсивність яких збільшується із збільшенням кількості сорбованого нітрату міді (II), можна віднести до коливань аніона NO_3^- [7].

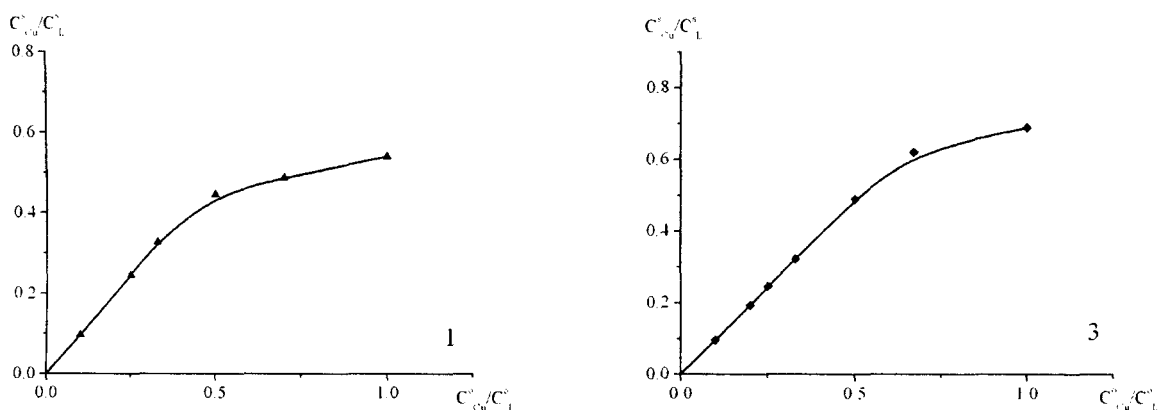


Рис. 1. Криві залежності C_{Cu}^S/C_L^S від C_{Cu}^0/C_L^0 для зразків 1 та 3 ($V = 25\text{ см}^3$, $m_{\text{ФМПС}} = 0,3\text{ г}$, $\tau = 24\text{ год}$) (номер кривої відповідає номеру зразка в табл. 1)

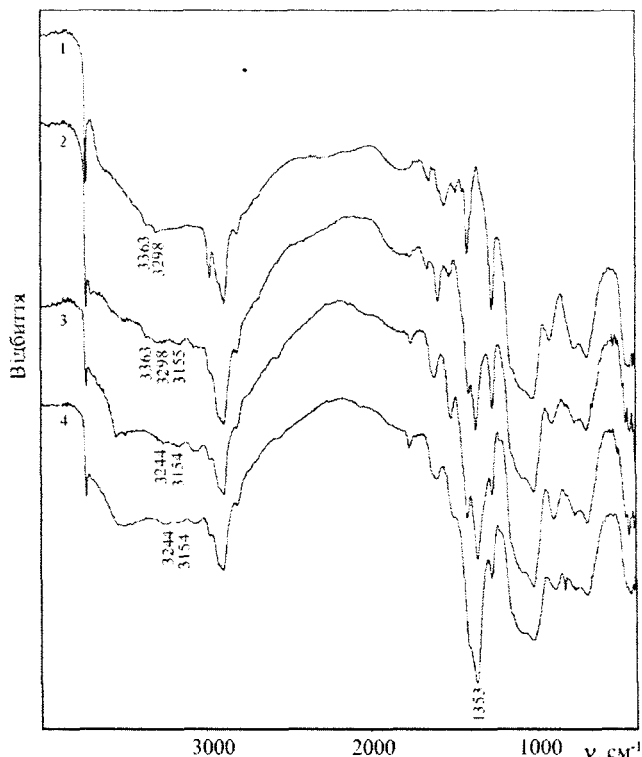


Рис. 2. ІЧ спектри зразка 1 – до (спектр 1) та після (2 – $C_{\text{Cu}}^0/C_L^0 = 1:10$, 3 – $C_{\text{Cu}}^0/C_L^0 = 1:2$ та 4 – $C_{\text{Cu}}^0/C_L^0 = 1:1$) сорбції міді(II)

Раніше при вивченні сорбції міді(II) з ацетонітрильних розчинів аміновмісними ксерогелями [3-5], синтезованих з використанням тетраетоксисилану, було показано, що до внутрішньої координаційної сфери комплексів входять два атоми азоту (а також ще 4 молекули води, які доповнюють координаційне число центрального йону до 6). В зв'язку з цим нас зацікавило питання: чи буде спостерігатися вплив природи органічного містка в синтезованих нами функціоналізованих полісілсесквіоксанових ксерогелях на топо-

графію аміновмісних функціональних груп і, як наслідок, на склад комплексів? Для одержання відповіді на це питання ми дослідили зразки ксерогелів з сорбованою на їх поверхні міддю(II) з допомогою ЕСДВ та ЕПР спектроскопії. З представлених на рис. 3 ЕСДВ ксерогелю 1 з різним ступенем заповнення поверхні металом видно, що при невеликому вмісті міді(II) – при співвідношеннях C_{Cu}/C_L , рівних 1:10 та 1:5 – вони характеризуються широкою смугою в області $\nu_{\max} = 15400$ та 15300 cm^{-1} відповідно. Це характерно для йону $Cu(II)$, координованого трьома аміногрупами [10,11] (координаційні місця, що залишились, зайняті молекулами води). Подальше збільшення ступеня заповнення поверхні йонами металу веде до зміщення максимуму в область $14800\text{--}13700 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає зв'язуванню $Cu(II)$ з двома аміногрупами [10,11]. Аналогічна картина спостерігається і для ксерогелів 2, 3 та 4 (рис. 3), за виключенням того, що в цьому випадку при збільшенні кількості металу в поверхневому шарі максимум зсувається в область ще більш низьких частот – $14900\text{--}13000 \text{ cm}^{-1}$. Досить імовірно, що на поверхні всіх ксерогелів утворюються комплекси складу CuN_2O_2 . Слід зазначити, що для всіх зразків спостерігається систематичний зсув положення максимуму смуги поглинання в область менших частот при збільшенні кількості адсорбованої міді(II). Цей ефект може обумовлюватись наростанням тетраедричного викривлення координаційного поліедру центрального атома. Вочевидь, що із збільшенням кількості міді в розчині сорбція буде відбуватися також на місцях поверхні ксерогелів, де геометрія взаємного розташування лігандів менш вигідна для утворення даного координаційного поліедру.

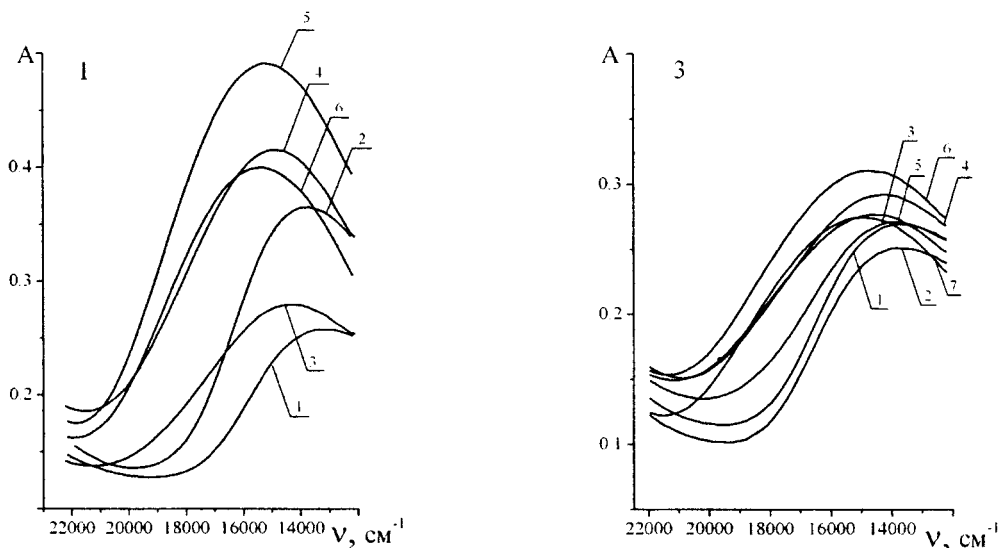
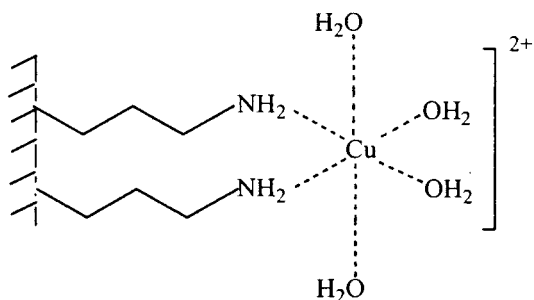


Рис. 3. Електронні спектри дифузного відбиття для зразків 1 та 3 (номер спектра відповідає номеру наважки в табл. 2)

Вивчення спектрів ЕПР комплексів міді(II), утворених на поверхні ФМПС ксерогелів, показує, що характер спектрів є близьким до звичайного вигляду ЕПР спектрів індивідуальних координаційних сполук $Cu(II)$ з симетрією D_{2h} , для яких є характерним анізотропія тензора g та наявність надтонкої структури (НТС) [11]. На рис. 4 представлено, як приклад, спектри ЕПР комплексів міді(II), що утворюються на поверхні ксерогелю 1 при різних ступенях її заповнення металом. Величини паралельної компоненти g -фактора комплексів міді(II) на поверхні ФМПС при варіюванні вмісту міді змінюються в діапазоні 2,22 – 2,28 (табл. 3). Ці величини характерні для поверхневих комплексів складу $Cu[N_2O_2]$ [11,12]. Анізотропна форма сигналу ЕПР та наявність чіткої надтонкої структури в області $g_{\parallel}$ для всіх розглянутих зразків дозволяє зробити висновок, що при незначному заповненні поверхні ксерогелів йонами металу геометрія поверхневих комплексів міді(II) є тетрагональною. А близькі значення розрахованих електронно-спінових параметрів вказують на однаковий склад таких комплексів. Можна зробити припущення, що при невеликих значеннях співвідношення метал-ліганд імовірність утворення більш вигідних тетрагональних комплексів міді. При збільшенні вмісту міді(II) починається заповнення менш зручних для координаційного зв'язування ділянок поверхні і зростає відносна частка комплексів з тетраедричними деформаціями геометрії.

Отже, дані ЕСДВ та ЕПР свідчать про те, що на поверхні досліджуваних сорбентів, незалежно від природи органічного містка, утворюються комплекси типу $Cu[N_2O_2]$. Отже, входження до координаційної сфери міді(II) тільки двох атомів азоту від аміновмісних функціональних груп може свідчити про їх близьке розташування. Подібна ситуація може реалізуватись, зокрема, при утворенні силосанових димерів за участю атомів кремнію, що несуть карбофункціональні групи, як це представлено на схемі нижче.



Такі силосанові димери легко можуть утворюватись під час реакції гідролітичної поліконденсації, наприклад, 3-амінопропілтриетоксисилану, в подальшому закріплюючись також силосановими зв'язками на поверхні глобул.

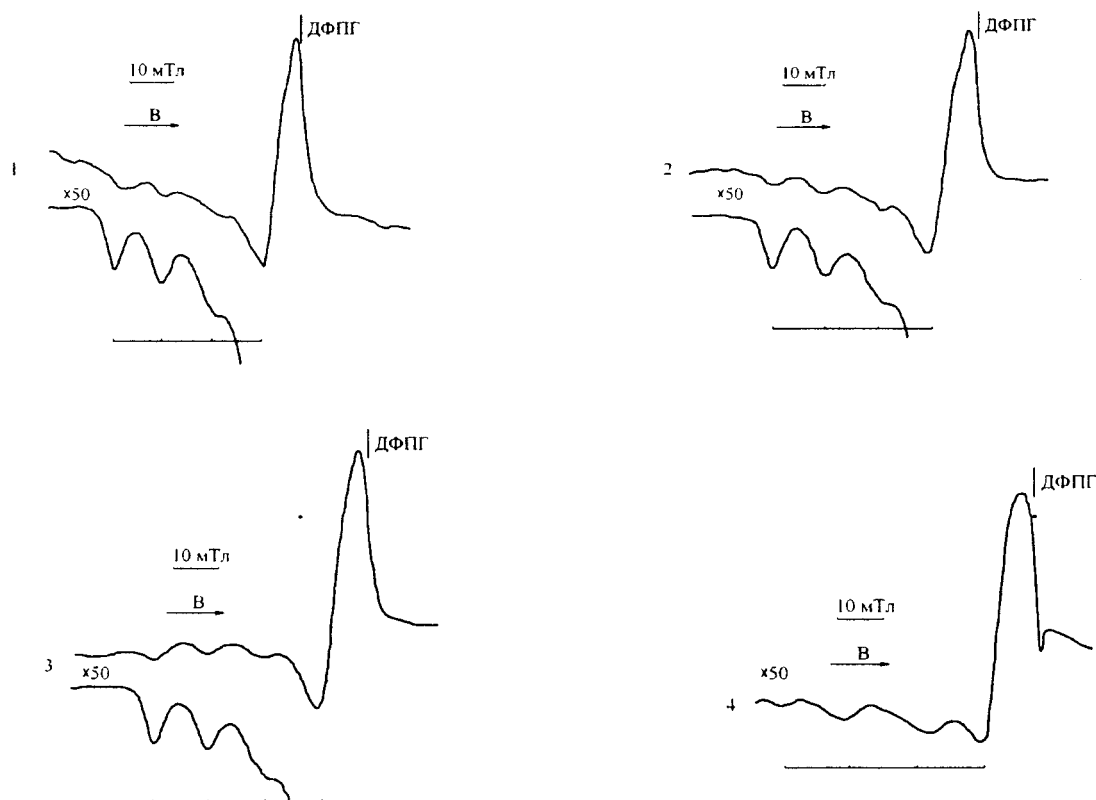


Рис. 4. Спектри ЕПР комплексів міді(II) на поверхні ксерогелю 1 (1 – співвідношення $\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_2 = 1:10$, 2 – 1:4, 3 – 1:3, 4 – 1:2).

Таблиця 3. Параметри спектрів ЕПР комплексів міді(II), що утворюються на поверхні ксерогелю 1

Співвідношення метал/ліганд в розчині ($C_{\text{Cu}}^0:C_{\text{L}}^0$)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4},$ см^{-1}
1:10	2,27	2,05	171
1:4	2,27	2,06	171
1:3	2,28	2,06	164
1:2	2,28	2,07	164
1:1,5	2,22	2,07	160
1:1	-	2,16	-

Висновки

На основі даних ЕСДВ та ЕПР встановлено склад та будову комплексів міді(II), що утворюються на поверхні аміновмісних ФМПС. Виявилось, що незалежно від природи органічного містка на поверхні досліджуваних сорбентів утворюються, як правило, комплекси типу $\text{Cu}[\text{N}_2\text{O}_2]$. Зазначимо також, що цей склад комплексів зберігається при варіюванні концентрації міді(II) у розчині в широкому інтервалі. Вхідження до координаційної сфери міді двох

атомів азоту від аміновмісних груп може свідчити про їх близьке розташування. Можна припустити, що функціональні групи на поверхні ксерогелів розташовуються попарно.

Мельник І.В. завдячує гранту INTAS (№ 04-83-2630) за часткову фінансову підтримку цих досліджень.

РЕЗЮМЕ

Робота посвящена изучению адсорбции меди(II) аминоксодержащими мостиковыми полисилсесквиоксановыми ксерогелями из ацетонитрильных растворов и исследованию состава комплексов, образованных на поверхности сорбентов.

SUMMARY

The presented article is devoted to investigation of copper(II) adsorption by amino-containing bridged polysilsesquioxane xerogels from acetonitrile solution and to investigation of the complex structure formed on the adsorbent surface

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bridged Polysilsesquioxane Xerogels Functionalized by Amine- and Thiol- Groups: Synthesis, Structure, Adsorption Properties / Dabrowski A., Barczak M., Stolyarchuk (Shvaykovska) N.V., Melnyk I.V., Zub Yu.L. // Adsorption. – 2005 – №11. – P. 501-517.
2. Shea K.J., Moreau J., Loy D.A., Corriu R.J.P., Boury B. Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineering Nanostructured Hybrid Organic-Inorganic Materials. In: Functional Hybrid Materials (Eds. P.Gomez-Romero and C.Sanchez). Weinheim: Wiley-VCH, 2004, P. 51-85.
3. Якубович Т.Н., Тесленко В.В., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А. Изучение адсорбции меди(II) поли(3-аминопропил)силоксаном из ацетонитрильных растворов // Химия, физика и технология поверхности. – 1997. – вып. 2. – С. 62-67.
4. Стеченко Е.В., Якубович Т.Н., Тесленко В.В., Вейсов Б.К., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А. Адсорбция некоторыми азотсодержащими полисилоксанами ионов меди (II) из ацетонитрильных растворов // Химия, физика и технология поверхности. – 1999. – Вып. 3. – С. 46-50.
5. О.В.Стеченко, Т.М.Якубович, В.В.Тесленко, Ю.Л. Зуб, О.О.Чуйко. Адсорбция ионов меди (II) из ацетонитрильных растворов ксерогелями полиаминосилосанов с бифункциональным поверхностным слоем // Укр. хим. журн. – 2003. – 69, №1. – С. 19-24.
6. Новые аминоксодержащие адсорбенты на основе мостиковых полисилсесквиоксанов / Чуйко А.А., Столярчук Н.В., Мельник И.В., Дабровский А. // Допов. НАН України. – 2005 – № 2 – С. 117-122.
7. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
8. Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н. Успехи химии полиуретанов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 214 с.
9. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Низельский Ю.Н., Антоненко О.И. Исследование методом парамагнитного зонда строения полиуретанов, сшитых ионами двухвалентных 3d-металлов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2000. – Т.36, №2. – С. 90-94.
10. Волченкова И.И. Спектры поглощения и симметрия окружения иона меди (II) в акваминоккомплексах // Теорет. и эксперим. химия. – 1973. – Т.9, №5. – С. 627-634.
11. Hathway B.J., Billing D.E. Copper(II) ammonia complexes and their EPR-spectra // Coord. Chem. Rev. – 1970. – 5, №2. – P. 143-207.
12. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979. – 267 с.

Надійшла до редакції 18.05.2006 р.

УДК 544.436+547.284

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ АНТРОНА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

А.А.Сердюк, О.А.Величко*, М.Г.Касянчук*, А.Г.Матвиенко*

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Фенолы вместе с ароматическими аминами относятся к наиболее эффективным и распространенным антиоксидантам. В отличие от аминных антиоксидантов, фенольные являются менее токсичными и не образуют канцерогенных продуктов, что является существенным преимуществом их использования.

Известно, что фенолы можно рассматривать как стабильную енольную форму соответствующей кето-структуры. Поскольку значительное влияние на положение кето-енольного равновесия оказывает растворитель, можно предположить, что в зависимости от его природы ингибиторные свойства фенолов, для которых в состоянии равновесия часть енольной формы невелика, могут значительно изменяться, что открывает перспективный путь тонкого управления их ингибиторным действием в процессах свободно-радикального окисления.

В качестве основного объекта нами был выбран антрон (рис.1), так как в литературе биологическая активность его структурных производных обуславливается антиоксидантной и прооксидантной активностью [1].

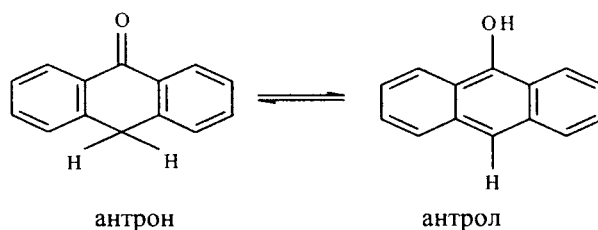


Рис.1. Кето-енольное равновесие антрон-антрол

Изучение антиоксидантной активности

Ингибиторное действие антрона изучалось в средах диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА) и ацетонитрила (АН) на модельной реакции инициированного азодиизобутиронитрилом (АИБН) свободно-радикального окисления кумола молекулярным кислородом (рис.2). Исследования проводились газовольюмометрическим методом при помощи установки, описанной в [2].

Известно, что при температуре 353 К мольная часть кето-формы в ДМСО составляет 30 %, в ДМФА – 86 % [3], а в АН она приближается к 100 %.

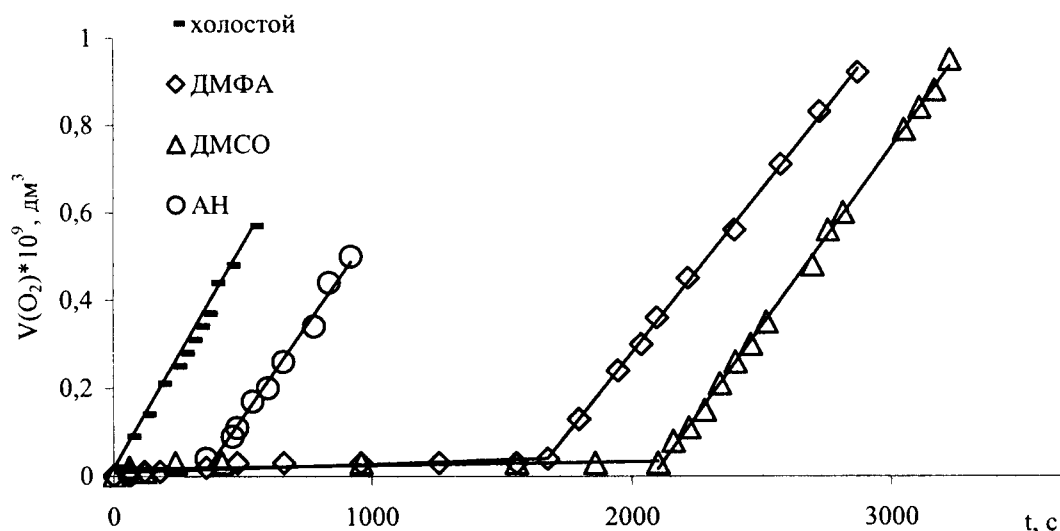


Рис.2. Кинетические кривые поглощения кислорода кумолом в присутствии антрона в ДМСО, ДМФА и АН при 343 К, $P_{O_2} = 760$ мм рт.ст.: $C_0(\text{антрона}) = 0,003$ моль/л, $V(\text{ДМСО}) = V(\text{ДМФА}) = V(\text{АН}) = V(\text{кумола}) = 1$ мл, $C_0(\text{АИБН}) = 0,026$ моль/л

Из полученных данных видно, что в присутствии антрона наблюдаются продолжительные периоды индукции. В среде АН период индукции минимален, в ДМФА он возрастает, а в ДМСО является максимальным, что можно объяснить возрастанием в ряду АН-ДМФА-ДМСО равновесного количества енольной формы.

Полученные данные симбатны изменению восстановительной силы антрона в разных растворителях (восстановительная сила определяется фотоколориметрически по концентрации ионов Fe^{2+} , которые образовались при восстановлении ионов Fe^{3+} под действием исследуемого вещества в стандартизированных условиях [4]). В ДМСО значение восстановительной силы антрона составило 0,44 ммоль/л, а в ДМФА – 0,15 ммоль/л.

Была исследована зависимость свободно-радикального окисления кумола от концентрации ингибитора (антрона) в средах ДМСО и АН. Результаты приведены на рис.3 и 4.

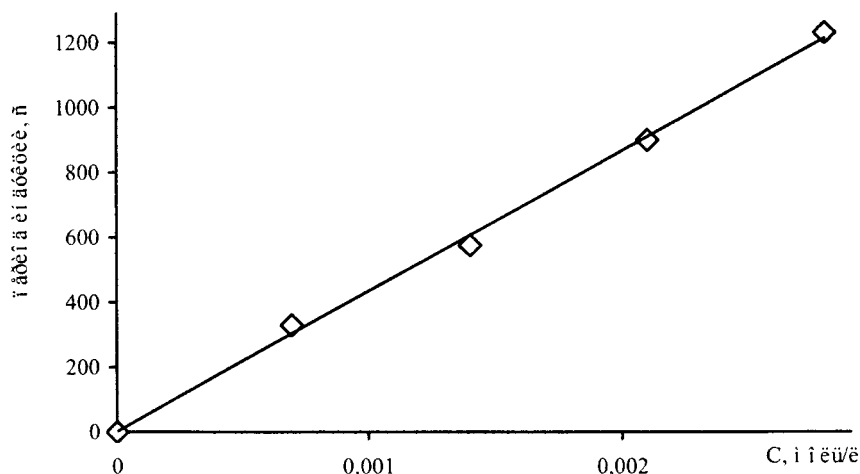


Рис.3. Влияние концентрации антрона в среде ДМСО на период индукции в процессе окисления изопропилбензола при 343 К $P_{\text{O}_2} = 760$ мм рт. ст.: $V(\text{ДМСО}) = V(\text{кумола}) = 1$ мл, $C_0(\text{АИБН}) = 0,026$ моль/л

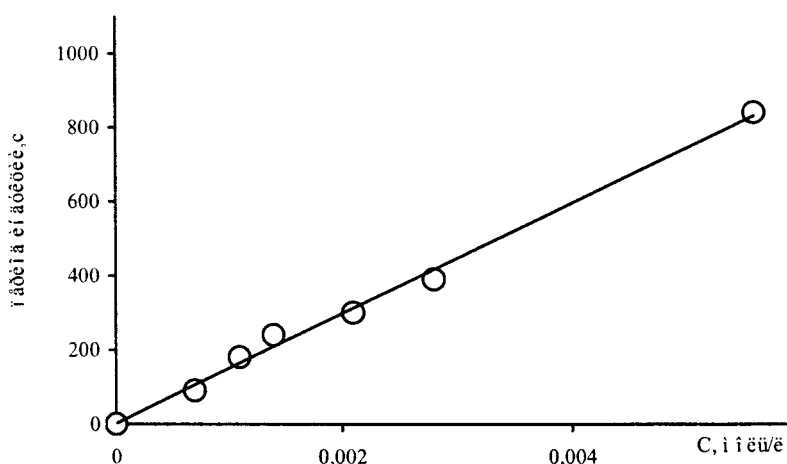


Рис.4. Влияние концентрации антрона в среде АН на период индукции в процессе окисления изопропилбензола при 343 К $P_{\text{O}_2} = 760$ мм рт. ст.: $V(\text{АН}) = V(\text{кумола}) = 1$ мл, $C_0(\text{АИБН}) = 0,026$ моль/л

Характер зависимости периода индукции от концентрации антрона соответствует наблюдаемой кинетике расходования антиоксиданта [5]. Полученная нами зависимость свидетельствует о первом порядке расходования антрона (рис.3 – $R^2 = 0,997$, рис.4 – $R^2 = 0,995$). Это совпадает с полученным порядком расходования антрона в реакциях его взаимодействия с кислородом по ионному механизму. Таким образом, можно предположить, что в реакциях обрыва цепи принимает участие енолят-ион, а не енольная форма антрона.

Для установления механизма обрыва цепи была исследована зависимость периода индукции от парциального давления кислорода при постоянной концентрации антиоксиданта. Результаты приведены на рис.5.

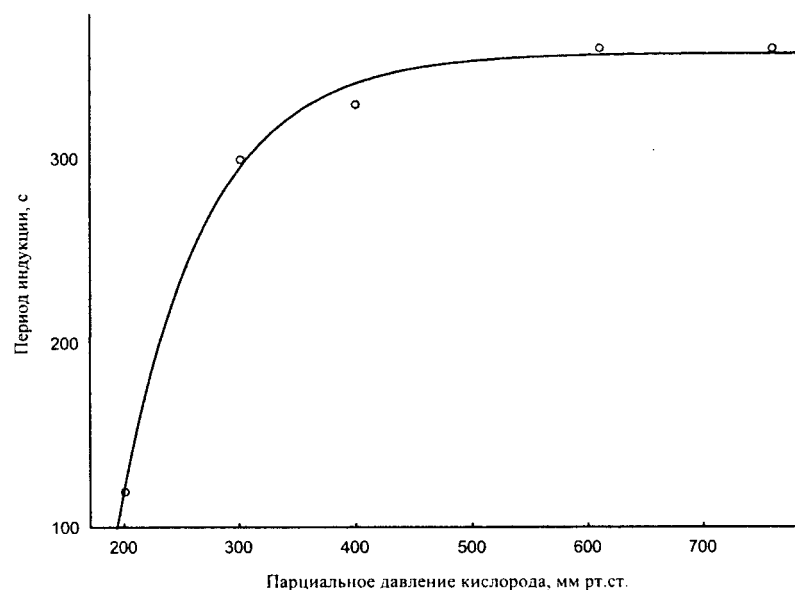


Рис.5. Зависимость периода индукции от парциального давления кислорода при 343 К: $C_0(\text{антрона}) = 0,0007$ моль/л, $V(\text{ДМСО}) = V(\text{кумола}) = 1$ мл, $C_0(\text{АИБН}) = 0,026$ моль/л

Видно, что зависимость носит нелинейный характер на участке с давлением от 200 до 500 мм.рт.ст. Дальнейшее увеличение парциального давления не приводит к существенному изменению периода индукции. Это может свидетельствовать, что на первом участке обрыв происходит при взаимодействии с алкильными и пероксильными радикалами, а на участке с давлением от 500 до 760 мм.рт.ст. обрыв происходит преимущественно при взаимодействии с пероксильными радикалами.

Таким образом, в данной работе исследована антиоксидантная активность антрона в средах диметилсульфоксида, диметилформамида и ацетонитрила на модельной реакции инициированного азодиизобутиронитрилом свободно-радикального окисления кумола молекулярным кислородом. Наблюдаемые периоды индукции симбатно изменяются с изменением равновесного количества енольной формы антрона в ряду растворителей АН-ДМФА-ДМСО.

РЕЗЮМЕ

На модельній реакції ініційованого азодіізобутиронітрилом вільно-радикального окиснення кумолу молекулярним киснем газоволюмометричним методом досліджено антиоксидантну активність антрону в середовищах диметилсульфоксиду, диметилформаміду і ацетонітрилу. Показано, що антиоксидантна активність антрону залежить від рівноважного вмісту його енольної форми. Встановлено перший порядок витрачання інгібітора і показано, що механізм обриву ланцюгів залежить від парціального тиску кисню.

SUMMARY

Antioxidative activity of anthrone has been studied on model reaction of AIBN initiated free-radical oxidation of cumene with molecular oxygen in media of dimethylsulfoxide, dimethylformamide and acetonitrile. Induction periods are symptomatically changed with changing of equilibrium amount of enol form of anthrone in series of solvents AN, DMFA, DMSO. First order of decreasing of anthrone concentration has been found.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Müller K. Current Status and Recent Developments in Anthracenone Antipsoriatics // Curr. Pharmac. Design. – 2000. – Vol.6. – P.901-918.
2. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. – М.: Наука, 1973. – 379 с.
3. Sterck H. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit charakteristischer IR- und NMR-absorptionen: Zur Temperaturabhängigkeit der Transanulartautomerie aromatischer Ketone // Monatshefte für Chemie. – 1969. – B.100, №3. – S.916-919.
4. Gow-Chin Yen, Pin-Der Duh, Da-Yon Chuang. Antioxidant activity of anthraquinones and anthrone // Food Chem., 2000. – Vol.70. – P.437-441.
5. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. – М.: Наука, 1988. – 247 с.

Надійшла до редакції 27.02.2006 р.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

ВИВЧЕННЯ ДІЇ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У ПРОЦЕСАХ РАДИКАЛЬНО-ЛАНЦЮГОВОГО ОКИСНЕННЯ АЛКІЛАРЕНІВ

О.Смирнова, І.Єфімова, Й.Опейда.

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України, м. Донецьк

Останніми роками значно підвищився інтерес до дослідження вільнорадикальних процесів за участю кисню, а також їх ролі у перебігу біохімічних процесів. Одним із джерел радикалів в організмі є супероксиданіон, який утворюється в численних біологічних процесах [1]. Дослідження хімії супероксиданіона показали, що в апротонному середовищі цей аніон-радикал може реагувати як відносно сильна основа, нуклеофіл, відновник середньої сили, і рідше як радикал (через радикал-радикальне спаровування, присднання до олефінів, або відщеплення атома водню) [2].

Для гальмування процесів окиснення використовують сполуки, що виявляють антиоксидантні властивості. Проблема вибору ефективних антиоксидантів є досить складною. Ефективність застосування антиоксидантів багато в чому визначається знаннями про механізм їхньої дії за умов кисневого стресу, а також про залежність антиоксидантної та антирадикальної активності таких сполук від властивостей середовища.

Вітамін С, один з багатьох природних антиоксидантів, захищає клітки від окиснювального або вільнорадикального пошкодження і є ефективним синергістом [3]. Тому дослідження сумісної дії вітаміну С і супероксид-аніона в процесах радикально ланцюгового окиснення становить значний інтерес.

Аскорбінова кислота належить до класу аци-редуктонів (рис.1). Вона існує в декількох тавтомерних формах і окиснюється до трикетону (дегідроаскорбінової кислоти) [4].

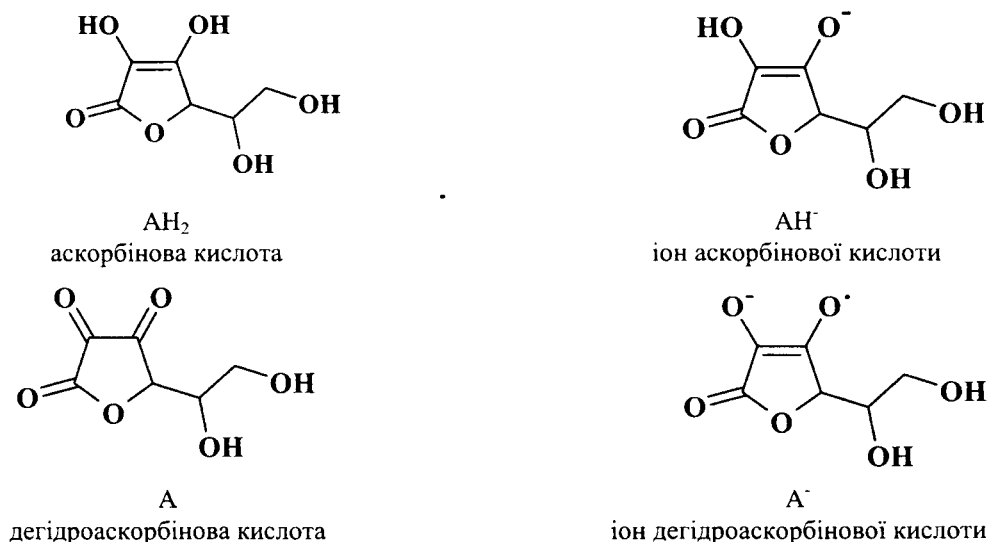
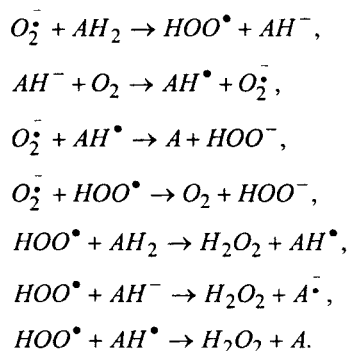


Рис.1. Структура аскорбінової кислоти та її іонної та дегідроформ

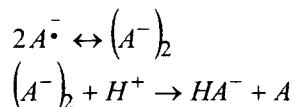
З літератури відомо [5-7], що при окисненні аскорбінової кислоти киснем у присутності каталізаторів яко проміжний продукт утворюється супероксид-аніон, який, в свою чергу, теж може окиснювати аскорбінову кислоту до дегідроаскорбінової кислоти. Деталі механізму окиснення аскорбінової кислоти, медійованого супероксидом в апротонному середовищі, представлено на схемі 1.

Схема 1:



Аскорбінова кислота є сильним відновником у водних розчинах [3], але про відновні її властивості в безводних середовищах відомо менше. Перша стадія окиснення приводить до утворення дегідроаскорбінової кислоти через відповідні йонні форми. Але припускається [4], що радикал, який утворюється в ході реакції, потім зазнає зворотного диспропорціонування, перетворюючись на аскорбат і дегідроаскорбінову кислоту згідно зі схемою 2:

Схема 2



Підтвердженням такого механізму є данні отримані нами при дослідженні автоокиснення аскорбінової кислоти в диметилсульфоксиді при температурі 25 °С.

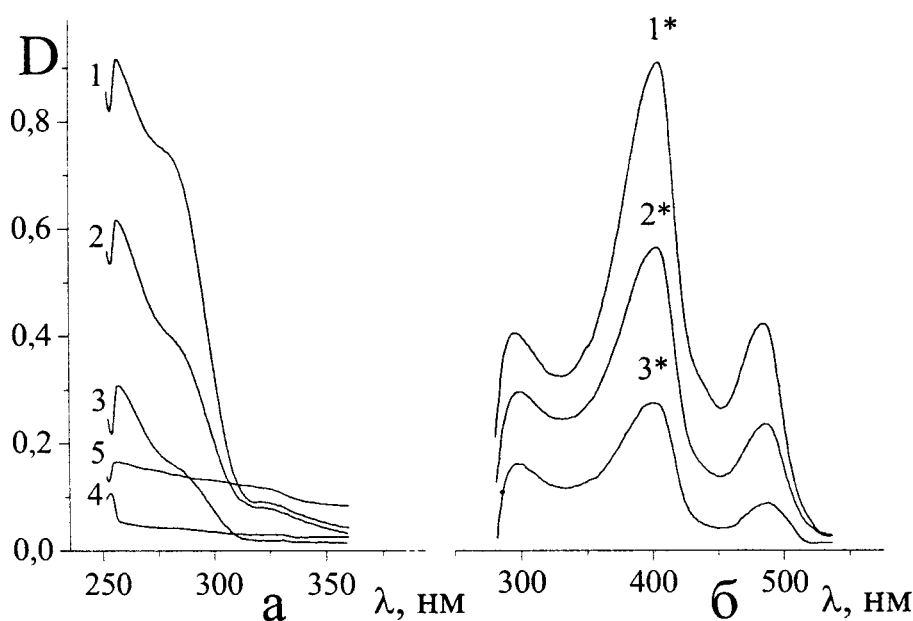


Рис.2. Зміна спектра поглинання розчином аскорбінової кислоти ($1,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в диметилсульфоксиді з часом:
2а – для кювети з шаром 1 мм: 1 – 0 годин, 2 – 2 години, 3 – 4 години, 4 – 8 годин, 5 – 50 годин;
2б – для кювети з шаром 1 см: 1* – 11 годин, 2* – 25 годин, 3* – 50 годин.

На рис.2 представлено спектр поглинання розчину аскорбінової кислоти в диметилсульфоксиді, записаний через певні проміжки часу. На рис.2а видно, що пік в області 253-255 нм, характерний для аскорбінової кислоти, зменшується приблизно протягом 8-10 годин. На рис.2б відображено зростання трьох піків з часом: пік в області 289-291 нм відповідає йону аскорбінової кислоти, пік в області 384-387 нм відповідає йону дегідроаскорбінової кислоти, пік в області 516-525 нм відповідає озазону – це похідне 2,3-дикетогулонової кислоти, яке утворюється в результаті подальшого окиснення дегідроаскорбінової кислоти.

Прийнято вважати [3], що свою антиоксидантну дію вітамін С виконує у водній фазі на поверхні мембран на відміну від ліпідорозчинних сполук, таких як α -токоферол або вітамін Е. Для дослідження поведінки аскорбінової кислоти не тільки у водному середовищі, але й в середовищі ацетонітрилу нами було проведено серію експериментів, за допомогою яких стало можливим з'ясувати здатність вітаміну С до інгібування радикально ланцюгових процесів окиснення у ліпофільному оточенні. За модельну систему ми обрали ініційоване азодіізобутиронітрилом рідиннофазное окиснення кумолу – процес, всі елементарні стадії якого вже вивчено. Вимірювання кількості поглиненого кисню здійснювали газоволюмометричним методом.

Результати експерименту показують, що аскорбінова кислота виявляє інгібівну дію в процесах окиснення не тільки у водному середовищі, але й в органічному. На рис.3 наведено типові кінетичні криві, що характеризують процес окиснення в присутності вітаміну С. Спостерігається наявність певного інгібівного ефекту, який зростає зі збільшенням концентрації аскорбінової кислоти в системі.

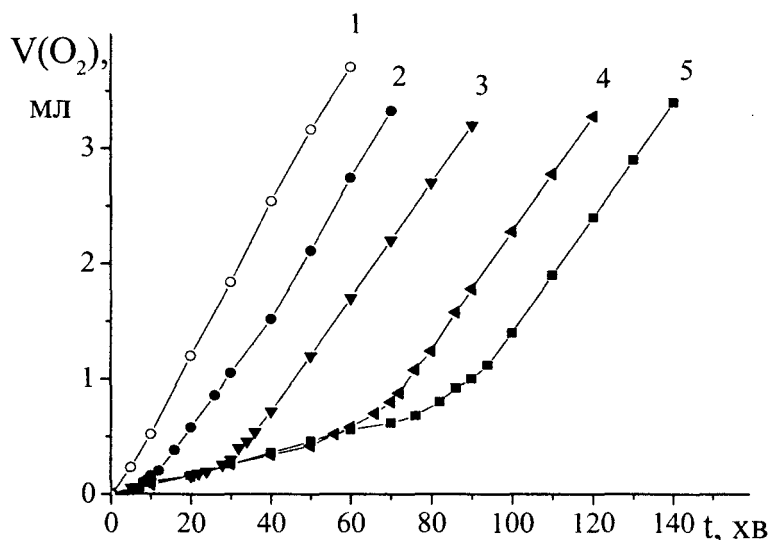


Рис.3. Ініційоване АІБН ($2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) окиснення кумолу в середовищі ацетонітрилу в присутності аскорбінової кислоти при варіюванні її концентрації при постійній температурі 75°C :

1 – без аскорбінової кислоти, 2 – $1,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 – $4,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 – $5,71 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 – $8,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для визначення ролі супероксид-аніона в процесах радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів нами досліджено рідинофазне ініційоване азодіізобутиронітрилом окиснення кумолу у присутності супрамолекулярних систем, що містять аніон-радикал кисню. В результаті з'ясовано, що супероксид-аніон є інгібітором радикально-ланцюгового процесу окиснення і його присутність зумовлює наявність періода індукції, який теж збільшується зі зростанням концентрації аніон-радикала кисню в системі.

Щоб вивчити сумісну дію вітаміну С і супероксид-аніона, ми провели ряд експериментів ініційованого азодіізобутиронітрилом (АІБН) окиснення кумолу у присутності аскорбінової кислоти і супрамолекулярних систем, що містять аніон-радикал кисню при температурі 75°C . На рис.4 представлено кінетичні криві окиснення кумолу в присутності $\text{O}_2^{\cdot -}$, аскорбінової кислоти і при їх сумісній дії. Як видно з рисунка, спостерігається наявність інгібітивного ефекту в усіх випадках. Разом з тим видно, що при введенні в систему відразу двох компонентів: аскорбінової кислоти і аніон-радикала кисню, величина періода індукції значно збільшується в порівнянні з тим, коли в системі вони діяли окремо.

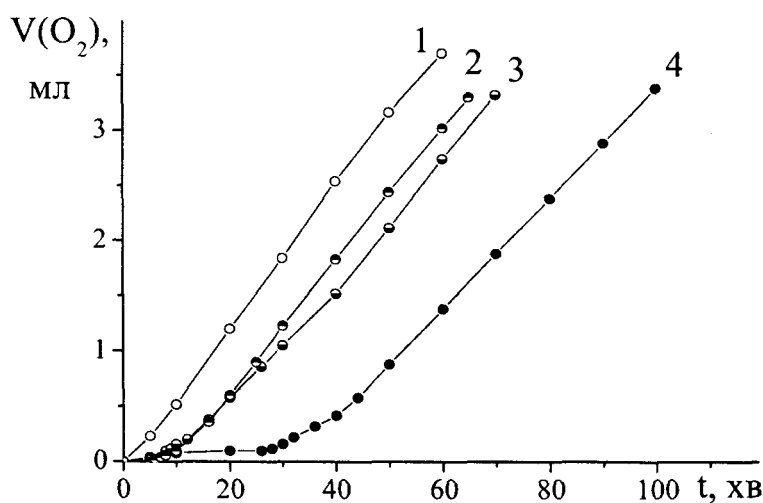


Рис.4. Ініційоване АІБН ($2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) окиснення кумолу киснем в середовищі ацетонітрилу при постійній температурі 75°C : 1 – без інгібіторів; 2 – у присутності супероксид-аніона; 3 – у присутності аскорбінової кислоти; 4 – у присутності супероксид-аніона і аскорбінової кислоти

Як показано на рис.5, при варіюванні концентрації аскорбінової кислоти в системі при фіксованій концентрації аніон-радикала кисню спостерігається збільшення періоду індукції зі зростанням концентрації аскорбінової кислоти, але при великому її вмісті в системі період індукції зростає не так стрімко, як очікувалося, в порівнянні з малими.

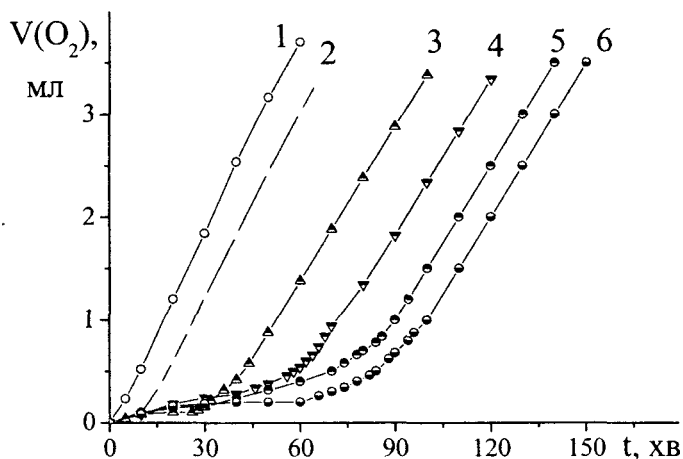


Рис.5. Ініційоване АІБН ($2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) окиснення кумолу в середовищі ацетонітрилу при постійній температурі 75°C в присутності супероксид-аніона й аскорбінової кислоти при варіюванні її концентрації:

1 – без інгібіторів; 2 – без аскорбінової кислоти; 3 – $1,69 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 – $5,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 5 – $6,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 6 – $8,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Також підкреслимо той факт (рис.6), що в області малих концентрацій аскорбінової кислоти спостерігається сильне збільшення періоду індукції в системах, де є аніон-радикал кисню, у зіставленні з системами, де наявність періоду індукції обумовлена дією тільки аскорбінової кислоти. В області великих концентрацій аскорбінової кислоти не спостерігається таке сильне збільшення періоду індукції в системах, де діє аскорбінова кислота разом із супероксид-аніоном.

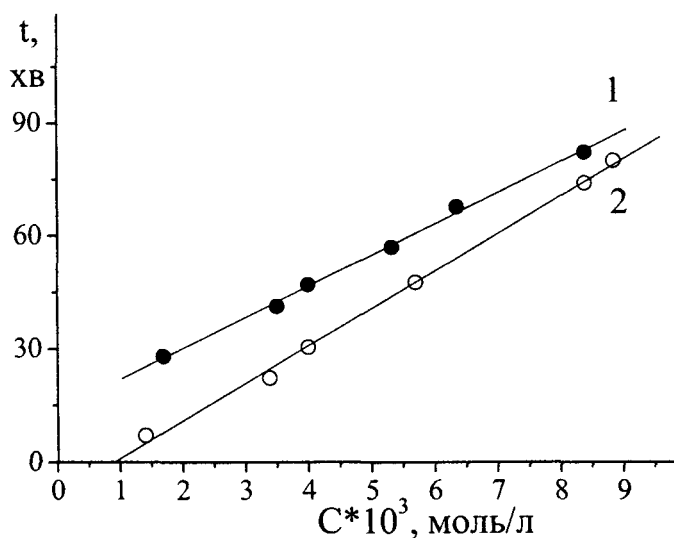


Рис.6. Залежність величини періоду індукції від концентрації аскорбінової кислоти в системі окиснення кумолу киснем при температурі 75°C : 1 – у присутності супероксид-аніона однакових концентрацій; 2 – без супероксид-аніона

При порівнянні ефективності інгібування процесів окиснення в різних середовищах ми дійшли висновку, що аскорбінова кислота є сильним антиоксидантом не тільки у водних системах, але і в полярних органічних розчинниках.

Таблиця 1. Параметри ініційованого АІБН ($2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) окиснення кумолу киснем при температурі 75 °С у присутності аскорбінової кислоти, у водному і безводному середовищах при варіюванні її концентрації в системі

Водне середовище			Органічне середовище					
			Без супероксид-аніона			В присутності супероксид-аніона		
$[AK] \cdot 10^3$, моль/л	τ , хв	$W_{[O]} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$[AK] \cdot 10^3$, моль/л	τ , мин	$W_{[O]} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$[AK] \cdot 10^3$, моль/л	τ , хв	$W_{[O]} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
0	0	3,04	0	0	2,21	0	10	2,03
0,10	10	4,18	0,25	4	2,07	1,69	28	1,43
0,27	12	4,51	0,50	6	2,13	3,5	38	1,33
0,50	13	4,77	1,40	8	1,84	4,73	42	1,13
0,68	14	3,74	3,38	25	1,72	5,32	65	1,67
0,80	15	3,59	4,00	28	1,53	6,36	82	1,71
0,91	16	3,96	5,71	54	1,58	7,00	68	1,68
1,00	16	3,78	8,40	86	1,64	8,4	87	1,64
1,25	17	3,59	8,86	98	1,77			
5,00	15	3,29						
7,95	14	3,23						
10,00	13	2,80						
50,00	6	2,35						

В табл.1 представлено кінетичні параметри ініційованого АІБН окиснення кумолу при температурі 75 °С у присутності аскорбінової кислоти, у водному і безводному середовищах при варіюванні її концентрації в системі.

Таким чином, спостережено явище автоокиснення аскорбінової кислоти в середовищі диметилсульфоксиду.

Також можна зробити висновок, що аскорбінова кислота може діяти як водорозчинний, так і ліпофільний антиоксидант. Це доведено дослідженням ініційованого азодіізобутиронітрилом окиснення кумолу в гетерофазних умовах в присутності аскорбінової кислоти в апротонному та протонодонорному середовищах при варіюванні концентрації аскорбінової кислоти. Цей факт дає можливість використовувати досліджену систему у подальших студіях дії аскорбінової кислоти у процесах радикального окиснення.

РЕЗЮМЕ

Изучено автоокисление аскорбиновой кислоты в среде диметилсульфоксида, показано изменение концентраций ионных форм аскорбиновой кислоты в этом процессе. Исследовано инициированное азодиизобутиронитрилом окисление кумола в гетерофазных условиях в присутствии аскорбиновой кислоты в апротонной и протонодонорной средах при варьировании концентрации аскорбиновой кислоты. Доказано, что аскорбиновая кислота может действовать как гидрофильный, так и липофильный антиоксидант.

SUMMARY

Ascorbic acid auto-oxidation was studied in dimethylsulfoxide medium, concentration changing of ascorbic acid ionic forms was shown in this process. Azodiisobutyronitrile initiated cumene oxidation in heterophase conditions in presence of ascorbic acid was investigated in aprotic and protonic medium at variation of the ascorbic acid. It was proved that ascorbic acid can affect both water-soluble and lipophilic antioxidant.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Frimer A.A., Strul G., Gottlieb H.E. // J. Org. Chem., 1995, 60, 4521.
2. Афанасьев И.Б. // Успехи химии, 1986, 48(6), 977.
3. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С: Химия и биохимия. – М.: «Мир», 1999. – 176 с.
4. Frimer A.A., Marks V., Gilinsky P.S. // J. Org. Chem., 1995, 60, 4510.
5. Sawyer D.T., Chiericato G., Tsuchiya T. // J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 6273.
6. Sawyer D.T., Calderwood T.S., Johlman C.L. // J. Org. Chem., 1985, 50, 1409.
7. Scarpa M., Stevanato R., Viglino P., Rigo A. // J. Biol. Chem., 1983, 258, 6695.

Надійшла до редакції 16.03.2006 р.

УДК: 547512:54342:54167

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ С-С, С-Н И С=С СВЯЗЕЙ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

О.А.Горкуненко, А.Н.Вдовиченко, Л.М.Капкан,

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Использование методов ЯМР спектроскопии в структурных исследованиях требует комплексного анализа всех основных параметров спектра. В то же время при анализе констант экранирования ядер, наиболее часто применяются качественные подходы, например, сравнение экспериментально наблюдаемых химических сдвигов (х.с.) с типичными для данного класса соединений величинами. Квантовохимические методы позволяют предсказывать х.с. молекул среднего размера с приемлемой точностью, но в общем случае для корректного расчета требуют предварительной информации о механизмах формирования х.с., возможности проявления различных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, изменяющих структуру и свойства рассматриваемых соединений, тонких эффектов, приводящих к усложнению спектра.

При изучении и стереохимическом анализе новых соединений важен метод, дающий информацию о влиянии на константы экранирования отдельных фрагментов или групп и их ориентации. Возможность сочетания методов ЯМР спектроскопии и современных компьютерных технологий приводят к восстановлению интереса к традиционным методам расчета экранирования [1].

Ранее, при проведении количественного анализа причин усложнения ЯМР-¹H спектров амидов N,N-диметилгидразидов янтарной и глутаровой кислот, мы рассмотрели изменение х.с. амидных NH протонов при конформационном переходе в N,N-диметилгидразидном фрагменте как функцию анизотропного магнитного экранирования ближней и дальней карбонильной группой и изменения зарядовой плотности на рассматриваемом протоне [2]. При этом мы не рассматривали изменение вклада анизотропного магнитного экранирования С-С и С-Н связями ацильного остатка, которое может быть существенно. Необходимость учета вклада магнитного экранирования С-С и С-Н связями ацильного остатка при интерпретации х.с. NH протонов возрастает в случае алициклических дикарбоновых кислот, в которых магнитное окружение NH протонов может изменяться значительно.

Проблема интерпретации вкладов анизотропного магнитного экранирования связями и группами в константы экранирования ЯМР-¹H возникает и при анализе структуры и пространственного строения полициклических углеводородов и их производных. Полициклические углеводороды, в молекулы которых входят малые циклы, характеризуются высокими значениями энтальпий образования, а следовательно и теплот сгорания [3, 4], что делает подобные соединения перспективными компонентами реактивных топлив. Для подобных соединений проблема определения пространственного строения новых структур находится на первом плане, так как именно пространственное строение обеспечивает комплекс их физических свойств, в том числе теплоту сгорания [5]. При определении строения три- и тетрациклических углеводородов методами ЯМР спектроскопии качественных представлений о механизмах формирования их х.с. уже недостаточно. Применение квантовохимических методов расчетов констант экранирования связано со значительными затруднениями и, в ряде случаев, не обеспечивает удовлетворительной сходимости между экспериментальными данными и результатами расчетов. Теоретически расчетные схемы, основанные на использовании модели точечных диполей и уравнения Мак-Коннелла, в решении задач взаимной ориентации фрагментов молекул, могут быть с успехом применены даже в случае очень сложных структур, в то же время на практике их использование ограничено недостаточной надежностью данных о магнитной анизотропии большинства связей и групп [6].

Целью данной работы была оценка величин анизотропии молярной магнитной восприимчивости С-С, С-Н и С=С связей в рамках единой расчетной модели и использование полученных данных для решения задачи о структуре моноаддукта дициклопентадиена и дихлоркарбена.

В ходе выполнения работы нами были рассмотрены и изучены методами ЯМР спектроскопии ряд полициклических углеводородов, содержащих малые циклы. Использованная расчетная модель заключалась в интерпретации различия в экранировании протонов, имеющих одинаковое химическое, но различное магнитное окружение ($\Delta\sigma_{AB}$) как аддитивной суммы вкладов анизотропного магнитного экранирования связями, составляющими молекулу. Для оценки величин вкладов анизотропного магнитного экранирования в х.с. исследуемого протона мы использовали уравнение Мак-Коннелла для групп с аксиальной симметрией [7]. Запишем уравнение Мак-Коннелла в виде:

$$\Delta\sigma_{AB} = \frac{\Delta\chi}{3Na} \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta_B}{R_B^3} - \frac{1 - 3\cos^2\theta_A}{R_A^3} \right), \quad (1)$$

где $\Delta\chi$ – анизотропия молярной магнитной восприимчивости группы; R_A и R_B – расстояние между центром группы и рассматриваемым протоном; θ_A и θ_B – углы между осью анизотропии и межъядерными векторами R_A и R_B , соответственно.

При определении величин $\Delta\chi^{C-C}$ и $\Delta\chi^{C-H}$ по экспериментальным данным основной трудностью является разделение вкладов анизотропного магнитного экранирования С-С и С-Н связями. Использование различных расчетных моделей привело к тому, что встречающиеся в литературе данные об анизотропии С-С и С-Н связей, совпадая в порядке величины, демонстрируют значительный разброс значений [8].

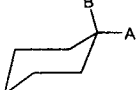
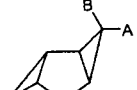
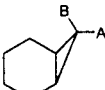
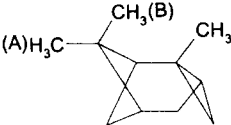
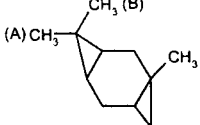
В процессе расчета значений $\Delta\chi^{C-C}$ и $\Delta\chi^{C-H}$ мы рассматривали экспериментально наблюдаемую разницу в экранировании протонов некоторых изученных нами полициклических углеводородов, а также циклогексана, как обусловленную только вкладами анизотропного магнитного экранирования связями, составляющими молекулу. Это позволило нам представить экспериментально определяемую величину $\Delta\sigma_{AB}$ в виде функции двух неизвестных (см. табл. 1):

$$\Delta\sigma_{AB} = A\Delta\chi^{C-C} + B\Delta\chi^{C-H}, \quad (2)$$

где коэффициенты А и В представляют собой геометрический фактор в уравнении 1 и определяются только взаимным расположением структурных фрагментов в молекуле.

Совместное решение уравнений, приведенных в таблице 1, приводит к следующим значениям анизотропии молярной магнитной восприимчивости: $\Delta\chi^{C-C} = (5,8 \pm 0,6) \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ и $\Delta\chi^{C-H} = (2,1 \pm 0,6) \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, которые были использованы нами в дальнейших расчетах.

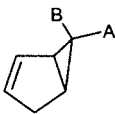
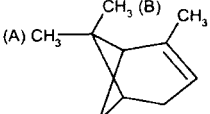
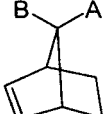
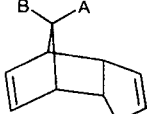
Таблица 1. Интерпретация разницы в константах экранирования протонов некоторых углеводородов как функции анизотропии молярной магнитной восприимчивости С-С и С-Н связей

Соединение	$\Delta\sigma_{AB} = A\Delta\chi^{C-C} + B\Delta\chi^{C-H}$	$\Delta\sigma_{AB}^{\text{эксп}} \times 10^6$
	$0,103 \Delta\chi^{C-C} + 0,135 \Delta\chi^{C-H}$	0,46 [Ошибка! Закладка не определена.]
	$0,050 \Delta\chi^{C-C} + 0,044 \Delta\chi^{C-H}$	0,28
	$0,129 \Delta\chi^{C-C} + 0,107 \Delta\chi^{C-H}$	0,50
	$0,136 \Delta\chi^{C-C} + 0,154 \Delta\chi^{C-H}$	0,52
	$0,048 \Delta\chi^{C-C} + 0,021 \Delta\chi^{C-H}$	0,21
	$0,077 \Delta\chi^{C-C} + 0,087 \Delta\chi^{C-H}$	0,21

[9, 10, 11]

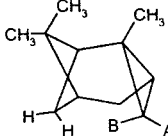
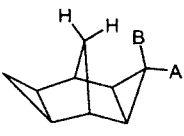
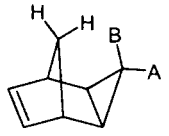
Литературные данные о магнитной анизотропии кратных связей еще менее однозначны, чем в случае простых С-С и С-Н связей. Описаны две модели интерпретации магнитной анизотропии С=О и С=С связей, отличающиеся выбором оси анизотропии (ось z). При определении величины $\Delta\chi^{C=C}$ мы принимали, что ось анизотропии расположена вдоль оси кратной связи [9-11]. В таблице 2 приведены данные о величине $\Delta\chi^{C=C}$, полученные нами из спектральных характеристик молекул бицикло[3.1.0]гексена-2, α -пинена, норборнена (согласно спектральным данным, приведенным в [12]) и эндо-дициклопентадиена.

Таблица 2. Величины $\Delta\chi^{C=C}$, полученные из спектральных характеристик некоторых полициклических углеводородов

Соединение					Среднее
$\Delta\sigma_{AB}^{эксп} \times 10^6$	0,93	0,43	0,25	0,21	
$\Delta\chi^{C=C} \times 10^6, \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$	24,8	19,2	25,4	17,0	22±4

В случае сильных пространственных взаимодействий между рассматриваемым атомом водорода и соседней группой понижение сферической симметрии электронного распределения вокруг протона вызывает значительное увеличение парамагнитного вклада в константу экранирования. С этим явлением мы столкнулись в молекуле 2,6,6-триметил-транс-трицикло[4,1,0,0^{4,6}]октана (см. табл. 3), для которого сигнал эндо-метиленового протона циклопропанового фрагмента, обозначенного как В, характеризуется х.с. 0,75 м.д. вместо ожидаемого значения близкого к 0 м.д. В таблице 3 приведены оценочные величины вкладов в константу экранирования метиленового протона циклопропанового фрагмента, связанные с пространственным взаимодействием двух атомов водорода (σ_B^{np}) для 2,6,6-триметил-транс-трицикло[4,1,0,0^{4,6}]октана и двух производных норборнадиена (согласно спектральным данным, приведенным в [13]).

Таблица 3. Оценочное определение парамагнитного вклада в константу экранирования эндо-метиленового протона циклопропанового фрагмента, связанного с пространственным взаимодействием двух близко расположенных протонов

Соединение			
$\Delta\sigma_{AB}^{эксп} \times 10^6$	-0,54	-0,51	-0,66
$\Delta\sigma_{AB}^{анисотр} \times 10^6$	0,16±0,20	0,32±0,16	0,32±0,16
$\sigma_B^{np} \times 10^6$	-0,70±0,20	-0,83±0,16	-0,98±0,16

Рассмотренная выше расчетная схема была использована нами для решения задачи о структуре моноаддукта эндо-дициклопентадиена и дихлоркарбена, а также продукта восстановления. При присоединении дихлоркарбена генерированного в условиях межфазного катализа к дициклопентадиену (I), наблюдалось образование моноаддукта только по одной из двух двойных связей (рис. 1). При присоединении дихлоркарбена по двойной связи норборненового фрагмента возможна изомеризация, сопровождающаяся раскрытием циклопропанового кольца и расширением цикла (II d и II e). Процесс изомеризации может протекать как при нагревании, так и самопроизвольно, в условиях реакции присоединения дихлоркарбена [14]. Однако восстановление продукта реакции I с дихлоркарбеном натрием в жидком аммиаке приводит к появлению в ЯМР-¹H спектре продукта (III) двух сильнополюсных мультиплетов (0,38 и -0,33 м.д.), отвечающих метиленовой группе циклопропанового кольца. Данные спектроскопии ЯМР-¹³C, также позволяет утверждать об отсутствии потока, приводящего к структурам II d и II e, а также III d и III e.

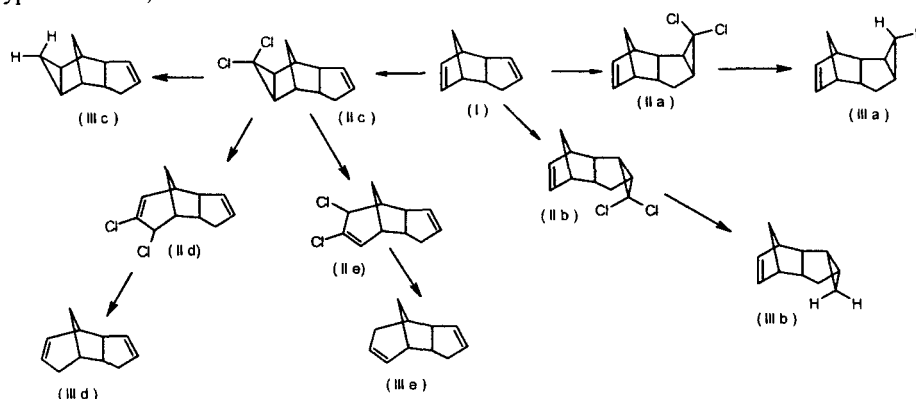
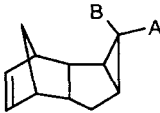
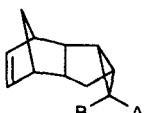
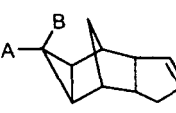
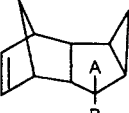
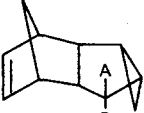
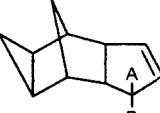


Рис. 1. Схема возможных путей протекания реакций эндо-дициклопентадиена с дихлоркарбеном и последующего восстановления моноаддукта

Выяснение структуры моноаддукта II удобнее проводить по спектральным характеристикам продукта его восстановления (структуры IIIa, IIIb или IIIc), считая, что конфигурация молекулы не изменяется в условиях выбранного метода восстановительного дегалогенирования. Для решения поставленной задачи в рамках рассмотренной расчетной схемы мы сравнивали экспериментально определяемые величины различия в экранировании метиленовых протонов циклопропанового фрагмента и метиленовых протонов пятичленного цикла ($\Delta\sigma_{AB}$) с аналогичными расчетными данными.

В таблице 4 приведены экспериментальные и расчетные величины $\Delta\sigma_{AB}$ для соединений IIIa, IIIb, IIIc. Для всех случаев, кроме метиленовых протонов циклопропанового фрагмента структуры IIIc, наблюдаемую разницу в экранировании рассматривали только как функцию изменения вклада анизотропного магнитного экранирования соседними связями и группами. В случае метиленовых протонов циклопропанового фрагмента структуры IIIc исходили из того, что наблюдаемая величина $\Delta\sigma_{AB}$ в значительной мере определяется вкладом пространственных взаимодействий в константу экранирования эндо-метиленового протона, $\sigma_B^{np} = (-0,90 \pm 0,16) \times 10^{-6}$, в соответствии с оценочными величинами для двух производных норборнадиена, приведенными в таблице 3. Сравнивая расчетные значения $\Delta\sigma_{AB}$, полученные для метиленовых протонов циклопропанового фрагмента структур IIIa, IIIb и IIIc, с экспериментально наблюдаемой величиной можно сделать однозначный вывод о том, что присоединение дихлоркарбена прошло по двойной связи пятичленного цикла. Комплексный анализ расчетных и экспериментальных значений $\Delta\sigma_{AB}$ для метиленовых протонов циклопропанового фрагмента и метиленовых протонов пятичленного цикла позволяет с достаточной степенью надежности отнести структуры моноаддукта эндо-дициклопентадиена с дихлоркарбеном и продукта его восстановления как IIa и IIIa. Невысокая сходимость между интерпретируемыми и расчетными величинами $\Delta\sigma_{AB}$ по нашему мнению связана с наличием неучитываемых нами вкладов в изменение экранирования рассматриваемых протонов, в частности за счет различной поляризации C-H связей.

Таблица 4. Сравнение расчетных и экспериментальных величин изменения констант экранирования для возможных стереоизомеров соединения III

$\Delta\sigma_{AB}^{эксп} \times 10^6$	$\Delta\sigma_{AB}^{расч} \times 10^6$		
	IIIa	IIIb	IIIc
			
0,71	0,55±0,14	1,09±0,26	-0,62±0,16
			
0,18	0,07±0,04	0,48±0,16	0,45±0,05

Таким образом, в рамках единой расчетной модели были оценены величины анизотропии молярной магнитной восприимчивости C-C, C-H и C=C связей, полученные величины были использованы для решения задачи о структуре и пространственном строении моноаддукта эндо-дициклопентадиена и дихлоркарбена.

Спектры изученных нами соединений были записаны в растворе CCl_4 на ЯМР спектрометре «Gemini 200» фирмы Varian. Стабилизация поля обеспечивалась при помощи капилляра с ацетоном- d_6 . Отнесение сигналов было проведено методами одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии. Оптимизации геометрии молекул была проведена при помощи пакета программ «GAMESS» [15] в реализации PC WIN32/GCC [16], в базе 6-31G(d).

РЕЗЮМЕ

На основі даних про хімічні зсуви ЯМР- ^1H в рамках єдиної розрахункової моделі отримані значення анізотропії молярної магнітної сприйнятливості C-C, C-H та C=C зв'язків. На прикладі моноаддукта ендодіциклопентадієна і діхлоркарбена наведено алгоритм рішення задач, пов'язаних з вивченням структури і просторової будови поліциклічних вуглеводнів, що вміщують малі цикли.

SUMMARY

In the basis of the data of chemical shifts NMR- ^1H in the limits of united calculation model the value of anisotropies of molar magnetic susceptibilities of C-C, C-H and C=C bond have been received. For example of monoadduct of endo-dicyclopentadiene and dichlorocarbene the algorithm of solving problem in determination of spatial structure of polycyclic compounds, which contain small cycles.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

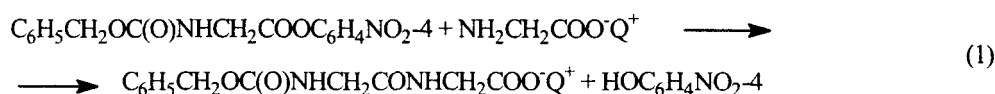
1. Rudiger V., Schneider H.J. // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2000. – V.38, № 2. – P.85-89.
2. Горкуненко О.А., Вдовиченко А.Н., Червинский А.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – Т.40, № 1. – С.12-15.
3. Пименова С.М., Мельханова С.В., Колесов В.П. и др. // Журн. физ. химии. – 2004. – Т.78, № 2. – С.210-215.
4. Пименова С.М., Колесов В.П., Мельханова С.В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. – Сер.2. – Химия. – 1998. – Т.39, № 6. – С.372-374.
5. Whyman G.E., Savoskin M.V., Yaroshenko A.P. et al. // J. Molecular Structure (Theochem). – 2003. – № 637. – P.183-187.
6. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир, 1984. – 478 с.
7. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. – 1957. – V.27, № 1. – P.226-229.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения – М.: Мир, 1968. – Т.1. – 630 с., Т.2. – 468 с.
9. ApSimon J.W., Craig W.G., Demarco P.V. et al. // Tetrahedron. – 1967. – V.23, № 5. – P.2357-2373.
10. ApSimon J.W., Domarco P.V., Matieson D.W. et al. // Tetrahedron. – 1970. – V.26, № 1. – P.119-146.
11. Karabatsos G.J., Sonnichsen G.C., Hsi N., Fenoglio D.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – V.89, № 19. – P.5067-5068.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
13. Vger H.C., Hogeveen H., Gaasbeek M.M.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V.91, № 1. – P.218-219.
14. Нефедов О.М., Иоффе А.И., Мечников Л.Г. Химия карбенов / М.: Химия. – 1990. – 304с.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – V.14. – P.1347-1363.
16. Alex A. Granovsky, www <http://classic.chem.msu.sulgran/games/index.htm>

Надійшла до редакції 17.05.2006 р.

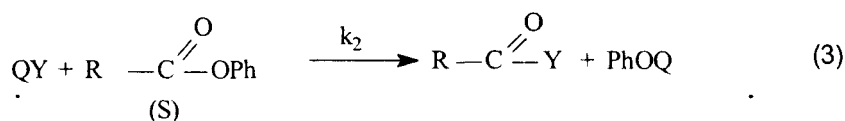
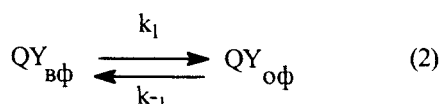
АМИНОЛИЗ АКТИВИРОВАННЫХ ЭФИРОВ АМИНОКИСЛОТ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ БУТАНОЛ-1/ВОДА

О.В.Баранова, В.В.Космынин*, В.А.Савелова*, А.Н.Шендрик,
*Белгородский государственный университет, Россия

Межфазнокаталитические (МФК) реакции широко распространены в синтетической органической химии [1,2]. Для оптимизации органического синтеза необходимо располагать информацией о механизме МФК-процессов. На сегодняшний день механизм многих МФК-реакций изучен пока недостаточно. Не является исключением и реакция пептидообразования [3,4], удобной моделью которой может служить аминолит 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина:

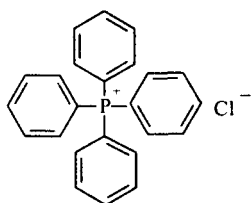


Большинство межфазнокаталитических процессов в системе жидкость/жидкость в общем случае описывается в виде формальной схемы:

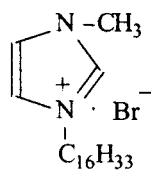


где первая стадия (2) характеризует процесс переноса аниона Y⁻ из водной фазы в органическую с помощью межфазного катализатора, а вторая стадия (3) – собственно химическое взаимодействие в органической фазе, Q – ониеый катион, S – субстрат.

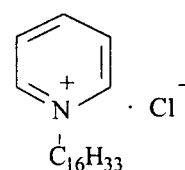
В настоящей работе изучена кинетика реакции (1) в двухфазной системе бутанол-1/глициновый буферный раствор и в отделенной органической фазе данной двухфазной системы. В качестве межфазных катализаторов использовали следующие соли:



тетрафенилфосфоний хлорид
(ТФФХ)



1-цетил-3-метилимидазолий
бромид (ЦМИБ)



цетилпиридиний хлорид (ЦПХ)

Кинетические опыты проведены в следующих условиях: концентрация субстрата – 0.005 М; концентрации межфазных катализаторов варьировали в пределах 0-0.1 М в расчете на весь объем двухфазной системы; рН водной фазы 10, температура 298 К.

По уравнению скорости первого порядка рассчитаны величины наблюдаемых констант скорости (k_n , с⁻¹) для реакции в двухфазной системе ($k_n^{\text{дф}}$) и отделенной органической фазе ($k_n^{\text{оф}}$) при различных концентрациях катализаторов ТФФХ, ЦПХ и ЦМИБ, результаты представлены на рис. 1 и 2.

Сравнение констант скоростей аминолита в двухфазной системе и в органической фазе показывает (рис.3), что при одной и той же концентрации катализатора они достаточно сильно отличаются, причем значения наблюдаемых констант скорости в двухфазной системе ниже, чем в органической фазе.

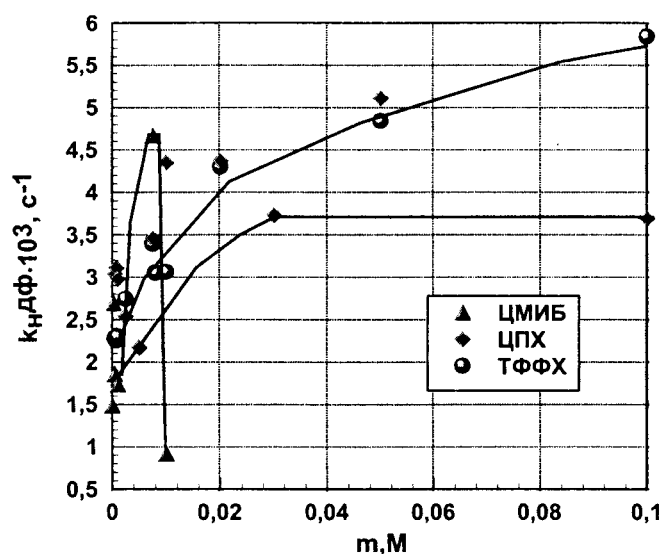


Рис.1. Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции (1) в двухфазной системе ($k_n^{\text{дф}}(\text{с}^{-1})$) от концентрации межфазного катализатора (m , М)

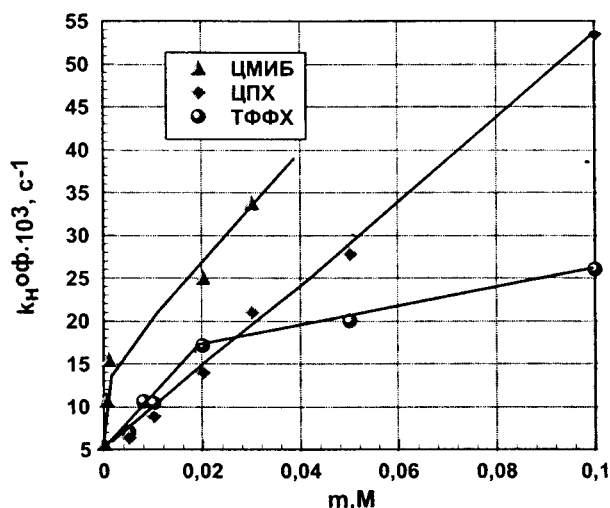


Рис.2. Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции (1) в отделенной органической фазе ($k_n^{\text{оф}}(\text{с}^{-1})$) от концентрации межфазного катализатора (m , М)

С другой стороны, если наблюдаемая скорость аминолитиза в органической фазе сильно зависит от концентрации катализатора (формально это соответствует зависимости от концентрации анионной формы аминокислоты в органической фазе) [5], то в двухфазной системе величина k_n незначительно возрастает в случае ТФФХ и ЦПХ и несколько уменьшается в случае ЦМИБ. Этот факт можно трактовать как нулевой порядок по аниону аминокислоты, что возможно, если реакция в органической фазе не является скоростью определяющей.

Таким образом, величины $k_n^{\text{дф}}$, скорее всего, характеризуют скорость массопереноса, хотя для окончательного доказательства этого положения необходимы дополнительные исследования.

Если же исходить из этой версии, то следует отметить, что по данным рис. 1, для реакций в присутствии ТФФХ и ЦПХ эти скорости практически одинаковы, хотя природа ониевого катиона сильно различается. Кроме того, для обеих солей наблюдается небольшое увеличение скорости с возрастанием концентрации катализатора в системе. Эти данные свидетельствуют о том, что механизм переноса вряд ли отвечает формальной схеме (2,3), согласно которой происходит транспорт ионной пары из водной в органическую фазу, сопровождающийся в свою очередь, пересольватацией на границе раздела фаз.

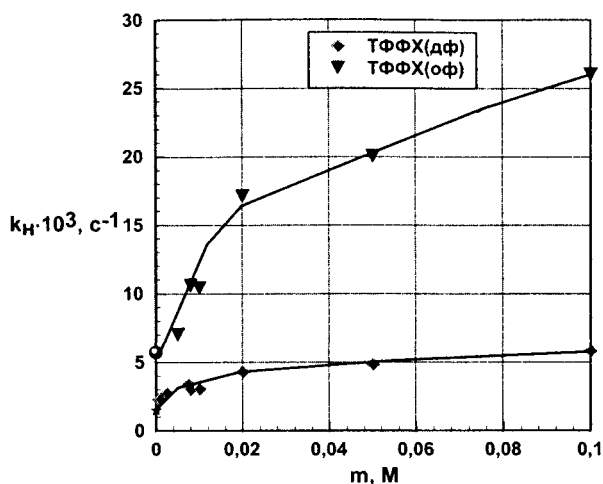
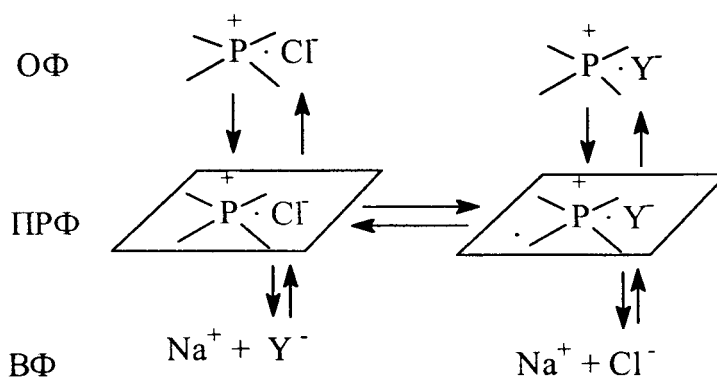


Рис.3. Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции (1) в двухфазной системе и отдельной органической фазе от концентрации тетрафенилфосфоний хлорида (m , M)

Для объяснения полученных нами данных больше подходит предположение о таком механизме переноса, в котором преимущественно участвует анион. Схематически это можно изобразить так:



Согласно этому механизму на стадии переноса из воды к поверхности раздела фаз (ПРФ) мигрирует только анион, а на стадии переноса из органической фазы к ПРФ – ионная пара. Поэтому величины $k_{дф}$, если они характеризуют перенос аниона аминокислоты к ПРФ, не зависят от структуры катиона и слабо зависят от концентрации межфазного катализатора, поскольку ТФФХ и ЦПХ имеют высокую растворимость в органической фазе [6].

С этим предположением согласуются данные для реакции в присутствии ЦМИБ. Как видно из данных рис. 4, в случае этого катализатора имеет место небольшое ингибирование по сравнению с процессом в отсутствие катализатора. Поскольку катион ЦМИБ по структуре является однотипным с катионом ЦПХ, то нет оснований считать, что различное поведение этих катализаторов (ср. рис. 1 и 4) связано с природой катиона. Эти соли отличаются анионом, причем бромид-анион обладает большим объемом, чем хлорид-ион. По-видимому, с этим можно связать меньшую скорость массопереноса в присутствии ЦМИБ, а также уменьшение скорости с увеличением концентрации катализатора.

Для реакции в присутствии ЦМИБ из общего убывающего хода зависимости константы скорости в двухфазной системе от концентрации катализатора (рис.4) заметно выпадает точка при $m=7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Это может быть связано с проявлением эффекта мицеллообразования. Однако для окончательного вывода необходимо эту узкую концентрационную область изучить более детально.

Таким образом, в зависимости от режима протекания межфазной реакции, т. е. в зависимости от лимитирующей скорости стадии, влияние структуры межфазного катализатора существенно различается. В условиях экстракционного механизма со скоростью определяющей стадией химического взаимодействия в органической фазе природа катализатора играет решающее значение на стадии экстракции аниона из водной фазы в органическую.

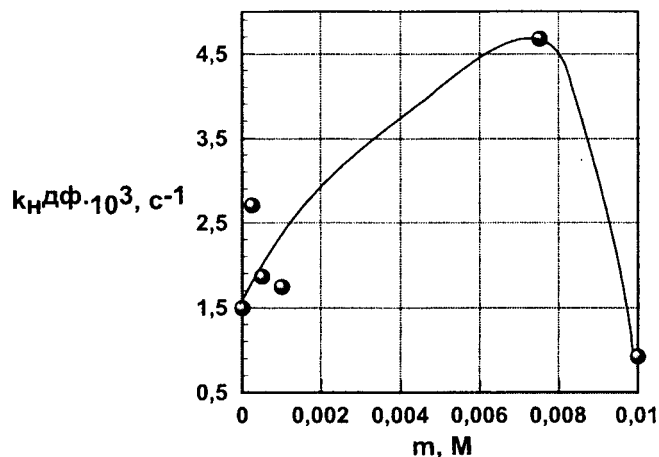


Рис.4. Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции (1) в двухфазной системе ($k_{ндф}(с^{-1})$) от концентрации 1-цетил-3-метилимидазолий бромид (m, M)

В условиях лимитирующей скорости стадии массопереноса влияние, как структуры, так и концентрации катализатора выражено крайне слабо. Эти закономерности важно учитывать при использовании в органическом синтезе принципов МФК.

Експериментальна части

Кинетические измерения проведены на спектрофотометре СФ-26, измерение pH – на иономере ЭВ-74.

4-Нитрофениловый эфир N-бензилоксикарбонилглицина синтезировали и очищали, как указано в работе [7], т.пл. 126°C.

Методика исследования скорости в двухфазной системе. Реакцию проводили в закрытом термостатируемом сосуде при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Сливали равные объемы бутанола-1 и глицинового буферного раствора, добавляли навеску катализатора. Смесь термостатировали при перемешивании не менее 15 мин при 298 К. Добавляли навеску субстрата, момент прибавления принимали за начало реакции. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси, не прекращая перемешивания, отбирали пробы объемом 0.1 мл и вливали в раствор 0.1 моль/л соляной кислоты для остановки реакции. Измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 320 нм (4-нитрофенол). Концентрацию 4-нитрофенола рассчитывали по специально построенным калибровочным прямым на искусственно приготовленных смесях в тех же условиях.

Методика исследования скорости в отделенной органической фазе. Равные объемы бутанола-1 и глицинового буферного раствора перемешивали в термостатируемом сосуде при 298 К не менее 15 минут, добавляли навеску катализатора. Водную и органическую фазы разделяли центрифугированием (1500 об/мин). Отделенную органическую фазу помещали в термостатируемую кювету спектрофотометра, прикапывали раствор эфира в диоксане и измеряли оптическую плотность при длине волны 410 нм (накопление 4-нитрофенолят-аниона).

РЕЗЮМЕ

Вивчена кінетика реакції амінолізу 4-нітрофенілового ефіру N-бензилоксикарбонілгліцину в двофазній системі бутанол-1/вода аніонною формою гліцину в присутності онійових солей. Встановлено, що швидкість визначальною стадією є перенос нуклеофілу з водної фази в органічну.

SUMMARY

N-benzyloxycarbonylglycine 4-nitrophenil ester with glycine anionic form aminolysis kinetics in two-phase system butanole-1/water under onium salts presence was studied. The process was established to be limited with nucleophile transportation from water phase to organic.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. – М.: Мир, 1980. – 328 с.
2. Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение / Под ред. Ч.М. Старкса. – М.: Химия, 1991. – С. 38-49.

3. МФК-аминолиз 4-нитрофенилацетата солями аминокислот в системе жидкость/твердая фаза. Кинетика реакции в органической фазе./ Л.Н. Вахитова, В.А. Савелова, Я.Ф. Бурдина и др. // ЖОрХ-2003. – Т. 39, №7. – С. 1029-1032.
4. Кинетическая модель МФК-аминолиза 4-нитрофенилацетата твердым глицинатом калия / Л.Н. Вахитова, В.А. Савелова, Я.Ф. Бурдина и др. // ТЭХ. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 285-290.
5. Образование пептидной связи в условиях межфазного переноса. Кинетика реакций в двухфазной системе, в водной и органической фазах / В.В. Космынин, Л.Н.Кайда, В.А.Савелова и др. // ЖОрХ. – 1987. – Т.23, № 8. – С.1775-1781.
6. Dehmlow E.V., Vehre B. Strong effect of cation structure on the ion-pair extraction of dianions and hydrogensulphate from water into nonpolar solvents // J. Chem. Res., Synop. – 1987. – № 10. – P. 350-351.
7. Гершкович А.А., Кибирев В.К. Синтез пептидов. Реагенты и методы. – Киев: Наукова думка, 1987. – С. 39.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

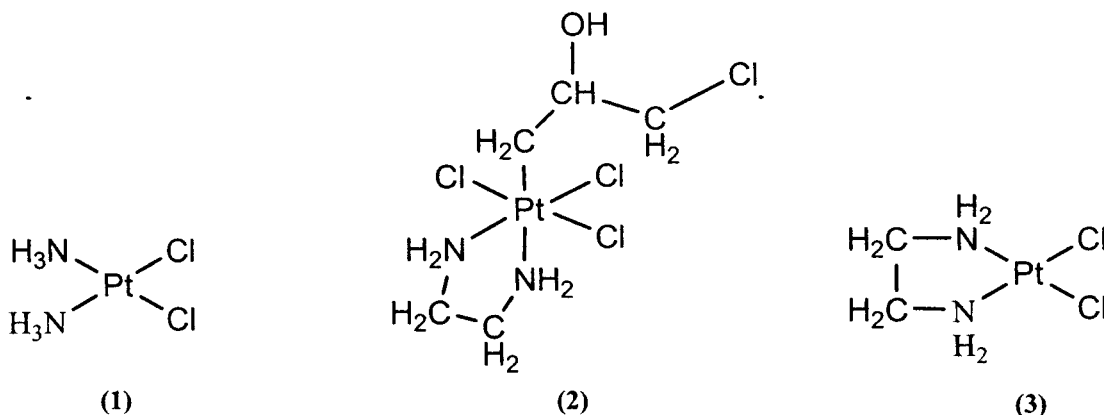
ВЛИЯНИЕ β -ГИДРОКСИПРОПИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(IV)
НА РОСТ И РАЗВИТИЕ *ESCHERICHIA COLI*

Н.С.Клюева, С.И.Демченко, М.В.Бескровная, С.Л.Литвиненко*, В.В.Замашиков**

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г.Донецк

**Азово-Черноморская агроинженерная академия Минсельхоза РФ, г. Зерноград, Россия

Во всем мире ежегодно разрабатываются и синтезируются сотни новых комплексов платины, внимание к которым привлекает свойство некоторых из них ингибировать деление клеток, известное в связи с исследованиями Розенберга. В начале 1960-х годов при изучении действия электрического тока на рост бактерий, он наблюдал интересное явление: в электрическом поле, создаваемом платиновыми электродами, клетки бактерий *Escherichia coli*, находящиеся в аэробных условиях, не делились как обычно, а распадалась на волокна, причем длина их была в ~300 раз больше обычной. Фактор, ответственный за это явление был определен как комплекс *цис*-диамминдихлороплатина, *цис*-Pt[(NH₃)Cl₂] (1). Он ингибировал клеточное деление и обуславливал нитчатый рост бактерий. Последующие испытания соединения на мышах обнаружили его высокую противоопухолевую активность [1, 2]. С этого момента *цис*-диамминдихлороплатину (торговое название – *цисплатин*) предложено использовать в лечении различных злокачественных опухолей человека. Механизм действия основан на способности платины, избирательно связываться с ДНК и образовывать ковалентные мостики (сшивки) между двумя ее комплементарными цепочками либо между двумя нуклеиновыми основаниями, принадлежащими к одной из цепочек, повреждая тем самым нативную структуру матрицы и нарушая процессы редубликации и транскрипции ДНК в клетке. В результате нарушается обмен нуклеиновых кислот в клетках опухолевых тканей [3, 4].



Несмотря на большое значение, препарат имеет некоторые ограничения, среди которых как различные побочные эффекты, так и естественная и приобретенная устойчивость ряда опухолей к действию данного препарата. Это ограничивает профиль его действия и является предпосылкой для разработок и синтеза новых платиноорганических комплексов, действующих в рамках специфического механизма. Направления поисков активных аналогов *цисплатина* разнообразны и многочисленны [5, 6].

Целью настоящей работы является изучение свойств синтезированного нами β -гидроксипропильного комплекса платины (2). Этот комплекс формально является металлоорганическим производным комплекса *цис*-Pt(en)Cl₂ (3), известного своими противоопухолевыми свойствами. Комплекс (2) чрезвычайно устойчив в кислых средах, но при pH > 7 распадается с образованием оксида олефина (эпихлоргидрина) и комплекса (3) (рис. 1) [7]. Каждый из участников реакции, изображенной на схеме: исходный β -гидроксипропильный комплекс (2), а также продукты его распада – *цис*-Pt(en)Cl₂ (3) и эпихлоргидрин, содержит по два реакционных центра, способных связываться с различными биологическими объектами, в частности, с нуклеиновыми основаниями ДНК. Это говорит о том, что металлоорганический комплекс (2) может обладать повышенной по сравнению с «обычными» платиновыми препаратами цитотоксической и мутагенной активностью. Мы сравнили влияние нового металлоорганического производного (2) и известного противоопухолевого препарата (3) на рост и морфологические характеристики клеток бактерий *Escherichia coli*.

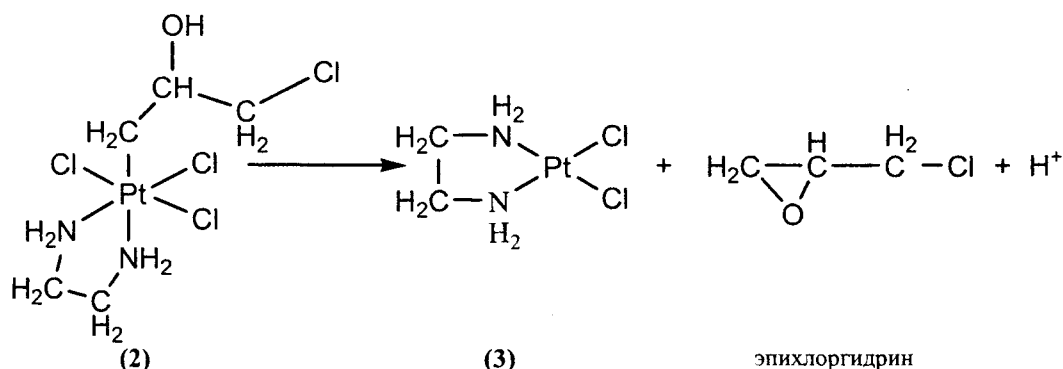


Рис. 1. Схема распада β-гидроксипропильного комплекса платины (2)

Материалы и методы исследования

Комплексы платины

Комплекс (2) синтезировали следующим образом: 100 мг (0.24 ммоль) K_2PtCl_4 , 33.5 мг (0.25 ммоль) дигидрохлорида этилендиамина $((NH_2-CH_2-CH_2-NH_2) \cdot 2HCl)$ и 1 мл (900 ммоль) эпихлоргидрина растворяли в 2 мл воды. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на трое суток. По истечении того времени выпадали ярко-желтые кристаллы. Их отделяли, тщательно промывали дистиллированной водой, ацетоном и сушили в вакуум-эксикаторе над KOH. Выход – 54.5 мг (0.12 ммоль; 50%). Найдено, %: C 13.3 ± 0.4 ; H 2.8 ± 0.2 ; N 6.5 ± 0.2 ; Pt 43.1 ± 0.7 ; вычислено для $C_5H_{14}Cl_4N_2OPt$, %: C 13.20, H 3.10, Cl 31.16, N 6.16, Pt 42.87. ИК (табл. KBr), cm^{-1} , 503 (сл., ν_{Pt-C}), 570 (с., ν_{Pt-N}), 769 (с., γ_{CH_2}), 847 (сл., ν_{C-Cl}), 1083 (ср., ν_{C-O}), 1468 (с., δ_{CH_2}), 1455, 1468 (ср., δ_{CH_2}), 1564 (о.с., δ_{NH_2}), 2894-2958 (сл., ν_{C-H}), 3126, 3205, 3250 (с., ν_{N-H}), 3488 (сл., ν_{O-H}).

Комплекс (3) синтезировали, растворяя эквивалентные количества K_2PtCl_4 и этилендиамина $(NH_2-CH_2-CH_2-NH_2)$ в минимальном объеме воды. Через 15 – 20 минут начинал выпадать желтовато-коричневый осадок, а через 5 – 6 часов реакция заканчивалась. Осадок отмывали на фильтре 5 – 6 раз водой, а затем этиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выходы практически количественные. Найдено, %: C 7.3 ± 0.5 ; H 2.8 ± 0.2 ; N 8.3 ± 0.2 ; Pt 60.1 ± 0.7 ; вычислено для $C_2H_8Cl_2N_2Pt$, %: C 7.37, H 2.47, Cl 21.74, N 8.59, Pt 59.82. ИК (табл. KBr), cm^{-1} , 570 (с., ν_{Pt-N}), 769 (с., γ_{CH_2}), 1468 (ср., δ_{CH_2}), 1563 (о.с., δ_{NH_2}), 2896-2984 (сл., ν_{C-H}), 3204, 3252, 3279 (с., ν_{N-H}). Судя по данным ГЖХ-анализа, подщелачивание суспензии комплекса в воде, насыщенной K_2CO_3 , приводит к быстрому образованию исходного оксида олефина – эпихлоргидрина.

ИК спектры записывали на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX. Спектры ЯМР синтезированных комплексов зарегистрировать не удалось из-за их крайне низкой растворимости в воде и обычных органических растворителях.

Исследование роста и развития *E. coli* на средах, содержащих платиноорганические соединения

В качестве тест-культуры использовали штамм *Escherichia coli* 1257, полученный из коллекции культур отдела микробиологической очистки воды Института коллоидной химии НАН Украины. Штамм *E. coli* хранили поверхностным культивированием на твердой питательной среде при комнатной температуре. За сутки до начала эксперимента бактерии поверхностно высевались на твердую питательную среду в чашки Петри в стерильных условиях.

При изучении влияния платиноорганических соединений микроорганизмы культивировали на аппарате для встряхивания ФЭК-60П при температуре $26 \pm 2^\circ C$ в колбах Эрленмейера объемом 100 мл, которые содержали по 50 мл питательной среды, в качестве которых использовали микробиологический питательный бульон и минеральную среду для культивирования микроорганизмов, приготовленных на основе фосфатного буфера (pH=7.34). В опытных вариантах в колбы добавляли исследуемые платиноорганические соединения (2) и (3), предварительно растворенные в органическом растворителе диметилформамиде (DMF). Концентрация комплексов платины в колбах составляла от 5 до 180 μM . В качестве контроля использовали питательную среду без платиноорганических соединений и среду с добавлением DMF.

Питательные среды готовили общепринятыми методами и стерилизовали с помощью автоклавирования при давлении 1 атм. в течение 40 мин. В ходе эксперимента регистрировали накопление биомассы бактерий фотоэлектроколориметрическим методом, используя длину волны 670 нм [8]. Морфологические признаки *E. coli* изучали по методу «раздавленной капли» и с помощью микрофотосъемки фиксиро-

ванных препаратов *E. coli*, окрашенных метиленовой синью Леффлера, при увеличении $\times 800$ [8]. Повторность всех проведенных опытов была трехкратной. Статистическую обработку данных проводили по методу дисперсионного анализа и сравнения средних по критерию Даннета и Дункана [9].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для исследования начальных этапов взаимодействия синтезированных комплексов платины с клетками бактерий была изучена динамика роста *E. coli* на средах, содержащих платиноорганические соединения в концентрации $120 \mu\text{M}$ на начальных фазах роста микроорганизмов. В качестве контроля использовали питательную среду с добавлением DMF. Анализ рис. 2, отражающего начальные фазы роста микроорганизмов, показал, что на контрольных и опытных питательных средах *E. coli* проявила себя как типичная периодическая культура: кривая ее роста во всех вариантах опыта имела сигмоидный характер. Выявлено, что в первые четыре часа культивирования достоверные отличия между накоплением биомассы *E. coli* в контрольной и опытных питательных средах отсутствовали.

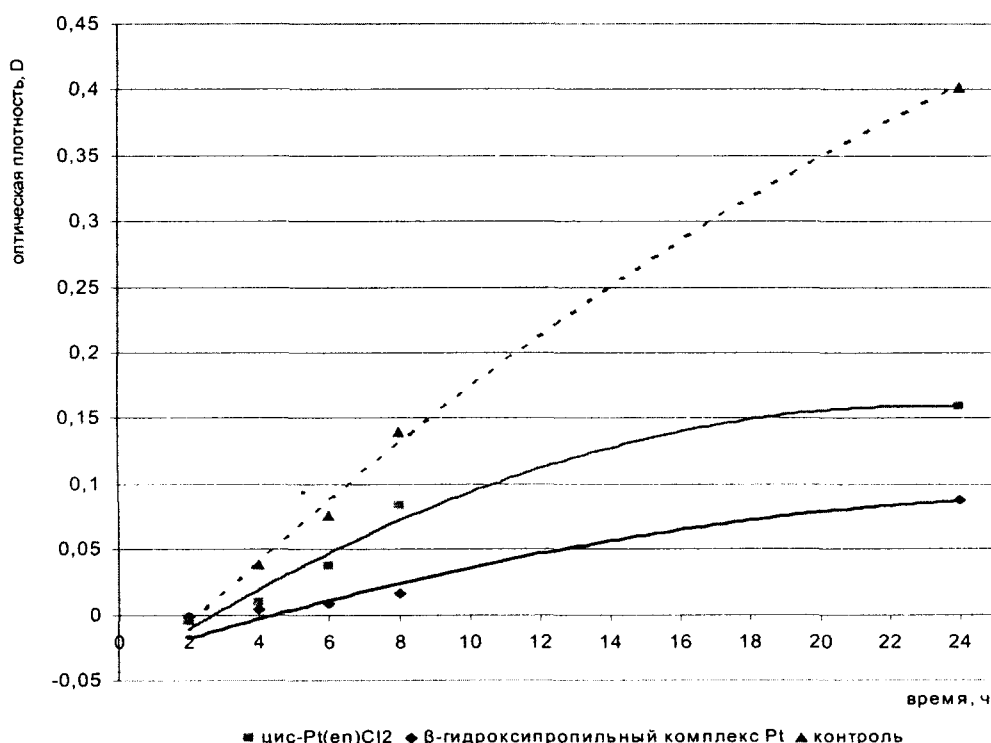


Рис.2. Динамика накопления биомассы *E. coli* под воздействием платиноорганических соединений (концентрация комплексов $120 \mu\text{M}$)

В фазе деления (с 6 до 8 часов) платиноорганические соединения тормозили размножение микроорганизмов, т.к. наблюдалось значительное снижение накопления биомассы бактерий в средах с добавлением соединений платины. Причем комплекс (2) в большей степени угнетал деление клеток, чем комплекс (3). После 10 часов развития на истощенной питательной среде и в опытных, и в контрольных средах размножение кишечной палочки замедлялось, что соответствовало фазе замедленного роста, после которой наступила стационарная фаза. Ингибирующий эффект исследуемых комплексов платины со временем увеличился за счет уменьшения численности популяции бактерий, и комплекс платины (2) в этом опережал свой аналог (3), хотя и незначительно.

Таким образом, полученные данные показали, что комплексы платины начинают проявлять свои цитотоксические свойства по отношению к клеткам *E. coli* через 4 часа после начала воздействия. Это, вероятно, связано с тем, что им необходимо время, для того чтобы проникнуть в клетку и пройти ряд превращений перед тем, как вступить во взаимодействие с клеточными компонентами и оказать влияние на процессы деления. Следует отметить, что исследуемый β -гидроксипропиловый комплекс (2) платины на ранних этапах воздействия проявляет больший ингибирующий эффект, чем комплекс (3) [10].

При изучении и испытании противоопухолевых соединений, равно как и других лекарственных препаратов, большое внимание уделяется определению наименьшей действующей концентрации при достижении терапевтического эффекта.

Для детального изучения влияния малых концентраций платиноорганических соединений на ранних этапах роста микроорганизмов были выбраны концентрации соединений в интервале от 5 до 120 μM . Определение накопления биомассы производили каждые 2 часа. Для оценки и сравнения ингибирующего влияния различных концентраций на прирост микроорганизмов использовали относительную величину: процент роста колонии микроорганизмов относительно контроля (% роста).

Нами установлено, что во всех временных промежутках эксперимента все исследуемые концентрации соединений платины оказывали цитотоксическое действие. Ингибирование роста бактерий возрастало с увеличением содержания комплексов платины в питательной среде. Через 4 часа культивирования *E. coli* достоверно наименьшая цитотоксически действующая концентрация у *cis*-Pt(en)Cl₂ составила 10 μM , а у β -гидроксипропильного комплекса платины – 5 μM . Через 6 и 8 часов культивирования разрыв между комплексами в ингибирующем действии возрастал, особенно при высоких концентрациях (60–120 μM), при этом действие низких концентраций ослабевало, вероятно, в результате связывания растворенных соединений и включения их в состав клеточных структур. Об этом свидетельствует то, что накопление биомассы микроорганизмов на средах при концентрации платиноорганических соединений 5–20 μM достоверно не отличалось и составило 85–98% от контроля. Под воздействием более высоких концентраций (40–120 μM) цитотоксическое действие исследуемых комплексов значительно возрастало: рост *E. coli* на средах с комплексом (3) составлял 48–70% от контроля, а с комплексом (2) – 10–45%. Последнее указывает на то, что комплекс платины (2) обладает большим ингибирующим действием на размножение клеток бактерии, чем *cis*-Pt(en)Cl₂, даже при низких концентрациях на ранних фазах развития микроорганизмов [11].

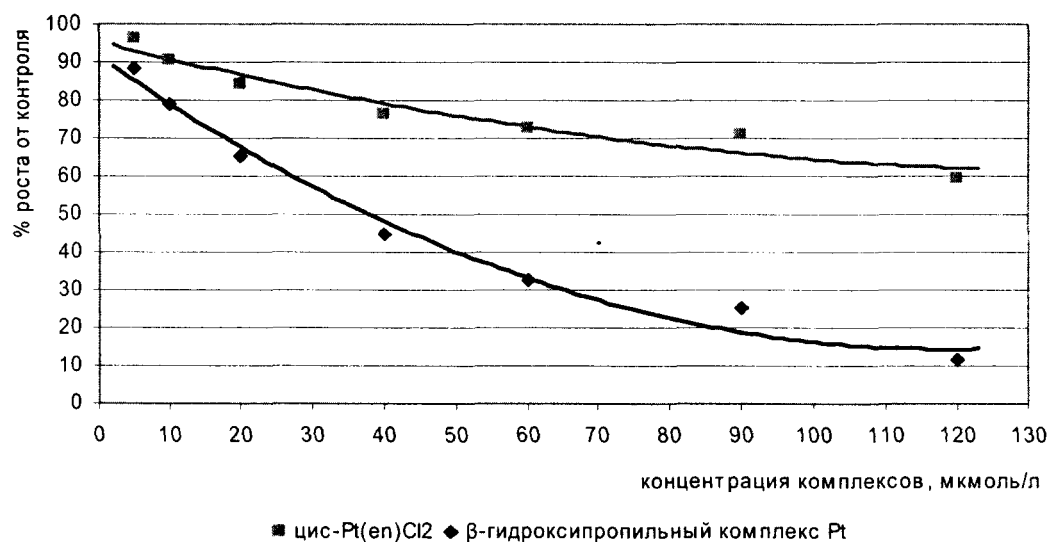


Рис. 3. Зависимость роста *E. coli* от концентрации платиноорганических соединений после 8 часов культивирования

Продолжая изучать свойства синтезированного β -гидроксипропильного комплекса платины, особое внимание уделили изменению морфологических признаков клеток микроорганизмов. Исследуя морфологические признаки бактерий не изменились, т. е. они имели форму мелких коккобактерий или небольших палочек с размерами 0,2–0,5 мкм (рис. 4 А, Б). В то время как в опытных средах (рис. 4 В, Г) наряду с нормальной морфологической формой *E. coli* наблюдались бактерии палочковидной формы размерами в 15–20 раз больше, чем нормальные клетки. Это так называемые «гигантские» клетки, септированной или несептированной формы. Такие клетки появляются в результате эндоредубликации (особого способа полиплоидизации): образуются клетки с повышенным содержанием ДНК при полном отсутствии или незавершенности отдельных этапов митоза. В клетках происходит несколько циклов редубликации ДНК без последующего расхождения нуклеоидов бактерии из-за связывания их друг с другом. Такие нарушения хода митотического цикла обусловлены воздействием алкилирующих агентов, а в данном эксперименте – *cis*-Pt(en)Cl₂ и β -гидроксипропильным комплексом платины, и называются хромосомными aberrациями, а возникшая аномальная хромосома – aberrантной. Известно, что после снятия действия повреждающего фактора (действия платиноорганических соединений) нормализуется ряд функций клеток, но через некоторое время они погибают [12, 13].

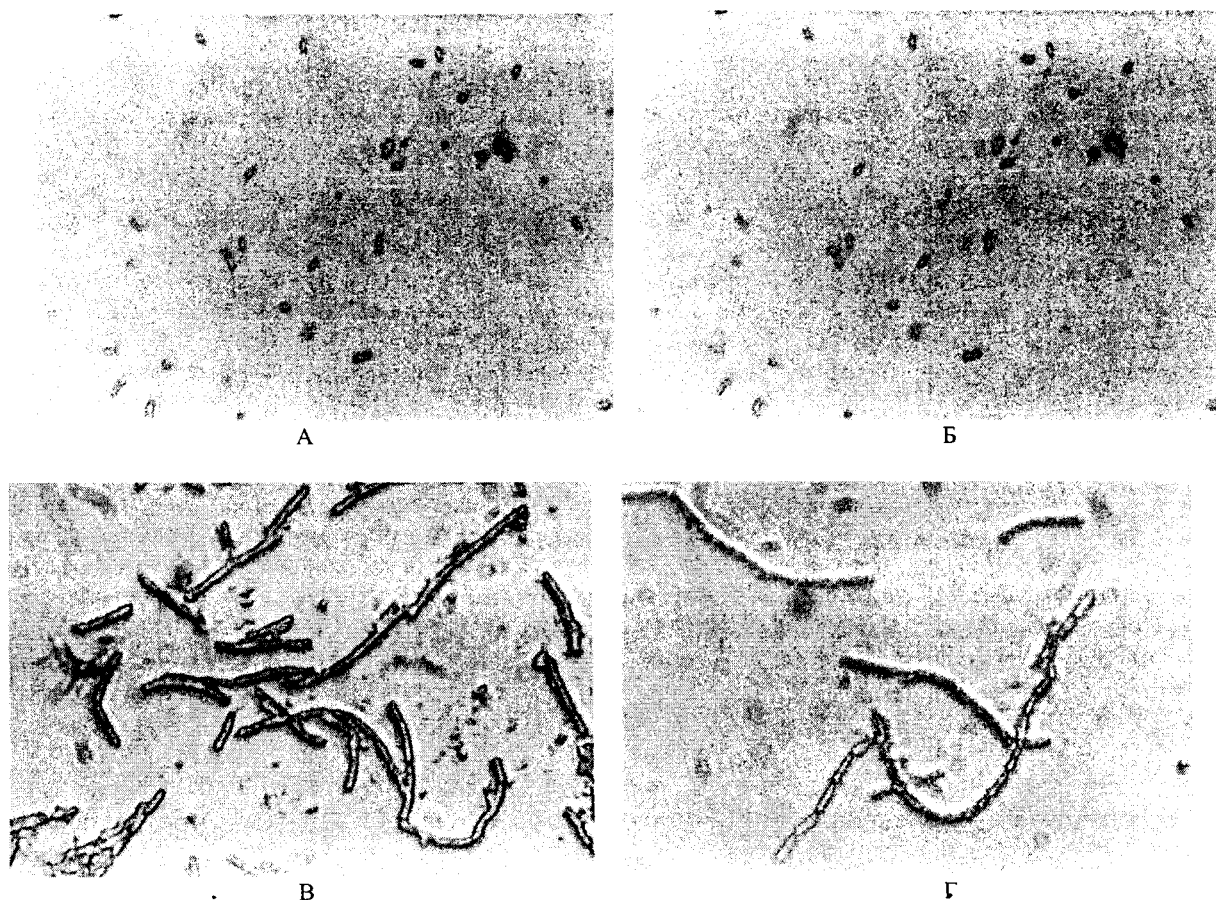


Рис.4. Морфологические формы *E. coli*: А, Б – нормальные клетки бактерий; В, Г – «гигантские» клетки под воздействием платиноорганических соединений

Выводы

Исследованные платиноорганические соединения оказывают ингибирующее действие на развитие *E. coli*. Под их воздействием происходит задержка истинного деления клеток, а в результате эндоредупликации наблюдается образование «гигантских» клеток и торможение жизнедеятельности всей колонии бактерий. β -гидроксипропильный комплекс платины при всех концентрациях проявляет большее цитостатическое действие (в 1,5-2,5 раза эффективнее задерживает деление клеток), чем известный *cis*-Pt(en)Cl₂, что, вероятно, обусловлено физическими и химическими свойствами комплекса в условиях *in vivo*: образование при pH 7,34 и низком содержании ионов Cl⁻ двух биологически активных продуктов с реакционноспособными центрами.

РЕЗЮМЕ

Вивчили мутагенні та цитостатичні властивості різних концентрацій синтезованого β -гидроксипропильного комплексу платини. Виявили, що β -гидроксипропильний комплекс платини (Pt(en)Cl₃[CH₂CH(OH)CH₂Cl]) у 1,5 – 2,5 разів ефективніше пригнічує поділ мікроорганізмів, ніж відомий *cis*-Pt(en)Cl₂. Пригнічення росту мікроорганізмів в присутності β -гидроксипропильного комплексу платини супроводжувалося утворенням так званих «гігантських клітин», які в 15-20 (100) разів були довшими в порівнянні з нормальними морфологічними формами *E. coli*.

SUMMARY

Mutagenic and cytostatic properties of newly synthesized β -hydroxypropyl platinum complex (Pt(en)Cl₃[CH₂CH(OH)CH₂Cl]) at different concentration on *Escherichia coli* growth have been explored. The action of this compound and that of anticancer drug *cis*-Pt(en)Cl₂ have been compared. It has been shown that complex Pt(en)Cl₃[CH₂CH(OH)CH₂Cl] is 1,5 – 2,5 times more effective in inhibition of microorganisms cells division then *cis*-Pt(en)Cl₂, and causes similar morphological changes of the cells.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rosenberg B., Van Camp L., Trosko J.E., Mansour H.V. Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumour Agents // *Nature*. – 1969. – № 222. – P. 385.
2. Rosenberg B., Van Camp L., Krigas T. Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode // *Nature*. – 1965. – № 205. – P. 698.
3. Елинов Н.П., Громова Э.Г. Современные лекарственные препараты: справочник с рецептурой. – СПб: Изд. «Питер», 2000. – С.838-866.
4. Jamieson E.R., Lippard S.J. Structure, Recognition, and Processing of Cisplatin-DNA Adducts // *Chem. Rev.* – 1999. – № 99. – P.2467-2498.
5. Wong Ernest, Giandomenico C.M. Current status of platinum-based antitumor drugs // *Chem. Rev.* – 1999 – № 99. – P.2451-2466.
6. Jolley J.N., Yannovsky A.I., Lloyd R. Kelland et. al. Syntesis and antitumor activity of platinum (II) and platinum (IV) complecses // *Jornal of Inorganic Biochemistry*. – 2001. – № 83. – P.91-100.
7. Litvinenko S., Beskrovnaia M., Demchenko S., Klu'eua N., Zamaschikov V. Synthesis and cytotoxikc properties of novel «platinahydrine» $(en)(Cl)_3Pt-CH_2-CH(OH)-CH_2-Cl$ // 36. наукових праць X наукової конференції: "Львівські хімічні читання – 2005" (25-27 травня, 2005, м. Львів). – Львів. – 2005. – С 35-36.
8. Векірчик К.М. Мікробіологія з основами вірусології: Підручник. – К.: Либідь, 2001. – 312 с.
9. Приседский Ю.Г. Статистична обробка біологічних експериментів. – Донецьк: Кассіопея. – 1999. – 210 с.
10. Ключева Н., Демченко С., Литвиненко С. Динамика роста *E. coli* под влиянием платиноорганических соединений // Матеріали ІХ Міжнародного медичного конгресу студентів та молодих учених (21-22 квітня, 2005 рік, м. Тернопіль). – Тернопіль: Укрмедкнига, 2005. – С. 218.
11. Ключева Н.С., Демченко С.И., Литвиненко С.Л. Вплив платиноорганічних сполук на ріст *Escherichia coli* // 36. тез Другої міжнародної наукової конференції студентів і аспірантів «Молодь та поступ біології» (21-24 березня, 2006 рік, м. Львів). – Львів, 2006. – С. 294-295.
12. Гистология / Афанасьев Ю.И., Юрина Н.А. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 2001 – С.87-91.
13. Кони́чев А.С. Молекулярная биология: Учебник для студентов пед. вузов. – М.: Академия, 2003. – С. 73-95, 135-148, 213-222.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

УДК 547.992:631.811.98:661.152.5

КОМПЛЕКСНЫЕ ГУМАТМИКРОЭЛЕМЕНТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ЯЧМЕНЕ

А.В.Бутюгин, О.Г.Рубан*,

* Донецкий институт агропромышленного производства

В практике сельского хозяйства по отдельности применялись и применяются гуминовые ростактивирующие вещества [1-5] и микроэлементы (МКЭ) [6-9]. И гуминовые вещества, и МКЭ повышают энергию прорастания и всхожесть семян, стимулируют углеводный и белковый обмен, положительно влияют на фотосинтез и устойчивость хлорофилла в неблагоприятных условиях, стимулируют образование витаминов, фитохалконов и других биологически активных веществ, повышают устойчивость растений к неблагоприятным природным и экологическим факторам, болезням и вредителям, улучшают развитие растений, корнеобразование, повышают их продуктивность и качество продукции [1-5,10-12]. При этом МКЭ применяются в достаточно больших количествах: порядка по 250 г соли на 1 т семян и до 2 кг на 1 га посевов. Вместе с тем, микроэлементы, жизненно необходимые для растений, также входят в состав природных гуматов в микроколичествах [13,14]. Необходимо отметить, что содержание такого микроэлемента как медь в 1 т зерна пшеницы составляет порядка 3- 10 г, а 1 т пшеницы высевается на 4 га. Оптимальное содержание некоторых МКЭ в различных растениях составляет (мг/ кг сухой массы): Fe – 300-1000, Mn – 30-500, Zn – 30-100, B – 20-50, Cu – 3-10, Mo – 0,1-10 [1], Co – 0,01-0,6; I – 0,8-2,0; V – около 1 [7, 11]. Известно также, что микроэлементы при малых концентрациях проявляют синергетическое действие [11]. Таким образом, МКЭ применяются в значительно больших количествах, чем они необходимы растениям. То есть при классическом применении МКЭ (многие из которых являются тяжелыми металлами) происходит избыточное попадание их в окружающую среду, что приводит к увеличению экологической нагрузки. Используя вышеуказанные свойства гуматов и МКЭ вполне возможно создание комплексных препаратов, обладающих синергетическим эффектом.

Целью настоящей работы было создание комплексных гуматмикроэлементных препаратов для зерновых культур с пониженным содержанием МКЭ и изучение их биоактивных свойств.

Нами получены комплексные гуминовые препараты с медью, цинком и молибденом и их смесью. Выбор этих микроэлементов был сделан на основании того, что эти МКЭ являются жизненно необходимыми для растений и обладают комплексом полезных свойств, обеспечивающим развитие растений в условиях экстремального земледелия. Медь (Cu) увеличивает содержание хлорофилла и его устойчивость, способствует уменьшению полуденной депрессии фотосинтеза, также задерживает старение растений, увеличивает их устойчивость к засухе и холоду. Является единственным элементом, улучшающим рост растений в условиях аммиачного питания [7,15,16]. Цинк (Zn) влияет на фотосинтез, углеводный обмен, синтез белка, на содержание ауксинов, витамина С, фитостерола, сахарозы, крахмала. Он способен уменьшать полуденную депрессию фотосинтеза. Повышает жароустойчивость и засухоустойчивость растений. Молибден (Mo) участвует в углеводном обмене, синтезе витаминов, хлорофилла, обмене фосфора, в процессах азотфиксации и восстановления нитратов; уменьшает полуденную депрессию фотосинтеза. Кроме того, все вышеуказанные МКЭ способствуют наиболее полному использованию элементов питания [7,8,15,16], а также угнетают развитие возбудителей грибных и бактериальных болезней растений [7].

Комплексные гуматмикроэлементные препараты синтезировали на основе жидкого безбалластного бурого угольного гумата аммония, технология получения которого разработана НИО «Нетопливное использование углей» Донецкого национального университета. Гумат аммония представляет собой водный раствор с концентрацией аммиака до 0,5%. Обычно жидкие концентраты торговых форм микроудобрений имеют pH менее 4 [12,17], так как при более высоких значениях pH происходит гидролиз солей тяжелых металлов (меди и цинка) с выпадением осадка. При создании наших препаратов учитывалось такое свойство меди и цинка, как способность образовывать аммиакаты. В результате мы получили устойчивые концентраты препаратов с pH более 10. Молибдат аммония также устойчив при таких значениях pH. При обработке такими препаратами 1 т зерна или 1 га посевов сельскохозяйственных культур количество вносимых солей МКЭ уменьшается в 10-1000 раз.

Лабораторно-полевые испытания этих препаратов были проведены на базе Донецкого института агропромышленного производства на культуре ячмень яровой (сорт Прерия).

Полевые испытания проводили в течение 5 лет по предшественнику – кукуруза на зерно. Почва участка – чернозем обыкновенный маломощный среднесуглинистый. Валовые запасы основных питательных веществ: N – 0,28-0,31%; P₂O₅ – 0,16-0,18%; K₂O – 1,8-2,0% (обеспеченность фосфором средняя, калием – повышенная), содержание гумуса в пахотном слое – 4,9%; в подпахотном – 4,2%; pH – слабощелочная. Размещение делянок – систематическое. Учетная площадь делянки – 59,7 м² при четырехкратной повторности. Минеральные удобрения в дозе N₆₀ P₆₀ K₄₀ вносили локально с помощью дисковых сеялок под предпосевную культивацию на глубину 10-12 см. Посев проводили сеялкой СН-16 на глубину 5-6 см. Дальнейшая агротехника – общепринятая для условий Донецкой области. В фазу кущения посевы обрабатывали гуминовыми препаратами (согласно схеме опыта) с помощью ранцевых опрыскивателей из расчета 300 л рабочего раствора на 1 га. Уборка и учет урожая проводили в фазу полной спелости зерна комбайном «Sampro-500». В опыте проводили агрометеорологические, фенологические и биометрические наблюдения и учеты, определяли полевую всхожесть и структуру урожая, а также проводили математическую обработку полученных данных по Б.А.Доспехову [18]. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные показатели и урожайность ярового ячменя в зависимости от обработки посевов гуминовыми комплексами

Вариант опыта	Густота стеблей, шт/м ²	Длина стебля, см	Длина колоса, см	Количество зерен в колосе, шт	Масса 1000 зерен, г	Средняя урожайность за 5 лет, ц/га	Прибавка ± к контролю, ц/га	Прибавка ± к эталону, ц/га
Контроль (обработка водой)	545	56,6	6,0	15,2	46,15	27,0	-	-3,7
Эталон (обработка гуматом аммония)	577	58,4	6,3	16,0	46,10	30,7	+ 3,7	-
Гумат аммония + Zn	577	60,0	6,1	15,8	46,95	31,1	+ 4,1	+ 0,4
Гумат аммония + Cu	604	60,8	6,6	16,7	46,95	32,3	+ 5,3	+ 1,6
Гумат аммония + Mo	569	60,4	6,3	16,1	46,80	30,4	+ 3,4	- 0,4
Гумат аммония + Zn+Cu+Mo	565	59,8	6,0	15,7	47,25	29,9	+ 2,9	- 0,8

Как видно из данных таблицы, все гуминовые препараты проявляют биоактивность и повышают урожайность относительно контроля (воды). Под действием обработки ячменя в фазу кущения гуматмикроэлементными препаратами происходит увеличение всех биометрических параметров растений на фоне контроля. Можно отметить, что только при обработке комплексом (гумат аммония + медь) имеет место превышение всех биометрических показателей даже на фоне эталона (исходного гумата аммония). Урожайность относительно контроля повышают также все испытанные составы. Относительно эталона большее влияние на урожайность оказывают комплексы гумата с цинком и медью. При этом комплекс гумата с медью показал наивысшую эффективность. В этом случае проявился синергетический эффект гумата с медью. Более низкая эффективность комплекса (гумат + цинк) и отрицательная активность комплексов (гумат + молибден) и (гумат + цинк + медь + молибден) относительно эталона, но положительные относительно контроля свидетельствует только о том, что в данных комбинациях не найдены оптимальные концентрации микроэлементов. Следует также учитывать, что молибден вводится в виде молибдата аммония, который является достаточно сильным окислителем и может влиять на окислительно-восстановительные свойства гумата, а через них и на его биоактивность.

Таким образом, испытания образцов комплексных гуматмикроэлементных препаратов показали их высокую биоактивность относительно контроля, а препарата (гумат аммония + медь) – и относительно эталона (исходного гумата аммония). Результаты испытаний указывают на необходимость проведения дальнейших исследований в направлении подбора оптимальных концентраций цинка и молибдена в комплексе с гуматом аммония, так как этот оптимум в испытанных образцах не достигнут.

РЕЗЮМЕ

Отримані нові комплексні препарати гумату амонію з мікроелементами. Представлені результати іспитів цих препаратів на ячміні. Показано, що комплекс гумату амонію з міддю оказує найбільший вплив на біометричні показники та врожайність ячміню.

SUMMARY

New complex preparations of ammonium humates with microelements are obtained. Results of tests of these preparations on barley are submitted. It is shown, that the complex of ammonium humates with copper exerts the greatest influence on biometric parameters and productivity of barley.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.2. – Киев: Урожай, 1962. – 631 с.
2. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.3. – Киев: Урожай, 1968. – 387 с.
3. Левинский Б.В., Калабин Г.А., Кушнарев А.Д. Гуматы калия из Иркутска и их эффективность //Химия в сельском хозяйстве. – 1997. – № 2. – С. 30-32.
4. Лучник Н.А., Иванов А.Б., Меркулов А.И. Гумат натрия на посевах зерновых культур //Химия в сельском хозяйстве. – 1997. – № 2. – С. 28-32.
5. Гуминовые вещества в биосфере: Труды 2 Международной конференции, Москва, 3-6 февраля 2003 г. аммония, который является достаточно сильным окислителем и может влиять на окислительно. – М.: Изд-во Московского университета, 2004. – 313 с.
6. Роль микроэлементов в сельском хозяйстве. – М.: МГУ, 1961.
7. Катамылов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. – М.: Химия, 1965. – 332 с.
8. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. – Киев: Наук. думка, 1966. – 240 с.
9. Войтович Н.В., Чумаченко И.Н., Сушеница Б.А., Капранов В.Н. Применение макро- и микроудобрений в современных технологиях возделывания зерновых культур. – М.: ЦИНАО, 2003. – 91 с.
10. Микроэлементы – регуляторы жизнедеятельности и продуктивности растений. – Рига: Зинатне, 1971. – 242 с.
11. Рудакова Э.В., Каралис К.Д. Микроэлементы. Поступление, транспорт и физиологические функции в растениях. – Киев: Наук. думка, 1987. – 365 с.
12. Микроэлементы и микроудобрения. – Минск, 1998. – 126 с.
13. Басенкова В.Л., Бутюгин А.В., Зубкова Ю.Н. Микроэлементный состав гуматов бурого угля// Тез. Докл.5 Международ. Конгресса «Биоконверсия органических отходов и охрана окружающей среды», Ивано-Франковск, 1999. – С.93-94.
14. Панин М.С. Выветрелые угли как источники микроэлементов// Вопросы экологии и охраны природы в лесостепной и степной зонах. – Самара, 1999.- С. 122-125.
15. Кабанов Ф.И. Микроэлементы и растения. – М.: Просвещение, 1977. – 136 с.
16. Чернавина И.А. Физиология и биохимия микроэлементов. – М.: Высшая школа, 1970.- 309 с.
17. Панасин В.И. Микроэлементы и урожай. – Калининград, 2000. – 276 с.
18. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

Надійшла до редакції 25.04.2006 р.

УДК 574.4:504.05

ГОДИЧНАЯ ДИНАМИКА ДЕСТРУКЦИИ ОПАДА В РЕКРЕАЦИОННЫХ БУКОВЫХ ЛЕСАХ

Ю.Г.Щербина,

Криворожский государственный педагогический университет

Введение

Общеизвестна экологическая роль лесной подстилки в биогеоценозах, а также, что уменьшение доли лесной подстилки отражает ее потери за счет деятельности практически всех организмов-редуцентов (микро-, мезо-, макро-, мегафауны и микрофлоры), обитающих в почве и непосредственно в лесной подстилке, а также потери за счет выщелачивания (Одум, 1975; Мелехов, 1980).

В рекреационных лесах нарушенная подстилка коренным образом преобразует условия произрастания низших ярусов растительности (Голод, Красовский, 1990), а также подлеска, подроста и древостоя за счет снижения плодородия почвы, ухудшения ее агрофизических и агрохимических свойств (Травлев, 1973, 1978; Ивонин и др., 2000). Вследствие этого характеристики рекреационно нарушенной лесной подстилки многие авторы предлагают использовать в качестве диагностических показателей для определения стадий дигрессии лесного сообщества (Репшас, 1978; Поляков, Малышева, Флеров, 1983; Авдонин, 1998; Ивонин, Авдонин, Пеньковский, 1998; Белюченко, Щербина, 1999). Тем не менее, в условиях влажного субтропического климата Черноморского побережья России, на сегодняшний день, остаются открытыми индикаторные аспекты подстилки и, в частности, вопросы деструкции листового опада в рекреационных буковых биогеоценозах с различным числом кодоминирующих видов в древостое.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились в субтропических буковых биогеоценозах (низкогорный рельеф до 500 м над уровнем моря) с различными показателями рекреационной нагрузки (стадиями рекреационной дигрессии). Процесс разложения листового опада на участках с различной стадией рекреационной дигрессии исследовали с 08.10.2000 г. по 25.09.2001 г. в лавровишневом типе буковых биогеоценозов (*Fagetum laurocerasosum*: 10Бк, 8Бк1Дб1Грб, 7Бк2Дб1Грб, 6Бк2Дб2Грб), овсянищевом (*F. festucosum*: 6Бк4Грб, 7Бк3Грб, 8Бк2Грб, 10Бк), мертвопокровном (*F. nudum*: 6Бк4Грб, 7Бк3Грб, 10Бк). С 17.11.2002 г. по 26.10.2003 г. – в биогеоценозах с различным составом древостоя (10Бк, 9Бк1Грб, 8Бк2Грб, 7Бк3Грб, 6Бк4Грб, 8Бк1Дб1Грб, 7Бк2Дб1Грб, 6Бк3Дб1Грб, 6Бк2Дб2Грб) и различных их типах: рододендроновый (*F. rhododendrosom*), азалиевый (*F. asaleosom*), разнотравно-ежевиковый (*F. herborubosom*), папоротниковый (*F. filicosom*), ясеннивый (*F. asperulosom*), самшитовый (*F. baxosom*). С 1 м² поверхности пробной площади брали среднюю пробу (200,0 граммов) листового опада и помещали ее в сеточные капроновые контейнеры (5×5×10 см) с размером ячеек 0,4 см, после чего контейнер зарывался на уровне почвы. Ежемесячно с каждой пробной площади изымалось по четыре контейнера с последующим взвешиванием в лабораторных условиях. Всего было проанализировано 7320 проб.

Учет редуцирующих беспозвоночных в лесной подстилке и верхних слоях почвы производился в ноябре 1997-1998 гг., августе и ноябре 2000-2001 гг., в течение года – с ноября 2002 г. по октябрь 2003 г., с мая по июль 2005 г. В каждом типе букового биогеоценоза и при определенном составе древостоя закладывалось при I-III стадиях рекреационной дигрессии по 10 пробных площадок, а при IV-V – 15. На четырех углах каждой пробной площади (1,0×1,0 м) забивались колышки с последующим натягиванием лески, затем участок разбивался на четыре равных квадрата. В каждом квадрате выбиралась подстилка с почвой до глубины 10 см. В лабораторных условиях беспозвоночных и их личинок выбирали ручным способом; улиток, учитывали после содержания их во влажной среде (30-50 мин.). Численность беспозвоночных оценивалась путем суммирования по пробам с последующей экстраполяции полученных данных на 1 м² площади.

Результаты исследования

Проведенные исследования показали низкие значения отличий по альтернативной вариации в величине деструкции листового опада между отдельными типами буковых биогеоценозов ($r = 0,33 \pm 0,047$, при $P \geq 0,05$). Более близкие и достоверные связи (при $P \leq 0,01$) были отмечены для сообществ с различным числом кодоминирующих видов в древостое. При этом данные эксперимента свидетельствуют об определенных сходствах в скорости разложения листового опада (табл. 1). В первую очередь это отмечается в фоновых условиях, т.е. при I стадии рекреационной дигрессии. Так, через месяц, после начала эксперимента, биомасса листового опада во всех контейнерах в среднем снизилась на 15,6% (15,2-16,3%). В последующие три месяца (январь-март) прослеживается уменьшение биомассы, в среднем на 22,3%. В бо-

лее теплый период года (апрель-октябрь) биомасса существенно снижается от месяца к месяцу, составляя, в контейнерах к концу года, в среднем 38,4 г, т.е. снижается за год на 80,8%.

Как общую черту, следует также отметить уменьшение доли разложившегося опада с увеличением рекреационной нагрузки (стадий рекреационной дигрессии). Если годовые показатели при I стадии принять за 100%, то при II стадии листового опада за год разрушается меньше, в среднем на 11,8%, а при III, IV и V стадиях, соответственно на 32,3, 59,5 и 63,1%.

Отличительная черта между сообществами заключается в значительном варьировании показателя скорости разложения опада в зависимости от числа кодоминирующих видов в древостое. Большее снижение биомассы опада отмечается в сообществах с тремя видами. Если принять их показатели за 100%, то в букняках монодоминантных разложившегося опада будет меньше на 11,3%, а в букняках грабовых – на 23,8%. Это отношение, хоть и с меньшими значениями, но сохраняется и при II стадии дигрессии. При III-V стадиях в сообществах с двумя видами в древостое, в сравнении с монодоминантным, опада разрушается больше (на 35,5%). Особенно это проявляется при III стадии. Однако по сравнению с букняком дубово-грабовым подстилки разрушается на 15,5% меньше.

Анализируя скорость разложения в весенний период и летний, то также отмечаются определенные отличия при разных стадиях рекреационной дигрессии. Так, если при I стадии разница составляет 39,2%, то при II, III, IV и V стадиях она снижается, соответственно на 5,1, 3,4, 16,8 и 33,0%. Следовательно, при IV и V стадиях отличия между деструкционными процессами в весенний и летний периоды нивелируются.

Полученные результаты по численности редуцирующих мезо- и макропедобионтов в лесной подстилке и верхних горизонтах почвы при I-II стадиях дигрессии свидетельствуют о снижении их численности в зимний период года с последующим увеличением в летние месяцы. В букняках и букняках дубово-грабовых увеличение длится по май-июль месяцы, а в букняках грабовых – по август включительно (табл. 2). По мере роста рекреационной нарушенности участков леса отмечается большее снижение численности педобионтов в зимний период года и меньшее их возрастание в теплый. Отличия особенно характерны для летних месяцев (июль-сентябрь), когда местообитания подвержены большему рекреационному воздействию.

При максимальной рекреационной нагрузке (V стадия рекреационной дигрессии) редуцирующие организмы снижают свою плотность на 99,91-100,00%, и встречаются отдельными особями с плотностью менее одной на 10 м².

Обсуждение результатов

Полученные результаты по численности редуцирующих беспозвоночных (см. табл. 2) указывают на большую их численность в буковых биогеоценозах с участием дуба в древостое (букняки дубово-грабовые). Их участие, относительно общего объема подстильно-почвенных организмов составляет в среднем 69,7% (Щербина, 2001). На втором месте по доле редуцентов находятся сообщества с чистым буковым древостоем (10Бк). Здесь их участие в среднем составляет 65,1%. В букняках грабовых зарегистрирована наименьшая доля редуцентов – в среднем 18,6%. Методами корреляционного анализа было установлено, что доля редуцентов находится в обратной зависимости с численностью граба в древостое ($r = -0,622$ – $-0,787$, при $P \leq 0,01$), или в прямой – с численностью бука – $r = 0,899$ – $0,903$, (при $P \leq 0,01$) (Щербина, 2004).

Зависимость большего уменьшения биомассы листового опада в букняках дубово-грабовых объясняется не только большей долей редуцентов, но и большим участием в их составе макропедобионтов – червей и многоножек (Щербина, Белюченко, 1998). В результате лесная подстилка оказывается значительно лучше переработанной. Меньшее снижение биомассы листового опада в лесах с одним и двумя древесными видами объясняется большим участием мезофауны чем макрофауны. Следует отметить, что в биогеоценозах с участием граба поздней осенью, после начала выщелачивания легкорастворимых веществ из свежего листового грабового опада, наблюдается повышение кислотности лесной подстилки и верхних горизонтов почвы (Мелехов, 1980). К началу лета они становятся слабокислыми (Мельник, Журавская, 1985), а к концу лета, в зависимости от доли граба в древостое, – нейтральными или щелочными (Мальцев, 1980). Соответственно и редуцирующие формы поздней осенью и в начале зимы представлены исключительно мезофауной с незначительной плотностью. К началу лета численность редуцирующих мезопедобионтов возрастает. В середине лета в деструкции принимают участие дождевые черви и многоножки с меньшей долей участия мезофауны. Численность которой значительно сокращается к началу осени по мере возрастания щелочности среды обитания и возрастания участия макропедобионтов.

В осенне-зимний период уменьшение массы листового опада в контейнерах можно было бы объяснить только деятельностью микрофлоры и микрофауны (Паников, Симонов, 1986), однако и в рекреационно нарушенных местообитаниях также наблюдалось уменьшение лесной подстилки (Щербина, 2004), которое снижалось по мере увеличения рекреационной нагрузки (стадий дигрессии). Это свидетельствует о том, что

при больших рекреационных нагрузках уменьшение массы вызвано в основном процессами выщелачивания, поскольку, как известно, активность микрофлоры и микрофауны лимитируется дефицитом влаги (Мелехов, 1980), которая снижается с увеличением стадий рекреационной дигрессии и соответственно плотности почвы (Щербина, Белюченко, Рубанов, Ибрагимов, 2004). Следует также отметить, что в первые месяцы очень быстрое уменьшение биомассы опада возможно связано только с интенсивным выщелачиванием различных легкорастворимых веществ (Снакин, Андреева, Присяжная, 1990).

Анализируя показатель биоразнообразия основных (по массе) макропедобионтов – дождевых червей – можно отметить, что показатель их численности имеет тесную положительную корреляционную зависимость с показателем степени деструкции листового опада (Щербина, 2005). При этом теснота связи уменьшается по мере уменьшения величины биоразнообразия в древостое. Например, по мере увеличения деструкционного процесса наблюдается и увеличение численности *Aporrectodea caliginosa* с зависимостью: в букняках дубово-грабовых 0,995, букняках грабовых – 0,986, букняках мономинантных – 0,979 (при $df=44-65$, $P \leq 0,01$). В сравнении с *A. rosea* теснота взаимосвязи возрастает и, соответственно, составляет 0,999, 0,991 и 0,986 (при $df=25$, $P=0,01$).

Малакофауна, обитающая в лесной подстилке, имеет прямую зависимость с биомассой листового опада в контейнерах, влажностью почвы и большей долей бука в древостое (Щербина, 2003).

Для всех буковых сообществ отмечается закономерность – чем меньше распадается листового опада в контейнерах, тем больше биомасса лесной подстилки по типам буковых биогеоценозов и выше влажность почвы (Щербина, 2004), а также:

- для букняков с чистым древостоем – меньше численность редуцирующей мезофауны (Щербина, 2001, 2003, 2005);
- для букняков дубово-грабовых – меньше популяционная плотность дождевых червей и многоножек (Щербина, Белюченко, 1998);
- для букняков грабовых – в зимний период – с увеличением доли граба и увеличением общей численности педобионтов уменьшается доля дождевых червей, многоножек и мезофауны. В летне-осенний период – с увеличением доли граба возрастает доля дождевых червей и многоножек (Щербина, 2003, 2005).

Выводы

1. Различная скорость разрушения листового опада в контейнерах свидетельствует о разных экологических свойствах эдатопа буковых биогеоценозов. В фоновых условиях разложение листового опада происходит в большей степени и быстрее в сообществах с участием в древостое дуба. С увеличением рекреационной нагрузки доля разложившегося опада уменьшается. Лучше он разрушается в биогеоценозах с тремя кодоминирующими видами в древостое, меньше, в биогеоценозах с двумя видами и, совсем незначительно, – в чистых.

2. Качественные и количественные показатели процесса разложения прямо зависят от структуры сообществ редуцентов. Последние зависят от режимов влажности верхних горизонтов почвы, pH, температуры и плотности, что, в свою очередь, обусловлено составом древостоя, биомассой лесной подстилки и стадией рекреационной дигрессии. Чем больше видов в составе древостоя, тем сложнее и структура редуцентов. При III и более высоких стадиях рекреационной дигрессии в деструкционном процессе лесной подстилки (листового опада) большее участие принимает процесс выщелачивания, чем деятельность педобионтов.

3. Показатель скорости разложения опада может служить индикатором дигрессии буковых биогеоценозов на уровне величины биоразнообразия древостоя.

РЕЗЮМЕ

Исследовалась годовая динамика деструкции листового опада в рекреационно-субтропических буковых лесах Черноморского побережья России с различным числом кодоминирующих пород в древостое. Выявлено, что с увеличением рекреационной нагрузки доля разложившегося опада уменьшается. Величина деструкции зависит от структуры сообществ редуцентов, которые зависят от режимов влажности верхних горизонтов почвы, pH, температуры и плотности, что, в свою очередь, обусловлено составом древостоя, биомассой лесной подстилки и стадией рекреационной дигрессии. При III и более высоких стадиях рекреационной дигрессии в деструкционном процессе большее участие принимает процесс выщелачивания, чем деятельность педобионтов.

SUMMARY

Examine year dynamics destruction change crone in recreation-subtropical beechen woods of the Black Sea coast of Russia with various number one kind in a forest. It is revealed, that with increase in recreational loading the share decayed change crone decreases. The size on structure a communities reduce, which depend on modes a humidity the top horizons ground, pH, temperatures

and density, that, in turn, is caused by structure a forest stand, a biomass wood laying and a stage recreational loading. At III and higher stages recreational loading in this process greater participation accepts process disintegration.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдонин В.Е. Почвозащитная роль горных лесов Черноморского побережья Российской Федерации в связи с рекреацией: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Новочеркасск: НГМА, 1998. – 24 с.
2. Белюченко И.С., Щербина В.Г., Щербина Ю.Г. Рекреационная трансформация лавровишневых сообществ на Кавказе // Экологические проблемы Кубани. – Краснодар: Изд-во КГАУ, 1999. – С. 22-152.
3. Голод Д.С., Красовский Е.Л. Влияние рекреации на структурные элементы лесных биогеоценозов // Современное состояние и перспективы рекреационного лесопользования: Тезисы докладов Всесоюзного совещания, 10-12 сент. 1990. – Л., 1990. – С. 22-23.
4. Ивонин В.М., Авдонин В.Е., Пеньковский Н.Д. Влияние рекреационной нагрузки на лесные почвы // Лесное хозяйство. – 1998. – № 5. – С. 32-34.
5. Ивонин В.М., Авдонин В.Е., Пеньковский Н.Д. Рекреационная экология горных лесов российского Причерноморья. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. – 271 с.
6. Мальцев М.П. Бук. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 80 с.
7. Мелехов И.С. Лесоведение. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 408 с.
8. Мельник А.С., Журавская Е. И. Граб. – М.: Агропромиздат, 1985. – 80 с.
9. Одум Ю. Основы экологии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 740 с.
10. Паников Н.С., Симонов Ю.В. Эффективность участия микроартропод и микроорганизмов в разложении растительного опада // Экология. – 1986. – № 4. – С. 10-17.
11. Полякова Г.А., Малышева Т.В., Флеров А.А. Антропогенные изменения широколиственных лесов Подмосквья. – М.: Наука, 1983. – 137 с.
12. Репшас Э.А. Определение рекреационных нагрузок и стадий дигрессии леса // Лесное хозяйство. – 1978. – № 12. – С. 22-23.
13. Снакин В.В., Андреева А.Е., Присяжная А.А. Трансформация состава атмосферных осадков пологом Колхидского леса // Почвенно-биогеоценологические исследования на Северо-Западном Кавказе. – Пушкино, 1990. – С. 70-82.
14. Травлев А.П. Опыт детализации структурных компонентов лесного биогеоценоза в степи // Вопросы степного лесоведения. – 1973. – Вып. 4. – С. 6-19.
15. Травлев А.П. Взаимодействие растительности с почвами в лесных биогеоценозах степной зоны Украины // Лесоведение. – 1978. – № 6. – С. 21-26.
16. Щербина В. Г. Оценка антропогенной дигрессии леса в туристических зонах // Проблемы и перспективы устойчивого развития туристско-рекреационного комплекса стран Черноморского бассейна. Повестка дня на XXI век: Материалы I-й международ. молодеж. науч.-прак. конф., 14-17 нояб. 2000 г. – Сочи: РИО СГУТиКД, 2001. – С. 136-141.
17. Щербина В. Г. Зависимость между объемной массой почвы и заселенностью почвенными беспозвоночными // Зоологічні дослідження на межі тисячоліть: Матеріали наукової зоологіч. конф., 14-15 грудня. – Кривий Ріг: Вид-во «International Victory of Intellect», 2001. – С. 26-29.
18. Щербина В. Г. Экологическая характеристика буковых лесов Кавказа: Учебное пособие. – Кривой Рог: Изд-во «International Victory of Intellect», 2003. – 60 с.
19. Щербина В. Г. Экологические аспекты буковых экосистем. 2-е изд. – Кривой Рог: Изд-во «International Victory of Intellect», 2004. – 231 с.
20. Щербина В.Г. Рекреационная индикация субтропических буковых биогеоценозов. – Кривой Рог: Изд-во Минерал, 2005. – 352 с.
21. Щербина В. Г., Белюченко И. С., Щербина Ю. Г. Реакция и связь компонентов буковых биогеоценозов в условиях интенсивной рекреации // Охорона довкілля: Матеріали II Всеукраїнської конф., 8-9 грудня 1998. – Кривий Ріг: РИО КГПУ, 1998. – Ч. II. – С. 64-66.
22. Щербина В.Г., Белюченко И.С., Рубанов М.Н., Ибрагимов И.Х. Мониторинг окружающей среды: методологические основы: Учебное пособие. – Сочи: РИО СГУТиКД, 2004. – 229 с.

Надійшла до редакції 21.06.2006 р.

УДК 581.526.62+65:581.55.003+712.42

СИНТАКСОНОМІЯ РОСЛИННОСТІ ГАЗОНІВ М. КИЄВА. КЛАС *AGROPYRETEA REPENTIS*

О.В. Чоха,

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Вступ

У ході інтенсивної розбудови сучасного міста відбувається порушення раніше існуючих природних комплексів, знищується рослинний покрив та суттєво змінюється екотоп. Натомість з часом виникають різноманітні типи рослинності, як культивованої, так і спонтанної, яку на сьогодні в урбофітоценології класифікують як «міська рослинність» [1]. Останнім часом у рослинному покриві урбосистеми участь угруповань, котрі виникають під впливом господарської діяльності людини, значно зростає. Відповідно до цього, зростає інтерес до вивчення цих процесів та власне флористичних комплексів, що виникають.

Загалом для рослинності міст характерними є її комплексність, фрагментарність, нестабільність та бідність флористичного складу угруповань [2], а тому її важко класифікувати через її значну різноманітність та часом невизначеність (є вона культивованою чи спонтанною). Одним з таких прикладів невизначеності приналежності рослинності до певного типу є рослинні угруповання класу *Agropyreteea repens*. Складність їх диференціації полягає в тому, що у більшості випадків вони є проміжною стадією відновлення рослинності на порушуваних екотопах, змінюючи тим самим угруповання рудеральної рослинності та знижуючи декоративні властивості газонних покриттів. З іншого ж боку, ці ж угруповання є рослинними комплексами, які в системі міста формують дернові покриття спеціального призначення та в такому стані підтримуються підрозділами зеленого будівництва (схили мостових споруд та вулиць, узбіччя великих шосе, зелені розділювальні смуги проїжджих частин та трамвайних колій тощо). Цінність цих угруповань полягає у їх здатності закріплювати ерозійно небезпечні ділянки за рахунок біологічних властивостей видів, що їх формують. Разом з тим, вони є найбільш стійкими до атмосферного забруднення флористичними комплексами [3].

Методи досліджень

Фітоценологічні дослідження проводилися протягом 2003-2004 рр. у м. Києві на газонних покриттях різного функціонального призначення маршрутним методом зі складанням повних геоботанічних описів за методикою Браун-Бланке [4]. Обробку даних проводили з використанням пакету програм Ficen2, розробленого українськими фітоценологами [5]. Геоботанічні описи в наведених таблицях трансформовані за шкалою Міркіна [5]. Встановлення та ідентифікація рослинних угруповань здійснювали за працями ряду українських та закордонних дослідників [2, 7-12, 13-16].

Синтаксономічна схема рослинності класу *Agropyreteea repens* в м. Києві

- Cl. *Agropyreteea repens* Oberd., Th.Mull. et Gors in Oberd. et al. 1967
 - Ord. *Agropyretalia repens* Oberd., Th.Mull. et Gors in Oberd. et al. 1967
 - All. *Convolvulo-Agropyron repens* Gors 1966
 - Ass. *Calamagrostietum epigeios* Kost. in V.Sl. et al. 1992
 - C. e. var. typicum*
 - C. e. var. Dactylis glomerata*
 - Ass. *Convolvulo-Agropyretum repens* Felf. (1942) 1943
 - C.-A.r. var. typicum*
 - C.-A.r. var. Potentilla argentea*
 - C.-A.r. var. Poa pratensis*
 - Ass. *Agropyretum repens* Gors 1966
 - A.r. var. typicum*
 - A.r. var. Poa pratensis*
 - A.r. var. Lolium perenne*
 - Ass. *Poetum pratensis-compressae* Bornkamm 1974

Характеристика синтаксонів класу *Agropyreteea repens*

На території України клас охоплює трав'янисті угруповання рудеральних чи напіврудеральних видів, що досить широко представлені на природних та антропогенно змінених ландшафтах. Локалітетами для їх розповсюдження є відкриті сухі місцезростання з високим рівнем освітленості, особливої приуроченості до ґрунтів не мають, можуть з'являтися як на ущільнених, так і на пухких субстратах, не мають прив'язаності до багатства ґрунтів [9, 10].

Клас *Agropyretea repentis* в м. Києві досить широко представлений крайовими угрупованнями вздовж доріг, на роздільних смугах проїжджих частин та трамвайних магістралей, на схилах, що піддаються водній та вітровій ерозіям (де спостерігається переміщення ґрунтового покриву) тощо. На рівнинних частинах території угруповання формуються на порушених субстратах, але при подальшій їх відсутності замінюються фітоценозами класу *Moliniono-Arrhenatheretea*.

Переважає більшість дослідників, як українських, так і закордонних, вважають даний клас самостійним синтаксоном найвищого рангу, діагностичними видами якого є: *Elytrigia repens*, *Convolvulus arvensis*, *Poa angustifolia*, *Achillea submillefolium*. Частково клас діагностують *Poa pratensis*, *P. compressa*, *Tussilago farfara*, *Conyza canadensis*, *Taraxacum officinale*. На території дослідження клас представлений одним порядком – *Agropyretalia repentis* та єдиним союзом *Convolvulo-Agropyrion repentis*, діагностичними видами якого є види класу.

Асоціація *Calamagrostietum epigeios* представлена угрупованнями освітлених місцезростань, сухих чи відносно вологих, на сірих лісових та чорноземних ґрунтах часто з досить значним рівнем опісання. У складі угруповань домінує *Calamagrostis epigeios*, вид, що є добре адаптованим до перемінних умов зволоження ґрунту, проективне покриття якого коливається в межах 30-85%. Угруповання представлене двома варіантами (табл. 1).

Таблиця 1. Фітоценотична характеристика асоціації *Calamagrostietum epigeios* класу *Agropyretea repentis*

Кількість видів	8	11	11	8	9	4	ЧТВ*	10	8	9	7	11	9	8	6	9	ЧТВ
Номер опису	307	306	305	628	346	304		343	350	347	345	344	348	349	342	341	
Проективне покриття	55	50	40	55	40	30		60	85	60	45	65	55	50	50	60	
D.s. Ass. Calamagrostietum epigeios Kost. in. V.Sl. Et al. 1992																	
Dactylis glomerata	.	.	.	.	.	.		1	1	1	+	1	1	1	3	3	V
Calamagrostis epigeios	3	2	3	5	4	3	V	2	5	4	2	3	2	3	1	3	V
Achillea millefolium	+	1	1	.	.	+	IV	1	.	+	.	.	+	.	.	.	II
Vicia cracca	.	+	.	.	1	.	II	.	+	+	1	+	.	+	.	.	III
D.s. Ord. Agropyretalia repentis [Cl. Agropyretea repentis]																	
Elytrigia repens	1	1	1	+	.	1	V	+	.	.	.	.	.	.	.	.	I
Convolvulus arvensis	.	.	+	.	.	.		.	+	1	.	+	1	1	.	.	III
Capsella bursa-pastoris	.	+	1	.	.	.	II	.	1	.	+	+	.	.	+	.	III
Poa compressa	.	1	+	.	+	.	III	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Conyza canadensis	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Polygonum aviculare	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
D.s. Cl. Molinio-Arrhenatheretea																	
Poa pratensis	3	2	2	.	2	1	V	4	4	2	4	4	4	2	3	2	V
Taraxacum officinale	1	1	.	.	+	.	III	+	.	+	1	1	.	.	.	1	III
Trifolium pratense	.	.	.	.	+	.	I	+	+	.	.	.	.	.	.	+	II
Leontodon autumnalis	.	.	1	.	.	.	I	.	.	.	+	.	.	.	.	+	II
Trifolium repens	1	+	.	.	.	.	II	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Potentilla reptans	1	3	.	.	+	.	II	.	.	.	.	.	.	.	+	1	II
Plantago lanceolata	.	.	+	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Lotus ucrainicus	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	+	+	.	.	.	II
D.s. Cl. Plantaginetea majoris																	
Plantago major	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	+	I
D.s. Cl. Chenopodietea																	
Eragrostis minor	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Portulaca oleracea	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Medicago lupulina	1	2	+	.	.	.	III	.	.	+	.	.	.	1	+	.	II
Lactuca serriola	.	.	.	.	.	.		1	+	.	.	.	.	.	.	.	II
D.s. Cl. Artemisietea vulgaris																	
Potentilla neglecta	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	+	+	.	.	II
Daucus carota	.	.	.	.	+	.	I	.	.	+	.	.	.	.	.	.	I
Berteroa incana	.	.	.	.	.	.		+	.	.	.	+	.	.	.	.	II
Інші види																	
Rorippa sylvestris	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	+	.	.	.	I
Equisetum arvense	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	+	.	.	.	.	II
Aegopodium podagraria	.	.	.	.	1	.	I	.	.	.	.	1	.	.	.	.	I
Cirsium arvense	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	+	.	+	II
Echium vulgare	.	.	.	.	.	.		+	.	.	.	.	.	.	.	.	I
Ambrosia artemisiefolia	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Polygonum persicaria	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
Erodium cicutarium	.	.	+	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	

*ЧТВ – частота трапляння виду у даному фіоценоні

Угруповання **варіанту *C. ep. var. typicum*** поширені на відкритих, добре освітлених схилах, на сірих лісових сильно опісаних ґрунтах. Полив та регулярний догляд на площах відсутні. Флористично бідні фітоценози, нараховують 4-9 видів, що займають проективне покриття 30-55%. Лучні види займають незначну частку угруповання та є мало представленими, що може свідчити про напрямки сукцесійних процесів в угрупованнях даного типу. Варіант описано на мостових схилах в районі станцій метро «Видубичі», «Осокорки» та «Славутич».

Рослинні комплекси **варіанту *C. ep. var. Dactylis glomerata***, на відміну від попередніх, поширені на багатших ґрунтах з більш високим рівнем зволоження. Характеризуються значною представленістю видів-пратантів, як кількісно, так і займанням значної частки проективного покриття. Флористично небагаті фітоценози, загальне проективне покриття яких коливається в межах 45-85%. Варіант описано у правобережній частині міста, поблизу ВДНХ. Угруповання являє собою перехідну кореневищну стадію від класу *Agropyreteea repens* до класу *Molinio-Arrhenatheretea* за умов мезофітизації.

Асоціація *Convolvulo-Agropyretum repens* об'єднує угруповання каймових фітоценозів на різних типах ґрунтів [9]. Характеризується великою кількістю варіантів, що свідчать про можливі напрямки розвитку даного угруповання (табл. 2).

Таблиця 2. Фітоценотична характеристика асоціації *Convolvulo-Agropyretum repens* класу *Agropyreteea repens*

Кількість видів	9	9	7	7	11	ЧТВ	6	8	13	14	11	9	ЧТВ	5	8	13	11	5	5	8	5	ЧТВ
Номер опису	526	205	528	527	525		560	249	53	57	517	206		283	248	247	330	285	278	160	284	
Проективне покриття	70	40	90	60	75		95	70	80	90	95	45		90	45	60	100	30	40	95	20	

D.s. Ass. *Convolvulo-Agropyretum repens*

<i>Festuca valesiaca</i>	.	.	1	1	1	III	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potentilla argentea</i>	1	+	1	2	1	V	.	.	.	+	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Poa pratensis</i>	4	3	4	3	4	V	2	1	2	4	2	3	V	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Taraxacum officinale</i>	.	+	.	.	.	I	.	+	2	1	.	1	IV	.	1	1	1	.	.	.	.	II
<i>Convolvulus arvensis</i>	2	1	4	2	2	V	+	1	+	+	4	2	V	1	1	2	5	1	1	+	1	V
<i>Conyza canadensis</i>	+	.	.	.	.	I	+	.	1	.	.	+	III	.	+	.	+	.	.	.	.	II
<i>Polygonum aviculare</i>	.	.	.	.	.	.	.	5	1	.	.	.	II	1	1	+	1	1	2	1	1	V
<i>Chenopodium album</i>	.	.	.	.	+	I	1	1	2	2	1	.	V	5	3	1	+	1	.	.	.	IV

D.s. Ord. *Agropyretalia repens* [Cl. *Agropyreteea repens*]

<i>Elytrigia repens</i>	3	2	2	2	3	V	5	1	2	3	5	2	V	1	1	4	3	3	4	5	2	V
<i>Calamagrostis epigeios</i>	1	.	.	.	+	II	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	.	+	.	.	.	I	.	1	1	1	+	+	V	.	1	+	.	.	.	.	.	II

D.s. Cl. *Molinio-Arrhenatheretea*

<i>Achillea millefolium</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	I	.	.	1	+	.	.	1	.	II
<i>Leontodon autumnalis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	I
<i>Trifolium repens</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	+	II	.	.	+	.	.	.	.	.	I
<i>Fragaria vesca</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Carex hirta</i>	.	2	.	.	.	I	.	.	.	.	.	1	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Lysimachia nummularia</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	I
<i>Festuca rubra</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	4	.	I
<i>Potentilla reptans</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	I
<i>Glechoma hederacea</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	2	1	.	.	II	.	.	.	1	.	.	+	.	II
<i>Rumex acetosa</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Plantago lanceolata</i>	.	1	.	.	.	I	.	.	.	.	+	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Dactylis glomerata</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.

D.s. Cl. *Chenopodietea*

<i>Stellaria media</i>	.	.	.	.	.	.	.	2	1	.	.	.	II	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Portulaca oleracea</i>	1	.	.	1	1	III	1	.	.	.	1	.	II	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Medicago lupulina</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	I
<i>Amaranthus albus</i>	.	.	.	.	+	I	.	.	.	.	1	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.

D.s. Cl. *Artemisietea vulgaris*

<i>Linaria vulgaris</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	I
<i>Melilotus albus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	+	.	II
<i>Sisymbrium loeselii</i>	.	.	+	1	.	II	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

проходять інтенсивні відновлювальні процеси, але частка *Lolium perenne* залишається вагомою. У такому випадку флористичний список є багатим на рудеральні види рослин. Проективне покриття фітоценозів – 50-60%, кількість видів – 10-13.

Таблиця 3. Фітоценотична характеристика асоціації *Agropyretum repens* класу *Agropyreteae repens*

Кількість видів	10	6	ЧТВ	7	6	7	11	2	7	ЧТВ	6	8	4	7	7	4	7	7	5	5	6	ЧТВ	
Номер опису	236	250		516	494	157	81	512	415		4	3	15	416	46	591	589	327	488	535	600		598
Проективне покриття	40	85		85	60	85	60	55	80		60	90	50	80	70	95	75	70	80	80	45	40	
Poa pratensis	.	.		2	1	2	4	4	5	V	+	+	.	.	.	.	.	1	1	1	.	II	
Taraxacum officinale	.	1	III	.	.	1	1	.	1	II	.	+	.	1	.	+	1	.	.	1	1	IV	
D.s. Ass. Agropyretum repentis Gors 1966																							
Capsella bursa-pastoris	+	+	V	.	.	.	.	.	+		+	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Lolium perenne	1	1	V	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	I	
D.s. Ord. Agropyretalia repentis [Cl. Agropyreteae repentis]																							
Elytrigia repens	1	5	V	5	1	5	2	2	1	V	5	5	4	5	5	5	5	5	4	5	4	V	
Conyza canadensis	1	.	III	.	.	+	+	.	1	III	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	I	
Polygonum aviculare	.	1	III	.	.	1	1	.	.	II	.	+	2	+	1	2	1	+	+	1	.	IV	
D.s. Cl. Molinio-Arrhenatheretea																							
Achillea millefolium	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	1	.	1	.	1	II	
Trifolium repens	.	.		.	.	.	1	.	.	II	.	.	+	.	.	1	.	.	.	.	.	I	
Plantago lanceolata	.	.		.	1	.	.	.	.	II	.	.	.	.	.	.	.	1	+	.	.	I	
Leontodon autumnalis	+	.	III	.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Dactylis glomerata	2	.	III	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
D.s. Cl. Chenopodietea																							
Chenopodium album	.	.		.	.	+	.	.	1	II	1	+	.	1	+	.	.	.	.	.	.	II	
Potentilla argentea	.	.		1	1	.	.	.	.	II	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	I	
Portulaca oleracea	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	I	
Medicago lupulina	.	.		.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	I	
Malva neglecta	.	.		.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I	
Chenopodium murale	.	.		.	.	.	.	.	+	I	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I	
Setaria glauca	.	.		.	4	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Echinochloa crusgalli	.	.		.	.	1	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Sonchus oleraceus	+	.	III	.	.	.	.	.	.		.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Digitaria sanguinalis	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	+	I	
Eragrostis minor	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	I	
Sonchus arvensis	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
D.s. Cl. Artemisietea vulgaris																							
Phalacrolooma annuum	.	.		+	.	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Descurainia sophia	.	+	III	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Sisymbrium loeselii	2	.	III	.	1	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Daucus carota	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Artemisia vulgaris	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	I	
Erysimum cheiranthoides	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Berteroa incana	.	.		+	.	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	+	.	+	3	.	.		
D.s. Cl. Planataginetea majoris																							
Plantago major	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I	
Poa annua	.	.		.	.	.	.	.	.		+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Potentilla anserina	.	.		.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Інші види																							
Festuca valesiaca	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Potentilla incana	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	I	
Anisantha tectorum	.	.		1	.	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Anchusa officinalis	.	.		1	.	.	.	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Bromus mollis	1	.	III	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Bromopsis inermis	1	.	III	.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Ambrosia artemisifolia	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1	I
Arctium lappa	.	.		.	.	.	+	.	.	I	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.		
Urtica dioica	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	I	
Lepidium densiflorum	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	I	
Melandrium album	.	.		.	.	.	.	.	.		+	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	I	
Centaurea cyanus	.	.		.	.	.	.	.	.		.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	I	
Amaranthus albus	.	.		.	.	.	.	.	.		.	+	.	.	+	.	.	.	.	.	.		

Асоціація *Poetum pratensis-compressae* для території України наводиться зрідка, що пояснюється низьким ступенем вивченості рудеральних угруповань. Вперше її наводять у складі спонтанної рослинності м. Черкас [8] (табл. 4).

Флористично багаті фітоценози (5-19 видів) за рахунок присутності видів класів *Molinio-Arrhenatheretea* та *Artemisietea vulgaris*. Займає по всій території Києва досить значні площі та поширена в обох його частинах. Грунти переважно чорноземні злегка опіщанені чи оглесні, багаті, з помірним рівнем зволоження, інколи наведені. Це території газонів з старим дерновим покривом, в якому проходять процеси відновлення рослинності. Як правило, догляду за такими покриттями немає, окрім нерегулярного скошування травостою. Проективне покриття фітоценозів є досить значним – 60-95%, можуть формувати садово-паркові декоративні покриття задовільної або ж покриття спеціального призначення доброї якості, проте через домішки сторонніх видів є мало привабливими, що є результатом нечастого скошування травостою.

Таблиця 4. Фітоценотична характеристика асоціації *Poetum pratensis-compressa* класу *Agropyretea repentis*

Кількість видів	14	9	19	5	8	14	11	11	6	5	
Номер опису	49	518	350	26	35	55	154	52	193	192	ЧТВ
Проективне покриття	60	60	80	95	80	95	85	70	85	70	

Ass. *Poetum pratensis-compressa*

<i>Poa compressa</i>	2	2	1	5	2	1	1	2	1	1	V
<i>Poa pratensis</i>	1	4	.	1	4	1	5	5	3	+	V
<i>Taraxacum officinale</i>	+	.	1	1	1	4	1	1	.	.	IV

D.s. Ord. *Agropyretalia repentis* [Cl. *Agropyretea repentis*]

<i>Elytrigia repens</i>	2	1	.	4	1	1	1	1	3	5	V
<i>Convolvulus arvensis</i>	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Conyza canadensis</i>	.	+	.	.	.	+	+	+	.	.	II
<i>Polygonum aviculare</i>	1	.	.	.	+	.	.	1	.	.	II
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	.	.	+	.	.	.	+	1	.	.	II

D.s. Cl. *Molinio-Arrhenatheretea*

<i>Achillea millefolium</i>	+	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Trifolium pratense</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Leontodon autumnalis</i>	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	I
<i>Festuca pratensis</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Glechoma hederacea</i>	1	.	5	1	.	.	.	.	.	.	II

D.s. Cl. *Plantaginetea majoris*

<i>Plantago major</i>	+	.	1	.	.	.	1	.	.	.	II
<i>Lolium perenne</i>	.	.	+	.	.	.	.	1	.	.	I
<i>Potentilla anserina</i>	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	I

D.s. Cl. *Chenopodietea*

<i>Chenopodium album</i>	1	+	+	.	.	1	2	1	1	1	IV
<i>Potentilla argentea</i>	+	+	+	.	.	.	.	.	.	.	II
<i>Stellaria media</i>	1	.	1	.	+	4	1	+	.	.	III
<i>Xanthoxalis stricta</i>	.	.	+	.	.	1	+	.	.	.	II
<i>Medicago lupulina</i>	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	I

Інші види

<i>Phalacrolooma annuum</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	+	+	I
<i>Sisymbrium officinale</i>	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	I
<i>Potentilla neglecta</i>	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Artemisia vulgaris</i>	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Erysimum cheiranthoides</i>	+	.	+	.	.	+	.	.	.	.	II
<i>Poa nemoralis</i>	4	.	+	.	.	+	.	.	.	.	II
<i>Chamomilla recutita</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	I
<i>Lamium album</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Hypericum perforatum</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Geranium bohemicum</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	I
<i>Galinsoga parviflora</i>	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	I
<i>Lamium purpureum</i>	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	I
<i>Geranium palustre</i>	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	I
<i>Arctium lappa</i>	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	I

Висновки

До складу класу *Agropyretea repens* на газонних покриттях м. Києва входять 4 асоціації та 8 варіантів, що належать до одного союзу та порядку. Угруповання поширені переважно як крайові вздовж пішохідних та транспортних магістралей, а також на порушених ділянках, трав'яний покрив яких знаходиться у стадії активного відновлення. На території Києва, з його характерної геоморфологічною будовою наведені угруповання є придатними для створення покриттів спеціального призначення досить високої якості з належними функціональними властивостями. Досить часто клас репрезентує перехідну стадію сукцесійного процесу трав'янистої рослинності урбосистем, яка виникає внаслідок діяльності людини.

РЕЗЮМЕ

Рассматривается эколого-флористическая классификация класса *Agropyretea repens*, распространенного на газонных покрытиях города Киева. Приведена синтаксономическая схема данного класса и представлена характеристика выделенных синтаксонов, их экологические и качественные параметры. Структура класса насчитывает 1 порядок, 1 союз, 4 ассоциации и 8 вариантов, распространение сообщества которого связано с склонами мостовых сооружений, участков между проезжими частями, эрозийно опасных участков почвы и т.д. Очень часто могут формировать покрытия хорошего качества.

SUMMARY

Ecological floristic classification of *Agropyretea repens* class, prevailing on the Kyiv grass plots is examined. Syntactic scheme of given class together with syntaxon's characteristics, ecological and qualitative parameters is shown. Specified class consists of 1 order, 2 unions, 4 associations and 8 variants that are widespread on the bridgework slopes, near traffic area, erosive unsafe ground plots, etc. and often form grass plots of good quality.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кучерявий В.П. Урбоэкологические основы фитомелиорации. – Ч.І. Урбоэкология. – М.: НПО «Информация», 1991. – 367 с.
2. Осипенко В.В. Спонтанна рослинність м. Черкаси. Угруповання селітебних територій // Укр. фітоцен. збірн. – К.: Фітосоціоцентр, 1997. – Сер. А, вип. 2 (7). – С. 89-95.
3. Марутяк С.Б. Особливості формування газонів в умовах Львівщини: Автореф...канд. с.-г. наук: 06.03.01 / Укр. держ. лісотехнічний ун-т. – Львів, 2002. – 17 с.
4. Braun-Blanquet J. Plant Sociology: The study of plant communities: transl. from Fr. – New York-London: McGraw-Hill, 1932. – 439 p.
5. Косман Є.Г., Сіренко І.П., Соломаха В.А., Шеляг-Сосонко Ю.Р. Новий комп'ютерний метод обробки описів рослинних угруповань // Укр. бот. журн. – 1991. – 48, №2. – С. 98-104.
6. Миркин Б.М., Розенберг Г.С., Наумова Л.Г. Словарь понятий и терминов современной фитоценологии. – М.: Наука, 1989. – 223 с.
7. Ишбирдин А.Р., Миркин Б.М., Соломеш А.И., Сахапов М.Г. Синтаксономия, экология и динамика рудеральных сообществ Башкирии. – Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1988. – 161 с.
8. Осипенко В.В., Шевчик В.Л. Спонтанна рослинність м. Черкаси. 6. Рудеральна рослинність прибережної частини м. Черкаси // Укр. фітоцен. збірн. – К.: Фітосоціоцентр, 2001. – Сер. А, вип. 1 (17). – С. 104-121.
9. Соломаха В.А. Синтаксономія рослинності України. – К.: Фітосоціоцентр, 1996. – 120 с.
10. Соломаха В.А., Костильов О.В., Шеляг-Сосонко Ю.Р. Синантропна рослинність України. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 127-197.
11. Соломаха Т.Д., Соломаха В.А., Шеляг-Сосонко Ю.Р. Основні асоціації рудеральної рослинності Лівобережного Лісостепу України // Укр. бот. журн. – 1988. – 45, 4. – С. 19-23.
12. Borhidi A. Critical revision of the Hungarian plant communities. – Pecs, 1996. – 138 p.
13. Chytrý M., Tichý L. Diagnostic, constant and dominant species of vegetation classes and alliances of the Czech Republic: a statistical revision. – Brno, 2003. – P. 160-167, 168-169.
14. Matuszkiewicz W. Przegląd do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. – Warszawa: Wydawnictwo naukowe PWN, 2001. – 540 s.
15. Moravec J. a col. Rostlinna společenstva České republiky a jejich ohrožení. 2 vyd. – Příloha, 1995. – 206 s.
16. Passarge Harro. Pflangengesellschaften Nordostdeutschlands 3. III. Caespitosa und Herbosa. – Berlin-Stuttgart, 2002. – S. 88-124.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

УДК 582.28:521.19

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ БІОСТИМУЛЯТОРІВ ТА МІНЕРАЛЬНИХ РЕЧОВИН
НА РІСТ МІЦЕЛІЮ *PLEUROTUS OSTREATUS* (Jacq.: Fr.)

О.В.Кузнецова, Н.В.Заколесник,

Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ

Фітогормони – найважливіші представники ендогенних регуляторів росту. Відмітні риси цих фізіологічно активних речовин – здатність діяти в дуже малих дозах, виконуючи роль регуляторів основних фізіологічних програм і процесів.

У теперішній час накопичений великий матеріал, що свідчить про специфічність дії фітогормонів. Так, гібереліни стимулюють вегетативний ріст, активуючи процеси розтягання і поділу клітин, прискорюють проростання насіння, індукують цвітіння деяких груп рослин у неіндукованих умовах, сприяють утворенню партенокарпичних плодів, зрушують стать у чоловічий бік, активують діяльність багатьох ферментів, особливо гідролітичних та ін. Цитокініни беруть участь в індукції поділу клітин, стимулюють ріст клітин листа, активують процеси диференціювання хлоропластів, затримують старіння, викликають відкривання продихів, зрушують диференціювання генеративних органів у бік жіночих квіток і т.д. Ауксин – один із перших відкритих фітогормонів – бере участь у регуляції поділу клітин, посиленні утворення коренів і стимуляції камбіальної активності, регуляції формування ксилеми і флоєми, пробудженні і росту бічних пазушних бруньок, утворенні нових бічних коренів. Зараз отримано багато синтетичних сполук, які володіють ауксиною активністю, наприклад, гетероауксин. Ця речовина широко застосовується для укорінення черешків, підвищення насінної продуктивності, одержання безнасінних плодів і т.д. [1,2].

Питання стимуляції росту різних організмів (тварин, рослин, грибів, бактерій) пов'язані, перш за все, з отриманням більшої кількості харчових продуктів, біологічно активних речовин, лікарських препаратів та інших важливих сполук біологічного походження. Відоме застосування гумату натрію, макро- та мікроелементів для стимулювання приросту живої маси молодняку великої рогатої худоби [3]. В.В.Волкогон та ін. досліджували вплив синтетичних стимуляторів росту рослин на активність азотфіксації бактеріями у кореневій зоні сільськогосподарських кормових рослин [4].

Фітогормони давно і успішно застосовуються для стимуляції росту рослин. Але грибна клітина має схожі риси будови з рослинною клітиною, тому виникає питання щодо застосування рослинних фітогормонів для стимуляції росту грибної клітини.

Для стимуляції росту грибного міцелію та проростання спор вищих базидіоміцетів застосовують більш за все вітаміни, відвари диких та сільськогосподарських рослин, мінеральні солі, органічні речовини, наприклад, вуглеводи. На всіх середовищах зі стимуляторами, за даними дослідників, у порівнянні з контролем окремі штами *Pleurotus ostreatus*, *Flammulina velutipes* та інші види збільшують продукцію біомаси. Ці культури слабо ростуть на контрольному синтетичному середовищі. Вченими, як стимулятори росту міцелію на синтетичному середовищі із сахарозою, випробувані відвари зеленої маси різних сільськогосподарських культур: кукурудзи, вівса, квасолі, буряка харчового, гороху, віки, люпину, люцерни, червоної конюшини, а також початків кукурудзи в стадії воскової сплості. Найбільш сприятливими для накопичення біомаси, за даними дослідників, є відвари початків кукурудзи і червоної конюшини. На середовищах з додаванням відварів цих рослин у *Marasmius scorodoni*, *Agaricus silvaticus*, *Macrolepiota procera* продукція сухої маси складає до 5-11,6 г/л. На середовищі з відваром гороху *Agaricus silvaticus* утворює більш 5 г/л сухої біомаси [5,6,7].

Дослідження фітогормонів грибів виявили їх присутність у вільній та зв'язаній формі у плодових тілах та міцелію *Pleurotus ostreatus* та *Agaricus bisporus*. Були визначені індолілоцтова та абзцизова кислоти, цитокініни, гібереліноподібні речовини [8]. Що стосується дії екзогенних рістрегулюючих речовин, – показана інгібуюча дія індолілоцтвової кислоти в концентрації 10^{-3} М на ріст гливи та ефект стимуляції росту кінетином при градієнті концентрації від 10^{-5} до 10^{-3} М [9,10].

Узагальнюючи дані літературного огляду можна сказати, що стимулятори росту різного походження і різної хімічної будови широко використовуються для підвищення ростових процесів у рослин, тварин, бактерій, грибів. Однак проблема стимуляції росту міцелію та плодових тіл вищих їстівних базидіоміцетів недостатньо вирішена і потребує ретельних досліджень.

Метою даної науково-дослідної роботи є вивчення впливу стимуляторів росту різного походження на розвиток міцелію *Pleurotus ostreatus* (гливи звичайної) на різних живильних середовищах.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження був штам *Pleurotus ostreatus* НК-35 (Duna НК-35), отриманий з мікологічної лабораторії кафедри мікробіології Дніпропетровського національного університету. Це один із самих

вдалих і розповсюджених гібридів гливи звичайної. Високоврожайний штам, використовується у більшості фермерських грибних господарств [11].

Підготовку живильних середовищ проводили згідно сучасних методик [12,13]. В експерименті використовували агаризовані живильні середовища на основі пшеничного та кукурудзяного відварів. Живильні середовища стерилізували у паровому стерилізаторі ВК-75 при відповідних режимах термічної обробки [14]. За допомогою рН-метру визначали рН відварів та доводили до визначених значень (6,7-6,9). Інокуляцію проводили у стерильних умовах з пробірок агаризованою культурою *Pleurotus ostreatus*. Здійснювали твердофазне поверхневе культивування у чашках Петрі у термостаті ТС-80 при температурі +28°C протягом 14 діб до повного заростання живильного середовища грибним міцелієм.

Протягом процесу культивування щодня вели вимірювання діаметру, висоти та щільності колоній. Проводили морфологічний та мікроскопічний контроль міцелію *Pleurotus ostreatus*. Мікроскопічним контролем визначали наявність «пряжок» – специфічних морфологічних з'явлень на гіфах гливи звичайної, що є ідентифікаційною ознакою базидіальних грибів. Мікроскопування проводили шляхом приготування тимчасових препаратів міцелію *Pleurotus ostreatus* на мікроскопі МБІ-9.

У роботі використовували наступні стимулятори росту у відповідній концентрації: біогумат (0,002%); гетероауксин (0,002%); КІ (0,002%); борні добрива (0,0005%). Вибір стимуляторів росту для грибів визначали наступним чином: біогумат – органічне добриво нового покоління, гетероауксин – синтетичний аналог фітогормонів, КІ та борні добрива – як мінеральні стимулятори росту. При виконанні дослідів були отримані наступні живильні середовища: пшеничний відвар з біогуматом (ПБГ), пшеничний відвар з гетероауксином (ПГ), пшеничний відвар з борними добривами (ПБД), пшеничний відвар з КІ (ПКІ), пшеничний відвар – контроль (ПК), кукурудзяний відвар з біогуматом (КБГ), кукурудзяний відвар з гетероауксином (КГ), кукурудзяний відвар з борними добривами (КБД), кукурудзяний відвар з КІ (ККІ), кукурудзяний відвар – контроль (КК).

Біогумат – концентрований водний екстракт із продуктів переробки червоним каліфорнійським черв'яком соняшникової лузги. Біогумат є розробкою кафедри біотехнології та БЖД УДХТУ. Він ефективніше відомих органічних добрив у 10-15 разів, завдяки вмісту біологічно активних речовин, макро- і мікроелементів, містить у збалансованих кількостях і легкозасвоюваній формі всі необхідні для харчування рослини елементи: азот, фосфор, калій, кальцій, цинк, мідь, магній та інші, а також гумати, 18 амінокислот, три природних фітогормони – стимулятори росту рослин (гіберелін, гетероауксин, цитокінін). Біогумат пропонує для підвищення врожайності овочевих та плодово-ягідних культур, збільшення плодів, прискорення проростання насіння, розвитку могутньої кореневої системи [15]. Зараз необхідність бора як елемента харчування встановлена більш ніж для 100 видів вищих рослин. Рослини, вирощені на збагаченому бором середовищі відрізняються інтенсивним зростанням і великою кількістю квітконосних стеблин. Спільне застосування бора і молібдену підвищує виживання рослин на 6,1%, сприяє приросту коренів і накопиченню хлорофілу. У літературі мається велика кількість даних, що свідчать про позитивний вплив бора на продуктивність сільськогосподарських рослин. У даний час борні добрива застосовуються у виді борної кислоти, бормагнію, борного суперфосфату [16]. Сполуки йоду, наприклад КІ, теж застосовуються як стимулююча речовина у рослинництві. За даними вчених, некоренева підкормка рослин, передпосівна обробка насіння порошком КІ дають додаток врожаю зернових культур на 30-34%, овочевих на 11-19%, коренеплодів цукрового буряку на 14-24%. Застосування йодних добрив дозволяє забезпечити необхідний щодобовий вміст йоду при харчуванні людини (100-200 мкг) та сільськогосподарських тварин (0,07-1,2 мкг/кг сухої речовини корму) їжею рослинного походження [17]. Дослідники Донецького державного університету застосовували КІ в концентрації 0,1% для стимуляції проростання спор базидіальних грибів, у тому числі *Pleurotus ostreatus*. Вченими було виявлено стимулюючий вплив КІ на проростання спор гливи звичайної на твердому живильному середовищі з картопляно-глюкозним агаром. Відсоток пророслих базидіоспор від загального числа склав $55,7 \pm 5,4$ (на контролі з H_2O – $10,3 \pm 1,4$) [7].

Концентрації обраних стимуляторів росту визначали за рекомендаціями в інструкціях по використанню цих речовин. У контрольні живильні середовища стимулятори росту не додавали.

Дослід проводили в трьохкратній повторності. За отриманими даними визначали фази росту міцелію на різних живильних середовищах, константу росту [12], ростовий коефіцієнт [6].

Математичну обробку даних проводили методами математичної статистики. Всі вибірки підкорялися закону нормального розподілення [18]. Дані враховувались достовірними при $p < 0,5$ (за коефіцієнтом Стюдента).

Результати та обговорення

Протягом експерименту було виявлено, що на розвиток міцелію впливає склад живильного середовища, який обумовлений генетично-фізіологічними особливостями зернових культур.

Кукурудза містить багато жиру, який знаходиться, в основному, в зародку. Середній відсотковий хімічний склад зерна кукурудзи (у перерахунку на суху речовину (СР)) складає: вуглеводів – 78,5; білко-

вих речовин – 12,15; целюлози – 2,5; жиру – 5,1; золи – 1,75. Основним білком є зеатин. Кукурудзяний екстракт також містить наступні хімічні елементи: Al, B, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, P, K, Si та інші. У склад кукурудзяного зерна входять вітаміни: біотин, тіамін, рибофлавін.

Маса оболонки пшеничного зерна складає 5,6-11,2%; зародка – 1,4-4,2%; ендосперму – 78,7-84,3% до маси сухих речовин зерна. Вологість зерна пшениці 8-18%. Сухі речовини зерна пшениці містять (у %): крохмалю 60-80; білка 7-18; целюлози 2-2,5; цукрів приблизно 3; жиру 0,5-1; мінеральних речовин 1,5-2; гуммі-речовин 0,3-0,44% до маси сухих речовин. Основним вуглеводом пшениці є крохмаль, у зернах якого міститься 17-24% амілози і 76-83% амілопектину. Вміст білка в пшениці може досягати 25% (білки – гліадин і глютенін). У зернах пшениці знаходяться вітаміни: β -каротин, E, B₆, біотин, ніацин, пантотенова кислота, рибофлавін, тіамін, фолацин, холін [19]. За хімічним складом кукурудза та пшениця не дуже відрізняються, крім вмісту жирів – їх приблизно у 5 разів більше у кукурудзі. В експерименті були отримані різні дані росту міцелію на кукурудзяному та пшеничному середовищах.

У таблиці 1 представлені середні характеристики росту міцелію на живильному середовищі, яке мистило пшеничний відвар: діаметр (d), мм – $M \pm m$, висота (h), мм та щільність (g) колонії (балах). У таблиці 2 представлені середні характеристики міцелію гливи звичайної на кукурудзяному відварі.

Таблиця 1. Характеристика росту міцелію *Pleurotus ostreatus* на пшеничному живильному середовищі

Доби	Ростові характеристики колонії гриба	Середовище				
		ПК, $M \pm m$	ПБГ, $M \pm m$	ПГ, $M \pm m$	ПКІ, $M \pm m$	ПБД, $M \pm m$
1	d – діаметр, мм	$8 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,7$	$9,7 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,2$
2	d – діаметр, мм	$12,7 \pm 0,1$	$10,7 \pm 1,2$	$11,7 \pm 0,2$	-	$17,0 \pm 1,5$
3	d – діаметр, мм	$27,5 \pm 2,5$	$12,0 \pm 1,0$	$17,0 \pm 0,9$	-	$28,3 \pm 1,6$
	h – висота, мм	6,0	6,7	5,7	-	9,0
	g – щільність мм	1,7	1,3	1,0	-	2,7
4	d – діаметр, мм	$31,5 \pm 1,5$	$32,0 \pm 1,4$	$20,0 \pm 1,0$	-	$34,0 \pm 2,0$
7	d – діаметр, мм	$50,0 \pm 3,3$	$44,3 \pm 2,1$	$46,3 \pm 1,6$	-	$57,0 \pm 3,3$
	h – висота, мм	6,7	6,0	6,0	-	9,0
	g – щільність мм	1,7	1,0	1,0	-	2,3
8	d – діаметр, мм	$60,5 \pm 0,5$	$59,7 \pm 0,2$	$53,7 \pm 1,4$	-	$61,0 \pm 2,2$
9	d – діаметр, мм	$71,0 \pm 1,0$	$71,7 \pm 0,9$	$60,0 \pm 1,2$	-	$68,3 \pm 1,2$
10	d – діаметр, мм	$75,0 \pm 2,3$	$76,3 \pm 2,7$	$69,7 \pm 0,2$	-	$73,7 \pm 1,3$
	h – висота, мм	7,3	6,7	6,3	-	9,3
	g – щільність мм	1,0	1,3	1,0	-	1,3
11	d – діаметр, мм	$79,7 \pm 1,8$	$82,3 \pm 1,6$	$75,0 \pm 0,1$	-	$84,0 \pm 0,4$
14	d – діаметр, мм	$90,0 \pm 0,01$	$90,0 \pm 0,01$	$89,7 \pm 0,2$	-	$90,0 \pm 0,01$
	h – висота, мм	10,0	10,0	9,7	-	10,0
	g – щільність мм	2,0	1,3	1,5	-	2,0

Таблиця 2. Характеристика росту міцелію *Pleurotus ostreatus* на кукурудзяному живильному середовищі

Доби	Ростові характеристики	Середовище				
		КК, d, мм	КБГ, d, мм	КГ, d, мм	ККІ, d, мм	КБД, d, мм
1	d – діаметр, мм	$9,7 \pm 0,2$	$9,3 \pm 1,3$	$10,0 \pm 0,7$	$8,0 \pm 0,4$	$9,3 \pm 1,0$
2	d – діаметр, мм	$13,3 \pm 0,2$	$15,0 \pm 0,8$	$17,7 \pm 0,1$	-	$14,3 \pm 1,0$
3	d – діаметр, мм	$31,5 \pm 1,5$	$32,0 \pm 2,0$	$20,0 \pm 0,7$	-	$36,5 \pm 2,5$
	h – висота, мм	6,7	6,0	8,0	-	6,3
	g – щільність мм	1,7	1,7	2,7	-	1,3
4	d – діаметр, мм	$33,3 \pm 0,2$	$36,0 \pm 2,5$	$39,7 \pm 1,8$	-	$35,7 \pm 1,7$
7	d – діаметр, мм	$59,0 \pm 3,2$	$66,3 \pm 1,3$	$67,7 \pm 2,6$	-	$64,0 \pm 2,8$
	h – висота, мм	7,0	6,0	6,0	-	7,0
	g – щільність мм	1,3	1,0	2,7	-	2,0
8	d – діаметр, мм	$70,0 \pm 0,01$	$74,7 \pm 4,4$	$86,3 \pm 1,0$	-	$68,3 \pm 2,6$
9	d – діаметр, мм	$76,0 \pm 0,7$	$82,0 \pm 2,9$	$86,7 \pm 2,4$	-	$71,3 \pm 1,7$
10	d – діаметр, мм	$82,0 \pm 1,0$	$86,7 \pm 2,4$	$90,0 \pm 0,1$	-	$81,6 \pm 2,4$
	h – висота, мм	7,0	6,3	9,7	-	7,0
	g – щільність мм	2,0	1,7	3,0	-	1,0
11	d – діаметр, мм	$85,7 \pm 0,5$	$86,7 \pm 2,4$	$90,0 \pm 0,1$	-	$85,0 \pm 1,0$
14	d – діаметр, мм	$90,0 \pm 0,01$	$90,0 \pm 0,1$	$90,0 \pm 0,0$	-	$90,0 \pm 0,1$
	h – висота, мм	10,0	10,0	10,0	-	10,0
	g – щільність мм	2,0	1,7	3,0	-	1,0

Як бачимо з таблиць 1 та 2 при культивуванні гливи звичайної ріст міцелію на живильному середовищі з додаванням КІ не спостерігався. Таким чином, йодистий калій інгібує наростання міцелію навіть при низьких концентраціях (0,002%). Ріст міцелію на інших середовищах відображають константа росту та ростовий коефіцієнт [5,6,20].

При порівнянні росту міцелію гливи звичайної на різних живильних середовищах можна відмітити, що на 11-у добу діаметр колоній на ПБГ складав (у мм): 82,3, на ПГ – 75,0, на ПБД – 84,0 та 79,7 – на контролі.

У той же час на кукурудзяному живильному середовищі на 11-у добу діаметр колоній складав (у мм): 86,7 (на КБГ), 90,0 (на КГ), 85,0 (на КБД), 85,7 – на КК. При аналізі результатів вимірювань виявлено, що на кукурудзяному відварі швидкість заростання міцелію була вище, ніж на пшеничному.

Можна відмітити, що найбільш ефективно впливає на ріст міцелію гетероауксин на кукурудзяному живильному середовищі та борні добрива і біогумат на пшеничному.

Згідно кінетики росту колонії, радіус колонії грибів та довжина гіфи зростають лінійно від години. Константа рівня росту визначається наступним рівнянням (за Білаєм В.І.) [12]:

$$K_p = R_t - R_0 / t_1 - t_0, \quad (1)$$

де R_t – радіус колонії в даний час, мм; R_0 – радіус колонії при на початку виміру; K_p – константа росту.

У таблиці 3 приведені порівняльні коефіцієнти росту міцелію у залежності від складу живильного середовища та доданого стимулятора росту.

Таблиця 3. Коефіцієнти росту грибної колонії *P. ostreatus* за Білаєм В.І. (1989)

Середовище	Доби								
	2	3	4	7	8	9	10	11	14
ПБГ	1,7	3,0	5,3	5,9	7,1	7,8	7,8	7,3	6,3
ПГ	2,0	3,7	4,6	6,1	6,3	6,3	6,7	6,5	6,2
ПБД	6,7	9,0	7,9	7,8	7,2	7,3	7,0	7,4	6,1
ПК	4,7	7,2	5,7	7,0	6,8	7,3	7,4	7,2	6,3
КБГ	6,3	7,7	9,1	9,6	9,5	9,2	8,6	8,6	6,3
КГ	7,7	9,5	9,9	9,6	10,9	9,6	8,8	8,8	8,8
КБД	4,7	3,0	8,7	9,1	8,4	7,7	8,0	7,5	6,2
КК	3,7	5,3	7,9	8,2	8,6	8,3	8,0	7,6	6,2

Аналіз даних таблиці 3 показав, що коефіцієнти росту на 7-у добу на всіх середовищах з кукурудзяним відваром були вищі за коефіцієнти росту на пшеничному відварі та складали відповідно: 9,6 і 5,9 (з біогуматом); 9,6 і 6,1 (з гетероауксином); 9,1 і 7,8 (з борними добривами); 8,2 і 7,0 (на контролі). Краще за все розвивався міцелій на середовищі на основі кукурудзяного відвару з гетероауксином.

Ростовий коефіцієнт за Бухало О.С. розраховується за формулою [6,20]:

$$PK = d h g / t, \quad (2)$$

де d – діаметр колонії, мм; h – висота колонії, мм; g – щільність колонії, у балах; t – вік колонії, доби.

Ростовий коефіцієнт (РК) дозволяє враховувати не тільки діаметр колонії, але і якість міцелію – щільність та висоту. При $PK > 100$ – гриби відносяться до швидкозростаючих; $PK = 50-100$ – гриби з середньою швидкістю росту; $PK < 50$ – повільнозростаючі гриби.

У таблиці 4 наведені порівняльні ростові коефіцієнти грибної колонії гливи звичайної за Бухало О.С. у залежності від складу живильного середовища та доданого стимулятора росту. Аналізуючи дані таблиці 4 відмічено, що грибний міцелій на середовищах ПБГ і ПГ рідкий та невисокий, тому РК низький. Краще розвивався міцелій на пшеничному середовищі з борними добривами. На кукурудзяному середовищі кращі дані РК (на 10-у добу – 261,0) були отримані на середовищі з гетероауксином: колонії гливи звичайної були щільними, пухнастими та високими.

У відповідності з даними, отриманими на контрольних середовищах (без стимуляторів росту): на пшеничному відварі $PK = 128,6$; на кукурудзяному $PK = 128,6$ (на 14-у добу), – глива звичайна відноситься до швидкозростаючих грибів. Швидкість росту можна збільшити за рахунок додавання стимуляторів росту: гетероауксину (кукурудзяне середовище) та борних добрив (пшеничне середовище).

При рості маточного міцелію гливи звичайної на твердих агаризованих живильних середовищах спостерігається поступове збільшення біомаси гриба (табл. 1, 2, 3, 4). Для кількісного вираження та порівняльної оцінки росту грибного міцелію використовують тривалість фаз росту міцелію [12,5].

1-а фаза – лаг-фаза – фаза початкового росту міцелію. У лаг-фазу організм пристосовується до умов росту. 2-а фаза – фаза експоненційного росту (рівномірного росту) – характеризується найбільш активними метаболічними процесами, зв'язаними із синтезом речовин грибного організму. Це період активно-

го поділу клітин. 3-я фаза – фаза стаціонарного росту – ростові процеси сповільнюються, біомаса практично не наростає. 4-а фаза – фаза старіння, характеризується спадом метаболічних процесів, виснаженням живильного середовища, утворенням і накопиченням вторинних продуктів метаболізму в клітині і середовищі. В умовах дослідів, коли діаметр грибної колонії обмежений краями чашки Петрі, спостерігати за розвитком 3-ої та 4-ої фаз не уявляється можливим.

Таблиця 4. Ростовий коефіцієнт грибної колонії *P. ostreatus* за Бухало О.С. (1988)

Середовище	Доби			
	3	7	10	14
ПБГ	41,3	42,2	86,4	83,5
ПГ	32,1	39,7	44,1	80,5
ПБД	220,7	162,3	116,9	128,6
ПК	75,82	80,9	55,0	128,6
КБГ	81,6	96,7	93,3	109,3
КГ	208,8	243,7	261,0	192,9
КБД	68,1	83,2	57,1	64,3
КК	76,7	100,3	122,8	128,6

На рис. 1 та 2 представлені фази росту міцелію гливи звичайної на різних живильних середовищах з додаванням різних стимуляторів росту. Виявлено, що лаг-фаза росту міцелію на кукурудзяному відварі складає 1-2 доби, на живильному середовищі на основі відвару пшениці – 3-4 доби. Фаза стаціонарного росту на кукурудзяному відварі настала на 8-10-у добу, на пшеничному відварі – на 11-у добу.

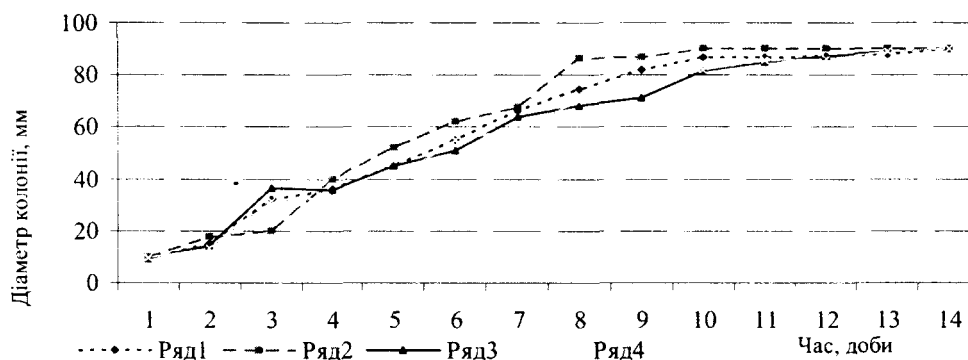


Рис. 1. Динаміка росту міцелію на кукурудзяному відварі з: 1 – біогуматом, 2 – гетероауксином, 3 – борним добривом, 4 – контроль

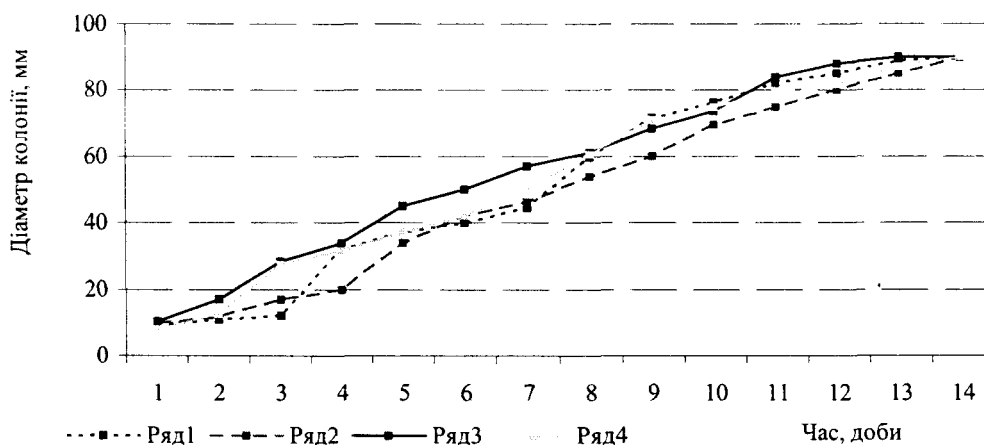


Рис. 2. Динаміка росту міцелію на пшеничному відварі з: 1 – біогуматом, 2 – гетероауксином, 3 – борними добривами, 4 – контроль

Таким чином, міцелій гриба швидше пристосовується до умов росту на кукурудзяному середовищі, ніж на пшеничному. Стимулятори росту, особливо гетероауксин, скорочують лаг-фазу росту грибного міцелію.

Морфологічну оцінку грибного міцелію проводили методом мікроскопування за допомогою тимчасових препаратів. При проведенні мікроскопування міцелію гливи звичайної визначали кількість та якість «пряжок» (у полі зору мікроскопу). Аналіз мікроскопування виявив, що на середовищах зі стимуляторами росту значно більше з'являється пряжок, які свідчать про інтенсивний поділ клітин, гіфи гриба більшістю середньої товщини. На середовищах з кукурудзяним відваром пряжки крупні та їх багато, на пшеничному середовищі теж пряжки крупні, але їх значно менше. На контрольних середовищах пряжок мало та вони дрібні.

Висновки

Стимулятори росту різного походження, які застосовуються для рослинних організмів, можна застосовувати для інтенсифікації розвитку грибного міцелію. Для інтенсифікації росту міцелію гливи звичайної на стадії отримання маточних культур можна застосовувати такі стимулятори росту як гетероауксин, біогумат, борні добрива.

Дія стимуляторів росту рослин на розвиток міцелію гливи звичайної безпосередньо залежить від складу живильного середовища. Найкращу стимулюючу дію на ріст міцелію гливи звичайної чинять гетероауксин, біогумат та борні добрива на живильному середовищі на основі відвару кукурудзи. Константа росту міцелію на цих середовищах відповідно склала (на 7-у добу): 9,6; 9,6; 9,1; контроль – 8,2. Найбільш ефективно впливає на розвиток міцелію гливи звичайної гетероауксин на середовищі на основі кукурудзяного відвару.

При застосуванні стимуляторів мінерального та органічного походження лаг-фаза росту міцелію на живильному середовищі на основі кукурудзяного відвару скорочується та складає 1-2 доби, на живильному середовищі на основі відвару пшениці – 3-4 доби.

На середовищах зі стимуляторами росту з'являється значно більше пряжок, що свідчить про інтенсивний поділ клітин.

Йодистий калій (KI) інгібує розвиток міцелію гливи звичайної у всіх варіантах досліду навіть у низьких концентраціях (0,002%). Результати проведеного дослідження можуть бути впроваджені у грибовницьких господарствах для отримання маточного міцелію гливи звичайної та тиражування посівного міцелію.

В експериментальних дослідженнях виявлена залежність впливу біостимуляторів і мінеральних речовин на розвиток міцелію гливи звичайної від складу живильного середовища. Показана позитивна дія гетероауксину і біогумату на ріст міцелію на живильному середовищі на основі кукурудзяного відвару.

РЕЗЮМЕ

В експериментальних дослідженнях виявлена залежність між впливом біостимуляторів і мінеральних речовин на розвиток міцелію *Pleurotus ostreatus* на різних питательних средах. Показано положительное действие на рост мицелия гетероауксина и биогумата на питательной среде на основе кукурузного отвара.

SUMMARY

The relationship between the influence of biostimulators and mineral elements and the development of mycelium *Pleurotus ostreatus* on different nutrient media was established in experimental researches. Positive effect of heteroauxin and biohumat on the growth of mycelium on maize-water nutrient medium was shown.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Кулаева О.Н., Прокопцева О.С. Новейшие достижения в изучении механизма действия фитогормонов // Биохимия. – 2004. – Вып. 3. – С. 293-310.
- Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника. В 2-х томах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – Т.2. – 344 с.
- Кулик А.П., Ксенжек О.С. и др. Биотехнология получения кормового белка, экологически чистых препаратов, повышающих урожайность, премиксов, ферментов и витаминов кормового назначения / Тезисы докл. республ. конф. – 1990. – 128 с.
- Волкогон В.В., Ковтун Е.П., Дедов А.В. и др. Влияние синтетических стимуляторов роста растений на активность азотфиксации в корневой зоне люцерны посевной // Микробиол. журнал. – 1997. – Т. 59. – № 1. – С. 47-53.
- Бисько Н.А., Дудка И.А. Биология культивирования съедобных грибов рода Вешенка. – К.: Урожай, 1992. – 205 с.
- Бухало А.С. Высшие съедобные базидиомицеты в чистой культуре. – К.: Наук. думка, 1988. – 156 с.
- Сухомлин М.Н. Изучение условий прорастания спор базидиомицетов для получения моноспоровых культур // Микробиологический журнал. – 2002. – Т.62. – №3. – С. 25-28.
- Перепелица Л.О., Генералова В.Н., Васюк В.А., Мусатенко Л.І. Фітогормони деяких базидіомицетів // Укр. ботан. журнал. – 2000. – Т. 57. – № 4. – С. 437-441.

9. Веденічева Н.П., Генералова В.М., Бісько Н.А., Мусатенко Л.І., Дудка І.О. Фітогормональний комплекс гливи звичайної // Укр. ботан. журнал. – 1997. – № 3. – С. 266-271.
10. Соломко Э.Ф. Физиолого-биохимические свойства и биосинтетическая активность высшего базидиального гриба *Pleurotus ostreatus* (Jacq.:Fr.) Kumm. в глубинной культуре: Автореф. дис. д-ра биол. наук. – Киев, 1992. – 36 с.
11. Морозов А.И., Тимофеев А.А. Разведение грибов. Мицелий. – М.: АСТ, 2001. – 43 с.
12. Билай В.И. Основы общей микологии. – К.: Высш. шк., 1989. – 360 с.
13. Методы экспериментальной микологии: Справочник / Под ред. В.И. Билай. – К.: Наук. думка, 1982. – 552 с.
14. Руководство к практическим занятиям по микробиологии: Практ. пособие / Под ред. Н.С. Егорова. – 2-е изд. – М.: МГУ, 1983. – 215 с.
15. Кулик А.П., Гармаш С.Н. и др. Биотехнология сохранения и повышения плодородия почв/ Тез. конф. «Рациональне використання рекультивованих та еродованих земель». – Дн-ськ. – ДДАУ. – 2002. – 140 с.
16. Микроэлементы в окружающей среде. – М.: 1980. – 105 с.
17. Химическая энциклопедия. Т. 2. – М.: Советская энциклоп., 1990. – С.498.
18. Зайцев Г.Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. – М.: Наука, 1984. – 424 с.
19. Ермолаева Г.А., Колчева Р.А. Технология и оборудование производства пива и безалкогольных напитков. – М.: 2000. – 416 с.
20. Высшие съедобные базидиомицеты в поверхностной и глубинной культуре/Бисько Н.А., Бухало А.С., Васер С.П. и др. – К.: Наукова думка, 1983. – 312 с.

Надійшла до редакції 30.05.2006 р.

ПЕДОБИОНТЫ ЗЕМЕЛЬНОГО ОТВОДА ВАСИЛЬЕВСКОГО УЧАСТКА АНДРЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН (ДОНЕЦКАЯ ОБЛАСТЬ)

Н.Н.Ярошенко

Введение

Разнообразие и распределение педобионтов в различных почвах зависит от многих эдафических и экологических факторов. При оценке их функциональной роли важное значение имеет степень связи с почвенной средой обитания. В основном почвенное население сосредоточено в поверхностных слоях почвы, где проходит весь свой жизненный цикл от яйца до половозрелого имаго. В поверхностном слое почвы, кроме микроартропод, часто встречаются отдельные стадии развития многих насекомых, жизненный цикл которых связан с почвенным субстратом, например, личиночные стадии насекомых, относящиеся к группе геофилов. В составе почвенного населения одной из доминирующих групп геобионтов являются панцирные клещи, относящиеся к сапрофагам. Они являются компонентом детритных цепей, т.к. питаются разлагающимся растительным опадом, почвенными грибами, водорослями и способствуют обогащению почвы азотистыми веществами. Панцирные клещи и другие почвенные членистоногие являются эффективными биоиндикаторами различных почвенных условий. В природных экосистемах отмечается высокое обилие и разнообразие панцирных клещей [5, 7]. Напротив, небольшое видовое разнообразие и обилие связаны с антропогенным нарушением земель, что особенно заметно в Донбассе [4, 6]. Известно, что панцирные клещи способствуют почвообразовательным процессам и оказывают существенное влияние на восстановительные процессы в антропогенно нарушенных и рекультивированных землях [4]. Учитывая большую роль педобионтов в природе, нами была поставлена *цель* – провести исследования видового состава, обилия и биотопического распределения панцирных клещей и других почвообитателей земельного отвода Васильевского участка Андреевского месторождения огнеупорных глин в Славянском районе Донецкой области.

Материал и методы исследования

Сбор материала был проведен 22.07.2005 г. в четырех биотопах: степной участок, агроценоз, рекультивированные участки № 1 и № 2 Васильевского участка Андреевского месторождения огнеупорных глин. Почвенные пробы брали объемом 250 см³ (глубина – 10 см) в 10-и повторностях в каждом биотопе. Пересчет педобионтов проводили на одну повторность. В момент взятия почвенных проб температура воздуха достигала 26°C. Дальнейшую обработку почвенных проб проводили в лаборатории кафедры зоологии ДонНУ по общепринятой методике Е. М. Булановой-Захваткиной [2]. Для сравнения количественных характеристик применяли показатели индексов доминирования по обилию, выраженного в процентах: свыше 5% – доминирующий вид, от 2 до 5% – часто встречаемый, менее 2% – редкий вид [1]. Среднюю плотность населения педобионтов определяли по методике К. К. Фасулати [3].

Результаты и обсуждение

Видовой состав, численность панцирных клещей и других почвообитателей с индексами доминирования по обилию приведены в таблице 1.

Степной участок расположен на южном склоне степной балки ближе к тальвегу, где мощно развиты ассоциации тонконога (*Koeleria sp.*), тростника (*Phragmites sp.*). На степном участке преобладают: типчак (*Festuca sulcata*), ковыль (*Stipa capillata*), коровяк (*Verbascum sp.*), чабрец (*Thymus sp.*) и др., местами кустарники – шиповник собачий (*Rosa canina*), боярышник кроваво-красный (*Crataegus sanguinea*).

На петрофитном степном участке из 10 почвенных проб извлечено 736 почвообитателей, средняя плотность населения которых составила 29440 экз./м². Здесь панцирных клещей собрано примерно одинаковое количество с рекультивированным участком № 2 и в 1,3 – 1,1 раза меньше, чем в агроценозе под подсолнечником и на рекультивированном участке № 1, соответственно. Что касается видового богатства панцирных клещей, то на естественном целинном степном участке этот показатель был максимальным среди исследуемых биотопов. Определен 31 вид панцирных клещей, относящихся к 21 роду и 16 семействам. Видовое богатство панцирных клещей исследуемых биотопов различно: на степном участке обнаружен 31 вид, в агроценозе – 17, на рекультивированных участках № 1 – 14 и № 2 – 15 видов.

По показателю численности видов панцирных клещей можно судить о состоянии условий их обитания в различных исследуемых биотопах. Панцирные клещи, как одна из доминирующих групп почвообитателей, четко отображает, как индикатор, различие эдафических условий целинного степного участка, агроценоза и рекультивированных участков.

Таблица 1. Панцирные клещи и другие педобионты земельного отвода Васильевского участка Андреевского месторождения огнеупорных глин (Славянский р-н, Донецкая область, 2005 г.)

ВИД	Степной участок	Агроценоз	Рекульт. участок №1	Рекульт. участок №2	ВСЕГО
<i>Hypochthonius luteus luteus</i> Oudms.	-	2,31	1,30	3,00	1,64
<i>Sphaerochthonius splendidus</i> (Berl.)	2,99	-	-	-	0,59
<i>Brachychthonius immaculatus</i> Forssl.	0,33	-	-	-	0,07
<i>Liochthonius alpestris</i> (Forssl.)	1,33	-	-	-	0,26
<i>L. brevipes</i> (mich.)	0,33	0,77	-	-	0,26
<i>Epilohmannia cylindrica</i> (Berl.)	-	-	-	0,33	0,07
<i>E. styriaca</i> Schuster	0,33	-	0,56	-	0,26
<i>Allodamaeus starki</i> B.-Z.	0,33	-	-	-	0,07
<i>Gymnodamaeus austriacus</i> Will.	2,33	-	-	-	0,46
<i>Licnodamaeus undulatus</i> (Paoli)	2,33	-	-	-	0,46
<i>Fosseremaeus laciniatus</i> (Berl.)	18,61	-	-	-	3,67
<i>Ctenobelba pectinigera</i> (Berl.)	0,33	-	-	-	0,07
<i>Tectocephus velatus</i> Mich. *	-	0,77	-	-	0,19
<i>Suctobelbella latirostris</i> (Forssl.)	0,33	-	-	-	0,07
<i>S. alloenasuta</i> Moritz	2,66	0,51	-	-	0,65
<i>Oppiella nova</i> (Oudms.)	3,32	4,37	1,30	0,33	2,29
<i>Lauroppia maritima</i> (Will.)	2,33	-	-	-	0,46
<i>Medioppia media</i> (Mih.)	-	-	0,56	2,00	0,59
<i>Microppia minus</i> (Paoli)	1,99	0,51	0,19	0,33	0,65
<i>Oppia fixa</i> Mih.	0,66	-	-	0,33	0,19
<i>O. krivolutskyi</i> Kulijev	0,33	-	-	-	0,07
<i>Ramusella mihelcici</i> (Perez-Inigo)	0,33	1,54	0,93	0,33	0,85
<i>R. clavipectinata</i> (Mih.)	0,66	3,34	13,22	25,34	10,61
<i>Scutovertex serratus</i> Sitnikova	-	0,26	-	-	0,07
<i>Zegoribatula frisiae</i> (Oudms.) *	0,66	1,29	1,86	10,00	3,08
<i>Z. terricola</i> v.d. Hammen	0,99	-	14,90	10,00	7,40
<i>Z. exarata</i> Berl.	3,32	37,02	18,44	13,67	19,25
<i>Scheloribates laevigatus</i> (Koch)	-	0,26	-	-	0,07
<i>Protoribates capucinus</i> Berl.	10,63	1,29	3,72	3,00	4,32
<i>P. monodactylus</i> (Haller)	1,66	-	1,49	-	0,85
<i>Ceratozetes minutissimus</i> Will.	6,65	-	-	-	1,31
<i>C. selnicki</i> (Rajski) *	1,99	-	-	-	0,39
<i>C. mediocris</i> Berl.*	1,33	-	-	0,33	0,33
<i>Punctoribates zachvatkini</i> Schald.	-	0,26	-	-	0,07
<i>Tectoribates ornatus</i> (Schuster)	5,66	30,50	21,79	9,67	18,46
<i>Galumna lanceata</i> Oudms.	1,66	-	-	-	0,33
<i>Pilogalumna allifera</i> (Oudms.)	2,33	-	-	-	0,46
<i>Rhysotritia duplicata</i> (Gr.)	-	0,26	-	-	0,07
<i>Euphthiracarus cribrarius</i> (Berl.)	4,32	0,26	2,05	3,67	2,35
Всего панцирных клещей, экз.	301	389	537	300	1527
Количество видов панцирных клещей	31	17	14	15	39
Личинки и нимфы панцирных клещей	16,95	14,39	17,69	17,67	16,69
Количество проб	10	10	10	10	40
Количество клещей на 1 пробу, экз.	30,1	38,9	53,7	30,0	38,175
Средняя плотность, экз./м ²	12040	15560	21480	12000	15270
% к общему числу почвообитателей	40,90	36,77	46,17	29,13	38,30
Кл. Nematoda	0,46	-	-	-	0,08
Отр. Aranea	0,46	0,15	-	-	0,12
Отр. Acariformes, сем. Trombididae	0,46	0,30	-	0,14	0,20
Надсем. Acaroidea	-	2,39	-	5,76	2,36
Другие сем. отр. Acariformes	35,17	36,92	63,10	60,82	50,37
Отр. Parasitiformes, надсем. Gamasoidea	9,89	23,17	13,09	9,86	14,31
Кл. Myriapoda	0,46	-	0,48	0,68	0,40
Кл. Insecta, Отр. Podura	48,05	34,83	18,69	20,69	28,86
Отр. Diplura	0,91	0,30	0,16	0,27	0,37
Отр. Homoptera, п/отр. Aphidinae	0,46	0,89	2,08	0,68	1,05

ВИД	Степной участок	Агроценоз	Рекульт. участок №1	Рекульт. участок №2	ВСЕГО
Отр. Thysanoptera	0,46	0,15	2,08	0,14	0,69
Отр. Coleoptera	0,23	0,15	-	-	0,08
Отр. Hymenoptera, надсем. Formicoidae	1,84	-	-	0,14	0,37
Надсем. Ichneumonoidea	-	-	0,16	-	0,04
Личинки насекомых	1,15	0,75	0,16	0,82	0,69
Количество других почвообитателей, экз.	435	669	626	730	2460
Количество на 1 пробу, экз.	43,5	66,9	62,6	73,0	61,5
Средняя плотность, экз./м ²	17400	26760	25040	29200	24600
% к общему числу почвообитателей	59,10	63,23	53,83	70,87	61,70
Всего почвообитателей, экз.	736	1058	1163	1030	3987
Средняя плотность населения, экз./м ²	29440	42320	46520	41200	39870

Примечание. * – виды, которые могут принимать участие в цикле развития ленточных червей сем. Anoplocephalidae.

Из 31 вида орибатид доминировали 3: *Fosseremaeus laciniatus* (Berl.) – 18,61% (56 экз.), *Protoribates capucinus* Berl. – 10,63% (32 экз.), *Tectoribates ornatus* (Schuster) – 5,66% (17 экз.), которые составили третью часть собранных панцирных клещей. Часто встречались 9 и редко – 19 видов (см. табл. 1). Общими для исследуемых биотопов являются 9 видов: *Oppeiella nova* – общий и часто встречаемый вид всех четырех биотопов (2,29%), часто встречаемый вид на степном участке (3,32%) и в агроценозе (4,37%), малочисленный – на рекультивированных участках; *Micropippia minus* – общий вид для всех биотопов, но всюду редок; *Ramusella clavipectinata* – во всех исследуемых биотопах собрано 162 экз. (10,61%), доминировал на рекультивированных участках № 1 – 13,22% (71 экз.) и № 2 – 25,34% (76 экз.), часто встречался в агроценозе – 3,34% (13 экз.) и 2 экз. найдены на степном участке; *Ramusella mihelcici* – общий вид для всех биотопов (0,85% – 13 экз.), но всюду редок; *Zygoribatula frisiae* – в четырех биотопах собрано 47 экз. (3,08%), из них в трех биотопах редок, за исключением рекультивированного участка № 2, где он доминировал – 10,00% (30 экз.); *Zygoribatula exarata* – довольно многочисленный вид – 19,25% (294 экз.), доминировал на рекультивированных участках № 1 – 18,44% (99 экз.) и № 2 – 13,67% (41 экз.), наиболее многочисленный вид в агроценозе – 37,02% (144 экз.) и часто встречаемый – на степном участке (3,32% – 10 экз.); *Protoribates capucinus* – часто встречаемый вид во всех четырех биотопах – 4,32% (66 экз.), доминировал на степном участке – 10,63% (32 экз.), часто встречался на рекультивированных участках № 1 – 3,72% (20 экз.), № 2 – 3,00% (9 экз.) и редко – в агроценозе (1,29% – 5 экз.); *Tectoribates ornatus* – один из многочисленных видов, в четырех биотопах собрано 282 экз. (18,46%), доминировал во всех исследуемых биотопах, но наиболее многочисленным был в агроценозе – 119 экз. (30,59%) и на рекультивированном участке № 1 – 117 экз. (21,79%); *Euphthiracarus cribrarius* – часто встречаемый вид для всех четырех биотопов – 2,35% (36 экз.), который часто встречался в трех биотопах: на степном участке – 4,32% (13 экз.) и на рекультивированных участках № 1 и 2 – по 11 экз. (2,05–3,67%), 1 экз. обнаружен в агроценозе.

Количественные характеристики общих для исследуемых биотопов видов геобионтов четко характеризуют состояние мест их обитания, где они путем миграции способны подбирать более пригодные для существования микрoэкологические условия. Там, где эдафические условия более благоприятны их численность обычно возрастает, но при этом следует учитывать и биологические особенности каждого вида.

Личинки и нимфы панцирных клещей за весь период исследования составляли не более 18%. На степном участке обнаружен 51 экз. (16,95%). На степном участке отмечено 8 видов орибатид, самки которых содержали в своем теле яйца: *Ceratozetes minutissimus* – 1 самка (1 яйцо); *Pilogalumna allifera* – 1 самка (6 яиц); *Galumna lanceata*, *Ceratozetes mediocris* – 3 и 2 самки (по 4 яйца); *Protoribates capucinus*, *Tectoribates ornatus*, *Euphthiracarus cribrarius*, соответственно, по 1 и 3 самки (по 1 яйцу); *Fosseremaeus laciniatus* – 1 самка (3 яйца). Следует отметить, что на степном участке в это время года наблюдается невысокая репродуктивная активность панцирных клещей.

На степном естественном участке целинной степи обнаружен максимум видового богатства панцирных клещей – 31 вид, 15 из которых на остальных исследуемых участках не обнаружены.

Других геобионтов, кроме панцирных клещей, на степном участке отмечено наименьшее количество, по сравнению с остальными биотопами – 435 экз. (59,10%). Среди них доминировали коллемболы – 48,05% (209 экз.), гамазовые клещи – 9,89% (43 экз.) и сборная группа акариформных клещей – 35,17% (153 экз.). Остальные представители почвенной фауны (нематоды, пауки, краснотелковые клещи, многоножки, двухвостки, тли, трипсы, жуки, муравьи и личинки насекомых) были малочисленны (см. табл. 1).

Діаграма індексів домінування по обилію геобіонтів в досліджуваних біотопах представлена на рисунку 1.

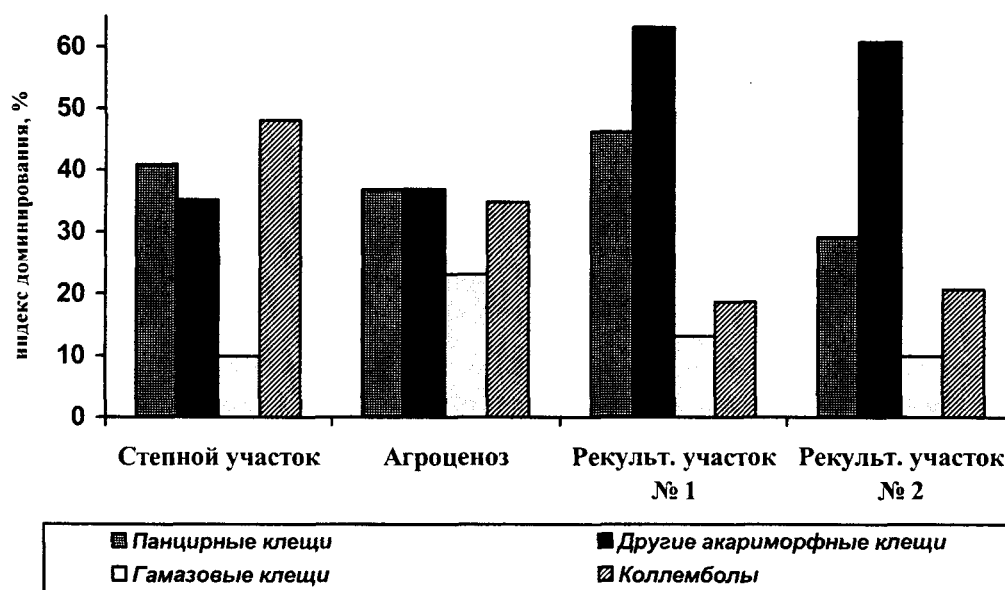


Рис. 1. Діаграма домінуючих груп педобіонтів земельного відводу Васи́льєвського участка Андреевського міс­торождения огнеупорных глин (Славянський район, Донецька область, 2005 г.)

Как видно из рис. 1, наиболее высокий процент доминирования панцирных клещей отмечен на рекультивированном участке № 1, однако видовое богатство здесь невелико (14 видов); наименьший показатель индекса доминирования зафиксирован на участке № 2, который рекультивирован сравнительно недавно. Максимум численности других акариформных клещей зарегистрирован на рекультивированных участках и примерно одинаковое их количество отмечено на степном участке и в агроценозе. Гамазовые клещи занимают преобладают в агроценозе, минимум их численности отмечен на естественном степном участке. Коллемболы доминировали в агроценозе, минимальный показатель зафиксирован на старом рекультивированном участке № 1. Таким образом, можно отметить, что каждая группа педобіонтів обладает своеобразными параметрами приспособленности к различным условиям обитания исследуемых биотопов.

В агроценозе, засеянном подсолнечником, травянистая растительность сохранилась у основания стеблей подсолнечника: осот полевой (*Cirsium sp.*), лисий хвост (*Alopecurus sp.*), вьюнок полевой (*Convolvulus sp.*) и др. Черноземы обыкновенные расположены на будущем месте разработок огнеупорных глин. После уборки урожая подсолнечника верхний слой чернозема срезается и складывается для дальнейшего использования при рекультивации.

На исследуемом участке агроценоза из 10 почвенных проб извлечено 389 экз. (36,77%) панцирных клещей. Средняя плотность населения – 15560 экз./м², что в 1,5 раза больше, чем на степном участке и рекультивированном участке № 2, и в 1,8 раза меньше, чем на старом рекультивированном участке № 1, что свидетельствует о различии эдафических условий исследуемых антропогенно нарушенных земельных участков. Видовое богатство панцирных клещей невелико – 17 видов, что в 1,8 раза меньше, чем на естественном степном участке и в 1,2 – 1,1 раза больше, чем на рекультивированных участках № 1 и 2.

Отмечено 2 доминирующих вида: *Zygoribatula exarata* – 37,08% (144 экз.) и *Tectoribates ornatus* – 30,59% (119 экз.). Часто встречались 3 и редко – 12 видов оribатид (см. табл. 1). Агроценоз характеризуется высокой средней плотностью и низким видовым богатством населения панцирных клещей. В агроценозе найдено 6 самок, содержащих в теле различное количество яиц: *Tectoribates ornatus* – 21 самка – по 2 яйца, 12 самок – по 1 яйцу, 3 самки – по 3 яйца. Этот доминирующий вид в июле обладает высокой репродуктивной активностью, также как и другой доминирующий вид – *Zygoribatula exarata* – 2 самки – по 1 яйцу, 4 самки – по 2 яйца, 4 самки – по 3 яйца, 16 самок – по 4 яйца. Малочисленный вид *Tectoribates capucinus* – 3 самки содержали по 1 яйцу, 1 самка – 2 яйца. Часто встречаемый вид *Hypochthonius luteus luteus* – 2 самки содержали по 1 яйцу. Редкие виды: *Liochthonius perpussilus* (1 самка – 1 яйцо), *Tectocephus velatus* (2 самки – по 1 яйцу).

В этом биотопе других геобіонтів было собрано довольно много – 669 экз. (63,23%), плотность – 27760 экз./м², что в 1,5 раза больше, чем на степном участке и примерно одинаково с рекультивируемыми

участками. Из них доминирующее положение занимают: сборная группа акариформных клещей – 36,92% (247 экз.), гамазовые клещи – 23,17% и коллемболы – 34,83% (233 экз.) Часто встречались акароидные клещи. Остальные почвообитатели (пауки, краснотелковые клещи, двухвостки, тли, трипсы, жуки, личинки насекомых) встречались в единичных экземплярах (см. табл. 1).

Всего в агроценозе обнаружено 1058 экз. геобионтов с высокой плотностью населения – 42320 экз./м², что в 1,4 раза больше, чем на естественном степном участке. Высокой численности геобионтов способствовала затененность листовыми пластинками подсолнечника почвенного субстрата, что снижало быструю потерю влаги с поверхностного слоя почвы, в то время как степной участок хорошо прогревается солнечными лучами и поверхностный слой почвы в летнее время сухой, что снижает биологическую активность почвообитателей.

Участок № 1 был рекультивирован в 1978 году. Поверхностный слой почвы рыхлый, чернозем с примесью глины. На этом участке ранее высевали злаковые культуры (ячмень, овес), которые давали низкую урожайность, в связи с чем были заброшены. Сейчас на участке густо произрастает сорно-рудеральная растительность: марь белая, полыни, молочаи, дурнишник и др. Имеется обильная растительная подстилка. Проективное покрытие растительности – 100%.

Среди исследованных нами биотопов на данном участке было собрано максимальное количество панцирных клещей – 537 экз. (46,17%), плотность – 21480 экз./м², но видовое богатство здесь очень низкое – обнаружено всего 14 видов.

Доминировали 4 вида: *Ramusella clavipectinata* – 13,22% (71 экз.), *Zygoribatula terricola* – 14,90% (80 экз.), *Z. exarata* – 18,44% (99 экз.), *Tectoribates ornatus* – 21,79% (117 экз.).

Индексы доминирования 4-х основных доминантов среди панцирных клещей представлены на рисунке 2.

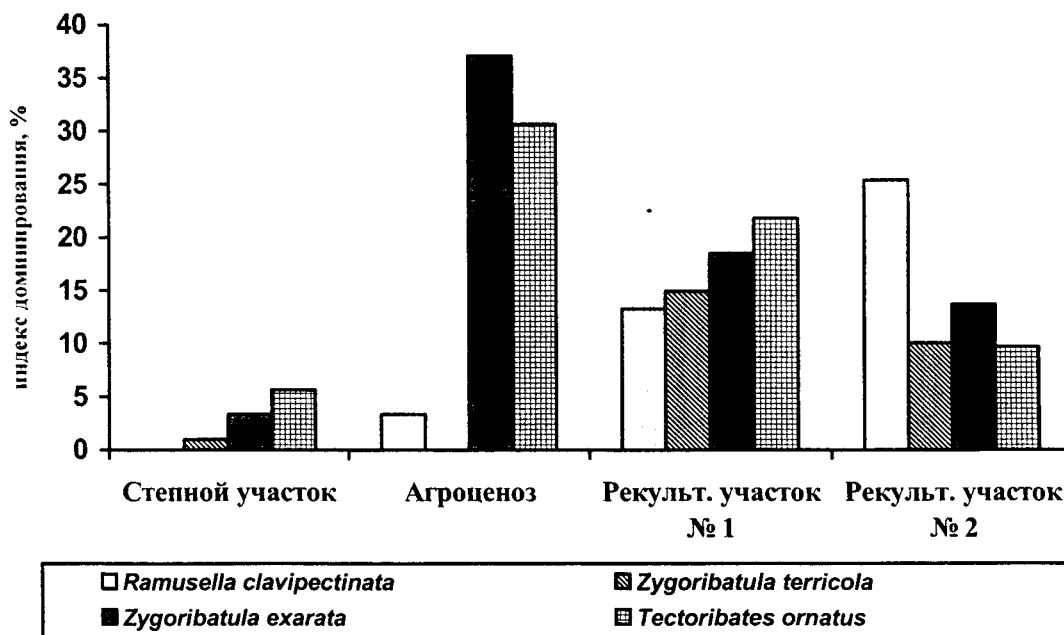


Рис. 2. Диаграмма доминирующих видов панцирных клещей земельного отвода Васильевского участка Андреевского месторождения огнеупорных глин (Славянский район, Донецкая область, 2005 г.)

Доминирующий вид *R. clavipectinata* преобладал на рекультивированных участках № 1 и 2, часто встречался в агроценозе и был редок на степном участке; *Z. terricola* также преобладал на рекультивированных участках № 1–2, в агроценозе не обнаружен, а на степном участке отмечено всего 3 экз.; *Z. exarata* – доминант трех биотопов, часто встречаемый вид на степном участке; *T. ornatus* – доминирующий вид во всех исследуемых биотопах, но наиболее многочисленным он был в агроценозе и на рекультивированном участке № 1. Как видно, доминирующие и часто встречаемые виды, в зависимости от экологических свойств биотопа, способны менять свой статус и существенно влиять на численность всего комплекса орбитатид.

На старом рекультивированном участке № 1 обнаружено 5 видов самок, в теле которых отмечены яйца. Доминант *T. ornatus* – 7 самок содержали по 3 яйца, 6 самок – по 2 яйца, 2 самки – по 4 и 1 самка – 1 яйцо. Часто встречаемый вид *P. capucinus* – 3 самки содержали в теле по 2 яйца и 3 самки – по 4 яйца. Доминант *Z. exarata* – 9 самок содержали по 6 яиц, 3 самки – по 5, 24 самки – по 4 яйца, 2 самки – по 2

яйца. Доминант *Z. terricola* – 4 самки содержали по 6 яиц, 2 – по 5 яиц, 1 самка – 4 яйца. Часто встречающийся вид *E. cribrarius* – 4 самки содержали по 1 яйцу, 1 самка – 2 яйца. Следует отметить, что высокая репродуктивная активность доминантов способствует значительному увеличению общей численности населения панцирных клещей.

Других педобионтов на рекультивированном участке № 1 было собрано 626 экз. (53,83%), плотность – 25040 экз./м². Среди них преобладали: группа акариформных клещей – 63,10% (395 экз.), гамазовые клещи – 13,09% (82 экз.) и коллемболы – 18,69% (117 экз.). К часто встречаемым отнесены тли и трипсы. Остальные обитатели почвы (многоножки, двухвостки, наездники и личинки насекомых) были малочисленны.

Всего на участке № 1 было собрано 1163 экз. педобионтов с наиболее высокой плотностью населения среди всех исследуемых биотопов – 46520 экз./м². О длительном периоде сукцессионного процесса свидетельствует малочисленный видовой состав панцирных клещей. На подобных вторично возвращаемых в севооборот угодьях желателен посев многолетних бобовых культур, способствующих улучшению структуры почвы.

Рекультивированный участок № 2 в 1999 году вначале использовали под пашню, на котором выращивали овес и ячмень. Богатая сорная растительность очень снижает товарность зерна с низкой урожайностью. Почва серого цвета с преобладанием глины, рыхлая, местами плотная. Из травянистой сорно-рудеральной растительности преобладает осот полевой, полынь, марь белая, дурнишник и др. На поверхности почвы сохранилась прошлогодняя растительная подстилка из злаков и разнотравья.

На этом участке было собрано минимальное количество панцирных клещей – всего 300 экз. (29,13%), плотность – 12000 экз./м². Из них преобладали фазы составили 17,67% (53 экз.). Видовое богатство, как и на рекультивированном участке № 1, невелико – обнаружено 15 видов.

Доминировали *R. clavigpectinata* – 25,34%, *Z. frisiae*, *Z. terricola* – по 10,00% (по 30 экз.), *Z. exarata* – 13,67% (41 экз.), *T. ornatus* – 9,67% (29 экз.). Часто встречались 4 и редко – 6 видов орибатид (см. табл. 1). Отмечено 3 вида самок панцирных клещей, в теле которых обнаружены яйца: *T. ornatus* – 1 самка содержала 2 яйца; *H. luteus luteus* – 1 самка – 1 яйцо; *Z. terricola* – 16 самок – по 6 яиц, 2 самки – по 12 яиц, 2 самки – по 4 яйца, 3 самки содержали по 2 и 3 яйца. Следует отметить небольшое видовое богатство панцирных клещей и яйцекладущих самок – в 2 раза меньше, чем на степном участке. Общих видов с другими исследуемыми биотопами – 13, что свидетельствует о медленном процессе восстановления видового богатства на нарушенных землях.

Других педобионтов здесь было собрано 730 экз. (70,87%), плотность – 29200 экз./м². Среди них преобладали: сборная группа акариформных клещей – 60,82% (444 экз.), коллемболы – 20,69% (151 экз.), гамазовые клещи – 9,86% (72 экз.) и акароидные клещи – 5,76% (42 экз.). Последние на степном участке и на рекультивируемом участке № 1 не обнаружены, а в агроценозе отмечены как часто встречаемая группа. Остальные почвообитатели (красотелковые клещи, многоножки, двухвостки, тли, трипсы, муравьи, личинки насекомых) были немногочисленны. Всего педобионтов на рекультивированном участке № 2 собрано 1030 экз. со средней плотностью населения 41200 экз./м².

Выводы

В четырех исследуемых биотопах из 40 проб извлечено 1527 экз. панцирных клещей, что составляет 38,30% от общего числа почвообитателей. Средняя плотность населения – 15270 экз./м². Панцирные клещи в исследуемых биотопах занимают доминирующее положение и являются ведущим звеном в почвенном зооценозе. Наиболее высокая численность орибатид, как пионерной группы в заселении антропогенно нарушенных земель, отмечена на старом рекультивированном участке № 1, наименьшая – на недавно рекультивированном участке № 2, что свидетельствует о медленном восстановлении зооценоза.

Видовое богатство панцирных клещей в четырех исследуемых биотопах низкое (обнаружено 39 видов), по сравнению с биотопами лесного характера, например с байрачным лесом памятника природы «Истоки Кальмиуса», где обнаружено 89 видов орибатид [7].

Доминировали 4 вида панцирных клещей: *R. clavigpectinata* – 10,61% (162 экз.), *Z. terricola* – 7,40% (113 экз.), *Z. exarata* – 19,25% (294 экз.) и *T. ornatus* – 18,46% (282 экз.), степень доминирования которых в исследуемых биотопах варьировала.

Виды *R. clavigpectinata* и *Z. terricola* доминировали на рекультивированных участках № 1–2. Вид *Z. exarata* доминировал в трёх биотопах, за исключением степного участка, где отнесён к часто встречаемым. Самый многочисленный среди доминантов вид – *T. ornatus*, который преобладал во всех 4-х биотопах. Часто встречались 5 и редко – 30 видов орибатид.

Следует отметить, что видовое богатство и численность панцирных клещей варьируют и во многом зависят от эдафических условий места обитания, структуры почвы, характера растительности, географического положения биотопа и степени антропогенного воздействия.

Других педобіонтов из 40 проб извлечено 2460 экз. (61,70%), плотность – 24600 экз./м². Среди них преобладала сборная группа акариформных клещей – 50,37% (1239 экз.). В каждом биотопе они были наиболее многочисленны, максимум их численности отмечен на рекультивированном участке № 2 – 60,82% (444 экз.), минимум – на степном участке – 35,17% (153 экз.). Гамазовые клещи составили 14,31% (352 экз.) от общей численности педобіонтов, максимум отмечен в агроценозе – 23,17% (155 экз.), минимум – на степном участке – 9,89% (43 экз.). Из насекомых преобладали коллемболы – 28,86% (710 экз.), пик численности которых отмечен в агроценозе – 34,83% (233 экз.), минимум – на рекультивированном участке № 1 – 18,69% (117 экз.).

Общая численность всех обитателей почвы была максимальной на старом рекультивированном участке № 1, что свидетельствует о том, что педобіонты принимают активное участие в почвообразовательных процессах на рекультивируемых землях и способствуют их оздоровлению.

РЕЗЮМЕ

В липні 2005 р. досліджено 4 біотопи (степова ділянка, агроценоз, рекультивовані ділянки № 1 (1978 р.) і № 2 (1999 р.)) Васи́левської ділянки Андріївського родовища вогнетривких глин Слов'янського району Донецької області. Всього знайдено 39 видів панцирних кліщів, які відносяться до 29 родів і 19 родин; середня щільність населення склала 15270 екз./м². Максимум видового багатства відмічено на степовій ділянці – 31 вид. Середня щільність населення змінювалась від 21480 екз./м² (рекультивована ділянка № 1) до 12000 екз./м² (рекультивована ділянка № 2). Домінували 4 види: *Ramusella clavipectinata*, *Zygoribatula terricola*, *Z. exarata*, *Tectoribates ornatus*. Інших педобіонтів було зібрано 2460 екз., щільність – 24600 екз./м². Серед них домінували акариформні та гамазові кліщі, а із комах – колемболи. Мінімальною середня щільність населення інших педобіонтів була на степовій ділянці – 17400 екз./м², максимальною – на рекультивованій ділянці № 1 – 29200 екз./м².

Ключові слова: педобіонти, панцирні кліщі, чисельність, біотоп.

SUMMARY

In July, 2005 4 biotopes (steppe site, agrocoenose, recultivated sites № 1 (1978) and № 2 (1999)) of Vasilevskiy site of the Andreevka deposit of fireclays of Slavyansk district of Donetsk region are inspected. 39 species of oribatid mites, concerning to 29 genera and 19 families in total are revealed; average density of the population has made 15270 specimens/m². The maximum of specific abundance is marked on a steppe site - 31 species. Average density of the population varies from 21480 specimens/m² (recultivated site № 1) up to 12000 specimens/m² (recultivated site № 2). 4 species dominated: *Ramusella clavipectinata*, *Zygoribatula terricola*, *Z. exarata*, *Tectoribates ornatus*. Others pedobionts of 2460 specimens, density – 24600 specimens/m² were assembled. Among them dominated Acariformia and Gamasina mites, from insects – Collembola. Minimum average density of the population from other pedobionts was on a steppe site – 17400 specimens/m², maximal – on recultivated site № 1 – 29200 specimens/m².

Key words: pedobionts, oribatid mites, number, biotope.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Беклемишев В.Н. Термины и понятия, необходимые при количественном изучении популяций эктопаразитов и нидиколов // Зоол. журн. – 1961. – 40, вып. 2. – С. 143-158.
2. Буланова-Захваткина Е. М. Панцирные клещи-орибатиды. – М.: Высш. шк., 1967. – 254 с.
3. Фасулати К.К. Полевое изучение наземных беспозвоночных. – М.: Высш. шк., 1971. – 424 с.
4. Ярошенко Н.Н. Почвенные зооценозы промышленных экосистем Донбасса. – Донецк: ДонГУ, 1999. – 294 с.
5. Ярошенко Н.Н. Орибатидные клещи (Acariformes, Oribatei) естественных экосистем Украины. – ДонНУ, 2000. – 313 с.
6. Ярошенко Н. Н., Бобров О. Г., Дунаевская Г. В. Орибатидные клещи промышленных отвалов Дружковского фарфорового завода Донецкой области // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Экологические проблемы региона» (г. Донецк, декабрь 1991 г.). – Донецк, 1991. – С. 113–114.
7. Ярошенко Н. Н., Штирц А. Д. Панцирные клещи (Acariformes, Oribatei) и другие почвообитатели памятника природы «Истоки Кальмиуса». – Донецк: Норд, 2006. – 150 с.

Надійшла до редакції 23.03.2006 р.

УДК 612.018+612.44

ХАРАКТЕР КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ОТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ТИРЕОТРОПНЫМ ГОРМОНОМ ГИПОФИЗА И ГОРМОНАМИ ЩИТОВИДНОЙ ЖЕЛЕЗЫ БЕЛЫХ КРЫС В НОРМЕ*Е.Г.Ревякина, В.И.Соболев*

Введение. Контроль физиологических функций, осуществляемый с помощью эндокринной системы, обеспечивается координированной работой многих эндокринных желез, в том числе аденогипофиза. Традиционно считается, что в эндокринной системе поддержание постоянства циркулирующих гормонов осуществляется согласно принципу так называемого «плюс-минус» взаимодействия (обратная отрицательная связь) [1-4]. Однако с подобных позиций становится совершенно необъяснимым факт значительного колебания в норме концентраций циркулирующих гормонов, что позволяет предположить существование ограничений к применимости указанного принципа [1,5,6].

Целью настоящей работы явилось определение характера корреляции между концентрацией циркулирующего тиреотропного гормона гипофиза и различными формами йодтиронинов крови у белых крыс в термонейтральной зоне и состоянии относительного покоя.

Материалы и методы исследования. Эксперименты были выполнены на взрослых белых крысах-самцах. Всего было использовано 18 животных. В крови крыс определялось содержание тиреотропного гормона гипофиза (ТТГ), общего и свободного тироксина ($T_{\text{общ.}}$ и $T_{\text{своб.}}$), а также трийодтиронина (T_3). Определение гормонов проводилось с помощью метода радиоиммуноферментного анализа с использованием системы фирмы «ThermoLabsystems» и стандартным набором реагентов (ТиродИФА-ТТГ-1, ТиродИФА-тироксин-01, ТиродИФА-свободный T_4 и ТиродИФА-трийодтиронин-01). При проведении исследований придерживались Правил работы с лабораторными животными.

Результаты исследования и их обсуждение. После измерения ректальной температуры ($37.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$) животные забивались и пробы крови использовались для дальнейшего анализа на предмет определения концентрации исследуемых гормонов. Результаты определения содержания гормонов крови приведены в таблице. Как видно из представленных данных, во-первых, содержание свободного и общего тироксина у белых крыс по абсолютной величине практически полностью соответствует значениям, определяемым у человека [1]. Содержание свободного тироксина у экспериментальных животных, по нашим данным, в 2384 раз меньше по сравнению с концентрацией общего T_4 , что составляет 0.042%. Содержание трийодтиронина также соответствовало значениям, определяемым у человека.

Таблица. Содержание различных гормонов щитовидной железы в крови у экспериментальных животных

Статистический показатель	Концентрация гормонов крови белых крыс			
	Тиреотропный гормон гипофиза, мкЕД/мл	Тироксин общий, нмоль/л	Тироксин свободный, пмоль/л	Трийодтиронин нмоль/л
Среднее	0,154	69,4	29,1	2,21
Стандартная ошибка	0,0044	2,98	0,68	0,048
Медиана	0,155	73	29,3	2,2
Мода	0,13	55	25,3	2,4
Стандартное отклонение	0,0186	12,6	2,89	0,202
Дисперсия выборки	0,00034	159,3	8,33	0,0410
Экссесс	-1,12	-1,68	-1,49	-1,14
Асимметричность	0,041	-0,00115	-0,085	-0,217
Интервал	0,05	35	7,9	0,6
Минимум	0,13	53	25,3	1,9
Максимум	0,18	88	33,2	2,5
Сумма	2,77	1250	523	39,8
Коэффициент вариации	12,1%	18,2%	9,9%	9,1%
Счет	18	18	18	18

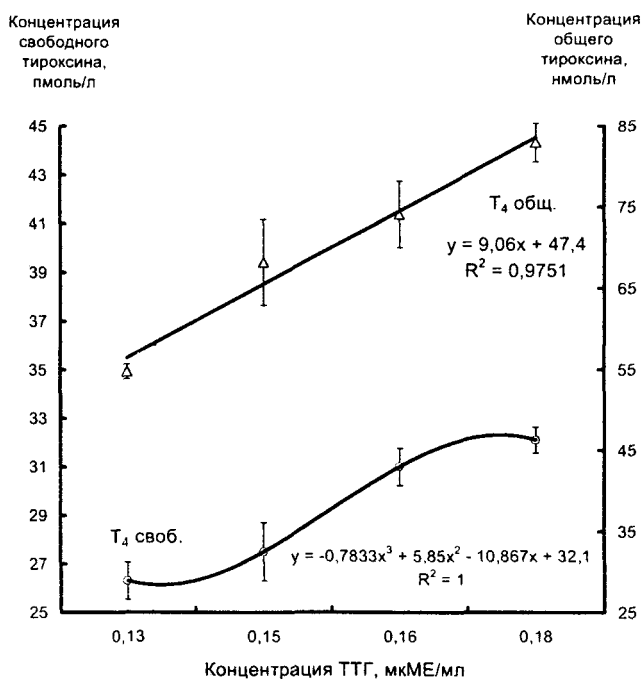


Рис. 1. Зависимость между концентрацией тиреотропного гормона гипофиза и разными формами циркуляторного тироксина

ся и содержание трийодтиронина (коэффициент вариации равен 9.1%). Обращает на себя внимание величина коэффициента вариации для циркулирующего ТТГ (12.1%), что на 22-24% больше по сравнению со свободным тироксином и общим трийодтиронином.

На следующем этапе анализа полученных данных представляют интерес результаты изучения ха-

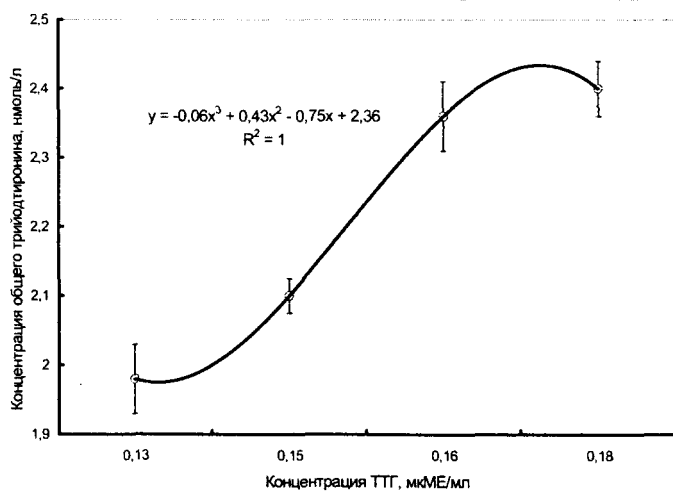


Рис. 2. Зависимость между концентрацией тиреотропного гормона гипофиза крови и общим трийодтиронином у белых крыс в термонеutralной зоне

которых, по нашим данным у белых крыс колеблется от 0.13 до 0.18 мкМЕ/мл, вызывают адекватные изменения концентрации как связанной, так и свободной форм тироксина. При этом важно подчеркнуть, что в указанных рамках колебаний концентрации ТТГ повышение количества общего тироксина носит прямо пропорциональный характер. Следовательно, можно говорить о неприменимости известного принципа «плюс-минус» взаимодействия в исследуемом звене эндокринной системы в условиях физиологической нормы, поскольку концентрация тироксина при росте секреции ТТГ, согласно этого принципа, должна была бы снижаться.

Во-вторых, концентрация циркулирующих гормонов системы «аденогипофиз-щитовидная железа» характеризуется рядом особенностей, в частности, различиями в значении коэффициентов вариации. Известно, что данный показатель может отражать точность регуляции той или иной константы. По нашим данным, в условиях термонеutralной зоны и состоянии относительного покоя в системе «ТТГ-Т_{4общ.} и Т_{4своб.}» наиболее точно регулируется содержание в крови свободной формы тироксина. Так, при выбранных условиях эксперимента коэффициенты вариации для названных гормонов соответственно равны 12.0%, 18% и 9.9%. Следовательно, концентрация свободной формы тироксина поддерживается приблизительно в 1.84 раза точнее, чем неактивной, связанной с белками. Такой результат можно объяснить с точки зрения существования относительно жесткой регуляции биологически активной формы гормона, поскольку физиологическим эффектом обладает свободные молекулы тироксина. Достаточно хорошо, по сравнению с Т_{4общ.}, регулируется

характер связей между различными гормонами системы «аденогипофиз – щитовидная железа». Прежде всего, представлялось важным установление связи между циркулирующим тиреотропным гормоном гипофиза (ТТГ) и изучаемыми йодтиронинами. Рисунок 1 иллюстрирует связь между ТТГ и разными формами тироксина крови у белых крыс в состоянии покоя и условиях термонеutralной зоны. Как следует из рисунка, с увеличением в крови содержания ТТГ концентрация изученных форм тироксина (связанной и свободной) закономерно повышаются. Характер такой зависимости для пары «ТТГ-Т_{4общ.}» описывается уравнением прямой линии: $T_{4общ.} = 9.06 \text{ ТТГ} + 47.4$ при $R^2 = 0.98$ ($P < 0.05$).

Таким образом, физиологические колебания ТТГ крови, диапазон

Для биологически активной (свободной) формы тироксина характер зависимости «ТТГ- $T_{4\text{своб.}}$ » был качественно иным: $T_{4\text{своб.}} = -0,78 [ТТГ]^3 + 5,85 [ТТГ]^2 - 10,7 [ТТГ] + 32,1$ при $R^2 = 0,999$ ($P < 0,05$). (Рис.1). В частности видно, что до определенного уровня повышения концентрации ТТГ содержание $T_{4\text{своб.}}$ в сыворотке крови нарастает. Однако с некоторого момента кривая «ТТГ- $T_{4\text{своб.}}$ » «выходит» на плато, и дальнейшее повышение ТТГ не вызывает каких-либо значительных изменений со стороны циркулирующего свободного тироксина.

Необходимо подчеркнуть, что отмеченная закономерность имеет место в условиях относительно покоя животных и при температуре комфорта (25-28°C). Следовательно, даже в состоянии покоя система «аденогипофиз-щитовидная железа» находится в активном состоянии, обеспечивая прямо пропорциональную подстройку физиологических концентрации тироксина к действующим концентрациям ТТГ.

Вторым гормоном щитовидной железы из ряда йодтиронинов является трийодтиронин. Данный гормон является существенно активнее, чем тироксин. В связи с этим представляют интерес результаты определения его уровня в крови и анализ зависимости его концентрации от уровня в крови тиреотропного гормона гипофиза. Как показали результаты исследования (табл.), концентрация трийодтиронина в крови белых крыс в состоянии покоя составляла $2,21 \pm 0,048$ нмоль/л. Постоянство уровня трийодтиронина в крови поддерживается относительно хорошо, поскольку коэффициент вариации составил 9,1%, что сопоставимо с аналогичным расчетным показателем для свободной формы тироксина (9,9%).

Исследование характера связи между концентрацией трийодтиронина крови и уровнем ТТГ показало наличие сложных взаимоотношений между двумя гормональными факторами. Рис.2 иллюстрирует такую зависимость. Обращает на себя внимание сигмообразный вид зависимости, которая описывается уравнением следующего вида: $[T_3] = -0,06 [ТТГ]^3 + 0,43 [ТТГ]^2 - 0,75 [ТТГ] + 2,36$ при $R^2 = 0,999$. Такой вид зависимости позволяет говорить, что в разных участках диапазона концентрация трийодтиронина от уровня ТТГ имеет существенные различия. Так, в начале уровень T_3 от концентрации ТТГ практически не зависит. В середине исследованного диапазона концентрация T_3 прямо пропорционально определяется концентрацией тиреотропного гормона гипофиза. Наконец, в конце физиологического диапазона колебаний ТТГ уровень трийодтиронина вновь от него не зависит.

Важное информационное значение для характеристики характера тиреоидной секреции имеет значение соотношения между циркулирующими уровнями тироксина и трийодтиронина. По нашим данным такое соотношение в среднем по группе животных соответствовало коэффициенту, равному $0,0318 \pm 0,0009$.

Полученные данные позволяют говорить, что в рамках физиологических колебаний гормонов в системе «аденогипофиз-щитовидная железа» принцип «плюс-минус» взаимодействия недействителен. Однако на границах физиологической нормы колебаний йодтиронинов такой принцип «включается», в результате чего адекватно изменяется уровень секреции щитовидной железой йодтиронинов. Именно таким способом возможно поддержание в крови концентрации йодтиронинов на заданном в эндокринной системе установочном уровне.

Выводы

1. В условиях термонейтральной зоны и состоянии относительного покоя в системе «ТТГ – $T_{4\text{общий}}$ – $T_{4\text{свободный}}$ – T_3 общий» наиболее точно регулируется содержание в крови свободной формы тироксина; для указанной системы коэффициенты вариации соответственно равны 12,0%, 18%, 9,9% и 9,1%. Следовательно, постоянная концентрация свободной формы тироксина поддерживается в 1,8 раза точнее, чем неактивная, связанная с белками форма; такая же закономерность имеет место и в отношении уровня общего трийодтиронина.

2. В границах физиологических колебаний гормонов прямая положительная связь между уровнем тиреотропного гормона гипофиза, с одной стороны, и уровнем свободного тироксина и общего трийодтиронина, с другой, имеет место только в середине соответствующего диапазона; на крайних участках диапазона такая связь полностью отсутствует.

3. Делается заключение, что, что в рамках физиологических колебаний гормонов в системе «аденогипофиз-щитовидная железа» принцип «плюс-минус» взаимодействия недействителен. Однако на границах физиологической нормы колебаний йодтиронинов такой принцип иницируется, что и обеспечивается гомеостаз изученных гормонов.

РЕЗЮМЕ

У експериментах на білих щурах за допомогою методу імунноферментного аналізу визначалася концентрація в крові гормонів «аденогіпофіз-щитовидна залоза». Показано, що у межах фізіологічних коливань гормонів прямий позитивний зв'язок між рівнем тиреотропного гормону гіпофіза, з одного боку, і рівнем вільного тироксину і загального трийодтироніну, з іншого, має місце тільки у середині відповідного діапазону; на крайніх ділянках діапазону такий зв'язок повністю відсутній.

SUMMARY

In the experiments on white rats concentration in the blood of the hormones «adenohypophysis-thyroid» was determined. It is shown that within bounds of physiological vibrations of hormones direct positive communication between the level of HTH hormone of hypophysis, from one side, and level of free thyroxin and general T_3 , with other, takes place only in the middle of appropriate range; on the extreme areas of range such communication is fully absent.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ганонг В.Ф. Фізіологія людини. – Львів: Бак, 2002. – 784 с.
2. Алешин Б.В. Гистофизиология гипоталамо-гипофизарной системы. – М.: Медицина, 1971. – 440 с.
3. Алешин Б.В. Понятие о гормонах и их критериях в современной эндокринологии // Успехи физиол. наук. – 1987. – Т.18, №4. – С.19-36.
4. Алешин Б.В., Губский В.И. Гипоталамус и щитовидная железа. – М.: Медицина, 1983. – 184 с.
5. Султанов Ф.Ф., Соболев В.И. Гормональные механизмы температурной адаптации. – Ашхабад: Ёлым, 1991. – 216 с.
6. Грашенков Н.И. Гипоталамус. Его роль в физиологии и патологии. – М.: Медицина, 1964. – 210 с.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

УДК 612.53+612.44

ЭНЕРГЕТИКА ИЗОМЕТРИЧЕСКОГО МЫШЕЧНОГО СОКРАЩЕНИЯ У БЕЛЫХ КРЫС В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ГИПЕРТИРЕОЗА

С.Г.Панфилова, В.И.Соболев

Введение. Энергетика мышечного сокращения и механизмы ее регуляции по-прежнему остается одной из актуальных проблем физиологии [1-3,6,7]. Одним из аспектов указанной проблемы является вопрос о влиянии биологически активных веществ на энергетическую стоимость и работоспособность скелетной мускулатуры [4-7]. Хорошо известно, что ряд гормонов, например адреналин, оказывает положительное влияние на способность скелетной мышцы к выполнению механической работы. Сложным эффектом на мышечное сокращение обладают гормоны щитовидной железы. В литературе имеются указания, свидетельствующие, что тиреоидные гормоны отрицательно влияют на силу мышцы и ее работоспособность [6,7]. Такая точка зрения базируется на основании клиники заболеваний щитовидной железы, в частности при гипертиреозах и тиреотоксикозах. Однако в некоторых публикациях [3,7] показано, что при легком гипертиреозе силовые характеристики мышечного сокращения имеют положительную тенденцию, а при тиреотоксикозе – отрицательную. Противоречие литературных данных может быть связано с разной, неодинаковой степенью развития состояния гипертиреоза.

Целью работы явилось изучение на модели нервно-мышечного препарата в условиях *in situ* состояния главных параметров энергетики мышечного сокращения у белых крыс в процессе развития экспериментального гипертиреоза.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования в нашей работе была выбрана переднеберцовая мышца белых крыс. Среди многочисленных методологических подходов, используемых при исследовании физиологических механизмов действия гормонов, в нашей работе был применен классический метод – метод создания модели гиперфункции щитовидной железы. Для решения задач, поставленных в нашей работе, наиболее приемлемым является метод экзогенного введения тиреоидного гормона, количество которого может быть легко контролируемым и дозированным.

Второй принципиально важный вопрос, возникший при определении методических подходов, используемых в нашей работе, был связан с выбором собственно модели формирования экспериментального гипертиреоза. В нашей работе была выбрана следующая модель формирования состояния экспериментального гипертиреоза: в течение 15 суток каждый день по одной подкожной инъекции трийодтиронина в физиологическом растворе объемом 0.3-0.4 мл в дозе 50 мкг/кг в сутки.

Все эксперименты были проведены на взрослых белых крысах-самцах массой 250-300 г. Все животные первоначально были разделены на 16 групп по 10 животных в каждой. У крыс первой группы вызывался экспериментальный гипертиреоз путем подкожного введения водного раствора трийодтиронина (T_3) в дозе 50 мкг/кг в сутки (одна инъекция – $1T_3$ -группа). Вторая группа (10 крыс) получала 2 инъекции трийодтиронина ($2T_3$ -группа), третья группа (10 крыс) – 3 инъекции ($3T_3$ -группа), четвертая (10 крыс) – 4 инъекции ($4T_3$ -группа) и т.д. вплоть до животных группы " $15T_3$ ", получавших 15 инъекций гормона щитовидной железы.

Животные последней, 16-й, группы были контрольными, и совместно с опытными крысами содержались в условиях вивария при температуре 24-26°C, получая стандартный корм.

В связи с этим среди многочисленных подходов, используемых при изучении биоэнергетики сокращения скелетных мышц, нами были выбраны два метода. Первый из них связан с определением параметров эргограммы, регистрируемой в условиях *in situ*. Второй метод связан с измерением так называемого температурного коэффициента вызванного мышечного сокращения [8].

Суть метода состоит в расчете соотношения между приростом температуры сокращающейся мышцы (например, при вызванном сокращении) и развиваемой при этом силой либо выполненной работой. Как считает автор, данный метод и расчетный показатель, получивший название температурного коэффициента мышечного сокращения (ТКМС), характеризует термогенную эффективность мышечного сокращения.

Для измерения температурного эффекта вызванного мышечного сокращения использовалась экспериментальная установка. Установка состоит из двух измерительных каналов: термометрического и эргометрического. Первый из них представлен датчиком температуры («медь-константановая» термопара), фотоусилителем типа Ф-116, цифровым вольтметром В7-21А и компьютерным самописцем. Термопара выполнялась из тонкой проволоки диаметром 50 мкм и в ходе проведения опыта прошивалась через исследуемую переднюю большеберцовую мышцу. Разрешающая способность канала могла быть выбрана вплоть до значения 0.01°C путем предварительной калибровки канала в рабочем диапазоне температур и выбора коэффициента усиления сигнала термо-э.д.с. Класс точности использованных для калибровки термопары устройств соответствовал классу 0.5.

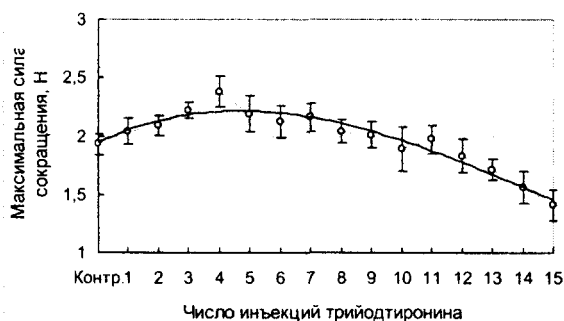
Эргометрический канал включал тензодатчик и усилитель. Сигнал разбаланса от системы датчика усиливался фотоусилителем типа Ф-359 и регистрировался в компьютере параллельно с термограммой; имелась возможность и в цифровой индикации измеряемого параметра (вольтметр В7-21А или ВК2-20). Эргометрический тензометрический канал позволял измерять силу вызванного мышечного сокращения в широких пределах, вплоть до 500 Г с точностью 1.3% и разрешающей способностью 0,5 Г в наиболее чувствительном диапазоне измерения параметра. Перед каждым опытом эргометрический тензометрический канал калибровался путем растяжки механодатчика грузом массой 100 и 400г.

Ход опыта был следующим. Крыса наркотизировалась путем внутривенного введения этиламидов натрия в дозе 50 мг/кг, а затем фиксировалась в станке установки. Далее отпрепаровывался передний нервно-сосудистый пучок, который в дальнейшем помещался в погружной электрод. Без нарушения естественной теплоизоляции отсекалось дистальное сухожилие передней большеберцовой мышцы. При помощи стальной гибкой тяги сухожилие крепилось к механодатчику. С помощью микровинта устанавливалась исходная сила растяжения мышцы, равная 100 Г. Во всех опытах величина электрического раздражения (стимулятор ЭСЛ-1, длительность импульсов 0.5 мс, частота 60 Гц) выбиралась выше пороговой, что позволяло мышце сокращаться с предельной силой. Как правило, сила мышечного сокращения достигала 150-200 Г. Продолжительность раздражения составляла 2 с.

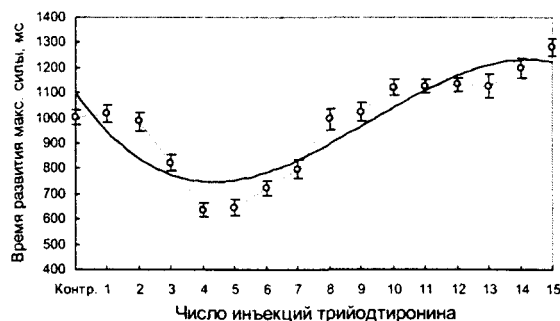
При проведении исследований придерживались общепринятых правил работы с лабораторными животными.

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты экспериментов показали, что гормон щитовидной железы трийодтиронин оказывает существенное влияние на все параметры изометрического мышечного сокращения. При этом характер эффекта во многом определяется степенью выраженности экспериментального гипертиреоза, т.е. зависит от количества инъекций гормона.

На первом этапе анализа результатов экспериментов представляют интерес данные, касающиеся измерения силы изометрического мышечного сокращения у животных в процессе развития экспериментального гипертиреоза (Рис.1). У крыс контрольной группы переднеберцовая мышца при изометрическом типе сокращения развивала силу, равную $1,93 \pm 0,09$ Н. В процессе эксперимента, когда животным ежедневно вводился гормон щитовидной железы трийодтиронин, значение максимальной силы сокращения претерпевало определенные закономерности. Действительно, как видно из рис.1-А, величина данного показателя изменялась по закону параболы общего вида, имеющей вид:



А)



Б)

Рис.1. Максимальная сила изометрического сокращения переднеберцовой мышцы (А) и время его развития (Б) у белых крыс в процессе развития экспериментального гипертиреоза

$$H_{\text{макс.}} = 0,0004n^3 - 0,017n^2 + 0,16n + 1,8 \text{ при } R^2 = 0,93 \text{ (величина достоверности аппроксимации),}$$

$H_{\text{макс.}}$ – максимальная сила изометрического сокращения, в Н;
 n – число инъекций трийодтиронина.

На первом этапе формирования экспериментального гипертиреоза скелетная мышца опытных животных сокращалась с нарастающей силой. Наибольшей силой обладала переднеберцовая мышца белых крыс, получавших 4 инъекции трийодтиронина. В этом случае она развивала силу величиной $2,38 \pm 0,13$ Н, что было на 23% больше ($P < 0,05$) исходного уровня.

В дальнейшем вместе с возрастанием числа введенных доз трийодтиронина скелетная мышца постепенно теряла способность к усиленному сокращению, и уже с 5-й инъекции значение максимальной силы сокращения становилось близкой к контрольному уровню.

Наконец, к окончанию периода инъекций трийодтиронина (15-я инъекция) переднеберцовая мышца белых крыс была способна развивать силу, равную всего лишь $1,41 \pm 0,13$ Н, что было на 27% меньше ($P < 0,05$) контрольного уровня.

Вторым объективным показателем состояния энергетики изометрического мышечного сокращения является время достижения максимальной силы сокращения ($\tau_{\text{макс.}}$). На Рис.1-Б представлен материал, касающийся динамики параметра $\tau_{\text{макс.}}$ в процессе развития экспериментального гипертиреоза. При анализе приведенных данных обращают на себя внимание следующие основные моменты.

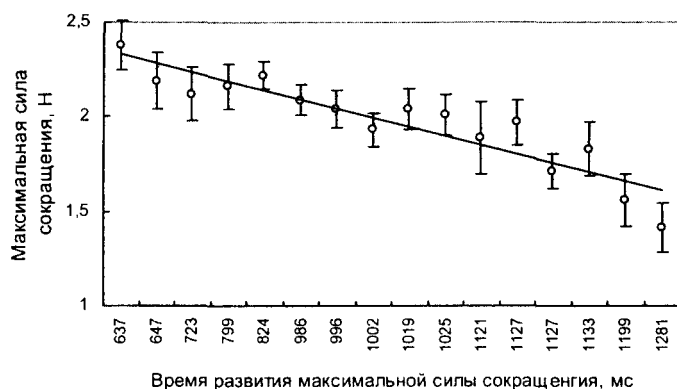


Рис.2. Зависимость между максимальной силой мышечного изометрического сокращения и временем его развития

Во-первых, у животных контрольной группы время развития максимальной силы сокращения составляло 1002 ± 30 мс. Данная величина являлась точкой отсчета в экспериментах с введением инъекций трийодтиронина.

Во-вторых, вместе с развитием экспериментального гипертиреоза показатель времени $\tau_{\text{макс.}}$ также описывался уравнением параболы общего вида, однако парабола была «перевернутой» (Рис.1-Б) и имела вид: $H_{\text{макс}} = -0,989n^3 + 30,5n^2 - 240n + 1313$ при $R^2 = 0,83$.

Наибольшей лабильности мышца достигала к 4-5-й инъекциям трийодтиронина, когда значение $\tau_{\text{макс.}}$ соответственно составляло 637 ± 28 и 647 ± 37 мс (у контроля (1002 ± 30 мс)). Приведенные величины были соответственно на 36 и 33% меньше ($P < 0,05$) исходных. Такая закономерность имела место вплоть до 7-й инъекции трийодтиронина, когда $\tau_{\text{макс.}}$ было на 20% меньше контроля.

В процессе нарастания степени выраженности экспериментального гипертиреоза лабильность мышцы начинала снижаться. Так, в промежутке от 8 до 10-й инъекции гормона показатель времени развития максимальной силы сокращения становилась равной контрольному значению. Наконец, в конце подготовительного периода (15-я инъекция), на протяжении которого животным вводился трийодтиронин, значение $\tau_{\text{макс.}}$ становилось на 28% больше контроля, что может рассматриваться как свидетельство снижения функциональной лабильности скелетной мышцы.

Представляет интерес анализ зависимости между максимальной силой мышечного сокращения и временем, в течение которого оно развивается. На рис.2 графически представлена такая зависимость, имеющая вид прямой линии вида:

$H_{\text{макс}} = -0,011\tau_{\text{макс.}} + 3,06$, при $r = -0,88 \pm 0,07$ ($P < 0,05$), где $H_{\text{макс}}$ — значение максимальной силы, развиваемой мышцей при изометрическом сокращении, Н; $\tau_{\text{макс.}}$ — время, необходимое для развития мышц максимальной силы, мс; r — коэффициент корреляции. Коэффициент регрессии оказался статистически достоверным ($-0,011 \pm 0,00016$) Н/мс ($P < 0,05$).

Как видно, между двумя показателями существует выраженная обратная прямая связь: чем больше величина развиваемой силы, тем меньше для этого необходимо времени. Подчеркнем, что приведенная зависимость построена на основании данных, полученных для всех групп белых крыс, и отражает ее состояние в процессе развития экспериментального гипертиреоза. Следовательно, отрицательная прямая связь между двумя показателями справедлива для всех степеней выраженности экспериментального гипертиреоза, и, как видно, не зависит от тиреоидного статуса. Описанный характер связи наталкивает на предположение, что в процессе развития экспериментального гипертиреоза происходят качественные изменения со стороны мощности мышечного сокращения. Характер использованной методики графической регистрации (компьютерный самописец) позволяет провести анализ характера сокращения в самые ранние стадии сократительного акта. На рис.3 приведены данные такого анализа для крыс контрольной группы и для животных с разной степенью выраженности экспериментального гипертиреоза (4Т₃ и 15Т₃ группы, т.е. группы животных, получавших 4 и 15 инъекций трийодтиронина).

Как видно, из представленных данных, в первые 120 мс сокращения характер его развития у крыс с разным тиреоидным статусом существенно различался. Так, реакция сокращения мышцы контрольной группы животных становилась статистически достоверной с 35 мс, когда переднеберцовая мышца развивала силу равную $0,31 \pm 0,11$ Н ($P < 0,05$). У животных с экспериментальным гипертиреозом наблюдалась разноплановая реакция. Так, у крыс, получавших 4 инъекции трийодтиронина (4Т₃-группа), мышца сократилась на $0,23 \pm 0,09$ уже на 10-й мс, а у животных с тяжелой степенью тиреотоксикоза (15Т₃-гр) сокращение становилось статистически достоверным лишь на 50-й мс, составляя $0,16 \pm 0,05$ Н.

Особенности развития сокращения мышцы в разных диапазонах временной шкалы (120 мс – 1 с – 2 с) представлены на рис.3. Видно, что характер расположения кривых «сила-время» четко определялся степенью выраженности экспериментального гипертиреоза.

Таким образом, порог реакции сокращения при начальной степени выраженности экспериментального гипертиреоза был существенно ниже (10 мс) контрольного уровня (35 мс), а при тяжелой форме тиреотоксикоза становился намного ниже (50 мс).

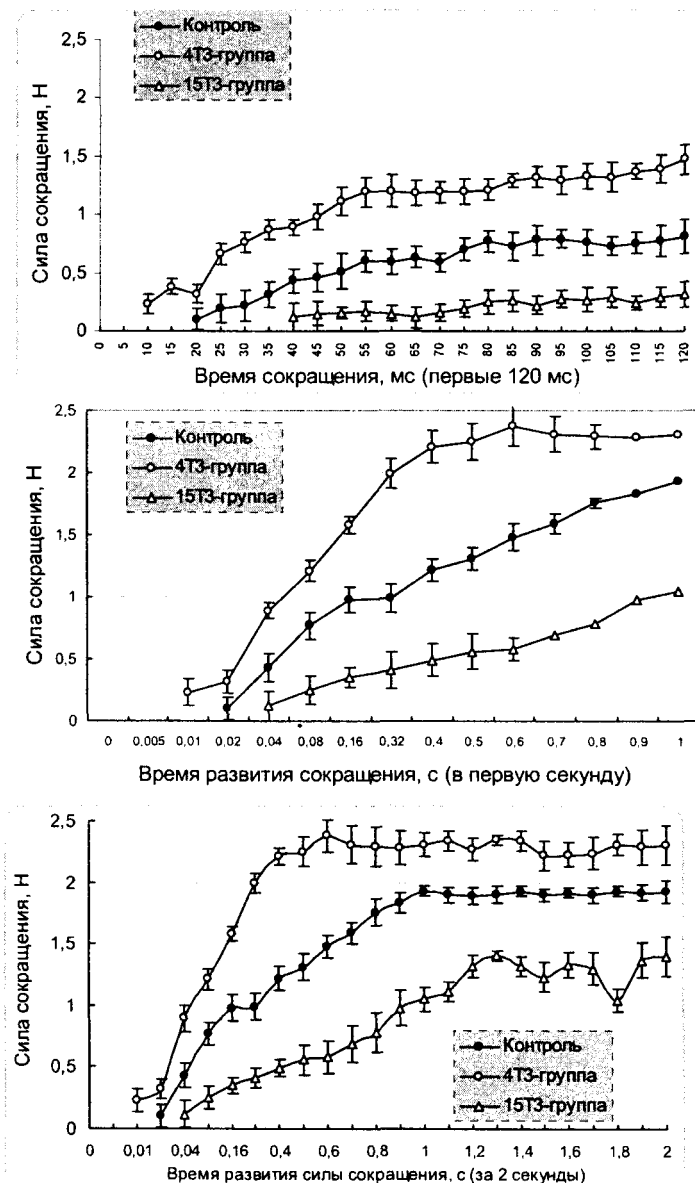


Рис.3. Характер развития сокращения в разные его фазы у крыс контрольной группы и животных, получивших предварительно 4 и 15 инъекций три-йодтиронина

ную всего лишь $1,82 \pm 0,08 \text{ Н} \cdot \text{с}$, что было на 40% меньше ($P < 0,05$) исходного, контрольного, уровня.

Как видно из представленных данных, скелетная мышца белых крыс в процессе развития экспериментального гипертиреоза приобретает не только другую физиологическую лабильность и способность развивать разную силу изометрического сокращения, но и способность к выполнению разного объема изометрической работы. Все эти параметры определяются степенью выраженности экспериментального гипертиреоза, т.е. зависят от числа инъекций гормона щитовидной железы трийодтиронина.

Одной из важнейших задач, решаемых в нашей работе, было выяснение вопроса о характере влияния гормонов щитовидной железы на термогенную эффективность изометрического мышечного сокращения. С этой целью параллельно с измерением параметра силы сокращения и времени его развития

Одним из информативных показателей мышечного изометрического сокращения может выступать так называемая изометрическая работа ($A_{\text{изомет.}}$), которая рассчитывается, исходя из площади под кривой «Время-Сила» за каждый сократительный акт продолжительностью 2 с. Такой показатель в целом отражает энергетические затраты мышцы при изометрическом типе сокращения.

Результаты измерения объема изометрической работы, выполненной мышцами контрольных и гипертиреоидных животных с разной степенью его выраженности, показали, что у животных контрольной, эутиреоидной, группы переднеберцовая мышца при изометрическом сокращении в течение 2 секунд выполняла работу, равную $3,06 \pm 0,12 \text{ Н} \cdot \text{с}$. В ходе развития экспериментального гипертиреоза скелетная мышца животных вначале повышала свою производительность. Так, к 4-й инъекции трийодтиронина она была способна выполнить изометрическую работу в объеме $4,09 \pm 0,14 \text{ Н} \cdot \text{с}$, что было на 34% больше контрольного уровня. Такая закономерность продолжалась вплоть до 7-й инъекции гормона, когда величина изометрической работы все еще была на 28% выше ($P < 0,05$) контрольного уровня. В дальнейшем скелетная мышца гипертиреоидных крыс постепенно утрачивала высокую работоспособность. Действительно, уже к 8-й инъекции переднеберцовая мышца при изометрическом сокращении выполняла работу, равную $3,22 \pm 0,12 \text{ Н} \cdot \text{с}$, что было уже статистически недостоверно в сравнении с уровнем контроля.

Наконец, к окончанию экспериментов, когда животным производили последнюю, 15-ю инъекцию, трийодтиронина мышца смогла выполнить работу, рав-

проводилась регистрация прироста температуры переднеберцовой мышцы, вызванного ее сокращением (Рис.4). Как видно, исходное значение прироста температуры сократившейся мышцы у крыс контрольной группы составляло $0,128 \pm 0,004$ °C. Однако в ходе проведения опытов, в ходе которых животным инъектировался трийодтиронин, изометрическое сокращение мышцы сопровождалось постепенным нарастанием величины прироста температуры, достигая максимальной величины к 6-й инъекции ($0,193 \pm 0,004$ °C), что было на 51% больше исходного уровня.

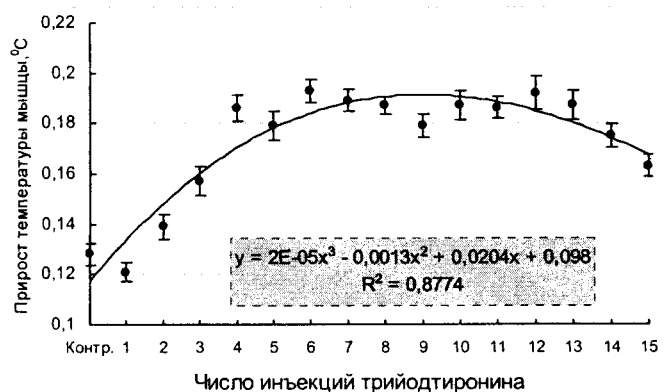


Рис.4. Динамика величины прироста температуры переднеберцовой мышцы при изометрическом сокращении у животных в процессе развития экспериментального гипертиреоза

К окончанию периода введения трийодтиронина температурный эффект сокращения мышцы был все еще существенно выше исходного, составляя $0,163 \pm 0,004$ °C (+27% выше контроля).

Следует напомнить, что термогенная эффективность мышечного сокращения рассчитывалась путем нахождения отношения прироста температуры мышцы при сокращении к развиваемой силе. Рассчитанный показатель получил название температурного коэффициента мышечного сокращения

(ТКМС-1). Данный коэффициент позволяет судить о термогенной эффективности сократительного акта в расчете на единицу развиваемой силы.

Как видно из таблицы 1 и рис.5, исходная величина температурного коэффициента для переднеберцовой мышцы контрольных животных составляла $(6,5 \pm 0,21) 10^{-2}$ °C/Н. Введение белым крысам гормона щитовидной железы трийодтиронина вызывал четко выраженный эффект на исследуемый показатель. Такой эффект появлялся после 3-й инъекции гормона. По данным таблицы видно, что в этом случае ТКМС-1 увеличивался ($P < 0,05$) по сравнению с контролем на 9% и составлял $(7,1 \pm 0,17) 10^{-2}$ °C/Н.

С увеличением продолжительности периода инъекций трийодтиронина температурный коэффициент мышечного сокращения продолжал увеличиваться.

Таблица 1. Температурный коэффициент мышечного изометрического сокращения (ТКМС-1) у крыс в процессе развития экспериментального гипертиреоза [$(^{\circ}\text{C}/\text{H}) 10^{-2}$]

Конт-роль	Число инъекций трийодтиронина														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
6,5± 0,21	5,9 ± 0,35	6,7± 0,23	7,1± 0,17	7,8± 0,13	8,2± 0,22	9,1± 0,23	8,7± 0,19	9,2± 0,32	8,9± 0,27	9,9± 0,28	9,4± 0,19	10,5±0, 3	10,9 ±0,3	11,2 ±0,3	11,6 ±0,3
Разни- ца к кон- тро-лю	-0,6 ±0, 4 -9%	+0,2 ±0,3 +3%	+0,6 ±0,3 +9%	+1,3 ±0,2 20%	+1,7 ±0,3 26%	+2,6 ±0,3 40%	+2,2 ±0,2 34%	+2,7 ±0,4 41%	+2,4 ±0,3 37%	+3,4 ±0,4 52%	+2,9 ±0,3 45%	+4,0 ±0,4 61%	+4,4 ±0,4 68%	+4,7 ±0,3 72%	+5,1 ±0,4 78%

Так, к 5-й инъекции трийодтиронина он составлял $(8,2 \pm 0,22) 10^{-2}$ °C/Н, что было уже на 26% больше контрольного уровня.

Представляет большой интерес тот факт, что исследуемый параметр изометрического мышечного сокращения прогрессивно нарастал вместе с развитием экспериментального гипертиреоза, вплоть до тиреотоксикоза. Действительно, после 15-й инъекции трийодтиронина ТКМС-1 достигал максимальной в наших экспериментах величины, составляя $(11,6 \pm 0,34) 10^{-2}$ °C/Н, что было на 78% больше исходного, контрольного уровня. Отмеченный феномен вызывает большой интерес, поскольку свидетельствует о повышении затрат энергии скелетной мышцей в ходе развития экспериментального гипертиреоза на единицу развиваемой силы, независимо от ее абсолютного значения.

Зависимость между величиной ТКМС-1 и числом инъекций трийодтиронина (следовательно, степенью выраженности экспериментального гипертиреоза) описывается уравнением прямой линии, имеющей следующий вид: $TKMC = 0,356n + 6,18$, где n – число инъекций трийодтиронина.

Коэффициент корреляции приведенной зависимости был значительным и составлял $0,98 \pm 0,013$ ($P < 0,05$). Коэффициент регрессии в уравнении составлял $(0,356 \pm 0,021)^{\circ}C/H$, и был статистически достоверным ($P < 0,05$).

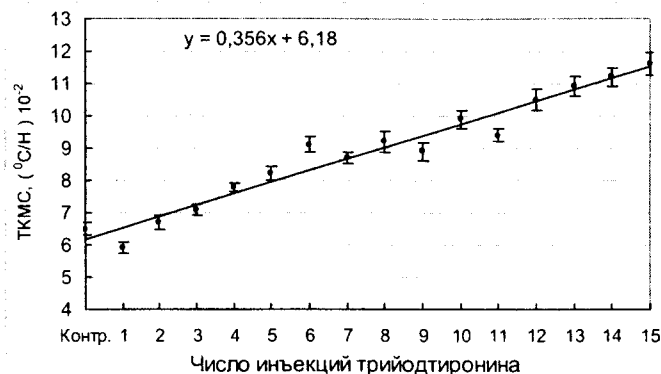


Рис.5. Температурный коэффициент мышечного сокращения (ТКМС) у белых крыс в процессе развития экспериментального гипертиреоза

Приведенные выше данные относительно температурного коэффициента мышечного сокращения (ТКМС-1) относятся к методу расчета данного показателя к единице развиваемой силы (Ньютон) при изометрическом сокращении ($^{\circ}C/H$). Однако, как указывалось в разделе «Методика», в нашей работе использовался также метод расчета тепловой эффективности изометрического мышечного сокращения на единицу изометрической работы (изометрического напряжения). Напомним, что переднеберцовая мышца сокращалась в изометрическом режиме в течение 2 с, в течение которых она могла развить максимальную силу. Поскольку время разви-

тия максимальной силы у животных разных групп существенно различалось, то для более полной характеристики энергетики мышечного сокращения и использовался метод расчета прироста температуры мышцы ($+ \Delta T^{\circ}C$) на единицу изометрической работы ($H \cdot c$). Цифровой материал представлен в таблице 2. Рисунок 6 иллюстрирует сравнительную характеристику динамики температурного коэффициента мышечного сокращения в процессе развития экспериментального гипертиреоза, рассчитанную на единицу силы (ТКМС-1) и изометрической работы (ТКМС-2).

Таблица 2. Температурный коэффициент мышечного изометрического сокращения (ТКМС-2) у крыс в процессе развития экспериментального гипертиреоза [$(^{\circ}C/A) 10^{-2}$]

Конт-роль	Число инъекций трийодтиронина														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
4,2±0,21	3,8±0,23	4,1±0,18	4±0,19	4,5±0,24	4,5±0,3	4,8±0,31	4,8±0,28	5,8±0,35	6±0,33	8,4±0,38	8,8±0,24	9,6±0,38	9,2±0,39	8,8±0,41	9±0,45
Разница к контролю	-0,4±0,3 -10% >0,05	-0,1±0,31 +2% >0,05	-0,2±0,28 +5% >0,05	+0,3±0,32 +7% >0,05	+0,3±0,37 +7% >0,05	+0,6±0,38 +14% >0,05	+0,6±0,35 +14% >0,05	+1,6±0,41 +38% <0,05	+1,8±0,38 +43% <0,05	+4,2±0,43 +100% <0,05	+4,6±0,32 +110% <0,05	+5,4±0,43 +128% <0,05	+5±0,44 +120% <0,05	+4,6±0,46 +109% <0,05	+4,8±0,49 +114% <0,05

Как видно из представленных данных, величина ТКМС-2 у крыс контрольной группы составляла $[(4,2 \pm 0,21) 10^{-2} ^{\circ}C/(H \cdot c)]$. В ходе развития экспериментального гипертиреоза значение ТКМС-2 первоначально статистически достоверно не изменялось (вплоть до 7-й инъекции трийодтиронина).

В дальнейшем данный коэффициент прогрессивно возрастал, и достигал максимального значения к 12-й инъекции гормона (+128% от контроля), оставаясь повышенным до конца периода инъекций трийодтиронина. Характерно, что динамика ТКМС-1 и ТКМС-2 в процессе развития экспериментального гипертиреоза хотя в целом и совпадала, но имела ряд отличий.

Наиболее важным из них является участок от 10 до 12-й инъекций гормона, когда тепловой выход мышечного сокращения не зависел от способа расчета данного коэффициента. Этот факт свидетельствует о неоднородности механизмов энергетики мышечного сокращения на разных этапах формирования экспериментального гипертиреоза.

Результаты экспериментов позволяют говорить о принципиальных различиях в энергетике мышечного сокращения на разных этапах развития экспериментального гипертиреоза. Обсуждая полученные результаты относительно причин и механизмов изменения функциональной активности опорно-

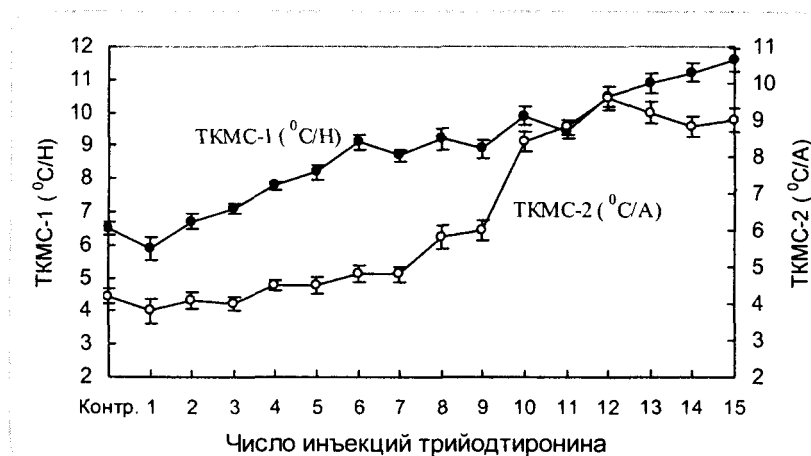


Рис.6. Сравнительная характеристика ТКМС при расчете на единицу силы (ТКМС-1) и единицу изометрической работы (ТКМС-2) у крыс разных групп

двигательного аппарата при повышенном тиреоидном статусе, можно выдвинуть предположение о том, что высокие дозы йодтиронинов нарушают, прежде всего, процессы энергетического метаболизма в мышечном волокне [7,8]. В пользу такого предположения свидетельствуют целый ряд фактов, полученных в исследованиях на гипертиреоидных крысах в условиях *in situ*. Так, в опытах на животных с трийодтирониновым гипертиреозом [7] было установлено увеличение температурного эффекта

сокращения передней большеберцовой мышцы гипертиреоидных крыс по сравнению с эутиреоидными.

Повышение теплопродукции скелетной мускулатуры под влиянием тиреоидных гормонов может быть объяснено на основании предположения о том, что тиреоидные гормоны способны повышать теплопродукцию мышцы, оказывая влияние на фазу вторичного (восстановительного) теплообразования, связанную с окислительным ресинтезом АТФ. Причем возможно допущение и других механизмов влияния тиреоидных гормонов на процессы диссипации энергии в мышечном волокне (изменение эффективности работы Ca^{2+} -насоса саркоплазматического ретикулума, Na^+/K^+ -насоса сарколеммы, переход на липидный путь окисления, запуск бесполезных холостых циклов типа "гидролиз-реэстерификация триглицеридов", "окисление-ресинтез жирных кислот" и др.).

Подобной точки зрения о первоочередной роли нарушения процессов окислительного фосфорилирования в мышечном волокне в патогенезе двигательных расстройств при тиреотоксикозе придерживаются и другие авторы [9]. Косвенным доказательством в пользу возможности разобщения биологического окисления под влиянием тиреоидных гормонов служат исследования Masaki T. и соавт. [11] и Jacobson Misa B. и соавт. [12], наблюдавших увеличение экспрессии мРНК семейства разобщающих белков (UCP) в скелетных мышцах крыс после хронического введения в их организм L-трийодтиронина, а также факт обнаружения Engel A. [13] аномальных митохондрий в мышцах больных тиреотоксикозом. Усиление же процессов диссипации энергии в мышечном волокне под влиянием высоких доз йодтиронинов должно сопровождаться развитием в нем энергетического дефицита и, как следствие, нарушением любых видов работы (осмотической, механической, работы по синтезу макромолекул, в том числе, и сократительных белков и др.).

Результаты наших исследований позволяют также говорить, что термогенная эффективность сократительного акта при экспериментальном гипертиреозе прямо зависит от глубины экспериментального гипертиреоза.

Выводы

1. Полученные результаты свидетельствуют о фундаментальных изменениях со стороны энергетики изометрического мышечного сокращения, наступающих в мышце под влиянием гормона щитовидной железы трийодтиронина.
2. В процессе развития экспериментального гипертиреоза важнейший показатель энергетики изометрического мышечного сокращения – максимальная сила сокращения – определялся степенью выраженности гипертиреоза: вначале сила сокращения существенно (+23%) нарастает, а при состоянии тиреотоксикоза стремительно снижается (-27%) по сравнению с контрольным уровнем.
3. Характер динамики показателя времени развития максимальной силы изометрического сокращения в процессе развития экспериментального гипертиреоза претерпевает ряд фаз: вначале значение данного показателя заметно снижается (-20%), а затем наоборот становится существенно выше (+28%) исходного, контрольного, уровня.

4. Порог реакции сокращения мышцы при начальной степени выраженности экспериментального гипертиреоза существенно ниже (10 мс) контрольного уровня (35 мс), а при тяжелой форме тиреотоксикоза становится намного ниже (50 мс).

5. Величина изометрической работы, выполняемой мышцей при изометрическом сокращении, в процессе развития экспериментального гипертиреоза развивается по определенному закону: в начале она существенно возрастает (до +34%), сохраняясь высокой вплоть до 7-й инъекции трийодтиронина (+28%), а затем резко снижается, падая к 15-й инъекции гормона на 40% от уровня контроля.

6. Тепловая эффективность изометрического мышечного сокращения в процессе развития экспериментального гипертиреоза неуклонно возрастает, превышая к окончанию периода инъекций трийодтиронина уровень контроля на 78%.

РЕЗЮМЕ

У експериментах на білих щурах в умовах *in situ* вивчалася енергетика ізометричного м'язового скорочення в процесі розвитку експериментального гіпертиреозу. Показано, що найважливіший показник енергетики ізометричного м'язового скорочення – максимальна сила скорочення – визначається ступенем виразності гіпертиреозу: спочатку сила скорочення істотно (+23%) наростає, а при стані тиреотоксикозу стрімко знижується (-27%) в порівнянні з контрольним рівнем. Встановлено, що теплова ефективність ізометричного м'язового скорочення в процесі розвитку експериментального гіпертиреозу неухильно зростає, перевищуючи до закінчення періоду ін'єкцій трийодтироніну рівень контролю на 78%. Робиться висновок, що під впливом гормону щитовидної залози трийодтироніну відбуваються фундаментальні зміни з боку енергетики ізометричного м'язового скорочення.

SUMMARY

In the experiments on white rats energetic of isometric muscle contraction (*in situ*) was studied during of development of experimental hyperthyroidism. It is shown that thermal efficiency of muscle contraction in the process of development of experimental hyperthyroidism increases and exceeds a control level on 78%. It is drawn conclusion, that under influencing of thyroid hormone there are the fundamental changes from the side of energetic of isometric muscle contraction.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Баженов Ю. И. Термогенез и мышечная деятельность при адаптации к холоду. – Л.: Наука, 1981. – С. 3-24.
2. Бендолі Дж. Мышцы, молекулы и движение. – М.: Мир, 1970. – 256 с.
3. Ганонг В.Ф. Фізіологія людини. – Львів: Бак, 2002. – 784 с.
4. Жуков Е. К. Очерки по нервно-мышечной физиологии. – Л., 1969. – 288 с.
5. Зотин А. И. Термодинамическая основа реакций организма на внешние и внутренние факторы. – М., 1988. – 270 с.
6. Иванов К.П. Основы энергетики организма: теоретические и практические аспекты. Том.1.Общая энергетика. Теплообмен и терморегуляция. – Л.: Наука, 1990. – 307 с.
7. Резнік М.Є. Енергетика м'язового скорочення і холодний термогенез у білих щурів при різному тиреоїдному статусі: Автореф. дисс. канд. біол. наук – 03.00.13 / Харків, 2002. – 18 с.
8. Соболев В.И., Махсудов М.С., Мерхелевич Л.Г., Чали Гемачу, Рабо Гемедо, Маурисио Дакошта. Влияние 2,4-динитрофенола на температурный эффект мышечного сокращения при экспериментальном гипертиреозе // Физиологический журнал им. И.М. Сеченова. – 1995. – № 3. – С. 80-84.
9. Якименко М.А. Механизмы мышечного термогенеза // Съезд Всесоюзного физиологического общества им. И.П. Павлова. – Кишинев, 1987. – Т.1. – С. 242.
10. Ramsey I.D. Thyrotoxic myopathy//In: Thyroid disease and muscle dysfunction. – London – Tonebridge. William Heinemann Medical Books LMD. – 1974. – P. 1-51.
11. Masaki T., Yoshimatsu H., Sakata T. Expression of rat uncoupling protein family mRNA levels by chronic treatment with thyroid hormone // Int. J. Obesity. – 2000. – Suppl.2. – P. 162-164.
12. Jekabsons Mica B., Gregoire Francine M., Schonfeld-Warden Nancy A., Warden Craig H., Horwitz B.A. T₃ stimulates resting metabolism and UCP-2 and UCP-3 mRNA but not nonphosphorylating mitochondrial respiration in mice// Amer. J. Physiol. – 1999. – № 2. – P. 380-389.
13. Engel A.G. Electron microscopic observations in thyrotoxic and corticosteroid induced myopathies// Mayo Clin. Proc. – 1966. – V.41, №11. – P. 785-796.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

УДК 612.74+612.44

**ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ГИПЕРТИРЕОЗА НА СИЛОВЫЕ ПАРАМЕТРЫ
ИЗОМЕТРИЧЕСКОГО СОКРАЩЕНИЯ ПЕРЕДНЕБЕРЦОВОЙ МЫШЦЫ БЕЛЫХ КРЫС
(исследование *in situ*)**

Н.В.Пичурина, В.И.Соболев

Введение. Среди актуальных проблем современной физиологии важное место принадлежит проблеме гормональной регуляции функций нервно-мышечной системы [4,2,12,13]. Актуальность проблемы связана с резким возрастанием степени распространения заболеваемости щитовидной железы. Известно, что повышенный тиреоидный статус организма сопровождается комплексом определенных нейровегетативных и соматических расстройств [1,6,7,8,10]. В частности, гиперфункция щитовидной железы, как правило, приводит к нарушениям со стороны опорно-двигательного аппарата. Вместе с тем вопрос, касающийся механизмов и точек приложения действия тиреоидных гормонов на функциональное состояние скелетной мускулатуры, несмотря на многочисленные исследования в этой области [1,3,5,6], до настоящего времени остается дискуссионным. Из многочисленных клинических наблюдений известно, что повышенный тиреоидный статус сопровождается, как правило, снижением силы и повышением утомляемости скелетных мышц [9,11,12,14,15]. С другой стороны, в условиях *in vitro* ряд специалистов [16], напротив, наблюдали позитивные эффекты физиологических и повышенных доз йодтиронинов на изолированные структуры мышечного волокна, имеющие отношение к реализации сократительного акта.

Несмотря на наличие большого фактического материала, относительно влияния повышенных доз тиреоидных гормонов на отдельные изолированные структуры мышечного волокна, вопрос, касающийся характера изменений в нервно-мышечном аппарате при различной степени выраженности гипертиреоидных состояний в условиях функционально целостного организма, изучен недостаточно. Между тем не исключено, что состояние мионевральной системы при развитии тиреотоксикоза претерпевает определенную динамику со сменой противоположных фаз, подобно таковой для сердечно-сосудистой и некоторых других систем.

Целью работы явилось изучение динамики основных параметров, характеризующих энергетику мышечного сокращения у белых крыс с разной степенью выраженности экспериментального гипертиреоза.

Материалы и методы исследования. Все эксперименты были выполнены на лабораторных белых крысах-самцах массой около 300 г.

Модель экспериментального гипертиреоза. Среди многочисленных способов выбора модели экспериментального гипертиреоза нами использовался метод ежедневного подкожного введения трийодтиронина. В наших экспериментах использовался экспериментальный гипертиреоз, выраженность которого нами оценивалась, как легкая. Основание этого служила ректальная температура, скорость потребления кислорода и частота сердечных сокращений. При нашей модели ректальная температура у животных повышалась до $39.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (у контроля $38.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$), потребление кислорода увеличивалось до 28-30%, а тахикардия была умеренной. Степень выраженности главных симптомов гипертиреоза, как видно, была невысокой. Кроме того, у животных отсутствовали визуальные признаки тиреотоксикоза, такие как чрезмерное исхудание, выпадение шерсти, высокая смертность, апатия и др.

Используемая модель формировалась путем подкожного введения трийодтиронина в дозе 30 мкг/кг ежесуточно в течение 10-12 дней, либо в дозе 100 мкг/кг в течение 5-7 дней. Учитывая индивидуальную чувствительность к гормону, которая у белых крыс чрезвычайно вариабельная, число инъекций в разных случаях колебалось в пределах 20-30%. Инъекции осуществлялись под постоянным контролем ректальной температуры и прекращались после достижения уровня $38.9 \dots 39.1^\circ\text{C}$.

Модель экспериментального тиреотоксикоза. Для более полной характеристики влияния тиреоидных гормонов на изучаемые в нашей работе процессы, физиологические функции и показатели была использована также модель выраженного гипертиреоза, или экспериментального тиреотоксикоза. Такое состояние вызывалось путем подкожного ежесуточного введения трийодтиронина в дозе 100 мкг/кг. Число инъекций в некоторых случаях достигало 25. Показателем наступления состояния тиреотоксикоза служила высокая ректальная температура и повышенная скорость потребления кислорода. Использовались две разновидности тиреотоксикоза. В первом случае тиреотоксикоз характеризовался ректальной температурой $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, а во втором температура тела доводилась до уровня $41.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (у контроля $38.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Показателем степени выраженности тиреотоксикоза являются также типичные визуальные симптомы тиреотоксикоза – выпадение шерсти, измененные поведенческие реакции (животные переставали чистить свою шерстку, становились вялыми). Все это в совокупности служило доказательством развития у животных выраженного токсикоза, наступившего в результате введения высоких доз гормона щитовидной железы трийодтиронина.

С использованием животных всех 4 экспериментальных групп были выполнены эксперименты по изучению характера влияния различного тиреоидного статуса на силу вызванного изометрического сокращения скелетной мышцы. Для измерения силы сокращения мышцы была использована методика, разработанная на кафедре физиологии человека и животных [11]. Суть метода заключалась в измерении силы вызванного сокращения мышцы путем электрического раздражения малоберцового нерва животного.

Эргометрический канал включал механодатчик (тензодатчик), усилитель и компьютер. Сигнал разбаланса от системы датчика усиливался фотоусилителем типа Ф-359 и регистрировался с помощью системы компьютера; имелась возможность и в цифровой индикации измеряемого параметра (вольтметр В7-21А).

Подготовка животного к опыту заключалась в следующем. Крыса наркотизировалась путем внутривенного введения этаминала натрия в дозе 50 мг/кг, а затем фиксировалась в станке установки. Далее отпрепаровывался малоберцовый нерв, который в дальнейшем помещался в погружной электрод. Без нарушения естественной теплоизоляции отсекалось дистальное сухожилие передней большеберцовой мышцы. При помощи стальной гибкой тяги сухожилие крепилось к механодатчику. С помощью микроинтента устанавливалась исходная сила растяжения мышцы, равная 100 Г. Во всех опытах величина электрического раздражения (стимулятор ЭСЛ-1, длительность импульсов 1,0 мс, частота 60 Гц) выбиралась выше пороговой, что позволяло мышце сокращаться с предельной силой.

Всего наносилось 10 раздражений. В ходе расчетов определялась сила изометрического сокращения, которая выражалась в «Н - Ньютон», а также латентный период сокращения и время развития максимальной силы сокращения.

После завершения опыта животное умерщвлялось эфиром в соответствии с Правилами работы с экспериментальными животными.

Результаты исследования и их обсуждение. Использованная в нашей работе модель экспериментального гипер- и тиреотоксикоза позволила сформировать три группы животных, характеризующихся разной степенью нарушения тиреоидного статуса. Так, по данным табл.1, значение ректальной температуры у опытных животных прогрессивно увеличивалось: у крыс «1Т₃-группы» на $1.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, у животных «2Т₃-группы» на $2.0 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ и «3Т₃-группы» на $3.0 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Необходимо отметить, что степень выраженности экспериментального гипертиреоза определялась заранее и в качестве тестового показателя использовалась температура тела трех уровней: 39.0°C , 40.0°C и 41.0°C . Достижение последнего уровня вызывало определенные трудности. Они выражались в том, что не у всех животных удалось искусственно повысить ректальную температуру до уровня 41.0°C . Тем не менее для экспериментов отбирались только те животные, у которых значение температуры тела достигало заранее заданного уровня.

Таблица 1. Влияние тиреоидного статуса на некоторые физиологические показатели у белых крыс

Группа	Физиологический показатель			
	Ректальная температура, $^{\circ}\text{C}$	Потребление кислорода, мл/кг/мин	Частота сердечных сокращений, уд/мин	Масса тела, г
Гипертиреоз (1Т ₃ -группа) n=10	39.0 ± 0.1 $+1.0 \pm 0.14$ $P < 0.05$	26 ± 0.4 $+5 \pm 0.6$ $P < 0.05$	466 ± 6 $+64 \pm 8$ $P < 0.05$	302 ± 4 -18 ± 5 $P < 0.05$
Тиреотоксикоз (2Т ₃ -группа) n=10	40.0 ± 0.2 $+2.0 \pm 0.3$ $P < 0.05$	28 ± 0.8 $+7 \pm 1.0$ $P < 0.05$	488 ± 8 $+86 \pm 10$ $P < 0.05$	306 ± 3 -14 ± 4 $P < 0.05$
Тиреотоксикоз (3Т ₃ -группа) n=10	41.0 ± 0.2 $+3 \pm 0.3$ $P < 0.05$	33 ± 0.9 $+12 \pm 1.2$ $P < 0.05$	436 ± 7 $+34 \pm 9$ $P < 0.05$	269 ± 5 -51 ± 7 $P < 0.05$
Контроль (К-группа) n=10	38.0 ± 0.1	21 ± 0.4	402 ± 4	320 ± 3

Примечание: в таблице приведены также различия относительно аналогичных данных для крыс контрольной группы.

Вторым важным показателем является скорость потребления кислорода (табл.1), которая у крыс с экспериментальным гипертиреозом и тиреотоксикозом соответственно возрастала на 24% (1Т₃-группа), 33% (2Т₃-группа) и 57% (3Т₃-группа). Как видно, у животных последней группы интенсификация потребления кислорода при использованной модели экспериментального тиреотоксикоза была, по-видимому, близка к максимально возможной.

Многократные инъекции трийодтиронина вызывали изменения и со стороны такого показателя как

частота сердечных сокращений. Результаты наших исследований показали, что у животных экспериментальных групп частота сердцебиений увеличивалась соответственно по сравнению с контролем на 64 ± 8 уд/мин (1Т₃-группа), 86 ± 10 уд/мин (2Т₃-группа) и 34 ± 7 уд/мин (3Т₃-группа). Вызывает интерес тот факт, что у крыс с тяжелой степенью выраженности экспериментального тиреотоксикоза (3Т₃-группа) частота сердечных сокращений возрастала в меньшей степени, чем у крыс других групп, получавших меньшее число инъекций трийодтиронина. На наш взгляд, это связано с развитием при тиреотоксикозе данной модели тяжелых расстройств со стороны сердечно-сосудистой системы [3,7].

Наконец, четвертым показателем, характеризующим степень выраженности экспериментального гипертиреоза и тиреотоксикоза, является масса тела. Так, по данным табл.1, видно, что масса тела у крыс названных экспериментальных групп существенно падала соответственно на 18 ± 5 г (1Т₃-группа), 14 ± 4 г (2Т₃-группа) и 51 ± 7 г (3Т₃-группа).

Таблица 2. Значение максимальной силы изометрического сокращения (Н), развиваемой переднеберцовой мышцей белых крыс разных групп

Группа	Количество сокращений (номер сокращения)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гипертиреоз (1Т ₃ -группа) n=10	1,63 $\pm 0,02$	1,66 $\pm 0,02$	1,75 $\pm 0,03$	1,65 $\pm 0,03$	1,6 $\pm 0,04$	1,44 $\pm 0,03$	1,38 0,02	1,33 $\pm 0,02$	1,2 $\pm 0,02$	1,14 0,04
Тиреотоксикоз (2Т ₃ -группа) n=10	1,56 $\pm 0,02$	1,55 $\pm 0,03$	1,47 $\pm 0,03$	1,39 $\pm 0,03$	1,11 $\pm 0,04$	1,05 $\pm 0,04$	0,99 $\pm 0,05$	0,97 $\pm 0,05$	0,9 $\pm 0,06$	0,89 $\pm 0,05$
Тиреотоксикоз (3Т ₃ -группа) n=10	1,31 $\pm 0,03$	1,29 $\pm 0,02$	1,13 $\pm 0,04$	1,01 $\pm 0,02$	0,98 $\pm 0,03$	0,94 $\pm 0,02$	0,89 $\pm 0,03$	0,82 $\pm 0,04$	0,73 $\pm 0,05$	0,5 $\pm 0,06$
Контроль (К-группа) n=12	1,47 $\pm 0,03$	1,5 $\pm 0,02$	1,52 $\pm 0,04$	1,56 $\pm 0,02$	1,5 $\pm 0,03$	1,45 $\pm 0,02$	1,37 $\pm 0,03$	1,36 $\pm 0,03$	1,29 0,02	1,24 $\pm 0,03$

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что опыты были выполнены на животных с четко выраженными различиями в состоянии тиреоидного статуса – от эутиреоза до тяжелой степени тиреотоксикоза.

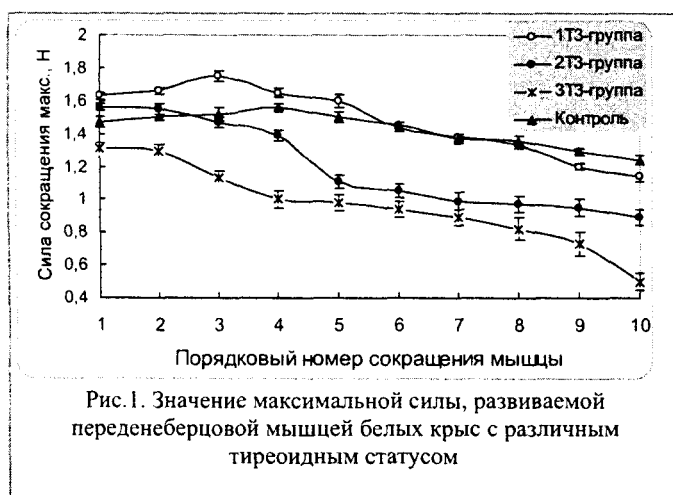


Рис. 1. Значение максимальной силы, развиваемой переднеберцовой мышцей белых крыс с различным тиреоидным статусом

($1,56 \pm 0,02$ Н), что было на $0,09 \pm 0,36$ Н больше (+6%, $P < 0,05$). Такое явление объясняется так называемым эффектом вработывания мышцы. К окончанию опыта (10-е сокращение) переднеберцовая мышца контрольных животных сокращалась с силой $1,24 \pm 0,03$ Н, что было на 16% ниже ($P < 0,05$) исходной. Этот факт свидетельствует о развитии в скелетной мышце явления утомления.

Модель экспериментального гипертиреоза (1Т₃-группа, легкий гипертиреоз) вызвала четкие однонаправленные изменения со стороны силовой характеристики сокращения мышцы, свидетельствующие о повышении ее сократимости. Так, исходная сила сокращения мышцы у крыс данной группы составляла $1,63 \pm 0,02$ Н, что было на 11% больше ($P < 0,05$) контрольного уровня. В дальнейшем в ходе очередных сокращений проявлялся эффект утомления переднеберцовой мышцы, и к 10-му сокращению мышца сокращалась с такой же силой, как и мышца контрольной группы животных.

Експериментальний тиреотоксикоз першої ступеня вираженості (2Т₃-група) оказував позитивне впливання на силу першого скорочення (+6%, $P<0,05$), але негативно впливав на швидкість розвитку втоми. Так, у тварин цієї групи сила 10-го скорочення була на 28% нижче ($P<0,05$) контрольного рівня.

Ще більш виражений ефект на силові характеристики м'язового скорочення оказувала модель експериментального тиреотоксикозу другого типу (3Т₃-група). У тварин цієї групи вихідна сила скорочення була на 11% нижче ($P<0,05$) контролю, а кінцева, 10-е скорочення – на 60% ($P<0,05$).

Таким чином, дослідження першого вивчаемого параметра м'язового скорочення – максимальної сили – показало, що характер ефекту тиреоїдних гормонів визначається ступенем зміни тиреоїдного статусу: при легкому гіпертиреозі максимальна сила скорочення м'язу наростає, а при вираженому тиреотоксикозі, навпаки – падає.

Таблиця 3. Значення часу, необхідного для розвитку максимальної сили ізометричного скорочення м'язу у крыс різних груп

Група	Кількість скорочень (номер скорочення)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гіпертиреоз (1Т ₃ -група) n=10	627 ±28	601 ±36	628 ±42	639 ±45	678 ±35	681 ±39	699 ±46	783 ±44	865 ±51	986 ±49
Тиреотоксикоз (2Т ₃ -група) n=10	893 ±38	989 ±39	957 ±28	1017 ±27	1189 ±33	1203 ±36	1207 ±41	1218 ±48	1268 ±49	1284 ±55
Тиреотоксикоз (3Т ₃ -група) n=10	1027 ±48	1036 ±56	1259 ±59	1389 ±67	1457 ±56	1589 ±69	1599 ±71	1620 ±87	1863 ±89	1931 ±99
Контроль (К-група) n=10	756 ±31	658 ±32	789 ±35	799 ±34	854 ±38	893 ±24	931 ±26	965 ±28	989 ±39	1011 ±37

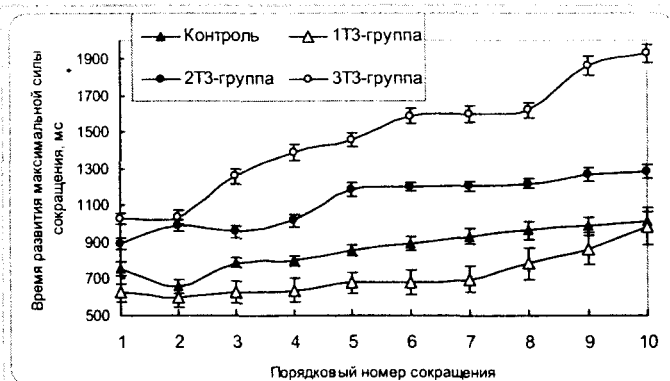


Рис. 2. Значення часу, необхідного для розвитку максимальної сили скорочення м'язу у крыс різних груп

Вторим показателем, характеризуючим силові параметри ізометричного скорочення, є час, необхідний для розвитку максимальної сили скорочення. Цей показник розраховувався на основі комп'ютерних ергограм. Результати показали (табл. 3, рис. 2), що при першому ізометричному скороченні максимальна сила розвивалась у крыс контрольної та гіпертиреоїдної групи відповідно через 756±31 та 627±28 мс. Як видно, м'яз гіпертиреоїдних тварин (1Т₃-група) розвивав максимальну силу скорочення в більш короткі строки (на 17%, $P<0,05$), т.е. мав більш високу лабільність.

Зовсім інший ефект помічено у тварин з експериментальним тиреотоксикозом (2Т₃- та 3Т₃-групи), у яких описаний показник був відповідно на 18 та 36% вище ($P<0,05$) контрольного рівня. Отже, при токсичних формах гіпертиреозу лабільність скелетної м'язи різко падає. Така закономірність проявлялась на всіх етапах роботи м'язу – від 1-го до останнього 10-го скорочення.

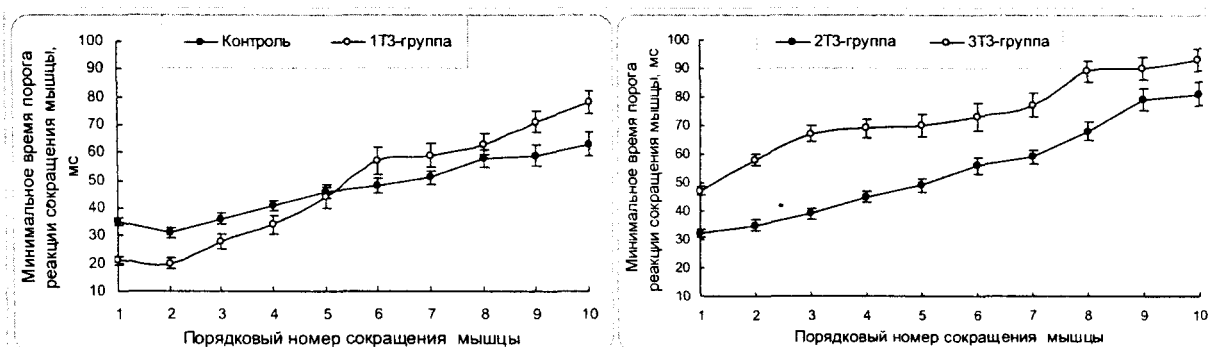
Наконець, третім інформативним показателем, що відображає скоротильну функцію скелетної м'язи, є латентний період скорочення. Нагадаємо, що цей період відповідав мінімальному часу, необхідному для статистично достовірної реакції (скорочення) переднеберцової м'язи білих крыс після моменту нанесення електричного подразнення. Результати наведені в таблиці 4 та ілюстровані рисунком 3.

Аналіз представлених даних дозволяє зробити наступні висновки. По-перше, вихідний латентний період скорочення м'язи (при 1-му скороченні) найменшим виявився у крыс з експериментальним гіпертиреозом легкої ступеня вираженості (1Т₃-група), складаючи 21±1,5 мс, що було на 40% менше ($P<0,05$) контрольного рівня.

Таблиця 4. Латентний період (мс) ізометричного м'язового скорочення у крыс з різним тиреоїдним статусом

Група	Кількість скорочень (номер скорочення)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гіпертиреоз (1Т ₃ -група) n=10	21 ±1,5	20 ±2,1	28 ±2,8	34 ±3,2	44 ±3,8	57 ±4,8	59 ±4,1	63 ±3,8	71 ±3,9	78 ±4
Тиреотоксикоз (2Т ₃ -група) n=10	32 ±1,8	35 ±1,9	39 ±2,1	45 ±2,3	49 ±2,5	56 ±1,9	59 ±2,7	68 ±2,3	79 ±3,2	81 ±4,9
Тиреотоксикоз (3Т ₃ -група) n=10	47 ±2,1	58 ±2,8	67 ±2,9	69 ±3,1	70 ±3,3	73 ±4	77 ±4,7	89 ±4,9	90 ±5,7	93 ±5,9
Контроль (К-група) n=10	35 ±1,3	31 ±1,8	36 ±2	41 ±1,9	46 ±2,4	48 ±2,8	51 ±2,5	58 ±3,1	59 ±3,9	63 ±4,1

Експериментальний тиреотоксикоз оказував неравнозначне впливання на даний параметр скорочення скелетної м'язи. Действительно, у крыс со середньої ступенню вираженості експериментального тиреотоксикоза (2Т₃-група) латентний період скорочення статистично достовірно не відрізнявся від рівня контролю. Однак при високій ступені тяжкості тиреотоксикоза величина лабільності м'язи різко падала, о чому свідечує час порога реакції, відповідного 47±1,8 мс. Приведенна величина була на 34% більше ($P<0,05$) контрольної рівня (35±1,3 мс).



А) Б)
Рис.3. Латентний період скорочення переднеберцової м'язи білих крыс різних груп

Во-вторых, в процесі розвитку утомлення лабільність м'язи понижалась у тварин всіх груп. Так, у тварин контрольної групи к 10-му скороченню латентний період досягав значення 63±4,1мс, що було на 80% більше початкової величини, т.е. при першому скороченні (рис.3,А). Ще більш виражені зміни мали місце і у тварин з легкою ступенню експериментального гіпертиреоза, у яких величина латентного періоду реакції скорочення м'язи збільшилась в 2,71 рази ($P<0,05$). Абсолютне значення такого роду зміни недвизначно свідечують про високу фізіологічної значимості даного явища. По-видимому, незважаючи на легку ступеню гіпертиреоза, в скелетних м'язах білих крыс даної групи відбулися якісь-то фундаментальні зміни, які і привели к різкій втраті лабільності скоротительного акту.

Углиблення ступені експериментального гіпертиреоза вплоть до тиреотоксикоза (2Т₃- і 3Т₃-групи) також оказало отрицательное впливання на латентний період реакції скорочення переднеберцової м'язи в ході розвитку утомлення. Як видно з табл.4, абсолютна величина латентного періоду реакції м'язи на подразнення у крыс даних груп складала відповідно 81±4,9 мс і 93±5,9 мс. Приведенні значення були відповідно на 29 і 48% вище ($P<0,05$), чим у крыс контрольної групи. Одночасно величина даного показателя була вище, чим у крыс легкої ступені вираженості експериментального гіпертиреоза.

В основі подібного дії йодтиронинов може лежати явище неравнозначності ефектів фізіологічних і сверхфізіологічних доз гормону [12,13]. Действительно, при слабкій ступені вираженості експериментального гіпертиреоза, супроводжуємого підвищенням температури тіла до рівня 39,0°C, ефект трийодтиронина проявлявся в удосконаленні лабільності скелетної м'язи. При високій ступені вираженості експе-

риментального гипертиреоза, когда ректальная температура повышалась до значения $41,0^{\circ}\text{C}$, характер влияния тиреоидных гормонов на лабильность изменялся на обратный. Этот факт свидетельствует, что на первых этапах формирования экспериментального гипертиреоза изменения, по-видимому, развиваются на уровне эффективности нервно-мышечной передачи возбуждения и, возможно, на уровне более широкого вовлечения в сократительный акт отдельных мышечных волокон [12].

Что же касается факта понижения работоспособности скелетной мышцы при тиреотоксикозе, то данное явление может быть связано с нарушениями энергетического обмена мышцы [1,5,8]. Такие нарушения возможны за счет «включения» механизмов деградации энергии – разобщения дыхания и фосфорилирования в дыхательной цепи, активацией натрий-калиевого насоса и др [11,17,18]. В результате скелетная мышца при своем сокращении расходует больше энергии на единицу развиваемой силы и работает, следовательно, с меньшим к.п.д. и более короткое время [11].

В целом полученные результаты позволяют говорить, что гормоны щитовидной железы обладают выраженной способностью модулировать все важнейшие параметры сократительного акта, отражающие его функциональную способность скелетной мышцы; при этом, направленность и выраженность такого эффекта тиреоидных гормонов зависит от степени тяжести экспериментального гипертиреоза.

Выводы

1. При экспериментальном гипертиреозе легкой степени выраженности переднеберцовая мышца белых крыс в условиях *in situ* способна развивать силу изометрического сокращения большую (+11%), чем мышца контрольных, эутиреоидных животных; одновременно возрастает лабильность мышцы, что проявляется в уменьшении (на 40%) латентного периода сократительного акта и времени развития максимальной силы сокращения (на 17%).

2. При экспериментальном тиреотоксикозе ослабляется (-11%) сила изометрического сокращения переднеберцовой мышцы белых крыс, снижается ее работоспособность (60%) и лабильность сократительного акта.

3. Делается заключение, что гормоны щитовидной железы обладают выраженной способностью модулировать все важнейшие параметры сократительного акта, отражающие его функциональную способность скелетной мышцы; при этом, направленность и выраженность такого эффекта тиреоидных гормонов зависит от степени тяжести экспериментального гипертиреоза.

РЕЗЮМЕ

В экспериментах на белых шкурах в условиях *in situ* визначалася сила ізометричного скорочення передньогомілкового м'яза білих щурів, час розвитку максимальної сили скорочення, його латентний період і працездатність. Показано, що при експериментальному гіпертиреозі легкого ступеню виразності передньогомілковий м'яз білих щурів в умовах *in situ* здатний розвивати силу ізометричного скорочення більшу (+11%), ніж м'яз контрольних, еутиреоїдних тварин; одночасно зростає лабільність м'яза, що виявляється в зменшенні (на 40%) латентного періоду скоротливого акту і часу розвитку максимальної сили скорочення (на 17%). При експериментальному тиреотоксикозі ослабляється (-11%) сила ізометричного скорочення м'яза білих щурів, знижується його працездатність (60%) і лабільність.

SUMMARY

In the experiments on white rats the parameters of force of muscle contraction were determined. It is shown that at experimental hyperthyroidism muscle develops large force of contraction (+11%), than muscle of control animals. Force of muscle contraction of white rats relaxes (-11%) at experimental hyperthyroidism, its capacity (60%). It is concluded, that the thyroid hormones possess the expressed ability to modulate all major parameters of muscle contraction, reflecting his functional ability of skeletal muscle; thus, an orientation and expressed of such effect of thyroid hormones depends on the degree of weight of experimental hyperthyroidism.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Болезни щитовидной железы / Ред. Л.И. Браверман. – М.: Медицина. – 2000. – 250 с.
2. Ганонг В.Ф. Фізіологія людини. – Львів: Бак, 2002. – 784 с.
3. Бурмукулова Ф.Ф., Котова Г.А., Герасимов Г.О. Сердечно-сосудистая система при диффузном токсическом зобе // Пробл. эндокринол. – 1995. – №5. – С.41-46
4. Ганонг В.Ф. Фізіологія людини. – Львів: Бак, 2002. – 784 с.
5. Гольбер Л.М., Кандрор В.И., Крюкова И.В. Гипертиреоз и симпатoadреналовая система. – М.: АН СССР, 1978. – 100 с.
6. Дейвис П.Д., Дейвис Ф.Б. Негеномные эффекты тиреоидных гормонов / Болезни щитовидной железы. – М.: «Медицина». – 2001. – С.18-34.
7. Кандрор В.И. Современные проблемы тиреоидологии // Пробл. эндокринол. – 1990. – Т.45, №1. – С.3-7.
8. Рачев Р.Р., Ещенко Н.Д. Тиреоидные гормоны и субклеточные структуры. – М.: Медицина, 1975. – 286 с.

9. Резник М.Е., Соболев В.И. Влияние изопропилнорадреналина на мощность мышечного сокращения при экспериментальном гипертиреозе // Архив клин. экспр. мед. – 2001. – Т.10, №2. – С.208.
10. Ром-Бугусласька О.С., Комарова І.В., Сомова О.В. Порівняльна реактивність еутиреоїдної та тиреотоксичної щитовидної залози до дії регуляторів тироїдної функції // Фізіол.журн. – 1996. – Т.42, №3-4. – С.88-89.
11. Соболев В.И., Махсудов М.С., Мерхелевич Л.Г., Чали Гемачу, Рабо Гемедо, Маурисио Дакошта. Влияние 2,4-динитрофенола на температурный эффект мышечного сокращения при экспериментальном гипертиреозе // Физиологический журнал им. И.М. Сеченова. – 1995. – № 3. – С. 80-84.
12. Соболев В.И., Попова В.В. Энергетика мышечного сокращения при гипертиреозе // Механизмы терморегуляции и биоэнергетики: взаимодействие функциональных систем: Тезисы Всероссийского симпозиума (с международным участием). – Иваново, 2002. – С.50.
13. Султанов Ф.Ф., Соболев В.И. Гормональные механизмы температурной адаптации. – Ашхабад: Ылым, 1991. – 216 с.
14. Чирва Г.И. Влияние многократных холодовых воздействий на физиологические показатели терморегуляции человека // Архив клин. экспр. мед. – 2001. – Т.10, №3. – С.277-280.
15. Чирва Г.И., Соболев В.И. Влияние острого охлаждения на физиологические механизмы терморегуляции человека // Вісник Донецького університету. – Сер.А: Природничі науки, Вип. 2, 2001. – С.260-264.
16. Якименко М.А. Механизмы мышечного термогенеза // Съезд Всесоюзного физиологического общества им. И.П.Павлова. – Кишинев, 1987. – Т.1. – С. 242.
17. Masaki T., Yoshimatsu H., Sakata T. Expression of rat uncoupling protein family mRNA levels by chronic treatment with thyroid hormone// Int. J. Obesity. – 2000. – Suppl.2. – P. 162-164.
18. Jekabsons Mica B., Gregoire Francine M., Schonfeld-Warden Nancy A., Warden Craig H., Horwitz B.A. T₃ stimulates resting metabolism and UCP-2 and UCP-3 mRNA but not nonphosphorylating mitochondrial respiration in mice// Amer. J. Physiol. – 1999. – № 2. – P. 380-389.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМАТА АММОНИЯ НА ЗЕЛЕННЫХ КУЛЬТУРАХ В УСЛОВИЯХ ЗАЩИЩЕННОГО ГРУНТА

Ю.Н.Зубкова, Р.Д.Зелендина*, В.А.Булли, И.А.Рыктор, А.Л.Антонова, А.В.Бутюгин,

* Институт овощеводства и бахчеводства УААН

Стандартный ассортимент овощей, традиционно выращиваемых в защищенном грунте (остекленных и пленочных теплицах) в осенне-зимне-весенний период, небольшой: в основном, это огурцы, томаты и зеленый лук. В последние годы стали шире выращивать такие ценные с точки зрения витаминов и других биологически активных веществ культуры, как сладкий перец, баклажаны, укроп, петрушка, пекинская капуста, салат, сельдерей, шпинат и другие [1]. Известно, что именно зеленные культуры (салат, пекинская капуста, сельдерей, шпинат, горчица листовая и другие) обладают диетическими и лечебными свойствами и особенно нужны людям в зимне-весенний период. Зеленные играют большую роль в поддержании нормальной жизнедеятельности организма человека, т.к. являются основными поставщиками ряда витаминов, минеральных элементов, углеводов, пектинов, органических кислот, эфирных масел, фитонцидов и др. Многие зеленные обладают лечебным и профилактическим действием, повышают сопротивляемость организма, особенно детского, к различным инфекциям, неблагоприятным физическим и химическим факторам окружающей среды [1].

В настоящее время существует ряд нерешенных задач в области возделывания зеленных культур. Они не требовательны к световым условиям, но требовательны к водообеспечению, температуре и плодородию почв. От температуры и обеспечения их питательными веществами в нужном соотношении зависит не только урожайность, но и качество овощей (содержание в них сахаров, минеральных солей, витаминов, нитратов), стойкость растений к заболеваниям и вредителям [1-3]. Одной из основных проблем является содержание в зеленных нитратов.

За последние годы научно-исследовательскими учреждениями, передовыми специализированными хозяйствами, мастерами-овощеводами разработаны и внедрены прогрессивные методики, а также и раннеспелые высокоурожайные сорта ранних овощей, в частности, зеленных.

Одной из актуальных задач в растениеводстве в целом и, в частности, в овощеводстве закрытого грунта, является стимуляция ростовых процессов на начальных этапах развития. Для повышения энергии прорастания, ускорения появления всходов семена овощных культур перед посевом замачивают в теплой воде, растворах микроэлементов [4-6]. Наиболее эффективным является замачивание семян в растворах стимуляторов роста. Стимуляторы роста применяются и далее в процессе вегетации растений [7-11]. Это повышает интенсивность физиологических процессов, фотосинтез, уменьшает транспирацию у растений, в результате чего повышается урожайность.

В настоящее время существует достаточно большое количество стимуляторов роста растений [12]. Большая часть из них – это синтетические препараты. Другие – природного происхождения. С экологической точки зрения именно стимуляторы природного происхождения являются наиболее перспективными. Одними из них являются гуминовые стимуляторы, которые относятся к стимуляторам-адаптогенам. Гуминовые стимуляторы изучают достаточно длительное время, но только в последние годы они стали находить достаточно широкое применение в растениеводстве (Россия, Беларусь, Польша, Чехия, Германия, Испания, США) [13-16].

Таким образом, одним из путей создания оптимальных условий усвоения элементов питания и протекания метаболических процессов в растительном организме, а также повышение уровня адаптивных реакций к биотическим и абиотическим стрессорам является применение стимуляторов – адаптогенов гуминовой природы [17-23].

Цель настоящей работы - изучение влияния гуматов аммония, полученных в НИО «Нетопливное использование углей и утилизация отходов энергетической промышленности» Донецкого национального университета (НИО ДонНУ), на зеленные культуры в условиях зимних теплиц.

Исследования выполнены совместно с Украинским научно-исследовательским институтом овощеводства и бахчеводства и на базе последнего в течение 3-х лет. Проведенная ранее совместная исследовательская работа показала положительный эффект при использовании гумата аммония на овощных культурах защищенного грунта: томатах, огурцах, перце [24].

Объекты исследований.

В работах [1-3, 25-26] описаны технологии возделывания и обоснована биологическая ценность зеленных овощных культур. Наибольший интерес для выращивания в зимних теплицах представляет салат листовой и пекинская капуста.

Испытания проведены на культурах кресс-салата (*Lepidium sativum* L.), пекинской капусты сортов Хибинская и Полукачанная, укропа (*Anethum graveolens* L.), горчицы листовой (*Brassia juncea* var. *Crispifolia*), лука на перо (*Alliuv kurrat* L.), редиса (*Raphanus sayivus* L.) сортов Рубин и Богиня.

Кресс-салат широко используется как острое салатное растение, а также как пряная приправа. Растение скороспелое и холодостойкое. В ранневесенние сроки выращивают в парниках или рассадниках. Распространены сорта с рассеченными листьями – Узколистный 3 и Ветвь, а также зарубежные – Обыкновенный кресс, Курчавый кресс и Садовый кресс. Является хорошим противогрибковым средством, улучшает общее самочувствие и пищеварение, является источником витаминов, таких как С, В₁, В₂, каротина, а также витаминов Е, К, фолиевой кислоты. По содержанию витаминов Е и К салат занимает первое место среди зеленных культур. Кроме того, в листьях салата содержатся органические кислоты, пектины, а также особое вещество – лактуцин – действующее успокаивающе на нервную систему. Порошок из толченых семян используют как горчичники.

Из сортов пекинской капусты чаще всего используют сорт Хибинская 5 (полукачанная пекинская). Капуста пекинская более урожайная по сравнению с салатом и содержит больше витамина С. Вегетационный период ее короче на 7-10 дней, чем у салата. Выращивают ее в зимние и ранневесенние месяцы, когда недостаток витаминов ощущается особенно остро.

Укроп выращивают в течение всего года. Растение светлюбивое и холодостойкое, быстро наращивает зеленую массу, но выносит из почвы много питательных веществ. Когда растения достигают высоты 12 – 20 см, их собирают на зелень. Самую раннюю зелень укропа получают в марте-апреле, высевая его в зимних теплицах в феврале. В пленочных теплицах высевают позже – в марте-апреле и продукцию получают в конце апреля-мае. На Украине районированы сорта Харьковский 85, Грибовский и Узбекский 83, все высокоурожайные. Пищевая ценность укропа состоит в том, что молодые растения содержат до 0,15 % эфирных пахучих масел, которые придают приятный вкус блюдам. Молодые зеленые листья богаты витаминами, органическими кислотами и минеральными солями. Больше всего эфирных масел в семенах укропа, его широко применяют в медицине, фармакологии, пищевом и парфюмерном производстве.

Горчица листовая – скороспелое и холодостойкое растение. Выращивают посевом семян как в открытом, так и в защищенном грунте. Распространены сорта Волнушка, Муравушка, Краснолистая. Употребляют в пищу розетки молодых растений сырыми – в виде салатов, вареными или тушеными – как гарнир.

Выгончатые культуры, такие как лук на зелень, петрушка и др., малотребовательные к свету и занимают значительные площади в зимних теплицах с октября по декабрь. Они быстро наращивают зеленую массу в течение вегетационного периода при оптимальных температурах.

Редис по биологическим особенностям близок к зеленым культурам. Как пищевой продукт имеет диетическое значение, т.к. является источником легкоусвояемых витаминов, минеральных солей, аминокислот. Кроме этого, в плодах редиса содержатся соли калия, кальция, железа, магния, фосфора, серы, а также эфирные масла, обладающие бактерицидными свойствами. Редис – самая скороспелая культура. Наиболее пригодны для выращивания в теплицах сорта – Заря, Ранний красный, Тепличный, Тепличный грибовский, Жара, Сакса.

В опытах использовали буроугольные безбалластные гуматы аммония разных годов получения (1991, 1992 и 1993) и разных сроков хранения, а также в качестве эталона – промышленный препарат «ГУМАТ» (ТУ 39-0147009.0135407-001-88), представляющий собой балластный буроугольный гумат натрия (30% водорастворимого). Исходные концентрации гуматов аммония – 2-3%, а гумата натрия – 2%. Концентрат гумата натрия получали настаиванием порошкообразного препарата «ГУМАТ» в теплой дистиллированной воде (соотношение вода: ГУМАТ= 1000 мл : 100 г) в течение 2- суток с последующим центрифугированием в течение 20 минут при 2500 об/мин для отделения осадка. Концентрацию гуматов аммония определяли гравиметрическим методом, а гумата натрия – по калибровочной кривой. Концентрацию гумата натрия доводили водой точно до 2%. Из концентратов гуматов аммония и натрия путем разбавления готовили рабочие растворы с концентрациями 10^{-2} - 10^{-6} %.

Результаты и обсуждение

Изучено воздействие гумата аммония на ростовые процессы и качество продукции зеленных культур, возделываемых в защищенном грунте. Рекомендации по способу обработки растительных объектов и применяемым концентрациям гумата аммония даны НИО ДонНУ на основании лабораторных опытов. Способ обработки растений гуматом аммония – замачивание семян в растворах с концентрацией в пределах от 10^{-2} % до 10^{-6} % в течение 24 часов и двухкратное опрыскивание растений в течение вегетации.

Все зеленные культуры, используемые в опытах, проявили достаточно хорошую отзывчивость к гумату аммония, о чем свидетельствовали морфобиометрические и биохимические показатели. Пекинская капуста сортов Хибинская и Полукачанная реагировала на гумат аммония в концентрациях 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} % увеличением мерных и весовых характеристик: высота растений увеличилась на 8-15%, масса надземной части на 3-12 %, масса корней на 6-70 % (табл.1). Данные биохимического анализа растений сви-

детельствовали о существенном повышении содержания аскорбиновой кислоты: по сорту Хибинская на 23-57%, по сорту Полукачанная – на 19-24 %. Увеличилось содержание сухого вещества в листьях пекинской капусты на 12-20 %. Наряду с этим значительно снизилось содержание нитратов в листьях сорта Хибинская – на 9-19 % и сорта Полукачанная – на 26-30 % .

Таблица 1. Влияние гумата аммония на биометрические и биохимические показатели пекинской капусты

Варианты, Концентрация гумата аммония, %	Высота, % к К	Длина корня, % к К	Масса				Содержание сухих ве- ществ		Содержание акорбиновой кислоты		Содержание нитратов	
			надземной части		корней		%	% к К	мг %	% к К	мг/кг	% к К
			г	% к К	г	% к К						
Сорт Хибинская												
Котроль- вода	100	100	32,6	100	0,48	100	5,25	100	33,92	100	2596	100
Гумат аммония 10 ⁻²	115	114	35,5	109	0,51	106	5,27	102	41,69	123	2132	82
10 ⁻⁴	108	100	36,0	110	0,49	102	5,09	97	49,00	144	2090	81
10 ⁻⁶	115	100	33,6	103	0,53	110	6,26	119	53,34	157	2307	92
Сорт Полукачанная												
Котроль- вода	100	100	29,6	100	0,47	100	5,96	100	30,01	100	3817	100
Гумат аммония 10 ⁻²	107	114	32,9	111	0,80	170	6,72	112	35,48	119	2545	70
10 ⁻⁴	101	116	28,5	96	0,51	109	6,10	103	37,22	124	3971	104
10 ⁻⁶	101	116	33,1	112	0,60	113	6,04	102	29,37	97	3362	88

Положительные результаты получены на культуре редиса. К моменту уборки урожая растения, обработанные гуматом аммония, превосходили контрольные по количеству листьев на 5-8 % и массе товарной части корнеплодов на 5-28%. Лучшие результаты получены при использовании 10⁻² %-ного раствора. Повысились потребительские качества корнеплодов редиса: содержание сахаров увеличилось на 6-23 %, аскорбиновой кислоты на 9-14 %, уровень накопления нитратов снижался на 13 % (табл. 2).

Положительное влияние оказывал гумат аммония в разные годы на биометрические и биохимические показатели культур укропа, кресс-салата, лука, кабачка в той или иной степени в зависимости от вида-сортовых особенностей. Это было подтверждено увеличением содержания аскорбиновой кислоты (на 9-46 %), сухих веществ (на 8-19 %) в товарной части указанных культур (табл. 2-4).

Применение гуминовых веществ способствовало снижению уровня нитратов в потребительской продукции овощных (табл. 1,3). Более отзывчивыми культурами к гуминовым препаратам являются кабачки и пекинская капуста, на которых процент снижения содержания нитратов к контролю составил 8-24 % в зависимости от способа обработки препаратами, а также видоспецифических особенностей.

Снижение уровня нитратов в листьях салата под влиянием растворов гумата аммония и гумата натрия (эталон) было практически одинаковым. На культуре укропа проявляется явное преимущество применения гумата аммония в сравнении с эталоном. При всех способах обработки растворами гумата аммония содержание нитратов снижается на 14-36 % к контролю (табл. 3). Достоверно подтверждено, что применение гумата аммония улучшает качества товарной продукции кабачка, укропа, салата, пекинской капусты.

Однако, результаты, полученные от применения гумата аммония на зеленных культурах в течение 1991 – 93 гг. имеют противоречивый характер. Это относится к нестабильности оптимальных концентраций гумата аммония в зависимости от видовой и сортовой реакции культур. Нестабильны показатели накопления нитратного азота в товарной части урожая (редис, укроп, кресс-салат). Улучшение ростовых характеристик и потребительских качеств продукции, полученных в 1991-92 гг. не проявилось в полной мере в 1993 г. Одной из причин расхождения результатов, полученных в разные годы, можно, вероятно, считать повышенную температуру воздуха в период выращивания в теплицах в 1993 г. и более поздний срок посева. Температурный режим в теплице в 1993 г. отличался на 4,5-5,5°C по сравнению с условиями 1991-92 гг. Однако, улучшение ростовых показателей, накопления массы, улучшения биохимического

состава товарной продукции разных культур на протяжении 3-х лет испытаний свидетельствуют в пользу достоверной биостимуляции гуматом аммония зеленных культур.

Таблица 2. Влияние гумата аммония на качество продукции зеленных культур

Концентрация гумата аммония, %	Содержание сухого вещества		Содержание сахара		Содержание аскорбино- вой кислоты		Содержание нитра- тов	
	%	% к К	%	% к К	мг %	% к К	мг/кг	% к К
<i>Лук (перо)</i>								
Контроль-вода	6,27	100	1,71	100	20,62	100	1059	100
10^{-4}	7,18	114	2,3	135	22,56	109	1655	156
<i>Редис, сорт Богиня</i>								
Контроль	3,30	100	1,19	100	18,87	100	1964	100
10^{-2}	3,29	100	1,22	102	20,27	107	1798	92
10^{-4}	3,54	107	1,31	110	19,81	105	1963	100
10^{-6}	3,68	112	1,26	106	21,20	112	2140	100
<i>Редис, сорт Рубин</i>								
Контроль	3,98	100	1,42	100	23,07	100	1962	100
10^{-2}	3,87	97	1,63	115	24,47	106	1871	95
10^{-4}	4,53	114	1,64	116	25,16	109	1963	100
10^{-6}	4,49	113	1,44	101	25,21	110	2197	112

Таблица 3. Влияние гуминовых веществ на накопление нитратов в овощных зеленных культурах

Препарат	Способ обработки	Концентра- ция, %	Кабачки		Укроп		Салат	
			Содержание нитратов					
			мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Вода -- контроль	замачивание семян	-	600	100	1832	100,0	1290	100,0
Гумат натрия - эталон	замачивание семян	10 ⁻²	505	82,8	2643	114,1	1147	88,9
Гумат натрия -- эталон	комплексная обработка	10 ⁻²	509	82,9	2455	134,0	1169	90,6
Гумат аммония	замачивание семян	10 ⁻⁴	465	76,2	1570	85,7	1170	90,7
Гумат аммония	комплексная обработка	10 ⁻⁴	561	92,0	1216	66,4	1125	87,2

Было изучено изменение биоактивности гуматов аммония от времени их изготовления и хранения (гуматы аммония 1991, 1992 и 1993 годов). Проведены вегетационные опыты на зеленных с использованием различных способов обработки семян и растений разбавленными растворами гумата аммония с концентрацией 10^{-4} % : замачивание семян на 24 ч. в растворах, внекорневая обработка, комплексная обработка (замачивание семян с последующим внекорневым опрыскиванием). Опыты проведены в весенней необогреваемой теплице на культурах редиса, пекинской капусты и кресс-салата. Ростстимулирующую способность гуматов оценивали на основании биометрических и биохимических показателей (табл. 4). Достоверных различий эффективности гумата аммония от срока хранения не выявлено. Все растворы гумата оказывали благотворное влияние в той или иной степени в зависимости от видовой отзывчивости культур. Стимуляция проявляется в увеличении массы листьев, корней и корнеплодов, повышении содержания сухих веществ, сахаров, аскорбиновой кислоты. Для редиса и пекинской капусты выявлена тенденция к снижению нитратов.

Таким образом, выявлено эффективное многоплановое воздействие гумата аммония на зеленные культуры: стимуляцию ростовых, метаболических и адаптивных процессов, что приводит к повышению урожайности и улучшению качества продукции. Применение экологически чистого и недорогого, доступного и простого в применении стимулятора с одной стороны решает проблему насыщения рынка ка-

чественной витаминной продукцией в течение года; с другой стороны позволяет тепличным хозяйствам получить ощутимую прибыль.

Таблица 4. Влияние срока хранения гуматов аммония на биометрические и биохимические показатели зеленных культур (концентрация гумата аммония – $10^{-4}\%$)

Год изготовления гумата аммония	Количество листьев, % к К	Масса листьев, % к К	Масса корней (корнеплодов)		Содержание сухих веществ		Содержание сахара		Содержание аскорбиновой кислоты		Содержание нитратов
			г	% к К	г	% к К	г	% к К	г	% к К	
РЕДИС											
Контроль-вода	100	100	16,3	100	4,29	100	1,19	100	18,87	100	1964
1991 г.	103	120	17,3	106	4,37	103	1,36	114	19,22	102	1827
1992 г.	108	113	17,2	105	4,31	100	1,37	115	19,81	105	1811
1993 г.	107	117	17,4	107	4,49	107	1,31	110	19,82	105	1850
ПЕКИНСКАЯ КАПУСТА											
Контроль-вода	100	100	0,48	100	5,20	100	-	-	33,92	100	2664
1991 г.	104	99	0,49	102	5,68	109	-	-	48,30	142	2660
1992 г.	105	110	0,52	104	6,16	118	-	-	49,00	144	2500
1993 г.	103	106	0,50	103	5,38	104	-	-	48,00	131	2580
КРЕСС-САЛАТ											
Контроль-вода	100	100	-	-	8,22	100	-	-	53,12	100	3223
1991 г.	103	105	-	-	8,76	106	-	-	71,18	136	3519
1992 г.	108	103	-	-	8,80	107	-	-	77,80	146	3487
1993 г.	102	103	-	-	8,82	107	-	-	59,72	112	3642

РЕЗЮМЕ

Досліджено вплив буровугільного гумату амонію на ріст, розвиток, продуктивність та якість продукції зеленних культур в умовах захищеного ґрунту. Виявлені особливості видової специфічної реакції культур на гумат амонію. Підтверджено, що якість продукції покращується під впливом гумату. Встановлено найбільш ефективні засоби обробки зеленних культур буровугільним гуматом амонію.

SUMMARY

Research the influence of ammonium humates from brown coal on growth and on productivity of green vegetables in greenhouse was carried out. Peculiarities of species responsiveness plant's cultures to the ammonium humates have been discovered. Improvement of quality of consumer production under influence ammonium humates has been confirmed. The most effective methods of treatment with ammonium humates of the different green vegetables have been determined.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Овощи – родник здоровья / Под ред. О.И. Тишкина. – Л: Лениздат. – 1990. – 255 с.
2. Усик Г.Є., Щербенко О.В. Ранні овочі з відкритого ґрунту. – Київ: Урожай. – 1991. – 156 с.
3. Овощеводство защищенного грунта / Под ред. С.Ф. Вашенко. – М: Колос. – 1974. – 352 с.
4. Микроэлементы – регуляторы жизнедеятельности и продуктивности растений. – Рига: Зинатне, 1971. – 242 с.
5. Битюцкий И.П. Микроэлементы и растение. – СПб.: СПб. гос. ун-та., 1999. – 230 с.
6. Середина Л.И., Дашьянц Л.Л. Влияние предпосевной обработки микроэлементами на рост и продуктивность лука репчатого при выращивании его из севка // Естеств. науки и экол. – 2001. – № 6. – С. 49-54.
7. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений и повышение продуктивности // Сахарная свекла. – 2000. – № 3. – С. 13-14.

8. Матевосян Г.Л., Езаов А.К. Современные тенденции в применении регуляторов роста при выращивании томата. Обзор. // Защита растений от вредителей, болезней и сорняков: Сборник научных трудов. СПб. гос. аграр. ун-та. – СПб., 2000. – С. 95-111.
9. Стороженко С.В., Павлов М.И., Иевлев Д.М.. Обработка семян регуляторами роста // Сах. свекла. – 2001. – № 3. – С. 20-21.
10. Винаров А.Ю., Ипатова Т.В., Дирина Е.Н.и др. Биодобавки и микроудобрения нового поколения // Агрохим. вестн. – 2003. – № 2. – С. 38-40.
11. Долгачев В.Г. Подготовка семян петрушки к посеву // Материалы 4-й Межд. научн.-практ. конф. «Интродукция нетрадиционных и редких с/х растений». – Ульяновск, 2002. – Т.2. – С.182-184.
12. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання у сільському господарстві України. – Київ, 2005. – 203 с.
13. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.2. – Киев: Урожай, 1962. – 631 с.
14. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Ч.3. – Киев: Урожай, 1968. – 387 с.
15. Гороя А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества: Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 304 с.
16. Гуминовые вещества в биосфере: Труды 2 Международной конференции, Москва, 3-6 февраля 2003 г. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 313 с.
17. Ратников А.Н. и др Эффективность гумата натрия на овощных культурах в условиях радиоактивного загрязнения почвы // Аграр.наука. – 2000. – №1. – С.13-14.
18. Овчаренко М.М. Гуматы – активаторы продуктивности с/х растений // Агрохим. вестник. – 2001. – № 2. – С.13-14.
19. Кирдей Т.А. Эффективность использования гуминовых препаратов // Бюллетень ВИУА. – 2002. – № 116. – С.75-76.
20. Петрушин В.В., Пискунова Х.А., Федорова А.В., Ионова Р.З. Эффективность гуминовых препаратов при выращивании сельскохозяйственных культур // Агрохим. вестник. – 2002. – № 1. – С. 14-15.
21. Блинова З.П. Эффективность применения гумата калия на овощных культурах // Влияние антропогенных факторов на структуру и функционирование биоценозов и их отдельные компоненты. – М., 2002. – С. 223-227.
22. Вержук В.Г., Назарова А.В.Гуминовые кислоты – биогенные стимуляторы роста растений и повышения стрессоустойчивости // Материалы V Междунар. семинар «Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования. – М.,2003. – Т.1. – С. 128-130.
23. Ермаков Е.И., Попов А.И.Некорневая обработка растений гуминовыми веществами как экологически гармоничная корректировка продуктивности и устойчивости агроэкосистем // Вестник РАСХН. – 2003. – № 4. – С. 7-11.
24. Рыктор И.А., Антонова А. Л., Зубкова Ю.Н. Использование гумата аммония на овощных культурах // Вісник Донецького університету. Сурія А. Природничі науки. – 2003. – Випуск 1. – С. 298-303.
25. Алиев Э.А., Гиль Л.С. Овощеводство и цветоводство защищенного грунта для любителей. – Киев: Урожай. – 1990. – 254 с.
26. Гаврилук В.Б. Конвейсрне вирощування пекинської капусти в зимових блокових теплицях // Науков. вісник Нац. аграрн. ун-ту. – 2000. –Вип.36. – С. 131-133.

Надійшла до редакції 02.02.2006 р.

УДК 504:004.358

**ОБОБЩЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И СТАТИСТИЧЕСКИХ ДАННЫХ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ***А.В.Звягинцева**Донецкий национальный технический университет***Вступление**

В настоящее время получает широкое распространение методология анализа риска в процессе принятия решений по управлению качеством окружающей природной среды. Проблема оценки допустимости или недопустимости того или иного вредного воздействия связана, с одной стороны, с заданием приемлемого риска, учитывающего всю совокупность медико-биологических требований, технологических и экономических аргументов, и, с другой стороны, с установлением достоверных зависимостей «доза-эффект» по всему перечню приоритетных вредных веществ, обобщающих весь имеющийся фактический материал.

Любые оценки риска связаны со значительной неопределенностью в данных. Это касается также и существующих моделей «доза-эффект». Сегодня считается, что модели «доза-эффект» достаточно проработаны только для двух видов воздействий – острого и хронического [1 – 3]. Однако несмотря на это имеющиеся зависимости для острого токсикологического воздействия дают результаты, которые могут отличаться в 2 – 5 раз [1, 3]. Оценки в области хронических воздействий еще более противоречивы. Неопределенность зависимостей «доза-эффект» связана с вариабельностью (изменчивостью) данных, несовершенством методов, недостаточностью знаний, отсутствием или неполнотой информации о риске. Даже в случае тщательного обобщения токсикологических данных по изучению рисков воздействий в области острых отравлений, в основном, даются оценки качественного характера (гибель, возможна гибель, опасно для жизни, можно выдержать), которые сложно привести к количественному виду.

Сегодня для больших диапазонов изменения концентраций и времени воздействия зависимости «доза-эффект» не разработаны. Определены они могут только обобщением экспериментальных и статистических данных при воздействии химических веществ.

Методика проведения статистического эксперимента

Задачи принятия решений в области оценки риска обычно относятся к классу задач стохастической неопределенности. Однако ограниченность информации часто обусловлена и недостаточной изученностью природы рассматриваемых процессов. Это может вносить существенную долю природной (нестохастической) неопределенности. Таким образом, в основу методов оценки риска при ограниченном объеме данных должны быть положены определенные базовые теоретические закономерности, учитывающие связи в системе риск-опасность [4-6]. Адаптация теоретических зависимостей для риска по статистическим данным позволяет значительно расширить область их применения.

За рубежом используется целый ряд имитационных моделей, которые построены на основании токсикологических и медицинских данных о смертности и заболеваемости [7-9]. Основу некоторых моделей в области риска составляют стохастические методы.

Широко используемым способом стохастического моделирования является проведение статистического эксперимента, в основе которого лежит метод Монте-Карло. Проведя серию испытаний, получают множество частных значений наблюдаемой величины. Полученные данные обрабатываются и представляются в виде соответствующих численных оценок интересующих величин или характеристик системы.

В данной работе в основу оценки параметров зависимости «доза-эффект» при ингаляционном воздействии вредных веществ было положено проведение статистического эксперимента с последующей адаптацией теоретических зависимостей [4-6]. Методика проведения эксперимента предполагала выполнение следующих этапов.

1. Сбор и обобщение экспериментальных и статистических данных при воздействии приоритетных химических веществ, загрязняющих атмосферный воздух.
2. Шкалирование и вероятностный анализ рисков воздействий (хронических, острых, подострых и т.д.) и фоновых рисков.
3. Моделирование случайных факторов и разработка имитационных моделей для проведения статистического эксперимента.

4. Планирование и проведение статистических экспериментов.
5. Обработка и анализ результатов статистических экспериментов и оценка зависимости «доза-эффект» для приоритетных вредных веществ.

Методика выполнения первого этапа предполагала сбор и обобщение экспериментальных и статистических данных при воздействии приоритетных веществ: оксида углерода, диоксида азота, формальдегида, аммиака, сероводорода и диоксида серы. С этой целью изучались данные литературных источников, Интернет-ресурсов и справочников по токсикологическим и эпидемиологическим воздействиям вредных веществ. Ряд основных используемых источников и ресурсов приведен в списке литературы данной работы [7, 10, 11].

Экспериментальные и статистические данные обобщались в однотипном виде, который позволяет градуациям риска, измеренным в шкалах качественных оценок, приписать численные значения. В общем случае данные экспериментов в области острых воздействий обобщались в виде: при концентрации вредного вещества в диапазоне $\tilde{N}_{min} < C < C_{max}$ и времени воздействия от τ_{min} до τ_{max} наблюдается определенный вредный эффект, позволяющий дать качественную или количественную оценку риска (например, гибель, возможна гибель, процент риска получения эффекта в популяции и т.д.). Считалось, что для такого токсикологического эксперимента возможно построение стратифицированной выборки. Под стратифицированной выборкой понималось однородная совокупность статистических экспериментов для определенной группы токсикологических данных, которые можно представить в описанном выше виде для сравнительно небольших диапазонов изменения концентрации и времени.

Аналогичный подход использовался при обработке статистических данных по оценке рисков подострых и хронических воздействий, а также оценке фоновых рисков.

На втором этапе на основе собранных фактических данных и экспертной информации проводилось выдвижение гипотез относительно вероятностных распределений параметров и рисков.

Концентрация вредного вещества и время воздействия в токсикологических экспериментах являются по отношению к риску влияющими факторами, поэтому распределения этих величин принимались равномерно распределенными в рамках тех небольших диапазонов, которые обобщали конкретные эксперименты или статистические данные ($\tilde{N}_{min} < C < C_{max}$ и $\tau_{min} < \tau < \tau_{max}$).

В свою очередь при описании результатов токсикологических экспериментов часто даются количественные оценки риска (особенно в экспериментах на животных), диапазоны изменения которых обычно сравнительно невелики. Это позволяет для вероятностной оценки риска при построении стратифицированной выборки также принять равномерное распределение, справедливое для выбранного диапазона условий конкретного токсикологического эксперимента.

Основная проблема количественного определения рисков возникает тогда, когда оценки риска заданы в качественном виде. В этом случае в процессе шкалирования данных градуациям переменных необходимо приписывать численные значения, которые характеризуют риск определенного вида воздействия и эффекта. Сложность данной задачи объясняется тем, что не просто обобщить в указанном выше виде экспериментальные данные для разных веществ и видов воздействий (острое, подострое, хроническое и т.д.). Это связано с тем, что характеристики риска, хотя и оцениваются в виде вероятности ($0 \leq P \leq 1$), но относятся к различным параметрам состояния организма, видам воздействия и условиям проведения экспериментов или сбора статистических данных. Для всех веществ оценки риска даются также применительно и к разным биологическим объектам – животным и человеку.

Поэтому шкалирование рисков при их качественном описании проводилось отдельно для различных вредных веществ и видов воздействий. При этом принимались следующие допущения.

1. Вся область воздействий в зависимости от тяжести вредных эффектов может быть разделена на уровни: слабые (хронические) эффекты, наблюдаемые вредные эффекты и выраженные (тяжелые) эффекты. Данное разделение условно, однако широко используется в токсикологии, например, нижние уровни *NOAEL*, *LOAEL*, *AEL* и *FEL*, выше которых возможны эффекты определенной тяжести при определенном времени действия.
2. Если количество экспериментальных токсикологических данных позволяет, уровни, в свою очередь, могут быть разделены на области, которые характеризуются рисками различных эффектов, однако количественная оценка риска может даваться только в виде вероятности в диапазоне $0 \leq P \leq 1$.
3. Каждый уровень может определяться разными рисками, которые задаются по определенным характерным показателям, позволяющим оценить тяжесть соответствующих вредных эффектов.
4. Все риски независимо от тяжести эффектов имеют распределения в виде S-образных функций и могут быть проградуйрованы в определенных количественных шкалах с широкими диапазонами, например, $5 \div 35\%$; $35 \div 65\%$; $65 \div 95\%$.

5. Для конкретно выбранного токсикологического эксперимента возможно установление своего уровня тяжести эффекта и своего диапазона возможного риска по соответствующему показателю (или группе показателей) жизнедеятельности организма.

Для каждого вредного вещества при шкалировании рисков принятый методический подход имел свои особенности.

Для оксида углерода вся область выраженных эффектов, которая характеризует токсические отравления человека и оценивается известной шкалой СОНб (карбоксигемоглобина), была разбита на два диапазона – смертельных и токсических эффектов. В качестве границы принималось значение СОНб равное 50%, так как смертельные эффекты наблюдаются в отдельных случаях даже при сравнительно невысоком содержании СОНб – 45 ÷ 55 % [10, 11]. В связи с тем, что имеются высокие неопределенности в данных, каждый диапазон градуировался по достаточно широкой шкале рисков:

1. Для смертельных эффектов риск принимался равным 5-35% при содержании СОНб в крови 45 ÷ 60 %; 35 ÷ 65% при СОНб 60 ÷ 75%; 65 ÷ 95% при содержании СОНб 75 ÷ 90%.

2. Для токсических эффектов риск принимался равным 5-35% при содержании СОНб 10 ÷ 15 %; 35 ÷ 65% при СОНб 15 ÷ 35%; 65 ÷ 95% при содержании СОНб 35 ÷ 55%.

Все токсикологические и статистические данные при отравлении людей по показателю риска шкалировались с учетом приведенной выше шкалы.

Количественная оценка рисков при хронических воздействиях проводилась для концентраций в области порога хронического общетоксического действия [12] с учетом 5 ÷ 10 процентного увеличения риска по сравнению с фоновыми рисками. Время действия принималось 18 ÷ 70 лет, что определяется статистическими данными. Фоновые данные по риску принимались с учетом результатов таблицы 1.

Таблица 1. Фоновые риски к оценке зависимостей «доза-эффект» для различных вредных веществ, загрязняющих атмосферу

Вещество	Выбранные эффекты воздействия как индикаторы риска	Фоновый риск	Принятый диапазон фонового риска
Азота диоксид	заболеваемость астмой ишемическая болезнь сердца заболевания органов дыхания	$(5,15 - 5,68) \cdot 10^{-3}$ $(1,67 - 1,81) \cdot 10^{-1}$ $(2,52 - 2,61) \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-1}$
Диоксид серы	заболеваемость астмой ишемическая болезнь сердца	$(5,15 - 5,68) \cdot 10^{-3}$ $(1,67 - 1,81) \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-1}$
Оксид углерода	заболеваемость астмой ишемическая болезнь сердца	$(5,15 - 5,68) \cdot 10^{-3}$ $(1,67 - 1,81) \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-1}$
Аммиак	заболеваемость астмой заболевания органов дыхания	$(5,15 - 5,68) \cdot 10^{-3}$ $(2,52 - 2,61) \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-1}$
Формальдегид	заболеваемость астмой заболевания нервной системы заболевания органов дыхания	$(5,15 - 5,68) \cdot 10^{-3}$ $(4,0 - 4,6) \cdot 10^{-2}$ $(2,52 - 2,61) \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-1}$
Сероводород	заболеваемость астмой заболевания нервной системы заболевания органов дыхания	$(5,15 - 5,68) \cdot 10^{-3}$ $(4,0 - 4,6) \cdot 10^{-2}$ $(2,52 - 2,61) \cdot 10^{-1}$	$5,10 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-1}$

Количественная оценка фоновых рисков осуществлялась по результатам анализа заболеваемости населения при ингаляционных воздействиях указанных выше вредных веществ на основе регистрируемых органами статистики статистических данных за период с 2000 по 2005 годы.

Для области воздействий, связанной с профессиональной деятельностью, где концентрации вредного вещества в рабочей зоне сравнительно невелики ($10 \div 50 \text{ мг/м}^3$), а время воздействия может составлять от двух месяцев до нескольких лет, токсикологические и статистические данные представлялись в том же виде, что и для выраженных эффектов. Однако в этом случае учитывались только те данные, которые по рискам попадают в нижнюю область токсических эффектов: риск 5 ÷ 35% (СОНб 10 ÷ 15%).

Токсикологические эксперименты по острым отравлениям животных анализировались при условии наличия количественных данных по риску смертности. Соответствующие данные, полученные при проведении хронических экспериментов на животных обрабатывались с учетом методики [12]. Время воздействия принималось 2 ÷ 4 месяца (10-15% жизни животных), концентрации – на уровне порогов хронического общетоксического действия, а риск 10 ÷ 20%. Для анализа принимались только результаты токсикологических экспериментов, проведенных на мышах и крысах.

Оксид углерода является наиболее изученным веществом и по нему имеются достаточно полные данные по сравнению с другими вредными веществами.

Для других вредных веществ отсутствуют общепринятые шкалы опасности (по аналогии со шкалой карбоксигемоглобина), поэтому для оценки рисков смертельных и острых эффектов использовались данные литературных источников [1, 7, 10 – 12], которые представлены в виде количественных зависимостей «доза-эффект».

Указанный выше подход использовался при оценке рисков воздействия на людей следующих веществ: диоксида серы, сероводорода, формальдегида, аммиака и диоксида азота. В свою очередь для этих веществ количественная оценка риска при хронических воздействиях проводилась также, как и для оксида углерода. Описанный выше подход на примере оксида углерода для оценки воздействий, связанных с профессиональной деятельностью и при токсикологических экспериментах с животными, использовался и в остальных анализируемых случаях.

В процессе третьего этапа на основе полученных оценок диапазонов случайных факторов (концентрации, времени воздействия и рисков) разрабатывались модели для проведения статистического эксперимента в среде Simulink. В основу моделирования факторов при получении стратифицированной выборки было положено использование случайных чисел, имеющих равномерное распределение. При моделировании каждого случайного фактора был задействован отдельный генератор пакета Matlab, чтобы обеспечить независимость при проведении экспериментов. Имитационная модель для статистического эксперимента в среде Simulink представляет собой блок-диаграмму с тремя равномерно распределенными генераторами случайных чисел вида *unifrnd(min, max)* для моделирования времени, концентрации и риска. Для этих величин при создании каждой стратифицированной выборки задаются минимальные и максимальные значения, которые соответствуют определенным токсикологическим экспериментам или статистическим данным. В рамках одного прогона модели выполняется один эксперимент, данные которого выводятся на дисплей.

Этап планирования и проведения экспериментов предполагал оценку необходимого количества прогонов модели и формирование массивов экспериментальных данных. Для каждой будущей стратифицированной выборки выполнялись оценочные прогоны, по которым подбиралось необходимое число экспериментов из условия обеспечения однородности выборки. Данная величина принималась для выборки индивидуально с учетом данных, характеризующих диапазоны риска для выбранного определенного токсикологического эксперимента.

Число прогонов при формировании экспериментальной стратифицированной выборки оценивалось для риска воздействий по формуле:

$$N = \frac{Z^2 \cdot \sigma^2}{b^2}, \quad (1)$$

где Z – значение нормированного нормального распределения при заданном уровне значимости $\alpha / 2$; σ^2 – дисперсия; b – доверительный интервал для среднего значения риска.

Уравнение (1) дает оценку количества прогонов при справедливости гипотезы о нормальном распределении выборочного среднего для риска в рамках одного токсикологического эксперимента, на базе которого формируется стратифицированная выборка. В процессе моделирования дисперсия периодически пересчитывалась и методом последовательных приближений уточнялось число прогонов N . Доверительный интервал не превышал половины заданного диапазона изменения риска соответствующего токсикологического эксперимента.

Далее для всех отобранных токсикологических экспериментов путем выполнения прогонов модели формировались стратифицированные выборки.

На основе сформированных стратифицированных выборок компоновался общий массив экспериментальных данных для зависимости «доза-эффект» по каждому из изучаемых вредных веществ.

На этапе обработки и анализа результатов статистических экспериментов проводилась оценка параметров зависимости «доза-эффект». Полученные массивы данных переводились в систему Statistica, в которой выполнялась последующая обработка и анализ результатов. Оценка параметров зависимостей «доза-эффект» проводилась для приоритетных веществ – диоксида азота, оксида углерода, сероводорода, формальдегида, аммиака и диоксида серы. Для этих веществ удалось собрать достаточно представительный объем экспериментальных и статистических данных.

Зависимости «доза-эффект» для приоритетных вредных веществ

Выполненные статистические эксперименты явились основой для определения параметров зависимостей «доза-эффект», учитывающих теоретические закономерности распределения рисков, приведенные в ранее опубликованных работах [4-6]. Обработка результатов экспериментов осуществлялась путем использования решения дифференциального уравнения «риск-опасность» в виде распределения Вейбулла при адаптации следующей зависимости:

$$Z = \ln \left(\ln \frac{I}{I-R} \right) - 2 \cdot \ln I = \mu + \nu \cdot \ln T, \quad (2)$$

где R – риск воздействия; T – время воздействия, мин.; I – коэффициент опасности, $I = C/P$; $\tilde{N}$ – концентрация, мг/м³. В качестве порога воздействия P в данной работе принималась предельно допустимая среднесуточная концентрация вредного вещества.

Постоянные коэффициенты μ и ν определялись методами регрессионного анализа на основе обработки полученных массивов экспериментальных данных для каждого приоритетного вредного вещества.

При формировании массивов экспериментальных данных по оксиду углерода было выполнено более 320 экспериментов и сформировано 32 стратифицированных выборки, обобщающих токсикологические данные. При этом для человека количество выборок составило 19, а для животных 13. Результаты обработки статистических экспериментов приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

В свою очередь количество стратифицированных выборок для диоксида азота, аммиака, формальдегида, диоксида серы и сероводорода составило соответственно 28, 22, 14, 23, 26. При этом обработано соответственно 15, 12, 11, 15, 16 стратифицированных выборок для человека и 13, 10, 3, 8, 10 выборок для животных, обобщающих токсикологические данные. Результаты обработки экспериментов для указанных вредных веществ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры зависимости «доза-эффект» для приоритетных вредных веществ

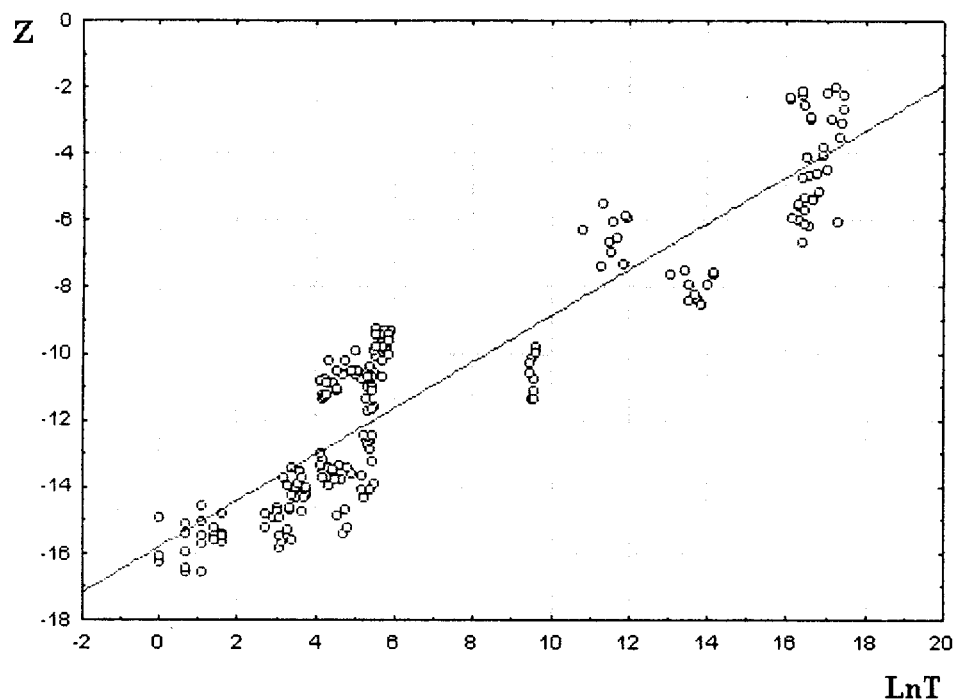
R_k – коэффициент корреляции; N – число статистических экспериментов

Вредное вещество	Параметры зависимости (2), характеризующей воздействие							
	на людей				на животных			
	μ	ν	R_k	N	μ	ν	R_k	N
Оксид углерода	-15,80	0,693	0,858	195	-21,02	1,392	0,947	130
Диоксид серы	-26,10	1,321	0,958	155	-28,42	1,881	0,901	80
Сероводород	-29,45	1,510	0,982	165	-36,48	2,387	0,822	100
Диоксид азота	-21,59	1,028	0,966	155	-24,81	1,627	0,927	130
Аммиак	-30,56	1,563	0,968	125	-33,48	2,234	0,881	100
Формальдегид	-27,25	1,365	0,979	115	-38,36	2,553	0,796	30

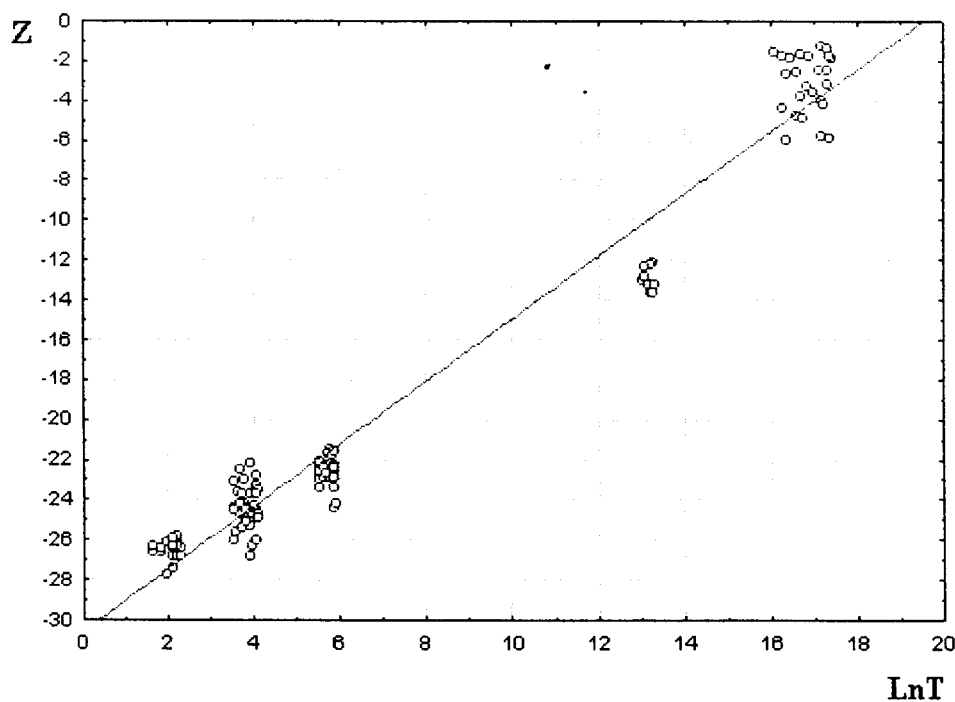
Результаты выполненных экспериментальных исследований подтверждают сделанные в работах [4-6] теоретические выводы о риске воздействия химических веществ, загрязняющих атмосферный воздух, в частности, теоретически установленный вид зависимости для функции риска (2). Лучше всего это видно из зависимости «доза-эффект» для оксида углерода, приведенной на рисунке 1. При воздействии на людей оксида углерода имеется достаточное количество экспериментальных данных, позволяющих оценить риск не только в области смертельных, острых и хронических эффектов, но и для зоны наблюдаемых вредных эффектов при времени воздействия от 1 ÷ 10 суток до 2 ÷ 3 лет. Для этой области имеются отдельные данные для диоксида азота, аммиака и диоксида серы. Для остальных вредных веществ указанная зона риска выраженных эффектов для времени воздействия от 1 ÷ 10 суток до 2 ÷ 3 лет практически не изучена. В этом плане не удалось собрать достоверные статистические данные, позволяющие дать количественную оценку риска в этой области. Следует отметить, что указанная зона временных диапазонов изучается для воздействий вредных веществ крайне слабо.

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что интенсивность воздействия вредных веществ на животных существенно отличается от интенсивности соответствующего воздействия на человека. Угол наклона зависимости (2) относительно оси $\ln T$ определяется средней продолжительностью жизни биологического объекта. Данный угол наклона зависимости «доза-эффект» в логарифмических координатах для животных обычно выше, чем при воздействии на людей. Анализ данных таблицы 2 показывает, что коэффициент ν для приведенных вредных веществ при воздействии на человека меняется в диапазоне от 0,693 до 1,563, среднее значение составляет 1,247, среднеквадратичное отклонение 0,33. В свою очередь для животных коэффициент ν лежит в диапазоне от 1,392 до 2,553, среднее значение составляет 2,012, среднеквадратичное отклонение 0,454. Разброс для коэффициента μ более широкий. Правая часть уравнения (2) определяет характер изменения функции риска от времени на всем возможном диапазоне, левая часть определяется концентрацией и риском воздействия вредного вещества.

Результаты экспериментальных исследований подтверждают предположение о возможности построения зависимости «доза-эффект» для всего наблюдаемого диапазона изменения концентраций вредных веществ и времени действия опасности.



а)



б)

Рис. 1. Зависимость «доза-эффект» при воздействии на людей: а) – оксида углерода; б) – аммиака

Выводы

Таким образом, на основе результатов статистических экспериментов по оценке риска воздействий вредных веществ при загрязнении атмосферы и теоретических закономерностей, характеризующих функции риска в виде распределения Вейбулла, получены зависимости «доза-эффект» для широких диапазонов изменения концентраций ингредиентов и времени действия опасности. Данные обобщенные зависимости позволяют проводить

оценку риска не только при острых и хронических воздействиях вредных веществ, но и для зоны наблюдаемых вредных эффектов при сравнительно невысоких концентрациях опасного вещества и времени воздействия от нескольких суток до двух – трех лет, где практически отсутствуют опытные данные.

РЕЗЮМЕ

Виконано узагальнення експериментальних токсикологічних і статистичних даних при впливі хімічних речовин, що забруднюють атмосферне повітря. У результаті проведення статистичного експерименту і використання теоретичних закономірностей, що характеризують ризик впливів шкідливих речовин при забрудненні атмосфери, установлені параметри залежності «доза-ефект» для оксиду вуглецю, діоксиду азоту, аміаку, сірководню, формальдегіду і діоксиду сірки.

SUMMARY

Generalization of the experimental toxicological and statistical data at influence of chemical atmospheric air pollutants was executed. As a result of statistical experiment and using of theoretical dependencies describing risk of influences of harmful substances at pollution processes in an atmosphere, parameters of dependence «doze – effect» for carbon monoxide, nitrogen dioxide, ammonia, hydrogen sulphide, formaldehyde and sulfur dioxide are established

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сафонов В.С., Одишария Г.Э., Швыряев А.А. Теория и практика анализа риска в газовой промышленности. – М.: НУМЦ Минприроды России, 1996. – 207 с.
2. Онищенко Г.Г., Новиков С.М., Рахманин Ю.А. и др. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – М.: НИИ ЭЧ и ГОС, 2002. – 408с.
3. Новиков С.М. Химическое загрязнение окружающей среды: основы оценки риска для здоровья населения. – М., 2002. – 24 с.
4. Аверин Г.В., Звягинцева А.В. Функциональный анализ связей в системе «риск-опасность» и использование термодинамического подхода в теории безопасности // Математичне моделювання. – Дніпродзержинськ. – № 2(14) 2005. – С. 74 -78.
5. Аверин Г.В., Звягинцева А.В. Математические модели опасности и риска в теории техногенной безопасности // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – № 2/2005. – С. 296-302.
6. Аверин Г.В., Звягинцева А.В. Математические модели риска в экологической безопасности // Сб. трудов конф. «Моделирование-2006». – К.: Ин-т пробл. моделир. в энергетике, 2006. – С. 95-98.
7. Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis. – New York. – 1989. – 319 p.
8. Haseman J.K., Hoel D.G., Jenrich R.I. Some practical problems arising from the use of the gamma multihit model for risk estimation. J. Toxicol. Environ. Health 8:379-386 (1981).
9. CatReg Software. User Manual. Environmental Protection Agency/ Office of research and Development Washington. 2000.
10. Вредные химические вещества в промышленности. Неорганические и элементоорганические соединения. Справочник для химиков, инженеров и врачей / Н.В. Лазарев. – Л.: Химия.
11. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочное издание / А.Л.Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская и др. / Под ред В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988. –512с.
12. Временные методические указания по обоснованию предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. – М.: Мин-во здравоохранения СССР, Гл. санитарно-эпидемиологич. упр. 1989. – 110 с.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

УДК 614.841

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТРАНСПОРТНЫХ СООРУЖЕНИЙ СИСТЕМ ВОДООТВЕДЕНИЯ

Н.В. Быковская, А.Б. Ступин

Актуальность вопросов обеспечения экологической безопасности транспортных сооружений систем водоотведения все более возрастает. Необходимость их практического решения на стадии проектирования и эксплуатации требует количественной оценки эффективности разрабатываемых мер. Однако в технической литературе рекомендаций по решению задачи количественной оценки показателей экологической безопасности сооружений, транспортирующих загрязненные воды, нет.

Таким образом, физический смысл экологической безопасности транспортных сооружений (водо- водов, коллекторов и др.) состоит в их способности не превышать допустимый по экологическим требо- ваниям объем аварийных сбросов, а также частоту и продолжительность аварий в процессе эксплуатации.

Очевидно, что отсутствие отказов труб и арматуры при эксплуатации сооружений, транспорти- рующих сточные воды, является главным признаком их высокой экологической безопасности. Поэтому безотказность – свойство водопроводов, коллекторов в первую очередь, определяющее их экологическую безопасность. Это свойство можно оценивать количественными показателями: частотой $\alpha(t)$ или интен- сивностью отказов $\lambda(t)$, вероятностью безотказной работы $P(t)$ и др. Значения этих показателей опреде- ляются на основании статистической обработки информации о регистрации повреждений при эксплуата- ции трубопроводов или специальных испытаний запорной арматуры и труб на надежность [1-9].

Для иллюстрации в таблице 1 приведены результаты выполненных исследований интенсивности отказов трубопроводов, применяемых при строительстве напорных коллекторов систем водоотведения. Значение $\lambda_{\text{ср}}$ определены методом доверительных интервалов на основе опыта эксплуатации, обобщенно- го при разработке.

Для нормальных условий эксплуатации получены формулы, которые позволяют при проектирова- нии определять интенсивность аварий на трубопроводах в зависимости от их диаметра. В частности: для стальных труб - $\lambda = 0,07 D^{-0,8}$; то же, чугунных - $\lambda = 0,27 D^{-0,6}$; асбестоцементных класса ВТ-12 - $\lambda = 0,3 D^{-0,6}$; железобетонных - $\lambda = 0,5 D^{-0,9}$.

Таблица 1. Интенсивность отказов труб $\lambda_{\text{ср}}$, 1/г.км

Диаметр, мм	Вид труб				
	стальные	чугунные	асбестоцементные		железобетонные
			ВТ-9	ВТ-12	
100	0,45	1,05	1,5	1,2	-
150	0,3	0,85	1,1	0,95	-
200	0,25	0,7	0,9	0,8	-
250	0,2	0,65	0,8	0,7	-
300	0,17	0,6	0,7	0,6	-
400	0,14	0,5	0,6	0,5	-
500	0,12	0,4	0,5	0,4	0,9
600	0,11	0,45	-	-	0,8
700	0,1	0,4	-	-	0,7
800	0,09	0,35	-	-	0,6
900	0,08	0,32	-	-	0,55
1000	0,07	0,3	-	-	0,5

Зная интенсивность отказов труб, несложно определить вероятность безотказной работы напорно- го коллектора по формуле

$$P(t) = \exp(-\sum \lambda_i t_i), \quad (1)$$

где λ_i - интенсивность отказов i -го участка коллектора; l_i – длина i -го участка; t – расчетный период эксплуатации, за который оценивается возможность аварии. Для иллюстрации в таблице 2 показано изменение $P(t)$ в зависимости от протяженности коллектора l и продолжительности его эксплуатации t между планово-предупредительными ремонтами (коллектор из асбестоцементных труб $D=400$ мм при $\lambda=0,51/\text{г.км}$).

Таблица 2. Изменение $P(t)$ в зависимости от протяженности коллектора l и продолжительности его эксплуатации t

Расчетный период эксплуатации $t, \text{г}$	Значение $P(t)$, при длине $l, \text{км}$			
	0,25	0,5	1	2
0,25	0,97	0,94	0,88	0,78
0,5	0,94	0,88	0,78	0,61
1	0,88	0,78	0,61	0,37
2	0,78	0,61	0,37	0,13

Из таблицы 2 видно, что вероятность появления аварий в течении года значительна, а количество их $n_{ав}$ зависит от протяженности и диаметра коллектора. Характер этой зависимости на примере коллекторов из асбестоцементных труб иллюстрирует таблица 3.

Таблица 3. Число аварий на коллекторе $n_{ав}$ за год эксплуатации

Диаметр коллектора, мм	Значение $n_{ав}$ при длине коллектора $l, \text{км}$			
	0,5	1	2	3
300	2	3	4	5
400	1	2	3	4
500	1	1	2	3

Наряду с высокой аварийностью, которая является основной причиной низкого уровня экологической безопасности сооружений для транспортировки сточных вод, объем аварийных сбросов в значительной мере зависит от времени, затрачиваемого на их ликвидацию. Последнее определяется свойством ремонтпригодности – приспособленности напорных коллекторов, водоводов к обнаружению и устранению аварий путем проведения ремонтов и технического обслуживания. Для оценки этого свойства по результатам эксплуатации или специальных испытаний используют количественные показатели : интенсивность ремонта μ , вероятность восстановления $F(t)$ и др. Их анализ показывает, что в нормальных условиях организации ремонтных работ интенсивность восстановления может определяться по формуле

$$\mu=0,008 D^{-1} \text{ 1/ч.} \quad (2)$$

В соответствии с предлагаемой формулой в таблице 4 показано, как зависит вероятность ликвидации аварий $F(t)$ от диаметра коллектора, а также ограниченной по экологическим требованиям продолжительности сброса $t_{сбр}$.

Таблица 4 - Зависимость $F(t)$ от диаметра напорного коллектора

Диаметр, мм	Вероятность ликвидации аварий за допустимое время		
	24ч	48ч	72ч
200	0,62	0,85	0,94
300	0,45	0,70	0,83
400	0,38	0,62	0,76
500	0,32	0,54	0,68

Установленные показатели ремонтпригодности свидетельствуют, что длительность работ по ликвидации аварий носит случайный характер вследствие влияния таких факторов, как надежность механизмов и инструмента, применяемых для ремонта, вид повреждений трубопроводов, состав и квалификация аварийных бригад, погодные условия и др.

Выполненный анализ свойств экологической безопасности транспортных сооружений систем водоотведения показывает, что применяемые методы её обеспечения посредством выполнения требований

к степени очистки сточных вод из условия поддержания в расчетном створе водоемов требуемого качества воды не учитывают последствий аварийных сбросов (как следствия отказов на коллекторах), частота и продолжительность которых носит случайный характер. Вместе с тем, аварийные сбросы $Q_{ав}(t)$ содержат высококонцентрированные загрязнения, вызывающие скоротечное «омертвление» подверженных их воздействию зон водоема. Поэтому объем загрязнений $M_{ав}(t) = \varphi\{Q_{ав}(t)\}$, который может поступить с ними в водоем, например, в течении года, следует относить к одному из определяющих показателей экологической безопасности сооружений, транспортирующих стоки.

Пример особенностей учета полученных показателей при обосновании проектных решений

Пусть необходимо запроектировать напорный коллектор от главной станции перекачки до очистных сооружений длиной $l=1,8$ км; $Q=0,5$ м³/с. Материал труб железобетон при $\alpha=1,3$, $m=4,89$. Условия эксплуатации характеризуются экономическим фактором $\Xi=0,5$. Трасса коллектора проложена вдоль озера с расчетным объемом $Q_в=3,06 \cdot 10^5$ м³. Экологические показатели, например по БПК, следующие: для водоема $C_в=0,1$ мг/л; то же, сточных вод $C_{ст}=100$ мг/л; предельно допустимая концентрация в водоеме $C_{пдк}=2$ мг/л; коэффициент смешения при аварийных сбросах $\alpha=0,3$.

Первым этапом определяется допустимый по санитарным требованиям объем аварийных сбросов за наиболее напряженную в экологическом отношении неделю эксплуатации $Q_{ав}^{доп}$. Решая неравенство

$$C_{ст} Q_{ав}^{доп} + \alpha C_в Q_в \leq (\alpha Q_в + Q_{ав}^{доп}) C_{пдк}, \quad (3)$$

найдем, что $Q_{ав}^{доп}=1751$ м³. Следовательно, для рассматриваемого водоема экологическая безопасность напорного коллектора гарантируется, если он с заданной доверительной вероятностью обеспечивает в течении недели $Q_{ав}(t) \leq 1751$ м³. Исходя из этого условия, оценим два варианта транспортировки стоков на очистные сооружения.

Первый, когда устраивается коллектор в одну нитку с прудом-накопителем.

Определим диаметр коллектора: $D_1 = \Xi^{1/(\alpha+m)} Q^{3/(\alpha+m)} = 0,5^{0,161} 0,5^{0,483} = 0,6$ м, соответственно $\lambda_1 = 0,5 D^{-0,9} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ 1/ч; $\mu_1 = 0,008 D^{-1} \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$; $\gamma_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$. При найденных параметрах, решая систему

$$\begin{cases} Q_{ав0}(t) = q_{ав0} - \lambda Q_{ав0}(t) + \lambda Q_{ав1}(t); \\ Q_{ав1}(t) = q_{ав1} - \mu Q_{ав1}(t) + \mu Q_{ав0}(t), \end{cases} \quad (4)$$

где $Q_{ав1}(t) = q_{ав0} = 0$; $q_{ав1} = q$; $\sum P_i(0) = \sum P_i(t) = 1$,

Найдем объем аварийных сбросов за неделю

$$Q_{ав0}(t) = \gamma q t / (1 + \gamma) = 3586 \text{ м}^3.$$

Здесь $Q_{ав0}(t)$ – аварийный сброс за время t при условии, что коллектор находится в рабочем (0) состоянии; $Q_{ав1}(t)$ – то же, в аварийном (1) состоянии; $q_{ав0}$, $q_{ав1}$ – соответствующие часовые расходы; $P_i(t)$ – вероятность пребывания коллектора в i -м состоянии.

Поскольку при одной нитке коллектора $Q_{ав}(t) \gg Q_{ав}^{доп}$, необходимо предусмотреть устройство пруда-накопителя. Приняв согласно СНиП 2.04.02-84 время ликвидации аварии 12 ч, определим его емкость $W_1 = q t_{ав} = 21600$ м³.

Второй вариант предусматривает устройство коллектора из двух ниток. Определим их диаметр $D_2 = \Xi^{1/(\alpha+m)} (X_{1,2} Q)^{1/(\alpha+m)} Q^{2/(\alpha+m)} = 0,5^{0,161} (0,25)^{0,483} = 0,5$ м. Соответственно $\lambda_2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ 1/ч; $\mu_2 = 1,6 \cdot 10^{-2}$; $\gamma_2 = 1,12 \cdot 10^{-2}$.

Расчетную зависимость для $Q_{ав}(t)$ получим, решив систему:

$$\begin{cases} Q_{ав0}'(t) = q_{ав0} - 2\lambda Q_{ав0}(t) + 2\lambda Q_{ав1}(t); \\ Q_{ав1}'(t) = q_{ав1} - (\lambda + \mu) Q_{ав1}(t) + \lambda Q_{ав2}(t) + \mu Q_{ав0}(t); \\ Q_{ав2}'(t) = q_{ав} - \mu Q_{ав2}(t) + \mu Q_{ав1}(t), \end{cases} \quad (5)$$

при $Q_{ав0,1,2}(0) = q_{ав0,1} = 0$; $q_{ав2} = q$; $\sum P_i(t) = 1$.

В результате определим объем аварийных сбросов: $Q_{ав}(t) = 2\gamma^2 q t / 1 + 2\gamma + 2\gamma^2 = 75$ м.

При подобных сбросах не нарушается экологическая обстановка в водоеме. Поэтому нет необходимости в устройстве перемычек по длине коллектора.

Поскольку оба варианта обеспечивают необходимый уровень экологической безопасности, выбор окончательно следует обосновать по результатам их технико-экономического сравнения. Принимая стоимость 1 м³ пруда-накопителя $C_1=5$ грн., а 1 м трубопровода $D_1=0,6$ м, $C_2=6$ грн., то же, $D_2=0,5$ м $C_3=4$

грн., определим капитальные затраты по каждому варианту. В первом варианте они составляют $K_1=118800$ грн., во втором – $K_2=14400$ грн. при $\Delta_1 = \Delta_2$.

Сравнение показало, что к реализации следует принять второй вариант, удовлетворяющий требованиям экологической безопасности при экономии 100 тыс. грн.

ВЫВОД. Объем загрязнений, поступающих в водоём при аварийных сбросах, следует относить к числу определяющих показателей экологической безопасности, требования к которому необходимо учитывать при разработке сооружений, транспортирующих стоки.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянута актуальність питань забезпечення екологічної безпеки транспортних споруд систем водовідведення, що у цей час усе більше зростає. Необхідність їх практичного рішення на стадії проектування та експлуатації вимагає кількісної оцінки ефективності розроблювальних мір.

SUMMARY

In work the urgency of questions of maintenance of ecological safety of transport constructions of systems catch is considered, that now more and more grows. Necessity of their practical decision on a design stage and operation demands a quantitative estimation of efficiency of developed measures.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яцик А.В. Водогосподарська екологія: у чотирьох томах, семи книгах. – К.: Генеза, 2004. – т.3, кн.5. -496 с.
2. Яцик А.В. Наукові і організаційні засади екологічно безпечного водокористування в Україні // Водозабезпечення та водне господарство. – 2004. - №1. – С4-8.
3. Показатели экологической безопасности напорных коллекторов, систем водоотведения / М.И. Алексеев, Ю.А. Ильин и др. // Известия Вузов: Строительство и архитектура.- 1991.- № 2, С.73-77.
4. Показатели безопасности напорных коллекторов систем водоотведения / М.И.Алексеев, Ю.А. Ильин, В.С. Игнатчик, С.Ю.Ильина// Изв. Вузов. Строительство и архитектура, 1991. – № 2. – С.73-77.
5. Бабич М. Розвиток системи інтегрованого управління водними ресурсами України // Вода і водоочисні технології. – 2004. - №2. – С.5-9.
6. Драчев С.М. Борьба с загрязнениями рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми стоками: –Л.: Наука, 1964. – 274 с.
7. Насонкина Н.Г. Интенсификация работ систем водоснабжения // Проблемы экологии. – Донецьк: ДонДТУ, 1999. – вип.2'99. – С.11-15.
8. Найманов А.Я., Насонкина Н.Г., Маслак В.Н., Зотов Н.И. Основы надежности инженерных систем коммунального хозяйства. – Донецьк: НАН України. Ин-т економіки пром-ти, 2001. – 152с.
9. Насонкина Н.Г. Повышение экологической безопасности систем питьевого водоснабжения. - Макеевка: ДонНАСА, 2005. – 181 с.

Надійшла до редакції 07.06.2006 р.

УДК 621.355 : 541.135

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАСТИН В БОРФТОРИСТОВОДО-
РОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ
СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

*В.В.Белоусова, А.И.Сердюк, Н.В.Исаева-Парцвания,
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка*

Введение

Во всем мире переработка аккумуляторного лома представляет относительно обособленный процесс в заготовке и переработке вторичного металлосырья. Это определяется, с одной стороны, экологической опасностью свинца и его соединений для здоровья человека и окружающей среды, который отнесен к классу высокотоксичных веществ, с другой стороны – масштабами применения свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА).

В настоящее время особое внимание уделяется электрохимическому способу переработки свинцово-кислотных аккумуляторов ввиду его экологичности и экономичности по сравнению с пирометаллургическим и гидрометаллургическим методами переработки. Ведутся поиски оптимальных параметров электролиза и составов электролитов, позволяющих сделать процесс переработки аккумуляторов максимально быстрым и минимально загрязняющим окружающую среду.

Внедрение и широкое применение электрохимических технологий наталкивается на ряд трудностей, связанных как с общими недостатками самой технологии электролитического получения металлов (довольно низкая интенсивность процесса, высокие затраты ручного труда, относительно высокие затраты водных и энергетических ресурсов), так и со специфическими, связанными со сложным составом перерабатываемого сырья [1]. Одной из основных проблем электрохимической переработки СКА является низкая скорость анодных процессов. Известно, что электролизеры не имеют какой-то номинальной производительности, так как она является функцией величины проходящего через электрохимическую систему тока. Соблюдая некоторые конструктивные и расчетные требования, можно обеспечить производительность одного и того же электролизера тем большую, чем больше плотность тока. Опыт показывает, что в процессе извлечения металлов с применением нерастворимых анодов повышение плотности тока увеличивает не только скорость процесса, но и выход по току. Повышение плотности тока позволяет механизировать выгрузку электроосажденного металла, повысить качество катодного осадка и улучшить условия труда [2, 3]. Кроме того, исследования авторов [4] показали, что при повышении плотности тока, обусловленное определенными параметрами электролиза и составом электролита позволяет значительно ускорить процесс переработки свинецсодержащего лома СКА и снизить воздействие процесса на окружающую среду, поскольку с ростом плотности тока выбросы вредных веществ с поверхности электролита не увеличиваются.

Поэтому проблему совершенствования и интенсификации процессов электрорастворения связывают с повышением плотности тока. Технологически эта задача может быть решена двумя путями. Первый путь – использование нестационарных режимов электролиза, характеризующихся непостоянством величины и направления тока во времени. Применение тока сложной формы вместо постоянного ведет к повышению качества покрытий, к высокой производительности установок и гарантирует небольшой удельный расход электроэнергии. Но при этом не всегда удается обеспечить энергоснабжение током сложной формы электролизеров в крупном промышленном масштабе. Второй путь, позволяющий повысить катодную плотность тока, основан на использовании электролизеров-автоматов с подвижными электродами или с особенно интенсивной циркуляцией электролита [2, 3]. Однако, более актуальной нам представляется решение проблемы повышения плотности тока с точки зрения химического совершенствования состава электролита для получения более высоких допустимых плотностей тока, что требует детального изучения механизма влияния компонентов электролита на скорость электрохимического процесса. В ходе исследований Якимчука [5,6] было установлено, что допустимая катодная плотность тока повышается с увеличением концентрации свинца в электролите, а также при введении органических добавок.

Для выявления добавок, введение которых приводит к повышению плотности тока, а следовательно, ускорению процесса растворения свинца и выделение его из раствора электролита, был изучен механизм влияния различных органических добавок на процесс растворения и осаждения свинца на примере положительных электродов СКА.

Перерабатываемые аккумуляторные пластины в электролите подвергаются коррозии. При этом коррозия является результатом ионизации металла за счет отдачи им электронов окислительному компоненту среды, т.е. связана с направленным протеканием тока в системе металл-электролит. Очевидно, что этот процесс можно приостановить или ускорить в зависимости от того, какая задача поставлена. В данном случае изучение коррозионно-электрохимических свойств пластины, с одной стороны, необходимо

для реализации возможности ускорения процесса ионизации металла с пластины, а с другой – для снижения скорости оползания активной массы (опадания шлама).

В данной работе рассмотрено влияние добавок к борфтористоводородному электролиту на скорость коррозионно-электрохимического растворения свинца.

Методика исследования

Используется электролит следующего состава, г/л: карбонат свинца - 28, борная кислота - 30, борфтористоводородная кислота - 180. В качестве добавок к исходному электролиту применяются вещества в концентрациях: глицерин, этиленгликоль, изопропиловый спирт, уксусная кислота – 10 г/л; сульфитно-спиртовая барда (ССБ), неонол П1013-ЗНС ($C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mSO_3Na$, $n=10-13$ $m=3$), лютензол АО-7 ($C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, $n=13, 15$ $m=7$), Енапол ($C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$) – 1 г/л.

Для определения допустимой плотности тока используем ячейку Хулла объемом 250 мл, скорости растворения - прямоугольную электролитическую ячейку из оргстекла рабочим объемом 115 мл. Ток на ячейку подается от источника постоянного тока с регулируемым напряжением с диапазоном силы тока 0-10 А, напряжения - 0-10 В. В качестве катодов применяются свинцовые пластины толщиной 0,1 см размером 3х8 см, в качестве анодов - фрагменты аккумуляторных пластин того же размера. Электролиз проводится при температуре электролита 40°C при перемешивании с помощью лабораторной магнитной мешалки. Контроль содержания свинца в электролите производится комплексоснометрическим методом [7]. Для определения характера влияния органических добавок на анодные процессы определяется анодный выход свинца по току, скорость растворения свинца и скорость опадания шлама. Аккумуляторные пластины и катоды предварительно активируются в растворе гидроксида натрия (концентрация 1 г/л) в течение суток, затем промываются дистиллированной водой, высушиваются в сушильном шкафу до постоянной массы и взвешиваются до и после опыта. Электролит после опыта отфильтровывается, фильтр со шламом высушивается в сушильном шкафу [4]. Для опытов используются только катоды свинцовых аккумуляторов, т. к. аноды, в связи с сильной коррозией и оползанием активной массы, не пригодны для переработки.

Для контроля скорости проведения процесса рассчитываются следующие параметры: скорость растворения аккумуляторных пластин (u_{pp}), скорость опадания шлама ($u_{шл}$), анодный выход по току (ВТ_а). Масса шлама определяется по разнице веса чистого фильтра и фильтра со шламом. Скорость растворения аккумуляторных пластин рассчитывается как отношение разницы в массе анода до и после опыта за вычетом массы шлама в единицу времени. Скорость опадания шлама рассчитывается как отношение разницы в массе анода до и после опыта за вычетом массы шлама к начальной массе анода в единицу времени. Анодный выход по току определяется как отношение изменения массы анода (за вычетом массы шлама) к разнице в массе анода до и после опыта. Количество металла, растворившегося электрохимически рассчитывается по общепринятой формуле [8].

Результаты исследования

Для определения максимально возможной силы тока, выше которой осадки свинца на катоде получаются некачественными, проводятся опыты по установлению допустимой катодной плотности тока для электролита с добавками органических веществ и без них (рис. 1).

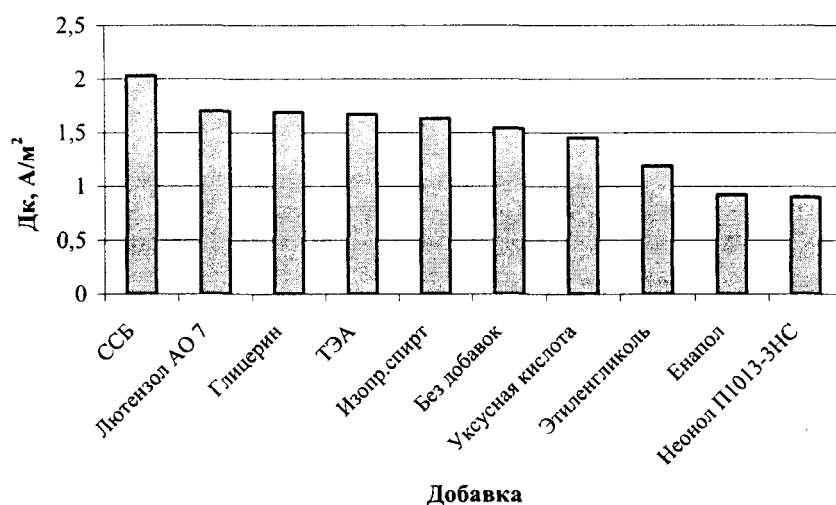


Рис. 1. Влияние добавок на анодный выход свинца по току

Из рис. 1 видно, что введение в электролит таких добавок как ССБ, глицерин и лютензол повышают допустимую катодную плотность тока процесса, а уксусная кислота, этиленгликоль и енапол – наоборот снижают ее по сравнению с применением электролита без добавок. Влияние добавок, применение которых наиболее перспективно с точки зрения повышения плотности тока, на анодный выход свинца по току изображено на рис. 2.

Одним из важнейших показателей влияния добавок на анодные процессы является анодный выход свинца по току (рис. 2), который является характеристикой отношения растворившегося свинца к свинцу, опавшему в составе шлама. В данном случае наблюдается прямая зависимость между плотностью тока и анодным выходом свинца по току. Лучшие результаты среди добавок, повышающих плотность тока, дает введение в электролит ССБ и лютензола. Исключения составляет глицерин.

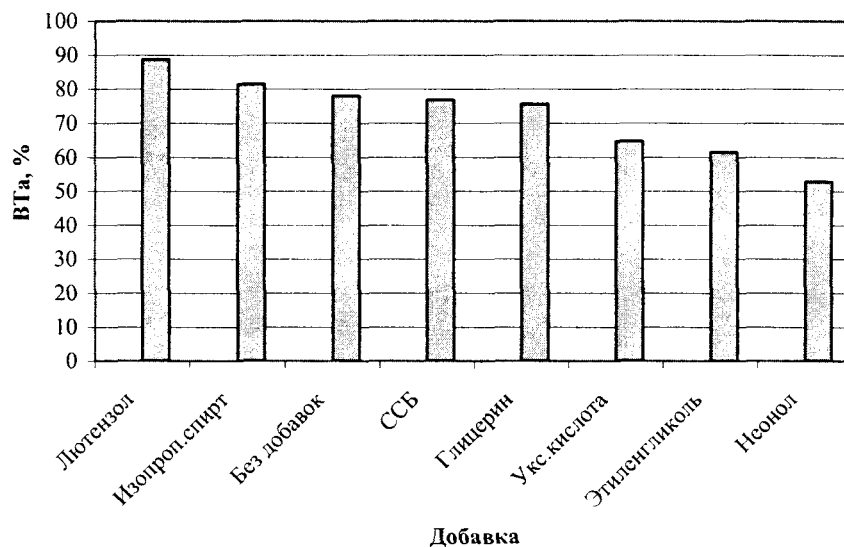


Рис. 2. Влияние добавок на анодный выход свинца по току

Скорость растворения свинца также зависит от вида добавки (рис. 3.).

Скорость растворения свинца напрямую зависит от плотности тока (см. рис. 1. и рис. 3.). Исключение составляет этиленгликоль, введение которого приводит к повышению скорости растворения свинца без повышения допустимой катодной плотности тока по сравнению с исходным электролитом.

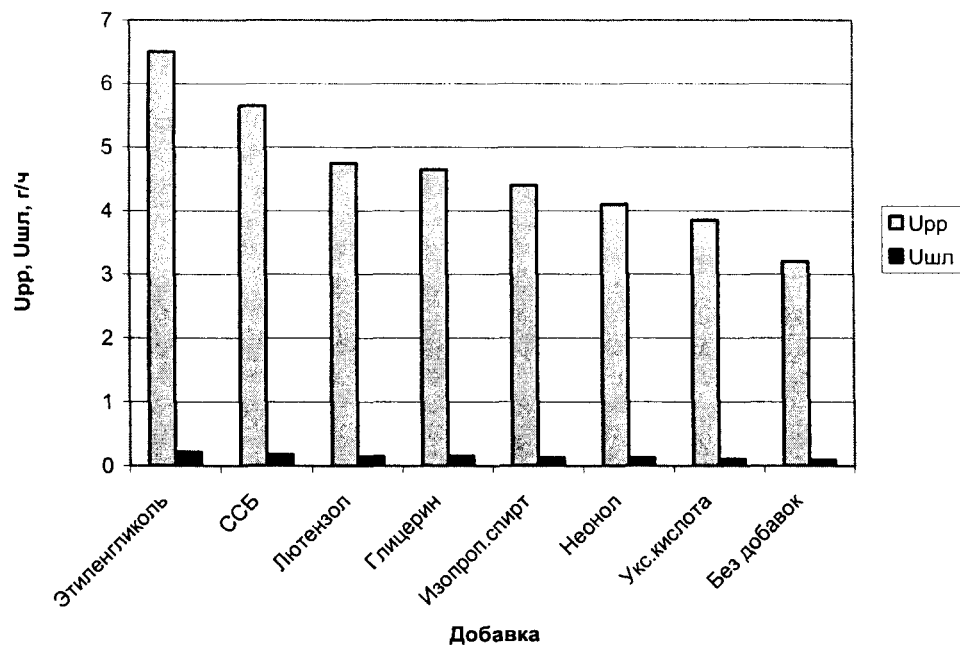


Рис. 3. Влияние добавок на скорость растворения активной массы пластины и скорость опадения шлама

Для получения полной картины влияния добавок на анодные процессы дополнительно анализировалось влияние добавок на скорость опадения шлама с аккумуляторной пластины (рис. 3.). Опадение массы с пластины является крайне нежелательным и как видно из рис. 3 этот процесс является лимитирующим при выборе добавки, поскольку скорость опадения шлама тем больше, чем выше плотность тока. Так наибольшая скорость опадения соответствует наибольшей скорости растворения материала пластины и наблюдается при введении ССБ, дающей наибольшую катодную плотность тока. Исключение составляют этиленгликоль и глицерин, при введении которых наблюдается наибольшая скорость опадения шлама при обусловливаемой ими сравнительно низкой плотности тока.

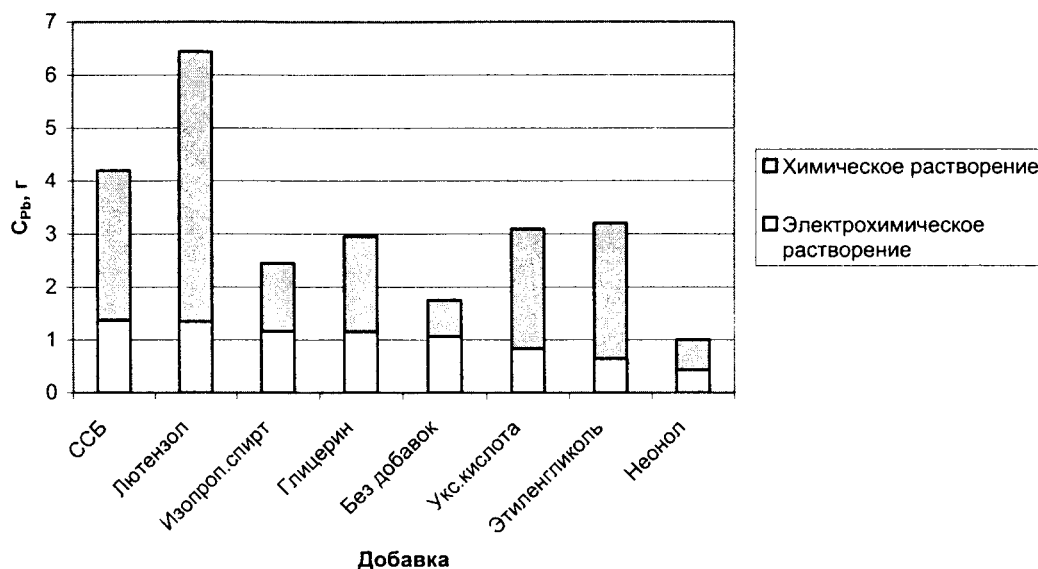


Рис. 4. Влияние добавок на вклад химической и электрохимической стадии в процесс растворения свинца

Как видно из рис. 4, только в электролите без добавок количество свинца, растворившегося электрохимически больше, чем химически растворившегося. В остальных же случаях, химические процессы преобладают и обуславливают наибольшие значения количества растворенного свинца при введении лютезола, ССБ, этиленгликоля и уксусной кислоты. В случае введения неонла интенсивности химического и электрохимического растворения сопоставимы.

Анализ результатов исследования

Исходя из результатов эксперимента можно описать влияние добавок на процесс коррозионно-электрохимического растворения металла для эффективного управления процессом электрохимической переработки СКА.

В электрохимической кинетике существует несколько предположений относительно механизма ускорения или замедления ионизации металла с поверхности растворимых электродов. Однако все эти предположения в итоге сводятся к явлениям пассивации или активации электродов. В данном случае при введении добавок пассивация электродов не наблюдается, что видно из рис. 3, более того, вводимые вещества позволяют существенно активировать материал анода, ускоряя его растворение. Наиболее сильное влияние из использованных в эксперименте добавок на анодные процессы оказывает этиленгликоль и ССБ, позволяя увеличить скорость растворения активной массы в 2 раза.

Возможно, интенсификация анодного растворения активированной массы положительной пластины обусловлена образованием адсорбционного слоя в прианодном пространстве, состоящего из анионов или молекул вводимых добавок. Известно также, что важную роль играет тип анионов, накапливающихся в прианодном пространстве или частично включающихся в состав материала пластины и сводится к способности определенных анионов пассивировать или активировать анод. Факт повышения скорости растворения при введении в электролит глицерина и этиленгликоля, дающими относительно небольшие плотности тока позволяет предположить, что в данном случае определяющим является то, что ионы OH^- способны при определенных условиях в значительной степени активировать материал анода и ускорить его растворение [9].

Процесс коррозии металлов в электролитах, как правило, имеет электрохимическую природу, т.е. подчиняется основным законам электрохимической кинетики. В то же время известны случаи, когда на отдельных стадиях коррозии или параллельно с электрохимическим процессом имеет место химический механизм коррозии (ионизации) металлов. Это подтверждается экспериментальными данными, приве-

денними в данной статье. Особенностью химического процесса является ненаправленность электронных переходов, то есть химическая реакция не зависит от электродного потенциала. Из вышесказанного следует, что изменение кинетики процессов (в данном случае ускорение процесса растворения металла пластины аккумулятора) невозможно за счет направленного действия электрической энергии.

В данном случае электрохимические процессы идут с меньшей скоростью, чем химические (рис. 4.). Литературные данные свидетельствуют о том, что в таких случаях торможение электродных реакций не связано с химическим превращением, и на образование конечных продуктов суммарной реакции расходуется меньшее количество электричества.

Кроме того, вполне вероятно, что повышение скорости растворения и опадания шлама (за счет химической стадии процесса) некоторыми органическими добавками обусловлено, кроме всего прочего, механохимическими эффектами, происходящими в трещинах пористой активной массы пластины во время переработки, так называемым эффектом Ребиндра [10]. Предположительно, в данном случае скорость коррозии (ионизации) металла определяется как анодной поляризацией, так и повышением коррозионной активности электролита, проявляющейся вследствие изменения его анионного и катионного состава при введении добавок.

Возможность химических превращений должна учитываться как при оценке кинетики процессов коррозии, так и при выборе средств интенсификации коррозии (ионизации) [11].

Таким образом, путем введения добавок в электролит, используемый для переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, можно существенно повысить скорость растворения аккумуляторных пластин, тем самым повысив скорость переработки опасных свинецсодержащих отходов.

Полученные данные могут быть использованы для дальнейших исследований способов ускорения анодных процессов при переработке свинцово-кислотных аккумуляторов.

РЕЗЮМЕ

У статті розглянуті передумови створення нової екологічно чистої технології переробки відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів. Описані переваги електрохімічного методу переробки відходів свинцево-кислотних акумуляторів. В статті також поставлені задачі для вирішення проблеми прискорення анодних процесів при переробці свинцево-кислотних акумуляторів вказаним методом, а також описані деякі результати лабораторного експерименту з вивчення корозійно-електрохімічної поведінки акумуляторних пластин, що переробляються, із застосуванням електрохімічного методу.

SUMMARY

Pre-conditions of creation of a new environmentally appropriate technology of the worked lead-acid accumulators processing are considered in the article. Advantages of electrochemical method of wastes of lead-acid accumulators processing are described. In the article the tasks for the decision of the problem of acceleration of anode processes at processing of accumulators are also put by the indicated method, and some results of laboratory experiment on the study of corrosive-electrochemical conduct of the processed accumulator plates with application of electrochemical method for lead-acid batteries processing are described.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Исаева Н. В., Дементьев Д. О. Перспективы снижения загрязнения окружающей среды при переработке отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов // Матеріали II Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів». – 2003. – Т.2. – С. 75-76.
2. Теоретические основы электрохимии. Левин А.И. – М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
3. Прикладная электрохимия / Под ред. Томилова А.П. – М.: «Химия», 1984. – 519 с.
4. Исаева Н.В., Сердюк А.И., Червонцева Н.Н. Влияние ПАВ на процессы осаждения свинца при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов // Вестник ДонДАБА. – 2004. – Выпуск 4 (46). – С. 58-62.
5. Якимчук Д.П., Сердюк А.И., Подмарков В.И. Воздействие концентрации соли свинца на кинетику выделения свинца в электрохимической технологии переработки утильных аккумуляторов // Вісник ДДАБА. – 2001. – № 6 (31). – С. 59-62.
6. Якимчук Д.П., Сердюк А.И., Червонцева Н.Н. Влияние ПАВ на процессы электрохимического осаждения свинца // Проблемы экологии. – 1999. – № 2. – С. 36-41.
7. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. – М.: Машиностроение, 1978. – С.115-122.
8. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов / Родионов А.И., Кузнецов Ю.П. – М.: Химия, 1985. – 352 с.
9. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. – М.: «Наука», 1966. – 222 с.
10. Механохимия металлов и защита от коррозии. Гутман Э.М. – М.: «Металлургия», 1974. – 232 с.
11. Электрохимическая защита от коррозии. Люблинский Е.Я. – М.: Металлургия, 1987. – 96 с.

Надійшла до редакції 19.06.2006 р.

АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕПЛОМАССОБМЕНА НА ВЫЕМОЧНЫХ УЧАСТКАХ ГЛУБОКИХ ШАХТ

Г.В.Аверин, Р.А.Ктейшат, А.К.Яковенко*

Донецкий национальный технический университет

**Макиевский государственный НИИ по безопасности работ в горной промышленности*

Вступление

В ближайшей перспективе развитие угольной промышленности в Донском бассейне будет происходить, в основном, за счет освоения запасов на больших глубинах, причем по сравнительно небольшому количеству глубоких шахт. В настоящее время 25 шахт (технических единиц) ведут горные работы на глубине более 1000 м. Глубокие шахты обеспечивают около 20% всей добычи угля в Украине, причем всего 15 крупных глубоких шахт дают более 90% этого количества добычи. Некоторые шахты начали работы по подготовке горизонтов на глубине до 1300÷1400 м и более (шахты имени Засядько, Бажанова, Сковинского, «Прогресс», «Шахтерская-Глубокая»). При отсутствии систем нормализации тепловых условий это в ближайшем будущем приведет к резкому ухудшению и без того тяжелых условий работы шахтеров в забоях наиболее глубоких шахт Донбасса. Для таких шахт актуальным становится вопрос достоверного прогноза тепловых условий.

Поэтому при прогнозировании климатических условий в шахтах сегодня следует использовать методики, ориентированные на условия конкретных глубоких шахт без обобщения статистических данных по широкой группе объектов, как это принято, например, в [1]. В этом случае необходима конкретизация эмпирических закономерностей и обобщение экспериментальных данных по каждой глубокой шахте.

Методика и характеристика объектов исследования

Исходя из целей работы, в качестве объектов исследования выбирались выемочные участки действующих глубоких шахт без кондиционирования и при кондиционировании рудничного воздуха для которых имелись тепловые съемки на всем протяжении вентиляционной струи от начала воздухоподающей выработки до конца вентиляционной выработки. Схема расположения замерных пунктов и измеряемые параметры вентиляционного воздуха приведены на рис. 1.

Методика проведения тепловых съемок в горных выработках и обработки результатов определена руководящим документом [2] и является общепринятой. Шахты и выемочные участки выбирались из условия репрезентативного представления глубоких шахт Донбасса. С этой целью собирались имеющиеся экспериментальные данные полученные различными организациями в разные годы при исследовании теплового режима основных 15 глубоких шахт, работающих в настоящее время. Для анализа было отобрано для последующей статистической обработки данных более 100 тепловых съемок на 40 выемочных участках без охлаждения воздуха. Результаты тепловых съемок были выполнены МакНИИ и ДонНТУ в 1980-2000 годах.

Указанные выемочные участки отличались отработкой пологих и наклонных пластов мощностью от 0,7 до 1,7 м на глубине от 600 до 1300 м по сплошной и столбовой системам разработки. Проветривание участков осуществлялось преимущественно по прямоточной и возвратноточной схемам проветривания. Управление горным давлением проводилось полным обрушением. Горные породы представлены сланцами, песчаниками и известняками. Температура горных пород в выборке наблюдений составляла 25÷43°C, расход воздуха на проветривание участков был в пределах 400÷1500 м³/мин. Длина участков воздухоподающих и вентиляционных выработок составляла 300÷1500 м, длина лав 140÷240 м, а нагрузка на очистной забой от 300 до 1500 т/сут.

Среди выемочных участков с искусственным охлаждением воздуха для последующей статистической обработки данных было отобрано более 50 тепловых съемок на 23 выемочных участках глубоких шахт. Характеристика данной выборки наблюдений отличается меньшими диапазонами изменения параметров, характеризующих выемочные участки, но, в целом, соответствует той, что приведена выше.

Собранный объем статистических данных позволил изучить закономерности формирования процессов тепломассообмена на выемочных участках и провести сравнительный анализ формирования тепловых режимов в различных условиях.

Статистический анализ шахтных экспериментальных данных

Взаимосвязь приращений энтальпии и влагосодержания влажного воздуха в горных выработках глубоких шахт установленный факт, подтвержденный рядом исследований [3-7]. Однако глубоко данная закономерность для конкретных шахт экспериментально не изучалась. В плане анализа закономерностей процессов тепломассообмена на всем протяжении движения вентиляционной струи в горных выработках интересно установление для выемочных участков зависимостей вида:

$$\Delta i = a \cdot \Delta x + b; \quad \Delta x = a_1 \cdot \Delta i + b_1, \quad (1)$$

где Δi , Δx – соответственно, приращения энтальпии и влагосодержания влажного воздуха на достаточно протяженном участке горной выработки; a, b, a_1, b_1 – постоянные коэффициенты, зависящие от вида горной выработки и тепловлажностных параметров воздуха.

Многие авторы для различных горных выработок по всей группе глубоких шахт Донбасса приводят параметры уравнений (1), определенные путем обработки экспериментальных данных. Обычно коэффициенты корреляции для уравнений (1) достаточно высоки и лежат в пределах 0,85 – 0,95. В работе [5] для шахт Донбасса определены параметры уравнений (1), которые равны: для воздухоподающих выработок $a_1 = 0,270$ кДж/кг, $b_1 = 0,21$ кг/кг; для очистных выработок $a_1 = 0,296$, $b_1 = 0,16$; для вентиляционных выработок $a_1 = 0,326$, $b_1 = -0,04$, соответственно.

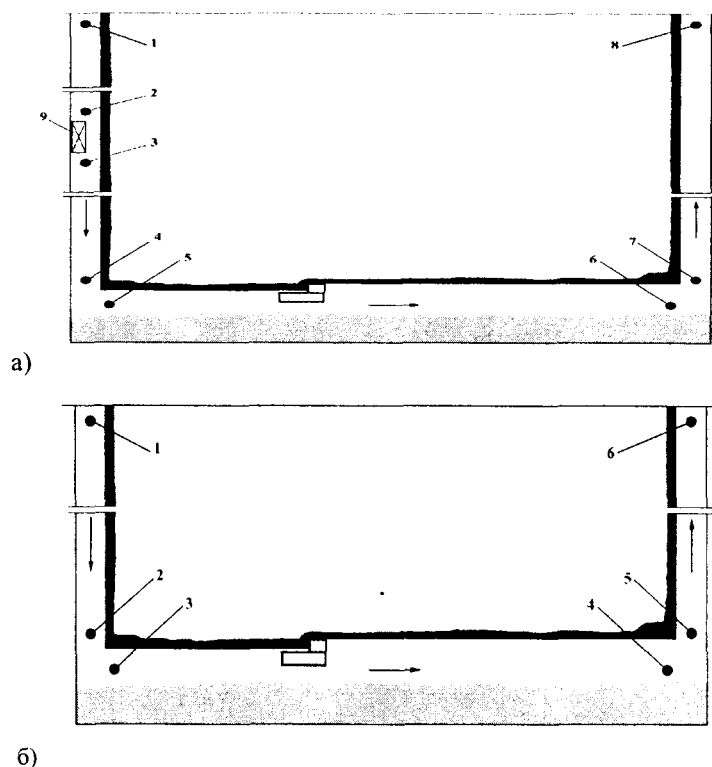


Рис. 1. Схема расположения замерных пунктов и измеряемые параметры вентиляционного воздуха при проведении тепловых съемок на выемочном участке: а – при охлаждении рудничного воздуха; б – без охлаждения рудничного воздуха; 1 – 8 точки замеров тепловлажностных параметров и расхода воздуха; 9 – воздухоохладитель

В работе [6] для очистных выработок без охлаждения воздуха и с управлением кровлей полным обрушением рекомендованы следующие параметры уравнения (1): $a = 3776$ кДж/кг, $b = -0,41$ кДж/кг. Для очистных выработок с охлаждением воздуха соответственно $a = 2692$, $b = 5,10$. Авторы указанных работ отмечают зависимость параметров уравнений (1) от тепловых условий в выработках.

В данной работе для конкретных шахт определялись параметры уравнения (1) и исследовалась их зависимость от тепловлажностных условий в горных выработках выемочных участков для различных выборок сгруппированных опытных данных. Группировка данных осуществлялась преимущественно для горных выработок выемочных участков по каждой конкретной шахте. На рис. 2 – 4 и таблице 1 представлены результаты обработки экспериментальных данных для глубоких шахт Донбасса. Из приведенных данных видна тесная зависимость приращений энтальпии и влагосодержания при нагреве воздуха в горных выработках выемочных участков, которая характеризуется высокими коэффициентами корреляции $R_k = 0,92 \div 0,99$. По мере движения влажного воздуха по выработкам выемочного участка интенсивность теплообмена снижается из-за увеличения доли тепла, переносимого с испарением влаги. Это видно по уменьшению значений коэффициента a , который в обводненных шахтах приближается к значению теплоты парообразования воды $r = 2500$ кДж/кг. Данный факт указывает на перенос тепла в вентиляционных выработках исключительно за счет испарения влаги с почти предельным насыщением влажного воздуха водяным паром на выходе выемочного участка. Для воздухоподающих выработок доля тепла, которая идет на увеличение температуры воздуха, достаточно существенна. Очистные выработки занимают по интенсивности теплообмена промежуточное значение.

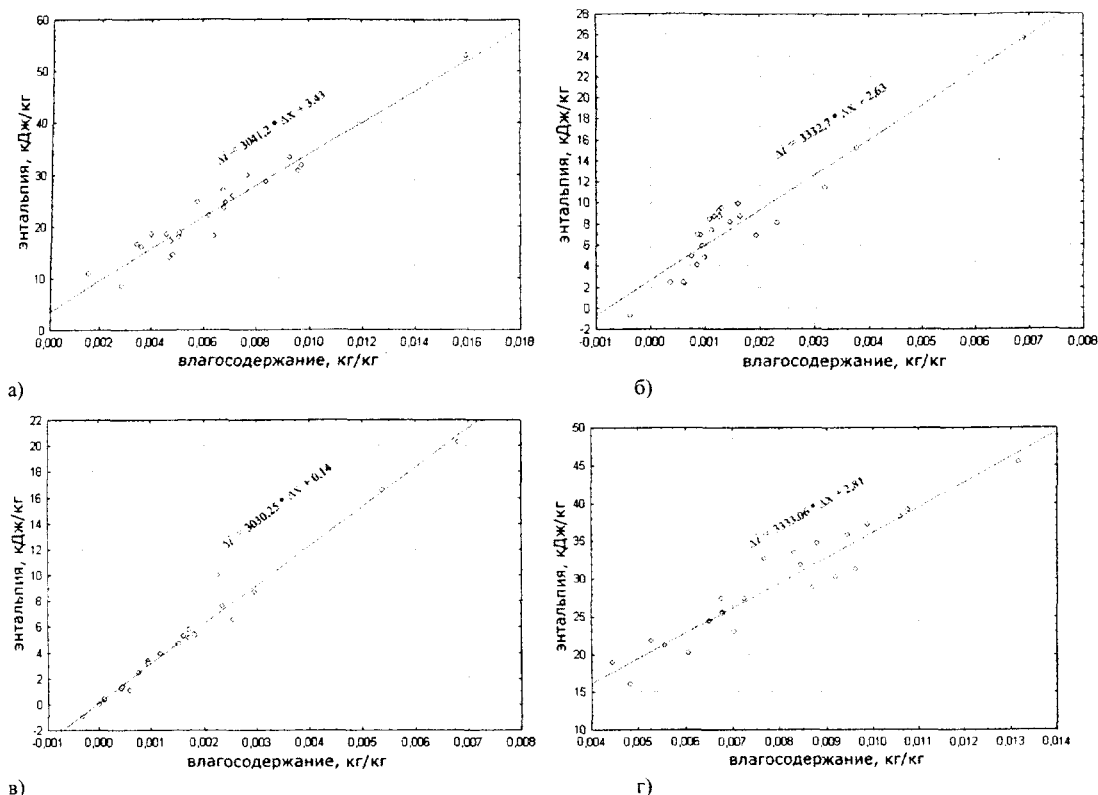


Рис. 2. Приращение энтальпии влажного воздуха в зависимости от влагосодержания на выемочных участках шахты им. В.М. Бажанова: а – очистные выработки; б – воздухоподающие выработки; в – вентиляционные выработки; г – выемочные участки

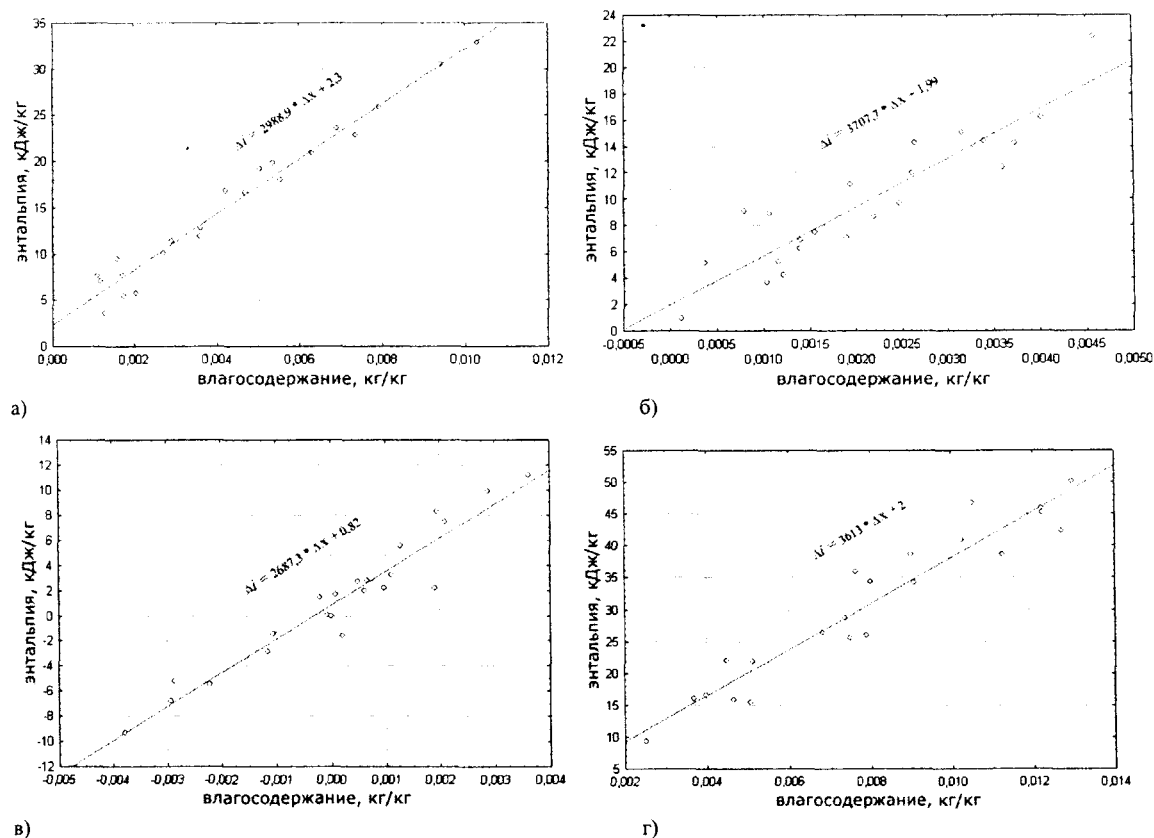


Рис. 3. Приращение энтальпии влажного воздуха в зависимости от влагосодержания на выемочных участках шахты Шахтерская-Глубокая: а – очистные выработки; б – воздухоподающие выработки; в – вентиляционные выработки; г – выемочные участки

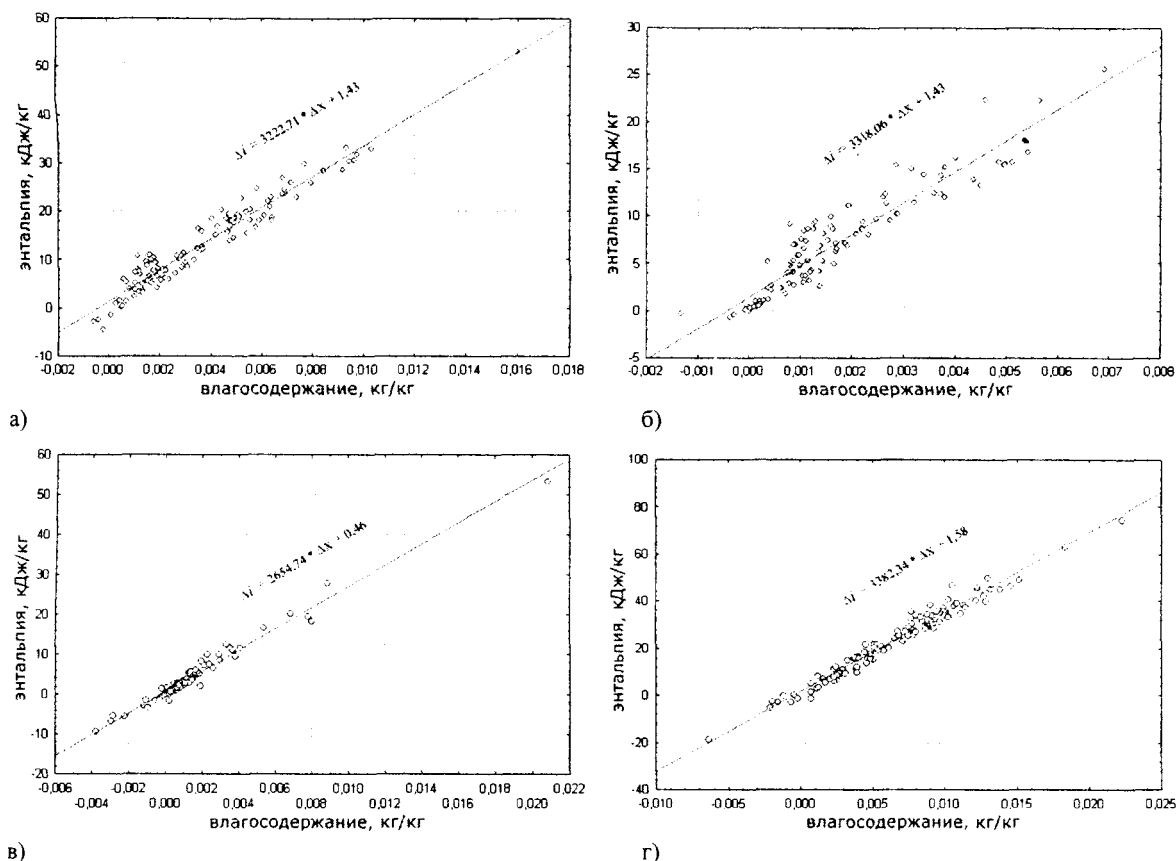


Рис. 4. Приращение энтальпии влажного воздуха в зависимости от влагосодержания на выемочных участках глубоких шахт Донбасса: а – очистные выработки; б – воздухоподающие выработки; в – вентиляционные выработки; г – выемочные участки

Таблица 1. Параметры уравнения (1) для выемочных участков глубоких шахт

Шахта, выработка	Параметры		Станд. ошибка		R_k	Число экспер.
	a	b	a	b		
ш. В.М. Бажанова						
Воздухоподающие выработки	3332,7	2,63	256,2	0,53	0,94	24
Очистные выработки	3041,2	3,43	173,6	1,20	0,97	24
Вентиляционные выработки	3030,2	0,14	95,4	0,13	0,99	24
Выемочный участок в целом	3333,1	2,81	216,9	1,79	0,96	24
ш. Шахтерская-Глубокая						
Воздухоподающие выработки	3707,7	1,99	365,7	0,89	0,92	22
Очистные выработки	2988,9	2,30	116,9	0,60	0,99	22
Вентиляционные выработки	2687,3	0,82	165,0	0,31	0,96	22
Выемочный участок в целом	3613,0	2,01	242,0	2,01	0,96	22
Глубокие шахты Донбасса – выработки без охлаждения воздуха						
Воздухоподающие выработки	3318,1	1,43	119,3	0,27	0,94	109
Очистные выработки	3222,7	1,43	78,4	0,37	0,97	109
Вентиляционные выработки	2654,7	0,45	41,0	0,12	0,99	109
Выемочный участок в целом	3382,4	1,58	58,9	0,46	0,98	109
Глубокие шахты Донбасса – выработки с охлаждением воздуха						
Воздухоподающие выработки	4119,0	1,53	142,2	0,37	0,96	80
Очистные выработки	3218,9	3,07	140,1	0,41	0,93	80
Выемочный участок от пункта охлаждения до конца лавы	3539,5	5,01	103,0	0,52	0,97	80

Анализ выборок опытных данных указывает на то, что хотя и есть общие закономерности характерные для всей группы глубоких шахт, однако имеются и особенности в процессах теплообмена для конкретных шахт (табл. 1).

В связи с интенсивным нагревом воздуха по пути движения вентиляционной струи параметры влажного воздуха в вентиляционных выработках слабо зависят от тепловлажностных условий на входе в

воздухоподающую выработку. Поэтому зависимость коэффициентов в уравнении (1) от тепловлажностных параметров воздуха исследовалась для воздухоподающих и очистных выработок на примере анализа экспериментальных данных при охлаждении и без охлаждения рудничного воздуха. На рис. 5 дано сравнение опытных данных по шахте им. газеты «Социалистический Донбасс». Из приведенных рисунков видно, что для очистных выработок коэффициенты a и b практически одинаковы для лав с охлаждением и без охлаждения воздуха. Для воздухоподающих выработок наблюдаются существенные отличия как в интенсивности процессов тепломассообмена (в значениях коэффициентов a и b), так и в общих количествах тепла и массы водяного пара поглощаемых воздухом (в величинах приращения энтальпии и влагосодержания). Эти факты подтверждаются также проверкой статистических гипотез однородности данных и данными таблицы 1.

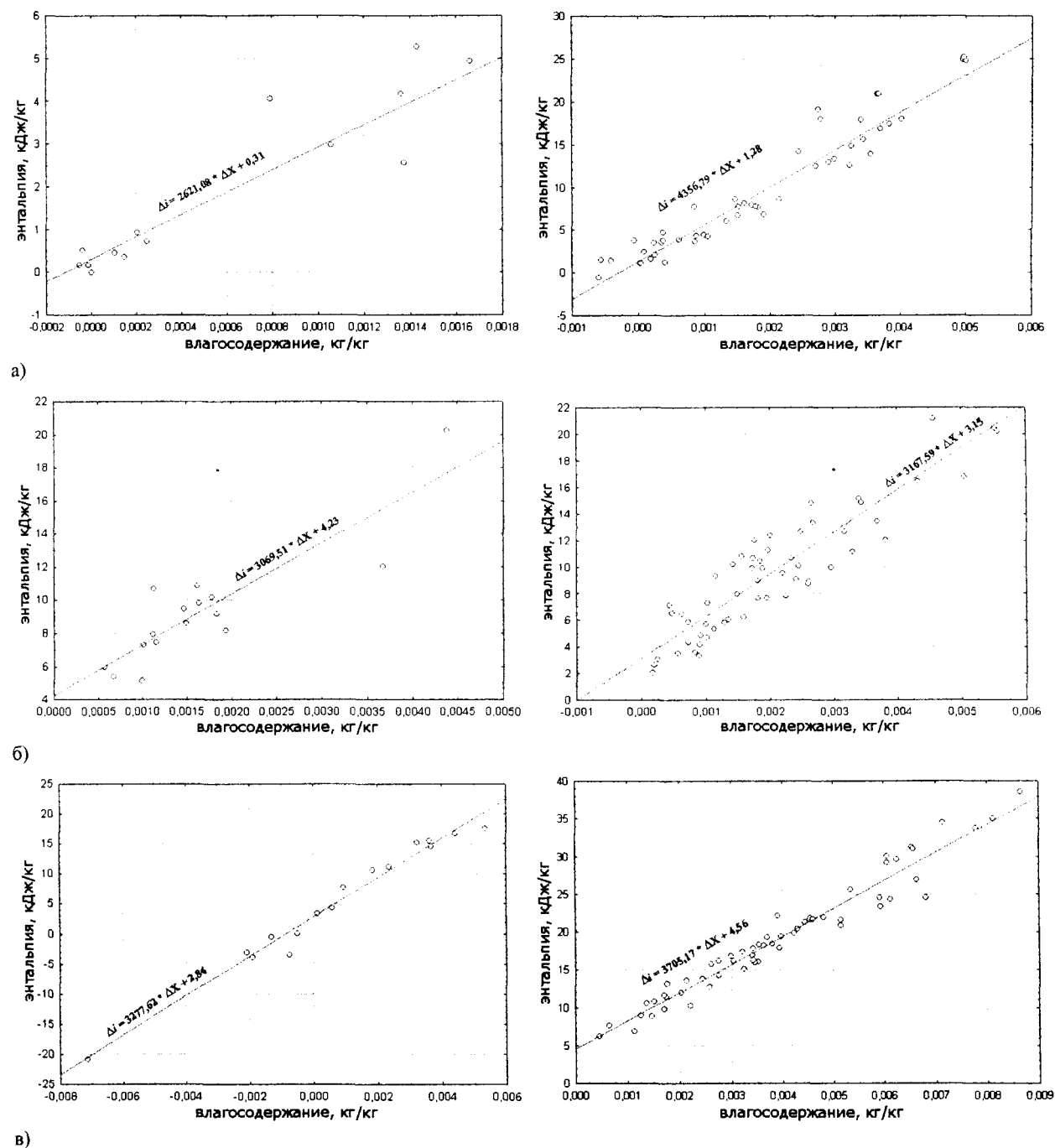


Рис. 5. Приращение энтальпии влажного воздуха в зависимости от влагосодержания на выемочных участках шахты им. газеты «Социалистический Донбасс» при искусственном охлаждении воздуха (правые рисунки) и без охлаждения воздуха (левые рисунки): а – воздухоподающие выработки; б – очистные выработки; в – выемочные участки.

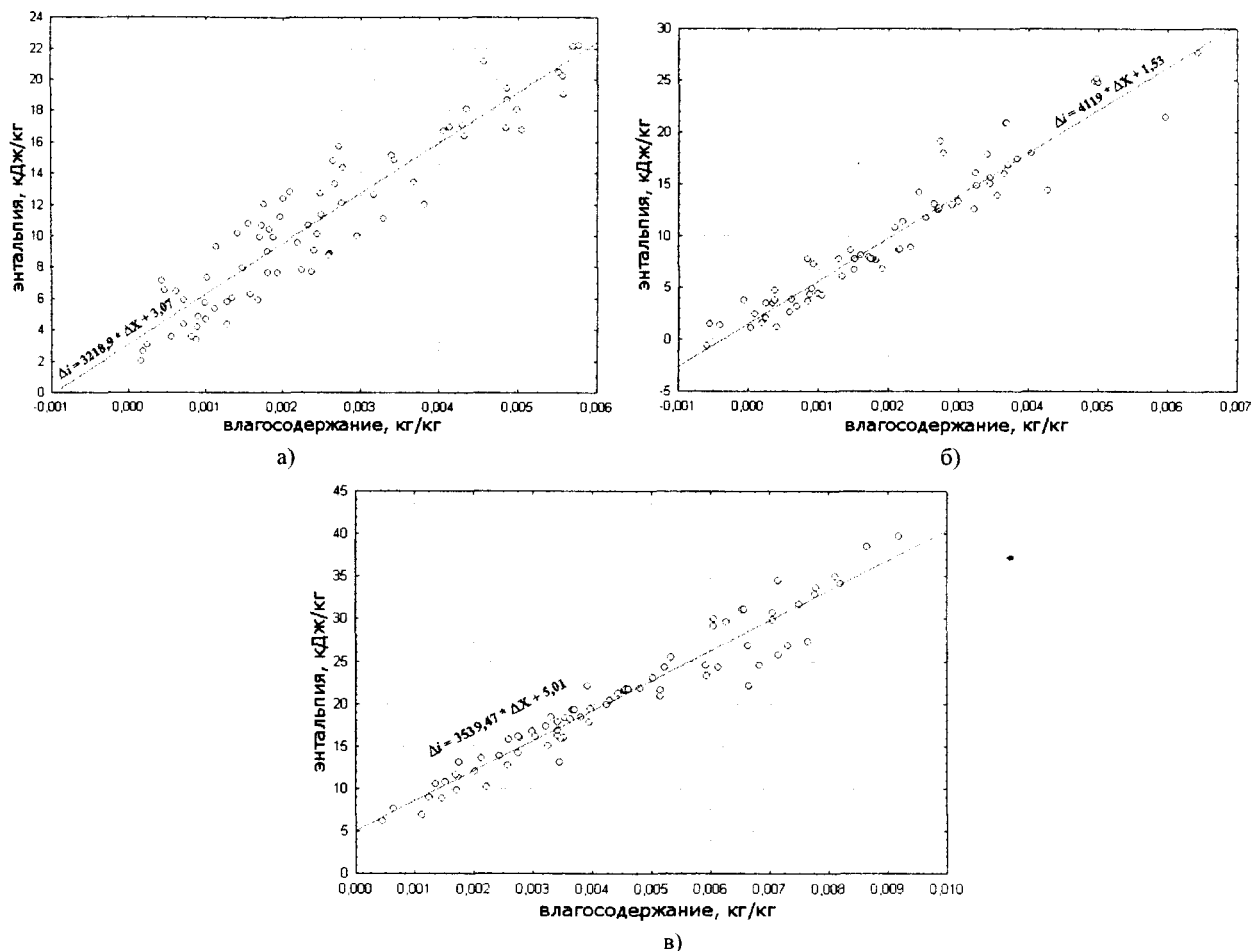


Рис. 6. – Приращение энтальпии влажного воздуха в зависимости от влагосодержания на выемочных участках глубоких шахт Донбасса при искусственном охлаждении воздуха: а – очистные выработки; б – воздухоподающие выработки; в – выемочные участки от пункта охлаждения до конца лавы

Таким образом, при моделировании процессов тепломассообмена в воздухоподающих выработках глубоких шахт необходимо использовать данные таблицы 1, полученные для условий охлаждения воздуха. Для очистных выработок с охлаждением воздуха возможно использование закономерностей, которые характеризуются общей зависимостью (1), полученной для конкретных глубоких шахт по экспериментальным данным тепловых съемок в лавах без охлаждения воздуха.

Из приведенных данных видно, что процессы тепломассообмена для конкретных глубоких шахт имеют свою специфику. Хотя для групп шахт экспериментальные данные дают высокие корреляционные связи, обработка данных для отдельно выбранных шахт дает статистические зависимости более высокой значимости.

Выполненные исследования позволяют адаптировать модели тепломассопереноса к условиям конкретных шахт и получить прогнозные результаты более высокой точности и достоверности, нежели по действующим методикам прогноза температурных условий в глубоких шахтах.

Выводы

Выполнен сравнительный анализ процессов тепломассообмена на выемочных участках при искусственном охлаждении и без охлаждения воздуха. На основе статистических данных установлены зависимости, характеризующие приращения энтальпии от изменений влагосодержания влажного воздуха для воздухоподающих, очистных и вентиляционных выработок выемочных участков основных глубоких шахт Донбасса.

РЕЗЮМЕ

Виконаний порівняльний аналіз процесів тепломасообміну на висемочних ділянках глибоких шахт Донбасу при штучному охолодженні і без охолодження повітря. На основі статистичних даних встановлені залежності, що характеризують прирости ентальпії від змін вологості вологого повітря для дільничних виробок основних глибоких шахт.

SUMMARY

The comparative analysis of heat and mass exchange processes on excavation sites of deep mines in Donbass at artificial cooling and without cooling air was carried out. On the basis of the statistical data the dependences describing an enthalpy gain from changes of a humidity capacity of humid air for local mine working of the main deep mines are established.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Единая методика прогнозирования температурных условий в угольных шахтах. – Макеевка-Донбасс:Изд. МакНИИ, 1979. – 196 с.
2. Руководство по проведению тепловых съемок на угольных шахтах.- Макеевка: Изд. МакНИИ, 1982. – 68 с.
3. Аверин Г.В., Яковенко А.К., Черниченко А.К. Закономерности тепломассопереноса в горных выработках глубоких шахт // Матер. 24-межд. конф. ин-тов по безопасности работ. Ч 2, 1991, с. 340 – 351.
4. Бобров А.И., Аверин Г.В. Теоретические основы переноса импульса, тепла и примеси в горных выработках. – Макеевка-Донбасс: Изд. МакНИИ, 1994. – 270 с.
5. Перепелица. В.Г. Научные основы создания нетрадиционного способа охлаждения воздуха и закладки выработанного пространства глубоких шахт. – Дис. на соиск. уч. степени докт. техн. наук. ИГТМ НАН Украины, Днепрпетровск. 1999.
6. Яковенко А.К. Методы прогноза и нормализации тепловых условий в высокопроизводительных лавах глубоких угольных шахт. Автореферат канд. дисс. – Макеевка-Донбасс: Изд. МакНИИ, 1985.- 18с.
7. Janisitz J. Statistische Auswertung von klimamessungen // Gluckauf-Forschungshefte, 1979,-№ 6, p. 258 – 263.

Надійшла до редакції 17.05.2006 р.

УДК 622.5:504.453

**КОМПЛЕКСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІЧКОВОЇ ЕКОСИСТЕМИ ДОНБАСУ В УМОВАХ
ЗАБРУДНЕННЯ СКИДНИМИ ШАХТОВИМИ ВОДАМИ
(НА ПРИКЛАДІ РІЧКИ СОЛОНОЇ)***В.І.Онищенко*, А.С.Кириленко*****Дніпропетровське відділення Українського державного геологорозвідувального інституту,****Дніпропетровський національний університет***Вступ**

Донбас відноситься до регіонів із катастрофічною екологічною ситуацією, а річки Донбасу є одними з найбільш забруднених як в Україні, так і в Європі [1]. Однією із найбільш серйозних і складних екологічних проблем Донбасу є значні обсяги скидних шахтових вод, що подаються із шахт на поверхню та негативно впливають на довкілля і, в першу чергу, на еколого-гідрохімічний стан річок. В останні роки ситуація значно погіршилася внаслідок масового закриття та затоплення вугільних шахт, із яких на поверхню землі, а потім в річки Донбасу, надходять шахтові води із значно погіршеним і практично невідомим якісним складом.

Річки басейнів Самари, Кальміуса, Міуса та Сіверського Дінця перевантажені забруднюючими речовинами. При недостатній забезпеченості Донбасу прісними водами виникає ситуація, коли, в першу чергу в меженний період, об'єми скидних шахтових вод, що поступають в річки, перевищують в 2-3 рази їх природний стік [2].

У водяних (куди відносяться і річкові) екосистемах нерозривно зв'язані неживе середовище (абіотичні компоненти – вода, донні відклади, фізико-хімічні фактори середовища) та біота – багатокомпонентний комплекс угруповань та популяцій рослин, тварин, мікроорганізмів [3]. На жаль, у більшості відомих нам робіт, що присвячені дослідженню гідроекосистем в умовах забруднення скидними шахтовими водами, розглядаються лише окремі складові частини водяної екосистеми: вода [4, 5, 6], донні відклади [7, 8], водорості [9, 10, 11, 12], макрзообентос [13] та ін. Дуже мало робіт, в яких дається комплексна оцінка стану гідроекосистеми в умовах забруднення [14, 15, 16]. Обмежена також кількість (не більше 10) мікроелементів-забруднювачів, які визначають в скидних шахтових водах, хоча відомо, що вугілля як природний сорбент, а також шахтові води, містять широкий комплекс мікроелементів, більшість із яких є потенційно небезпечними [17, 18, 19].

Матеріали та методи досліджень

Річка Солоня (права притока р. Вовчої) за своїми гідрологічними і гідрохімічними показниками є типовою річкою Донбасу. Її водний режим майже повністю (особливо в період літньо-осінньої межени) формується за рахунок скидних шахтових вод. Природний витік (джерело в безіменній балці) формує струмок, що за 1 км впадає в ставок с. Михайлівка, звідки витік відсутній. У верхів'я Солоні (4 км нижче природного витоку) по балці Лисичій поступають скидні води із шахт ім. Коротченка і «Росія» загальним обсягом близько 800-900 м³/год. Річка Солоня частково зарегульована русловими ставками – Воєнкоматівський і Міський у верхів'ї та поблизу с. Жовте (на відстані 1; 2,5 км і 15 км відповідно від гирла балки Лисича).

Для комплексних досліджень екосистеми Солоні, що проводилося в серпні 2001 та 2004 рр., по річці було закладено 22 станції, на яких проводився відбір літохімічних (донних), гідрохімічних (визначення макро- і мікроелементного складу) та гідробіологічних (визначення видового складу та кількісних показників) проб. Аналіз відібраних проб проводився за загальноприйнятими в гідрохімії та гідробіології методиками. Мікроелементний аналіз проб води та донних відкладів проводився методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, який вирізняється високою чутливістю і широким спектром (близько 70) мікроелементів, що визначаються. Аналітичні визначення проводилися в акредитованих лабораторіях з використанням приладів PlasmaQuard, VG і «Elan DRC 2».

Отримані результати та їх обговорення

Початкові станції профілю випробовування по річці Солоній (струмок у верхів'ї р. Солоні і ставок в с. Михайлівка), а також ставок біля с. Пустинка характеризують природний стік Солоні і їх можна прийняти за фонові водойми, які не забруднені скидними шахтовими водами. Вода на цих станціях має близьку до нейтральної реакцію (рН=6,2-7,9), підвищену мінералізацію (1,6-3,0 г/дм³) і високу – 4,9 г/дм³ (ставка біля с. Пустинка), невисокі вмісти азотистих сполук і органічних речовин, за винятком ставка с. Михайлівка, вода якого забруднена господарчо-побутовими скидними водами із довколишніх садіб. У воді цих водойм виявлено підвищений вміст деяких мікроелементів: Fe (до 1,38 мг/дм³), Mn (до 0,70 мг/дм³), Li (0,018-0,046 мг/дм³), Al (0,23-0,45 мг/дм³). Гідробіоценози цих водойм, особливо ставка с. Михайлівка, порівняно багаті і різноманітні. Фітопланктон ставка с. Михайлівка представлений широким спектром (23-27 видів) із 4 відділів (синьо-зелені, діатомові, евгленові, зелені) водоростей, має найбільш

високі показники вегетації (чисельність 1105,4 млн. кл/дм³ і біомаса 91,0 мг/дм³) серед усіх станцій випробування, передусім за рахунок інтенсивного «цвітіння» синьо-зелених водоростей родів *Aphanizomenon*, *Anabaena*. Фітобентос представлений діатомовими (*Navicula*) і синьо-зеленими (*Oscillatoria*) водоростями. Із 7 видів представників перифітону (5 видів діатомових, по 1 виду зелених і жовтозелених водоростей), що були виявлені у ставку, масовий розвиток має *Cladophora* (зелені водорості). Зооценоз менш багатий – зоопланктон представлений 3 видами коловерток і 2 видами гіллястовусих рачків, а зообентос – 1 видом *Diptera* (личинки комах). Береги ставка порослі очеретом (*Phragmites communis*).

Витік за греблею із ставка в період літніх досліджень був відсутній, далі йшло сухе річище. На відстані 1,5-2 км від цього ставка нижче по долині річки із гирла балки Лисича в сухе річище Солоної впадає техногенний струмок, що складається із скидних вод шахт «Росія» та ім. Коротченка з витратою 0,2-0,3 м³/с, який і формує головний потік річки.

Скидні шахтові води в гирлі балки Лисича мають сульфатний кальцієво-магнієво-натрієвий склад, кислу реакцію (рН=3,0-3,5), високу мінералізацію (4,5-4,9 г/дм³), низький вміст азотистих сполук (NH₄ – 0,0-1,4 мг/дм³, NO₂ – 0,0 мг/дм³, NO₃ – 0,0 мг/дм³), фосфатів (0,03 мг/дм³) та органічних речовин (перманганатна окислюваність 0,7-1,8 мгО/дм³). Ці води мали також дуже високий вміст таких потенційно небезпечних мікроелементів, як: Be (0,0008-0,0013 мг/дм³), Li (0,150-0,170 мг/дм³), Co (0,017-0,019 мг/дм³), Al (6,8-41,0 мг/дм³), Zn (0,01-0,15 мг/дм³), Fe (1,9-4,5 мг/дм³), Mn (6,4-9,9 мг/дм³), Ni (0,008-0,068 мг/дм³).

Далі скидні шахтові води, пройшовши шлях близько 1 км по сильно замуленому, густо порослому очеретом руслу річки, поступають у руслові ставки м. Селидове – спочатку у Воєнкоматівський, потім Міський. Якісний склад води в цих ставках, особливо у Воєнкоматівському, подібний до складу скидних вод у гирлі балки: кисла реакція (рН=3,1-3,7), підвищена мінералізація (4,0-4,8 г/дм³), низькі вмісти азотистих сполук, фосфатів та органічних речовин, дуже високий вміст токсичних мікроелементів: Be (0,0008-0,0010 мг/дм³), Li (0,100-0,225 мг/дм³), Co (0,021-0,200 мг/дм³), Al (5,4-61,0 мг/дм³), Zn (0,015-0,150 мг/дм³), Fe (1,35-15,0 мг/дм³), Mn (8,0-21,5 мг/дм³), Ni (0,046-1,600 мг/дм³).

Гідробіоценоз ставків дуже бідний. Фіто- і зоопланктон представлені поодинокими видами, що мають дуже низьку чисельність та біомасу. Представники зообентосу (ставок Воєнкоматівський), іхтіофауни і земноводних були відсутні. Однак, уже в ставку Міський склад зообентосу у пробі, що була відібрана біля берега в заростях очерету, був досить багатий – 7 видів *Diptera* (личинки комах). Це обумовлено, вірогідно, скидом у цей ставок неочишених господарчо-побутових стоків, які збагачують воду біогенними речовинами.

За греблею ставка Міського і до ставка с. Жовте на протязі 10 км водотік Солоної має струмковий характер. У річковій воді підвищення реакції води до рН=4,3-4,7, а також різке концентрації більшості мікроелементів. Гідробіоценоз на цій ділянці річки дуже бідний: фітопланктон представлений невеликою кількістю евгленових (*Euglena elenkii*) і діатомових (рід *Nitzschia*) водоростей; фітобентос – пустими стулками діатомових; зоопланктон – одиничними екземплярами коловерток, гіллястовусих і веслоногих рачків; зообентос – невеликою кількістю личинок комах і олігохет (малощетинкові черви).

В районі с. Жовтого річка зарегульована греблею і утворює ставок площею близько 15 га. Вода в ставку мала близьку до нейтральної реакцію (рН=6,9), мінералізацію 4,5 г/дм³, сульфатний кальцієво-магнієво-натрієвий склад, низький вміст азотистих сполук (NH₄ – 0,3 мг/дм³, NO₂ – 0,0 мг/дм³, NO₃ – 0,0 мг/дм³), фосфатів (0,05 мг/дм³) і органічних речовин (перманганатна окислюваність 1,1-2,4 мгО/дм³). Концентрація більшості мікроелементів у воді ставка була невисокою, за винятком марганцю – 6,7 мг/дм³, що перевищує у 67 разів ГДК згідно САНПІН 4630-88 або у 670 разів ГДК для рибогосподарського використання. Перевищували ГДК (САНПІН 4630-88) також берилій – у 1,5 раз (0,0003 мкг/дм³), літій – у 1,7-2,7 рази (0,05-0,08 мкг/дм³). ГДК для рибогосподарських водойм перевищували, крім марганцю, також ряд важких металів: нікель – у 1,3-6,8 раз (0,013-0,068 мкг/дм³), кобальт – у 4,6 раз (0,046 мкг/дм³), цинк – у 3,1 раз (0,031 мкг/дм³). Формування фітопланктону в ставку проходить, в основному, за рахунок розвитку протококових (масовий розвиток *Didymocystis planctonica*) водоростей (відділ зелені), причому загальна кількість видів найбільш висока у Солоній за греблею і досягала 21, хоча за чисельністю (9,3-31,0 млн. кл/дм³) і біомасою (1,9-4,8 мг/дм³) вона не досягала величин, які достатні для забезпечення рибопродуктивності ставка, що використовується для товарного вирощування риби (карась, короп, білий товстолобик). Фітобентос представлений, в основному, діатомовими водоростями (*Navicula*, *Cymbella*, *Cosconeis*). Перифітон представлений 9 видами водоростей, в т.ч. 6 представників діатомових, 2 – зелених, 1 – евгленових. Домінуючий вид – *Enteromorpha*. Чисельність і біомаса зоопланктону (42,1-51,6 тис. екз/м³ і 121,6-640,5 мг/м³) і зообентосу (0,96-8,3 тис. екз/м² і 1,1-10,4 г/м²) також мали досить великі значення, причому, як і в випадку з фітопланктоном, найбільш високий вміст виявлений в річці за греблею, що, вірогідно, пов'язано з «виїданням» гідробіонтів ставковою рибою.

Нижче греблі ставка річка розливається, збільшується її ширина (до 25 м) і глибина (1,5-2,0 м). Далі вниз за течією до кінцевої станції випробування (міст біля с. Новомиколаївки) вода у річці мала близьку до нейтральної реакцію, досить високу мінералізацію (4,6 г/дм³), низький вміст азотистих сполук і

більшості мікроелементів. На кінцевій станції випробовування невисоке перевищення ГДК згідно САН-ПіН 4630-88 мали лише літій ($0,044-0,072 \text{ мг/дм}^3$), алюміній ($0,68 \text{ мг/дм}^3$) і марганець ($0,25 \text{ мг/дм}^3$), що становило, відповідно, 1,5-2,4; 1,4; 2,5 ГДК.

Гідробіоценоз Солоні на цьому відрізку досить розвинутий. Кількість видів фітопланктону, що був представлений, як і фітобентос, переважно діатомовими, коливалася від 13 до 29. Показники вегетації (чисельність і біомаса) фітопланктону коливалися від 0,1 до $68,7 \text{ млн.екз/дм}^3$ та від $0,12$ до $9,0 \text{ мг/дм}^3$, відповідно. Досит високими, як для річки, були і показники зоопланктону: кількість видів 5-13, чисельність до $14,5 \text{ тис.екз/м}^3$, біомаса до $27,2 \text{ мг/м}^3$. На окремих станціях серед зообентосу зустрічалися представники класу Hirudinea (п'явки), що характерні для незабруднених водойм. Таким чином, пройшовши близько 40 км вода в річці Солоній майже повністю очищується від забруднення скидними шахтовими водами.

Зміни гідрохімічного режиму річки залежать від фізико-хімічних умов водного середовища та міграційних особливостей хімічного елемента. Як показали наші дослідження, величина сухого залишку практично не змінюється протягом усього відрізка річки, що досліджувався: $4,8 \text{ г/дм}^3$ у воді ставка Воєнкоматівський (верхів'я річки) і $4,2-4,6 \text{ г/дм}^3$ (кінцева станція випробовування на Солоній). Кисла реакція скидних шахтових вод, яка зберігається і в ставках Воєнкоматівському та Міському ($\text{pH}=3,1-4,2$), сприяє високому вмісту в ставковій воді низки важких металів (нікель, цинк, кобальт, марганець, залізо) та алюмінію. Однак, уже в ставку Міському значення pH починає поступово підвищуватися, а концентрація важких металів та алюмінію знижуватися. Значно довше (майже до кінцевої станції випробовування) зберігається у річковій воді високий вміст марганцю, міграційні властивості якого значно менше залежать від реакції водного середовища. Берилій, літій та стронцій, міграційні властивості яких не залежать від значення pH води, теж зберігають підвищені концентрації у Солоній на значному протязі. Так, берилій має підвищений вміст ($0,3 \text{ мкг/дм}^3$) у воді ставка с. Жовте, а літій і стронцій до кінцевої станції випробовування зберігають підвищені концентрації.

Із річкової води більшість мікроелементів-забруднювачів (в першу чергу важкі метали) осідають на дно і накопичуються в мулистих відкладах, а частково поглинаються представниками річкового гідробіоценозу. Вміст більшості мікроелементів у мулистих відкладах навіть на станціях відбору проб у нижній частині річки Солоні, де концентрація у воді цих мікроелементів невисока, були підвищеними і перевищували кларки для осадових порід у 2-5 разів. Це підтверджує висновки [20], що на початкових стадіях забруднення накопичення важких металів більш помітно у донних відкладах і гідробіонтах, ніж у воді. Як показали наші розрахунки, коефіцієнти накопичення мікроелементів у мулистих відкладах набагато вищі (на 2-4 порядки), ніж у вищих водних рослинах (очереті), і коливалися від одиниць ($1,2$ у миш'яка) до тисяч-десять тисяч ($3160-29200$ у міді, хрому, барію, нікелю, цинку та ін.).

Незадовільний гідрохімічний режим річки, особливо в районі скиду шахтових вод, негативно впливає на розвиток гідробіоценозу Солоні. Бідності біоценозів, в першу чергу фітоценозів, Солоні також сприяє низький вміст у річковій воді біогенних речовин (азотистих сполук, фосфатів), а також високий вміст заліза, яке здатне зв'язувати фосфати у малорозчинні солі та проявляти токсичну дію на гідробіонтів [21].

Найвищі показники (чисельність і біомаса) розвитку фітопланктону, в першу чергу за рахунок інтенсивного «цвітіння» синьозеленими водоростями родів *Arhanizomenon*, *Aphanizomenon*, що характерно для евтрофних ставків, зафіксовані в ставку с. Михайлівка, який не зазнає впливу скидних шахтових вод і має підвищений вміст біогенних речовин.

Всього у водоймах річки Солоні виявлено 113 видів із 6 відділів водоростей. На першому місці по кількості видів знаходяться діатомові водорості – 42 види. Дещо менше було зелених – 34 видів. За ними знаходяться евгленові водорості – 17 видів і синьозелені – 15 видів. Відділ дінофлагелятових водоростей був представлений усього лише 4 видами. Відділ жовто-зелених представлений родом *Vaucheria*.

Слід відзначити, що ще в 1931 р. після експедиції по Солоні та Вовчій М.О.Гордієнко писав: «...планктон річок небагатий як з якісного, так і з кількісного боку, за винятком піднесення кількісної вегетації планктону для І ст. (ставок с. Михайлівка) за рахунок *Oscillatoria Agardhii* та на кількох станціях Солоні та Вовчої за рахунок розвитку діатомей» [22].

Більшість видів за екологічною характеристикою відносяться до індіферентів, які широко розповсюджені у водоймах різних типів. Багато видів відносяться до солонуватоводних, з яких найчастіше зустрічалися діатомові із родів *Amphiprota*, *Amphora*, *Cymbella*, *Melosira*, *Nitzschia*, *Synedra*. Іноді виявлялися галофілі («солелюбні»), як, наприклад, *Biddulphia levis* з варіаціями, що більше відома як лиманна форма. Вона була виявлена в р. Солоні нижче гирла струмка Солоного.

Серед 31 видів водоростей, які являються показниками сапробності, зустрічалися, головним чином, мезосапроби, що характерні для поверхневих вод зі слабким і середнім забрудненням органічними речовинами антропогенного походження. На деяких станціях були присутні показники сильного органічного забруднення – *Euglena viridis*, *Oscillatoria tenuis*. Однак, вони не досягали більш-менш значного розвитку.

Із представників вищої водної рослинності повсюдно зустрічається очерет звичайний (*Phragmites*

australis (Cav) Trinn. ex Steud), іноді утворюючи густі зарості (до 80-90 % заростання водної поверхні). На окремих відрізку русла річки густо заросло рогозом широколистим (*Typha latifolia* L.), у невеликих кількостях зустрічається рогіз вузьколистий (*Typha angustifolia* L.), сусак зонтичний (*Butomus umbellatus* L.) і рдесник пронизанолистий (*Potamogeton perfoliatus* L.). У нижній ділянці Солоні (від с. Новотроїцьке до с. Новомиколаївка) зустрічається ряска мала (*Lemna minor* L.) і багатокорнева (*Spirodela polyrrhiza* L.), осока (*Carex*) і кушир занурений (*Ceratophyllum demersum* L.).

Кількість видів зоопланктону по станціях відбору проб невисоке і змінювалося від 1 до 9, при цьому найменшим числом видів (1-4) вирізнялися ставки Воєнкоматівський і Міський та р. Солон на відрізку від ставка Міського до ставка в с. Жовте. Слід відзначити значний розвиток ювенільних (молодих) стадій організмів майже на всіх станціях і наявність специфічних солонуватоводних представників зоопланктону *Br. plicatilis*, *Conochilus unicornis*, *Laophonte mochammed* у ставках Міський, с. Жовте і с. Пустинка.

Чисельність зоопланктону коливалася від 0,04 тис.екз./м³ до 65,60 тис.екз./м³. При цьому високі показники виявлені у ставках с. Михайлівка, с. Пустинка, с. Жовте і с. Лисівка. Найнижчою чисельністю характеризувалися струмки, р. Солон і ставок Воєнкоматівський. Біомаса зоопланктону, як і чисельність, коливалася в широких межах – від 0,12 мг/м³ до 1204,98 мг/м³. Високі величини були характерні для ставків с. Лисівка, с. Михайлівка, с. Пустинка та с. Жовте (особливо за греблею). На порядок нижче (34 мг/м³) була біомаса в ставку Маслівському, у верхів'ї р. Солоні (21 мг/м³), в р. Солоній нижче гирла струмка Солоного (27 мг/м³) і біля с. Новомиколаївки (19 мг/м³). У ставку Воєнкоматівський, у струмках і в р. Солоній на незарегульованих ділянках біомаса зоопланктону було дуже низкою.

При вивченні видового складу зоопланктону виявлено всього 34 види організмів, у тому числі 18 коловертів, 9 нижчих ракоподібних і 7 веслоногих. Найчастіше зустрічалися *Brachionus*, *Br. plicatilis*, *Quadridentatus*, *Keratella quadrata*, *Filinia longispina*, *Chydorus sphaericus*, *Moina rectirostris*, *Acanthocyclops viridis*, *Laophonte mochammed*.

Представників зообентосу у донних відкладеннях верхів'я р. Солоні, ставка Воєнкоматівський, р. Солоні біля с. Вишневе не виявлено. На інших станціях він був представлений невеликою кількістю видів – від 1 до 7. Всього виявлено 29 видів організмів з 3 класів: *Diptera* (18), *Oligochaeta* (9), *Hirudinea* (2). Переважали реофіли («любителі течії») і види, характерні для літоральної зони евтрофних водойм. Найбільшою частотою зустрічаємосяті вирізнялися *Pelopia punctipennis*, *Procladius* sp., *Tendipes plumosus*, *T. thummi*, *Culicoides* sp., *Limnodrilus hoffmeisteri*, *Psammorhynchus barbatus*. Деякі з них здатні витримувати високі значення мінералізації.

Чисельність бентосних організмів була низкою і коливалася від 0 до 8,3 тис.екз./м³. Більш високі величини були характерні лише у випадках щодо значного розвитку личинок комах (річка Солон за греблею ставка с. Жовте) і олігохет (струмок балки Сазонова й у р. Солоній нижче цього струмка за течією).

Біомаса бентосу складала від 0 до 39 г/м² і була значною в місцях розвитку личинок комах (ставок Міський, річка Солон за греблею ставка с. Жовте) та олігохет (струмок Солоний, струмок Сазонова в р. Солоні нижче цього струмка), а також у випадках наявності в пробах п'явок (р. Солон в с. Новотроїцьке, струмок балки Сазонова).

Із представників іхтіофауни у ставках с. Михайлівка, с. Лисівка, Маслівському, за свідченням місцевих жителів, зустрічається карась. Ставок с. Жовте використовується для вирощування товарної риби (короп, білий товстолобик, карась). Під час випробування в нижньому відрізку ріки (від гирла струмка Солоні і нижче за течією) візуально спостерігалася значна кількість мальків карася. Із представників земноводних у долині ріки (від балки Лозової і нижче за течією Солоні) зустрічається жаба озерна (*Rana ridibunda*).

Висновки

Водний режим річки Солоні формується в основному за рахунок скидних шахтових вод. Основні характеристики забруднення цих вод: висока мінералізація (4,5-4,9 г/дм³), кисла реакція води (pH=3,0-3,5), висока концентрація берилію, літію, стронцію, заліза, марганцю, алюмінію, нікелю, кобальту.

Скидні шахтові води вкрай негативно впливають на формування гідробіоценозу річки Солоні. Руслівні ставки Воєнкоматівський і Міський, які розміщені поблизу скиду шахтових вод, практично мертві. Вода в цих ставках класифікується як «надзвичайно забруднена». Вниз по течії відбувається природне самоочищення річкової води: підвищується реакція води (pH=6,9-8,0), значно знижується концентрація більшості мікроелементів-забруднювачів. На кінцевій станції випробування Солоні річкова вода відноситься до класу «помірно забруднена».

Гідробіоценоз річки Солоні характеризується невисоким видовим різноманіттям та низкими, на переважній більшості станцій, показниками чисельності і біомаси. Найвищі показники розвитку фітопланктону (кількість видів 23-27, чисельність 1105,4 млн. кл/дм³ і біомаса 91,0 мг/дм³) зафіксовані у ставку с. Михайлівка, який не знаходиться в зоні впливу скидних шахтових вод та має підвищений вміст у воді біогенних речовин. Найбільш високі показники розвитку зоопланктону (кількість видів від 9-10 до 15-21; чисельність від 18,8-65,6 до 584,2 тис. екз./м³; біомаса від 121,6-175,4 до 640,5-1205,0 мг/м³) виявлені в руслових ставках поблизу сіл Михайлівка, Пустинка, Лисівка, що знаходяться на значній відстані від ра-

йону скиду шахтових вод. Більшість видів фіто- та зоопланктону за екологічною характеристикою відносяться до індіферентів та солонуватоводних. Вища водна рослинність майже на всій довжині річки представлена переважно очеретом звичайним (*Phragmites communis*).

РЕЗЮМЕ

Исследовано состояние речной экосистемы (на примере реки Соленой) в условиях загрязнения сбросными шахтными водами.

SUMMARY

The status river ecosystem (on an example of the river Salty) in conditions of pollution reset by mine waters is investigated.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Панов Б.С., Шевченко О.А., Дудик А.М. и др. Современные проблемы экологии Донецкого бассейна // Геофиз. журн. НАН Украины. – 2003. – №3. – С. 124-126.
2. Кононов И.Ф., Кононова Н.Б., Денщик В.А. Кризис и самоорганизация. Шахтерские города и поселки Донбасса в период реструктуризации угольной промышленности: социальное и экологическое измерения. – Луганск: Альма матер, 2001. – 144 с.
3. Романенко В.Д. Основы экологии. – К.: Генеза, 2004. – 664 с.
4. Варенко Н.И., Ковтун Т.Н., Мурзина Т.А. Изменения химического состава воды реки Самары (Днепровской) под влияние хозяйственной деятельности // Гидробиол. журн. – 1992. – Т. 28, №5. – С. 93-97.
5. Колесник И.А. Состояние химического загрязнения рек Украины и его динамика во второй половине XX столетия // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – Київ: Ніка-Центр, 2001. – Т.1. – С. 72-78.
6. Осадча Н.М., Осадчий В.І. Особливості формування хімічного складу поверхневих вод України у 2000 р. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – Київ: Ніка-Центр, 2001. – Т. 2. – С. 379-388.
7. Даувальтер В.А. Влияние воздушных выбросов Воркутинского промышленного района на химический состав озерных донных отложений // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, №6. – С. 721-725.
8. Лубочников А.Н., Хромов А.Н. Мероприятия по уменьшению отрицательного влияния шахтных вод на окружающую среду // X Всеукраїнська наукова конференція аспірантів та студентів «Охорона навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів». – Донецьк: Донату, 2000. – Т.2. – С. 118-119.
9. Водоп'ян Н.С. Перші відомості про альгофлору шахтних вод Донбасу // Укр. бот. журн. – 1976. – Т. XXIII, №1. – С. 27-30.
10. Глушенко Л.Ф. Фитопланктон левобережных притоков р. Днепр // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Серія: Біологія. – Спеціальний випуск «Гідроекологія». – 2001. – №3 (14). – С. 142-144.
11. Мисюра А.В. Влияние шахтных вод на сообщество фитопланктона водных экосистем бассейна Самары Днепровской: Автореф. дис. ...канд. биол. наук. – Днепропетровск: 1980. – 26 с.
12. Стенина А.С. Видовой состав диатомовых водорослей водоемов-отстойников каменноугольных шахт г. Воркута (европейский Север, Россия) // Альгология. – 1999. – Т. 9, №4. – С. 48-57.
13. Загубиженко Н.И. Донные биоценозы р. Самары и водоемов-накопителей шахт Западного Донбасса // Весник ДНУ. – 2000. – С. 109-113.
14. Гуменюк Г.Б. Розподіл важких металів у гідроекосистемі прісної водойми (на прикладі Тернопільського ставу): Автореф. дис. ...канд. біол. наук. – Чернівці.: 2003. – 24 с.
15. Старнес Линн В. Реакция водных сообществ в малых реках, подвергшихся неблагоприятному воздействию открытых разработок каменного угля, на различные методы рекультивации этих земель, применяемые в восточных районах США // Восстановление и охрана малых рек: Теория и практика / Пер. с англ. под ред. К.К.Эдельштейна. – М.: Агропромиздат, 1989. – С. 218-254.
16. Шарамок Т.С. Особливості накопичення важких металів молоддю корошових риб у ставках з різними джерелами живлення: Автореф. дис. ...канд. с.-г. наук. – К.: 2004. – 21 с.
17. Клер В.Р. Концентрации малых элементов в углях и угленосных формациях // Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. – М.: Наука, 1988. – С. 67-142.
18. Онищенко В.І. Токсичні мікроелементи у скидних шахтових водах Донбасу // Наукові праці: Науково-методичний журнал «Техногенна безпека». – Миколаїв: Вид-во МДГУ ім. П. Могили, 2004. – Т.31. – Вип. 18. – С. 184-187.
19. Онищенко В.І., Шевчик А.Д., Ізмайлов С.Г. Мікроелементний склад скидних шахтових вод Донбасу // Горная геология, геомеханика и маркшейдерия. Сборник научных докладов. – Донецк: УкрНИИ НАН Украины, 2004. – С. 409-413.
20. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 310 с.
21. Багнюк В.М. Особливості самоочищення водойм, забруднених сполуками заліза // Тези доп. І з'їзду Гідроекологічного товариства України (Київ, 16-19 листопада, 1993 р.). – К., 1994. – С. 66.
22. Гордієнко М.О. Нарис мікрофітобентоса системи р. Самари (Дніпрянської). Рукопис. – Дніпропетровськ, 1931. – 166 с.

Надійшла до редакції 23.05.2006 р.

КАДМИЙ В ПОЧВАХ ГОРОДА ДОНЕЦКА

А.Б.Ступин, Г.И.Жерякова

Известно [1], что для тяжелых металлов (ТМ) и растворимых форм их токсичных соединений в организме человека не существует механизмов природного самоочищения. Кадмий занимает особое место среди ТМ. Он является одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды по ряду причин.

У кадмия очень низкий кларк (0,13 мг/кг), поэтому он относится к элементам чрезвычайно высокой токсичности [2].

Кадмий очень активен в пищевых цепях животных и человека, при этом обладает способностью к кумуляции. При поступлении с пищевыми продуктами организмом усваивается 6-8% этого металла. Накопленный кадмий плохо выводится: 50-75% от введенного количества удерживается. Период полувыведения этого металла из организма составляет 13-40 лет [1,3,4]. При длительном воздействии на человека он вызывает болезни почек, сердечно-сосудистой, нервной, иммунной систем. Отмечается влияние кадмия на кровяное давление у людей [3]. Кадмий обладает мутагенными и канцерогенными свойствами и представляет потенциальную генетическую опасность [5]. Он относится к наиболее опасным элементам не только из-за высокой токсичности, но и в связи с его широким распространением и применением при изготовлении пищевых продуктов и напитков [1].

Существует большое количество источников, выделяющих кадмий в ОС, что определяет высокую вероятность повсеместного загрязнения.

Промышленные выбросы вносят в ОС до 80% кадмия. Поэтому исследования по накоплению кадмия в промышленно развитых районах, к которым относится Донбасс, очень актуальны. Загрязнение этим металлом связано с деятельностью металлургических, химических, коксохимических заводов, электростанций, шахт и других предприятий. Кадмий распространяется путем рассеивания через атмосферу, в виде отходов производства (шлаков, шламов), промышленных сточных и грунтовых вод. Специалисты считают [6], что зона осязаемого загрязнения почв простирается примерно на 3 км в радиусе от промышленного предприятия. Следствием техногенного загрязнения является образование антропогенных биогеохимических аномалий.

Часть кадмия в загрязнение ОС вносит автомобильный транспорт. При производстве резины в качестве катализатора вулканизации используется цинк, при этом в нее попадает и кадмий, обладающий геохимическим сродством к цинку. Истирание автомобильных шин на дорогах приводит к тому, что мельчайшие частички резины с кадмием рассеиваются вблизи автострад. Так что загрязнение придорожных почв кадмием в какой-то степени характеризует качество дорожных покрытий. Кроме того, кадмий входит в состав добавок к топливу [6].

Существенную долю в общее загрязнение кадмием вносят фосфорные удобрения, пестициды, сельскохозяйственные отходы, осадки сточных вод, а также угольная зола, бытовые отходы.

Кадмий очень подвижен в почвах, то есть способен легко переходить из твердой фазы в жидкую и обратно, что затрудняет прогнозирование его поступления в растения [5]. Транслоцироваться в растения могут лишь растворимые (подвижные) формы тяжелых металлов. Доступность нативного и антропогенного кадмия различна. В условиях комбинированного воздействия антропогенных факторов опасность воздействия ТМ на сельскохозяйственную продукцию выше, так как в таких случаях возможно увеличение поступления одного токсиканта под влиянием другого. Например, синергизм Zn и Cd приводит к повышению растворимости последнего и переносу его из корней с водным потоком по апопласту, минуя пояс Каспари, в надземную часть. При попадании в растения кадмий ингибирует активность АТФ, что влечет за собой торможение процессов дыхания и фотосинтеза, нарушение клеточных мембран, подавление поглощения питательных элементов [5].

В связывании кадмия почвами большую роль при нейтральной pH играют НО-группы, оксиды железа, органическое вещество, при более низких pH – исключительно органическое вещество, а минеральные компоненты в этих процессах перестают играть какую-либо роль [5,7]. Кадмий не только сорбируется поверхностью почв, но и фиксируется за счет осаждения, коагуляции, межпакетного поглощения глинистыми минералами. В почве с щелочной реакцией среды он может образовывать труднорастворимые комплексы с сульфатами, фосфатами, гидроксильными группами, но потенциальная возможность поступления кадмия в растения в ряду других металлов все же значительно выше [8].

Отмечается существование линейной зависимости между содержанием кадмия в почве и растениях. При этом коэффициенты биологического поглощения, определяемые как отношение содержания кадмия в растении к его концентрации в почве, уменьшаются [5], то есть поглощение кадмия растениями больше на почвах с меньшим содержанием этого металла.

Антагонизм по отношению к кадмию некоторых элементов ведет к снижению растворимости этого токсиканта и переноса его из корней в различные части растения. Такими антагонистами являются катионы Na, K, Mg, Ca [5]. Снижение токсического действия кадмия на человека и животных также возможно за счет элементов-антагонистов. Наибольшее защитное действие при кадмиевой интоксикации оказывает повышенное содержание в пищевом рационе кальция, а также оптимальное сочетание белка и кальция. Человеку необходимо разнообразное сбалансированное питание, чтобы повысить устойчивость организма к воздействию кадмия и других ТМ [3].

Приводимые в литературе данные о необходимости кадмия для живых организмов противоречивы. По одним – кадмий не относится к биомикроэлементам [1], по другим – в мизерных количествах это необходимый элемент, который играет важную роль в физиологических процессах, его недостаток может привести к снижению роста и нарушению воспроизводства у животных [3]. Для растений необходимость в кадмии не установлена [9].

Известно [3], что около 80% Cd вводится в организм человека с овощами. Огородные культуры существенно различаются по способности накапливать кадмий на загрязненных почвах. Их можно расположить в следующий ряд по способности защищаться от избытка кадмия: лук > морковь > картофель > свекла. Таким образом, свекла больше всего накапливает Cd. Но при очень высоком техногенном загрязнении почв этот ряд меняется: капуста > томаты > морковь > свекла > лук > картофель [10].

Для гигиенической оценки допустимых доз этого опасного токсиканта очень важны нормативы ПДК. В нашей стране этот норматив не разработан, а часто используется величина ПДК по Клоке [11], равная 3 мг/кг почвы. Однако исследования, проведенные, например, в Кузбассе, свидетельствуют о том, что содержание Cd в растительной продукции, выращенной на почвах с содержанием кадмия ниже ПДК, часто бывает высоким. В клубнях картофеля, выращенного на почве с содержанием <1,5 мг/кг, концентрация кадмия в 4-5 раз превышала ПДК. В корнеплодах свеклы и моркови много кадмия накапливалось на почве, содержащей кадмия в 10 раз ниже ПДК (0,3 мг/кг) [10].

В связи с этим многие авторы [4,10,12,13] считают, что ПДК по Клоке существенно завышены и объясняют это несовершенством измерительной техники в 70-е годы, когда разрабатывались эти нормативы, а также тем, что оценка проводилась, по-видимому, без учета возможных синергических взаимодействий металлов. Для обеспечения необходимого качества растительной продукции предложено ужесточить нормативы содержания Cd в почве: для капусты, томатов – 2 мг/кг, картофеля – 1,5 мг/кг, для корнеплодов – 0,5 мг/кг почвы. Для Донецкого региона фоновое содержание кадмия часто приводится равным 0,5 мг/кг почвы. Однако использование современных атомно-абсорбционных спектрофотометров позволяет получать более реальные величины фоновых концентраций: менее 0,1-0,2 мг/кг с.м. На основании многочисленных исследований о накоплении Cd в различных огородных культурах в техногенных районах предлагается использование в качестве ПДК для кадмия величины 1 мг/кг [13] и даже 0,5 мг/кг [4].

Для оценки загрязненности почв города Донецка кадмием, выявления наиболее загрязненных участков нами были проведены натурные исследования почв города. Проведен анализ почв дачных, приусадебных участков, зон отдыха, а также почв, расположенных вблизи автомобильных дорог, вокзалов, автостанций и других объектов.

Отбор проб проводили в октябре, в период интенсивного выпадения дождей (через 1-2 дня после дождя) при температуре примерно 20⁰С, умеренном ветре, повышенной влажности воздуха в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-84 и 17.4.3.01-83 на глубине 0-20 см в местах, где растительный покров отсутствует. Часть проб отбирали послойно на глубине 0-5 и 5-20 см, что рекомендуется для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами (в частности, ТМ). Придорожные почвы отбирали на расстоянии 1-5 м от проезжей части дороги.

Приготовленные к хранению почвы разлагали с помощью кислот в соответствии с методическими указаниями [14] для перевода присутствующих соединений кадмия в жидкую фазу и анализировали методом атомной абсорбции на спектрофотометре С-115 ПКС в пламени ацетилен-воздух с использованием режима компенсации неатомного поглощения.

Экологические службы при проведении мониторинга используют данные валового (общего) содержания тяжелых металлов в почве. Санитарно-гигиеническая оценка состояния почв проводится по концентрации подвижных форм тяжелых металлов. В данной работе мы определяли и валовое содержание кадмия в почвах, и количество его подвижных форм.

Проведен анализ пахотных почв, расположенных на территории города. Пробы отбирались после проведения вспашки по перпендикуляру к примыкающим к ним автомобильным дорогам (Мариупольское шоссе и ул. Стратонавтов) на расстояниях 10, 50, 100, 150, 200 м от дороги. Влияния автотранспорта на загрязнение этих почв обнаружено не было. Все пробы содержали примерно одинаковое количество кадмия. Содержание подвижных форм в пахотных почвах Ленинского и Куйбышевского районов одинаково (0,27 мг/кг), валовое содержание несколько выше в Куйбышевском районе (0,75 мг/кг почвы).

Таблица 1. Распределение загрязнения удаленных от автомобильных дорог почв кадмием в административных районах города Донецка

Название района	Кол-во проб	Валовое содержание, мг/кг с.м.		Подвижные формы, мг/кг с.м.	
		Диапазон концентраций	Среднее знач.	Диапазон концентраций	Среднее значение
Ворошиловский	8	0,72-1,26	0,94	0,49-0,68	0,59
Калининский	6	0,66-0,78	0,72	0,49-0,61	0,55
Киевский	7	0,70-0,80	0,73	0,11-0,32	0,20
Ленинский	6	0,65-0,99	0,82	0,27-0,94	0,61
Куйбышевский	5	0,57-0,75	0,66	0,14-0,27	0,23
Кировский	5	0,21-0,74	0,51	0,16-0,32	0,21
Петровский	4	0,31-0,68	0,49	0,24-0,47	0,36
Буденовский	6	0,95-1,22	1,10	0,67-1,07	0,87
Пролетарский	5	0,48-0,64	0,56	0,32-0,45	0,38
По городу	52	0,21-1,26	0,73	0,11-1,07	0,44

На территории города работает много промышленных предприятий, способных в процессе производства выделять кадмий. Анализ проб почвы, отобранных в удаленных от автомобильных дорог местах, на большей части которых выращивается употребляемая в пищу продукция, показал, что наиболее загрязненными кадмием (по валовому его содержанию) являются Буденовский, Ворошиловский, Ленинский районы, существенно загрязнены Киевский, Калининский и Куйбышевский районы (таблица 1). Практически во всех отобранных пробах Буденовского района накоплены опасные для выращивания овощей количества кадмия (средняя концентрация подвижных форм составляет 0,87 мг/кг с.м. почвы). Возможно, это связано с тем, что в этом районе работает 18 крупных промышленных предприятий, среди которых шахтоуправление «Донбасс», «Донецкий химический завод», донецкий филиал «Вторцветмет», завод «Изоляция», «Донбассжелезобетонстрой» и другие, способные выделять кадмий в окружающую среду. На загрязненность почв Ворошиловского и Ленинского районов несомненно оказывает влияние металлургический комбинат, расположенный практически в центре города. Нежелательно выращивать употребляемую в пищу огородную продукцию в Ворошиловском, Ленинском, Калининском районах (таблица 1).

Таблица 2. Распределение загрязнения придорожных почв кадмием в административных районах города Донецка

Название района	Кол-во проб	Валовое содержание, мг/кг с.м.		Подвижные формы, мг/кг с.м.	
		Диапазон концентраций	Среднее значение	Диапазон концентр.	Средн. значен.
Ворошиловский	24	0,73-1,96	1,07	0,21-1,75	0,79
Калининский	9	0,86-9,92	2,20	0,51-8,25	1,73
Киевский	18	0,60-1,02	0,85	0,22-0,82	0,62
Ленинский	13	0,44-2,06	1,12	0,31-1,69	0,85
Куйбышевский	11	0,61-1,26	0,89	0,11-1,12	0,69
Кировский	8	0,73-0,91	0,84	0,36-0,78	0,53
Петровский	4	0,87-1,13	1,00	0,52-0,72	0,62
Буденовский	5	1,37-1,48	1,43	1,12-1,21	1,17
Пролетарский	5	0,86-0,92	0,89	0,53-0,68	0,61
По городу	97	0,60-9,92	1,14	0,11-8,25	0,85

Сравнение данных таблиц 1 и 2 показывает, что удаленные от автомобильных дорог почвы содержат, как правило, меньше кадмия, чем придорожные. Это свидетельствует о существенном вкладе автомобильного транспорта в загрязнение почв города этим металлом.

Часть проб придорожных почв отбиралась послойно. Их анализ показал, что, несмотря на период дождей, в верхнем слое почвы содержание кадмия выше в 95% проб. Значит, большая часть накопленного в почвах кадмия содержится в труднорастворимой в воде форме. Возможно, – в составе мельчайших частичек резины от автомобильных шин.

Все отобранные в Буденовском районе пробы почв с учетом вариабельности, составляющей 20-30% [5], содержат много кадмия (табл. 1 и 2). При этом интервал обнаруженных концентраций довольно узок и составляет 1,37-1,48 мг/кг по валовому содержанию и 1,12-1,21 мг/кг по подвижным формам. Близки обнаруженные концентрации кадмия и в удаленных от дорог почвах. Буденовский район высоко и равномерно загрязнен. Диапазоны обнаруженных концентраций кадмия в Ворошиловском, Ленинском, Калининском, Киевском районах значительно шире, то есть в этих районах существуют участки высокого загрязнения.

Аномально высокое содержание Cd обнаружено в Калининском районе по улице Левобережная в

районе мотодрома (валовое содержание – 9,92 мг/кг, подвижные формы – 8,25 мг/кг) (таблицы 2,3), более чем в 3 раза превышающее ПДК по Кюке. Высокие концентрации кадмия содержатся в почвах, отобранных по бульвару Шевченко в районе Дворца детей и юношества (в.с.- 1,41/п.ф.-1,05 мг/кг), по проспекту Ильича в районе ДС «Дружба» (в.с.-1,26/п.ф.-0,93 мг/кг), в районе пересечения Макеевского шоссе и улицы Горностаевская.

В Ворошиловском районе наиболее загрязнены кадмием придорожные почвы в районе пересечения ул. Артема и проспекта Лагутенко (в.с.-1,96/п.ф.-1,75 мг/кг), проспекта Мира и ул. Челюскинцев (в.с.-1,12/п.ф.-0,97 мг/кг), ул. Щорса и пр. Театральный (в.с.-1,29/п.ф.-0,84 мг/кг), автостанции «Центр» (в.с.-1,52/п.ф.-1,37 мг/кг), по ул. Артема против 1-го корпуса ДГТУ, по ул. Университетская между пр. Театральным и пер. Орешкова, в районе проезжей части в начале бул.Пушкина (в.с.-0,96/п.ф.- 0,82 мг/кг), пр. Павших Коммунаров, много кадмия накоплено вдоль ул. Отечественная и др. (табл. 2,3).

Киевский район загрязнен в меньшей степени (табл.2). Высокие значения валового содержания кадмия и его подвижных форм (около 1 мг/кг почвы) зафиксированы в районе Шахтерской площади, пересечения ул. Челюскинцев и Артема, пересечения Киевского проспекта с трамвайной линией, ул. Молодых Шахтеров, против стадиона «Локомотив», пересечения пр. Мира и ул. Челюскинцев (табл.3).

Значительно загрязнена кадмием большая часть придорожных почв в Ленинском районе (табл.2,3). Участки наиболее высокого загрязнения: ул. Куприна в районе завода «Донецгормаш» (в.с.-2,05/п.ф.-1,69 мг/кг), Ленинский проспект (в.с.-1,25/п.ф.-1,12 мг/кг), ул. Куйбышева (в.с.-1,56/п.ф.-1,34 мг/кг), начало ул. Кирова (в.с.-1,35/п.ф.-1,14 мг/кг), выезд из города по ул. Пухова (в.с. -1,25/п.ф.-0,93) и др.

Таблица3.Загрязнение кадмием придорожных почв основных проездов в городе Донецке

Название проезда	Количество проб	Валовое содержание, мг/кг с.м.	
		Диапазон концентраций	Среднее значение
УЛИЦЫ			
Артема	6	0,95-1,96	1,19
Университетская	4	0,81-1,17	0,97
Щорса	3	1,27-1,29	1,28
Челюскинцев	2	0,79-0,96	0,88
Левобережная	2	1,38-9,92	5-65
Куприна	3	0,86-2,06	1,36
Петровского	3	0,73-1,13	0,91
Ткаченко	2	1,12-1,24	1,18
Светлого Пути	2	1,48-1,51	1,50
Кирова	3	0,83-1,35	1,03
Артемовская	1	0,81	0,81
Баумана	1	1,37	1,37
Куйбышева	2	1,18-1,56	1,37
Одинцова	1	1,01	1,01
ПРОСПЕКТЫ			
Ленинский	5	0,46-1,34	0,99
Киевский	2	0,87-0,96	0,92
Б.Хмельницкого	2	0,64-0,73	0,69
Мира	3	0,94-1,22	1,09
Ильича	3	0,79-1,26	1,08
Павших Коммунаров	1	1,45	1,45
Панфилова	2	0,91-1,26	1,09
Дзержинского	1	0,92	0,92
Шведова	1	0,76	0,76
БУЛЬВАРЫ			
Пушкина	3	0,72-0,96	0,87
Шевченко	1	1,41	1,41
Шахтостроителей	1	0,94	0,94

Выводы

1. Содержание кадмия в почвах города, на которых выращивается огородная продукция, колеблется в диапазоне 0,21-1,26 мг/кг с.м. (валовое), подвижных форм – 0,11-1,07 мг/кг с.м., что влечет за собой опасность повышенного содержания кадмия в выращенных на многих огородных участках корнеплодах. Нежелательно выращивать овощи в Буденовском, Ворошиловском, Ленинском и Калининском районах города.

2. Значительный вклад в загрязнение почв города кадмием вносит автомобильный транспорт.

3. Диапазон концентраций кадмия в придорожных почвах широк и составляет 0,60-9,92 мг/кг с.м. (валовое содержание) и 0,11-8,25 мг/кг с.м. (подвижные формы).

4. Очаг аномально высокого (9,92/8,25 мг/кг с.м.) загрязнения почвы кадмием обнаружен в Калининском районе вдоль ул. Левобережная в районе мотодрома.

5. Из административных районов города наиболее загрязненными кадмием являются Ворошиловский, Калининский, Буденовский, Ленинский и Куйбышевский районы. Буденовский район загрязнен равномерно, остальные – содержат участки высокого загрязнения кадмием.

6. Наиболее высокие концентрации кадмия накоплены вдоль улиц им. Артема (0,95-1,96 мг/кг), Левобережная (1,38-9,92 мг/кг), Куприна (0,86-2,06 мг/кг), Светлого Пути (1,48-1,51 мг/кг), Куйбышева (1,18-1,56 мг/кг), Щорса (1,27-1,29 мг/кг), Баумана (1,37 мг/кг), Ткаченко (1,12-1,24 мг/кг), Университетская, Кирова, проспектов Ильича, Мира, Ленинский, Павших Коммунаров, бульвара Шевченко.

РЕЗЮМЕ

Проведені натурні дослідження забруднення ґрунтів міста Донецька кадмієм. Виявлені осередки аномально високого забруднення; райони, небагатоприємні для вирощування сільськогосподарської продукції. Зроблено висновок, що значний внесок в забруднення ґрунтів кадмієм вносить автомобільний транспорт.

SUMMARY

Natural research of pollution of Donetsk city soils with cadmium was carried out. The most polluted centers as well as regions which are unfavorable for growing of agricultural production were defined. The conclusion was made that it is the motor transport which contributes greatly to pollution of the soils with cadmium.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Контроль содержания тяжелых металлов при оценке качества сырья и пищевых продуктов. Обзорная информация. Вып. 1. М.: АгроНИИТЭИПП, 1990. – 29 с.
2. Гигиена окружающей среды / Под ред. Сидоренко Г.И. М.: Медицина, 1985. – 304 с.
3. Ягодин Б.А., Виноградова С.Б., Говорина В.В. Кадмий в системе почва – удобрения – растения – животные организмы и человек // Агрохимия. – 1989. – № 5. – С. 118-130.
4. Ильин В.Б. Кадмий в почве // Химия в сельском хозяйстве. – 1991. – № 9. – С. 16-17.
5. Покровская С.Ф. Регулирование поведения свинца и кадмия в системе почва – растение / М.: НИИТЭИагропром, 1995. – 52 с.
6. Влияние загрязнения окружающей среды на продуктивность сельскохозяйственных культур. Обзорная информация. Вып. 1. М.: ВАХСНИЛ, 1980. – 34 с.
7. Ильин В.Б. О загрязнении тяжелыми металлами почв и сельскохозяйственных культур предприятием цветной металлургии // Агрохимия. – 1990. – № 3. – С. 92-99.
8. Жерякова Г.И., Тимофеев М.М., Жеряков А.И. Поведение меди, свинца и кадмия в системе почва – люцерна при различных уровнях загрязнения почвы. Донецк, 2000. Деп. В ГНТБ Украины 22. 03. 2000, № 46 – Ук 2000.
9. Кавабата – Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
10. Ильин В.Б. Загрязнение тяжелыми металлами огородных почв и культур в городах Кузбасса // Агрохимия. – 1997. – № 1. – С. 67-77.
11. Klope A. Richtwerte 80. Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente Kulturboden // Mitteilungen VDLUFA. – 1980. – Н. 1-3.
12. Юдинцева Е.В., Калашникова З.В., Филипас А.С. Влияние повышенного содержания в почвах тяжелых металлов на урожай яровой пшеницы и его качество // Агрохимия. – 1988. – № 6. – С. 100-103.
13. Ильин В.Б. О надежности гигиенических нормативов содержания тяжелых металлов в почве // Агрохимия. – 1992. – № 12. – С. 78-85.
14. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продуктах растениеводства. – М.: ЦИНАО. -1989. – 62 с.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ

УДК 004.89+004.81

СУБОПТИМАЛЬНІ АДАПТИВНІ АЛГОРИТМИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ГЕТЕРОСКЕДАСТИЧНИХ СУМІШЕЙ РОЗПОДІЛІВ

О.С.Меняйленко,

Луганський національний педагогічний університет імені Тараса Шевченка

Дослідження збурних впливів ряду промислових технологічних процесів, параметрів процесів навчання (індивідуальні психолого-педагогічні параметри учнів) тощо показують, що як математичні моделі цих об'єктів використовуються гетероскедастичні суміші нормальних розподілів [1–6], загальні підходи до опису яких викладено в роботах [4, 5]. Потрібна ідентифікація параметрів класів, з яких утворено результуючу суміш розподілів. Зазначена задача, як правило, вирішується у два етапи: 1) визначається кількість класів у суміші розподілів; 2) при відомій кількості класів здійснюється ідентифікація параметрів суміші [4, 5, 7, 8].

Кількість класів у суміші розподілів можна визначити за кількістю істотних максимумів щільності ймовірності суміші розподілів [7, 8]. Тут можливі два основних підходи. Перший ґрунтується на виборі оптимальної кількості інтервалів групування експериментальних даних з наступною побудовою гістограми (полігона розподілу) [10]. Другий – на апроксимації суміші розподілів набором функцій [7–9], що в граничному випадку також зводиться до побудови щільності розподілу.

У роботі [10] указується, що оптимальною кількістю m_{opt}^g інтервалів є така, коли максимально можливе згладжування випадкових флуктуацій даних сполучається з мінімальним спотворенням від згладжування самої кривої шуканого розподілу, а також наводяться практичні рекомендації щодо призначення «оптимальної» кількості інтервалів m_{opt}^g :

$$m_{\min}^g = 0,55n^{0,4} \text{ і } m_{\max}^g = 1,25n^{0,4}, \quad (1)$$

де $m_{\min}^g$, $m_{\max}^g$ – мінімальна та максимальна кількості інтервалів; n – обсяг вибірки.

Оптимальна кількість інтервалів m_{opt}^g має бути близькою до (1). При цьому краще m_{opt}^g вибирати непарним (для усунення можливого сплюснення кривої розподілу).

Згідно з другим підходом суміш розподілів апроксимується набором ортонормованих функцій [7–9]:

$$\hat{p}(\omega) = \sum_{v=1}^N C_v \varphi_v(\omega), \quad (2)$$

де C_v – невідомий коефіцієнт; $\varphi_v(\omega)$ – система ортонормованих функцій ($v = 1, 2, \dots, N$), тобто

$$C_v \int \varphi_v(\omega) \varphi_\mu(\omega) d\omega = \begin{cases} 0 & \text{при } v \neq \mu; \\ 1 & \text{при } v = \mu. \end{cases} \quad (3)$$

Розв'язання указаної задачі наведено в роботах [7–9]. Однак зазначені підходи не дозволяють ідентифікувати параметри класів, з яких утворено результуючу суміш розподілів, особливо у випадку гетероскедастичних сумішей [11]. Тому актуальною є задача розробки адаптивних алгоритмів ідентифікації параметрів класів гетероскедастичних сумішей розподілів.

Мета роботи – розробка субоптимальних адаптивних алгоритмів ідентифікації параметрів гетероскедастичних сумішей розподілів при заданій (відомій) кількості класів і скінченній спостережуваній вибірці $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$.

Формулювання та розв'язання задачі ідентифікації гетероскедастичних сумішей нормальних розподілів

Додержуючись [7–9], визначимо сумісну щільність розподілу суміші $p(\omega)$ таким чином:

$$p(\omega) = \sum_{k=1}^m P_k p_k(\omega, \sigma_k^2); \quad \sum_{k=1}^m P_k = 1; \quad P_k \geq 0, \quad (4)$$

P_k – імовірність появи ω з підмножини Ω_k ; m – кількість класів у суміші; $p_k(\omega, \sigma_k^2)$ – щільність розподілу всередині класу k з дисперсією σ_k^2 .

З математичної точки зору припустимо, що суміш (4) є скінченною розрізняваною сумішшю. Таке обмеження пов'язане з тим, що за скінченною кількістю n спостережень не можна визначити нескінченну кількість компонентів у суміші розподілів. Також будемо припускати, що існують щільності $p_k(\omega, \sigma_k^2)$, які є відомими функціями своїх аргументів $\omega, \Omega_i, \sigma_k^2$. Спостерігаючи реалізацію $\omega[n]$ у дискретні моменти часу $n = 0, 1, \dots$, суміші (1), необхідно визначити приналежність учня $\omega[n]$ до класу k .

Щільності розподілу $p_k(\omega, \sigma_k^2)$ усередині класів k в (4) можуть мати різну дисперсію σ_k^2 . Тому для характеристики складових суміші необхідно ввести міру перетинання параметрів $p_k(\omega, \sigma_k^2)$ усередині суміші розподілів $p(\omega)$. Відомі міри близькості складових суміші (наприклад, відстані Махаланобіса, Хемінга, евклідова міра, центр ваги, потенційна функція та ін. [5]) не досить повно характеризують міру перетинання $p_k(\omega, \sigma_k^2)$ усередині гетероскедастичної суміші, оскільки не спираються на характеристики параметрів, з яких утворено результуючу суміш розподілів $p(\omega)$.

З огляду на вищезазначене використаємо поняття міри перетинання складових суміші (рівнів), що ґрунтується на співвідношенні величин середньоквадратичних відхилів σ_k , введене в роботах автора [1, 6].

Визначення 1. Будемо називати суміші *неперетинними*, якщо

$$|M_i(\omega) - M_j(\omega)| \geq 3\sigma_i(\omega) + 3\sigma_j(\omega), \quad (5)$$

де $M_i(\omega)$ і $M_j(\omega)$ – математичні сподівання відповідно i і j складових (рівнів) суміші; $\sigma_i(\omega)$ і $\sigma_j(\omega)$ – середньоквадратичні відхили складових i і j рівнів у суміші.

Визначення 2. Будемо називати суміші *слабко перетинними*, якщо

$$3\sigma_i(\omega) + 3\sigma_j(\omega) > |M_i(\omega) - M_j(\omega)| \geq 2\sigma_i(\omega) + 2\sigma_j(\omega). \quad (6)$$

Визначення 3. Якщо ж

$$|M_i(\omega) - M_j(\omega)| < 2\sigma_i(\omega) + 2\sigma_j(\omega), \quad (7)$$

то будемо називати суміші *сильно перетинними*.

Сильно перетинні суміші у своїй крайній точці вироджуються в рівні з однаковими математичними сподіваннями і різними середньоквадратичними відхилами, тобто

$$|M_i(\omega) - M_j(\omega)| = 0, \quad \sigma_i(\omega) \neq \sigma_j(\omega). \quad (8)$$

Для розробки субоптимальних алгоритмів класифікації (диференціювання) учнів на класи (рівні) скористаємося адаптивним підходом до побудови самонавчальних систем класифікації. Як апіорна інформація береться кількість класів m , з яких утворено результуючу суміш розподілів. Неповнота апіорної інформації про інші параметри суміші розподілів долається навчанням.

Якість розподілу на класи визначається вибором функції втрат (відокремлювальної функції) [5, 7–9]. Аналіз публікацій показує, що використовуються різні підходи до вибору конкретних функцій утрат: від рекомендацій вибирати найпростішу квадратичну функцію втрат до тверджень, що вибір функції втрат є спірним і нерозв'язним [5–9]. У роботах [7, 8] дано розв'язання задачі в загальному вигляді, показано, що залежно від рівня апіорної інформації про заваду вибирають оптимальну функцію втрат, а також отримано оптимальні функції втрат для типових щільностей розподілу завади. Так, для нормальної (гауссової) функції розподілу завад оптимальна функція втрат квадратична, а для експоненціальної (лапласової) – оптимальна функція втрат модульна.

В адаптивних алгоритмах класифікації можна виділити два основних типи функцій утрат: 1) функції втрат, що залежать тільки від відстані елементів суміші $\omega[n]$ від своїх «центрів» класів $M_i[n]$; 2) функції втрат, що залежать від параметрів інших класів суміші. Як показано в роботах [5, 7–9], оптимальні функції втрат першого типу, як правило, є парними, але тоді є правильним таке твердження.

Твердження 1. Якщо функція втрат $F_i(\omega[n], M_i[n-1])$ є парною і залежить тільки від відстані між елементами суміші $\omega[n]$ і центрами класів $M_i[n-1]$, то відокремлювальна функція $f_{im}(\omega, M_i, M_m)$ не залежить від конкретного вигляду функції втрат $F_i(\omega[n], M_i[n-1])$, а розв'язувальне правило має такий вигляд:

$$\omega[n] \in \Omega_i \text{ при } \omega[n] \leq \frac{M_i[n-1] + M_m[n-1]}{2}; \quad (9)$$

$$\omega[n] \in \Omega_m \text{ при } \omega[n] > \frac{M_i[n-1] + M_m[n-1]}{2},$$

де Ω_i, Ω_m – множина ситуацій $\omega[n]$ класів i й m із центрами $M_i[n-1]$ та $M_m[n-1]$; n – дискретні моменти часу $0, 1, \dots, n$.

Доказ твердження 1. Оскільки для будь-якої парної функції утрат $F_i(\omega[n], M_i[n-1])$ виконується така рівність (за визначенням [7–9]):

$$F_i(\omega[n], M_i[n-1]) = F_i(-\omega[n], M_i[n-1]), \quad (10)$$

а виходячи із залежності функції втрат тільки від відстані $(\omega[n] - M_i[n-1])$, також виконується рівність

$$F_i(\omega[n] - M_i[n-1]) = F_m(\omega[n] - M_i[n-1]). \quad (11)$$

Рівняння відокремлювальної лінії, відповідно до [8], знайдемо з виразу

$$f_{im}(\omega, M_i, M_m) = F_i(\omega[n] - M_i[n-1]) - F_m(\omega[n] - M_m[n-1]) = 0. \quad (12)$$

Тоді

$$F_i(\omega[n] - M_i[n-1]) = F_m(\omega[n] - M_m[n-1]), \quad (13)$$

але в цьому разі спостережувана ситуація $\omega[n]$ знаходитиметься між центрами класів $M_i[n-1]$ та $M_m[n-1]$, тобто

$$M_i[n-1] < \omega[n] < M_m[n-1], \quad (14)$$

а це дозволяє переписати рівність (13) з урахуванням умов (10) і (11) у такому вигляді:

$$F_i(\omega[n] - M_i[n-1]) = F_i(-(\omega[n] - M_m[n-1])). \quad (15)$$

Тоді можна записати також рівність аргументів, тобто

$$\omega[n] - M_i[n-1] = -(\omega[n] - M_m[n-1]), \quad (16)$$

звідки відокремлювальна лінія визначається рівністю

$$\omega[n] = \frac{M_i[n-1] + M_m[n-1]}{2}. \quad (17)$$

Але ця відокремлювальна лінія відповідає розв'язувальному правилу (9), отже, твердження 1 доведено.

Загальною вадою відокремлювальних функцій, що реалізують розв'язувальне правило (9), є зсув оцінок центрів $M_i[n-1]$ класів навіть у випадку неперетинних сумішей. Доведемо це в такому твердженні.

Твердження 2. Якщо відокремлювальна функція $f_{im}(\omega, M_i, M_m)$ приводить до розв'язувального правила (9), а дисперсії $\sigma_i^2[n-1]$ і $\sigma_m^2[n-1]$ елементів $\omega[n]$ суміші в підмножинах Ω_i та Ω_m різні (гетероскедастичні суміші) і класи є неперетинними (5), то розв'язувальне правило (9) даватиме незсунуті оцінки центрів класів $M_i[n-1]$ і $M_m[n-1]$ тільки у випадку:

$$3\sigma_i[n-1] \leq \frac{|M_m[n-1] - M_i[n-1]|}{2} \geq 3\sigma_m[n-1]. \quad (18)$$

Доказ твердження 2. Очевидно, що спостережувані ситуації $\omega[n]$ в підмножинах Ω_i й Ω_m класів i та m не повинні переходити через відокремлювальну лінію, визначувану виразом (17). Ця умова й визначає нерівність (18). Інакше частина спостережуваних ситуацій $\omega[n]$ одного з класів i або m розв'язувальне правило (9) відноситиме до другого класу, що й приводить до зсунутих оцінок $M_i[n-1]$ або $M_m[n-1]$. Покажемо, коли можливе порушення нерівності (18). Нехай класи i й m не перетинаються, а

$$3\sigma_i[n-1] > \frac{|M_m[n-1] - M_i[n-1]|}{2} \quad (19)$$

або

$$3\sigma_m[n-1] > \frac{|M_m[n-1] - M_i[n-1]|}{2}. \quad (20)$$

Тоді розв'язувальне правило (9) при виконанні нерівності (19) відноситиме частину значень $\omega[n] \in \Omega_i$, що виходять за відокремлювальну лінію (10), до підмножини Ω_m , а при виконанні нерівності (20) частину значень $\omega[n] \in \Omega_m$, що також виходять за відокремлювальну лінію (17), – до підмножини Ω_i . Таким чином, розв'язувальне правило (9) навіть у випадках неперетинних класів і при різних диспер-

сіях елементів $\omega[n]$ у класах (гетероскедастичних сумішах) даватиме зсунуті оцінки центрів класів $M_i[n-1]$ і $M_m[n-1]$ у суміші. Отже, твердження 2 доведено.

У роботі [5] для усунення зазначеної хиби пропонується вводити у функцію втрат «зсув» на величину квадрата протилежного класу (алгоритм Дорофеюка). У такій системі класифікації відокремлювальна лінія завжди зміщується до центру меншого класу (наприклад, при $m > i$ – до $M_i[n-1]$), що приводить до зсунутих оцінок центрів класів. Це викликано тим, що в суміші розподілів завжди має виконуватися нерівність (при $m > i$):

$$M_m[n-1] > M_i[n-1], \quad (21)$$

з якої випливає, що чим більше $M_m[n-1]$, тим більше відокремлювальна лінія зміщатиметься до центру $M_i[n-1]$. Отже, така корекція також не усуває зсуву оцінок центрів класів.

Додержуючись [5, 7–10], уведемо відстань ρ елементів суміші ω від «центрів» класів M_k , задавши опуклу функцію F_k різниці $\rho_k(\omega, M_k) = F_k(\omega - M_k)$. Функцію $\rho_k(\omega, M_k)$ можна розглядати як функцію втрат (штрафів) для k -го класу. Тоді середній ризик (середній штраф) для всіх класів m можна подати виразом:

$$R = \sum_{k=1}^m P_k \int_{\omega_k} F_k(\omega - M_k) p_j(\omega, \sigma_k^2) d\omega, \quad (22)$$

або, підставивши сумісну щільність розподілу ймовірності суміші (1), середній ризик (15) можна записати:

$$R = \sum_{k=1}^m \int_{\omega_k} F_k(\omega - M_k) P(\omega) d\omega. \quad (23)$$

При цьому припускається, що класи в суміші розподілів не перетинаються. Умова мінімуму середнього ризику має такий вигляд [7–9]:

$$\int_{\omega_k} \nabla_{M_k} F_k(\omega - M_k) P(\omega) d\omega; \quad (24)$$

$$f(\omega, M_k, M_i) = F_k(\omega - M_k) - F_i(\omega - M_i) = 0. \quad (25)$$

Умова (17) визначає значення центрів класів M_k в суміші (1), а (18) – лінію (поверхню), що розділяє області Ω_i та Ω_k на класи k й i . Як випливає з (22)–(25), якість розподілу суміші (4) на класи визначатиметься видом функції втрат $F_k(\omega - M_k)$. Розглянемо функції втрат такого вигляду [12]:

$$F_i(\omega[n], \sigma_k[n-1], M_i[n-1]) = F_i^*(\omega[n], M_i[n-1]) + \sigma_k^2[n-1]; \quad (26)$$

$$F_k(\omega[n], \sigma_i[n-1], M_k[n-1]) = F_k^*(\omega[n], M_k[n-1]) + \sigma_i^2[n-1], \quad (27)$$

де $F_i(\cdot)$, $F_k(\cdot)$ – результуючі функції втрат для i й k класів у суміші; $\sigma_i^2[n-1]$, $\sigma_k^2[n-1]$ – дисперсії i й k класів; $F_i^*(\cdot)$, $F_k^*(\cdot)$ – оптимальні функції втрат для i й k класів, що залежать тільки від відстані між елементами суміші $\omega[n]$ та центрами класів $M_i[n-1]$, $M_k[n-1]$.

Тоді відокремлювальна функція матиме такий вигляд:

$$f_{ik}(\omega, M_i, M_k, \sigma_i, \sigma_k) = F_i^*(\omega[n], M_i[n-1]) - F_k^*(\omega[n], M_k[n-1]) + \sigma_k^2[n-1] - \sigma_i^2[n-1] = 0. \quad (28)$$

Уведемо таку нелінійну корекцію відокремлювальної функції (28):

$$\text{sgn}(\sigma_k[n], M_k[n], M_i[n]) = \begin{cases} 1, & \text{якщо } 3\sigma_k[n] \geq 1/2(|M_k[n] - M_i[n]|); \\ 0, & \text{якщо } 3\sigma_k[n] < 1/2(|M_k[n] - M_i[n]|); \end{cases} \quad (29)$$

$$D_{ki}[n] = \sigma_k^2[n] \text{sgn}(\sigma_k[n], M_k[n], M_i[n]). \quad (30)$$

Підставивши замість $\sigma_k^2[n]$ у виразі (21) значення $D_{ki}[n]$ (30) і випустивши проміжні перетворення, дістанемо таке розв'язувальне правило:

$$\begin{aligned} \omega[n] \in \Omega_i \text{ при } \omega[n] &\leq \frac{M_k[n-1] + M_i[n-1] + D_{ik}[n-1] - D_{ki}[n-1]}{2}; \\ \omega[n] \in \Omega_k \text{ при } \omega[n] &> \frac{M_k[n-1] + M_i[n-1] + D_{ik}[n-1] - D_{ki}[n-1]}{2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Запропонована корекція відокремлювальної функції (31) дозволяє врахувати гетероскедастичні особливості розглянутих сумішей розподілів (4). Наприклад, при виконанні нерівності (11) $D_{ki}[n] = 0$ і $D_{ik}[n] = 0$ (див. (29)), отримуємо розв'язувальне правило (2), що відповідає неперетинним класам (5). При виконанні нерівностей (19) або (20) здійснюється корекція відокремлювальної функції на величину $D_{ki}[n]$ або $D_{ik}[n]$. Для випадків слабо і

сильно перетинних класів у суміші одержуємо розв'язувальне правило (31). При цьому очевидно, що алгоритм Дорофеюка [5] є окремим випадком розв'язувального правила (31).

Оцінку параметрів $M_i[n]$, $M_k[n]$, $\sigma_i^2[n]$, $\sigma_k^2[n]$ доцільно отримати на основі методів стохастичної апроксимації [7, 8], оскільки в цьому разі одночасно здійснюється оцінка зазначених параметрів за спостережуваними значеннями, а також обчислюється розв'язувальне правило (31).

Методика та результати чисельного дослідження алгоритмів ідентифікації параметрів гетероскедастичних сумішей

Методика чисельного дослідження алгоритмів ідентифікації сумішей включає такі етапи: 1) генерування гетероскедастичних еталонних сумішей розподілів для неперетинних, слабко й сильно перетинних класів у суміші ($m = 3$); 2) чисельне моделювання алгоритмів для різних мір перетинання класів у суміші; 3) побудова графіків залежностей $M_1[n]$, $M_2[n]$, $M_3[n]$, $\sigma_1^2[n]$, $\sigma_2^2[n]$, $\sigma_3^2[n]$, ідентифікація класу спостережуваних значень $k[n]$, кількості помилок ідентифікації класів у суміші $N_{er\%}[n]$; 4) визначення часу навчання (адаптації) t_n^a , а також точності оцінки досліджуваних параметрів через надійні інтервали.

Відповідно до алгоритмів (31) було розроблено прикладну програму «Ідентифікація суміші розподілів» на мові *Object pascal*. На рис. 1 показано типові перехідні процеси в алгоритмах класифікації (поділу) суміші на класи (рівні), а в табл. 1 подано надійні інтервали для оцінок $M_1[n]$, $M_2[n]$ і $M_3[n]$, помилки класифікації $N_{er\%}$, а також час навчання (адаптації) t_n^a . Час навчання (адаптації) t_n^a визначати- мемо за моментом перетинання всіма оцінками центрів класів $M_1[n]$, $M_2[n]$ і $M_3[n]$ 5 % ліній від своїх сталих значень.

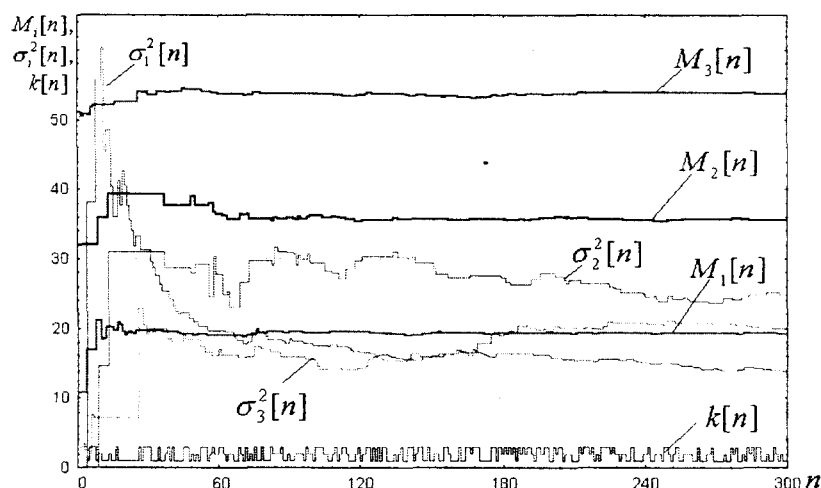


Рис. 1. Результати ідентифікації параметрів еталонних сумішей сильно перетинних класів ($M_{e1} = 18$; $\sigma_{e1} = 2$;

$$P_{k1}^* = 0,3; M_{e2} = 32; \sigma_{e2} = 8,0; P_{k2}^* = 0,4; M_{e3} = 54; \sigma_{e3} = 5,0; P_{k3}^* = 0,3)$$

Таблиця 1. Основні результати ідентифікації параметрів гетероскедастичних еталонних сумішей

Результати ідентифікації параметрів еталонних сумішей	Міра перетинання класів у суміші			
	Неперетинні класи	Слабко перетинні класи	Сильно перетинні класи	Вироджений випадок сильно перетинних класів
M_1	18,020	17,780	19,20	26,030
Надійні інтервали для M_{e1}	17,79855– 18,24510	17,75690– 19,20544	17,41522– 18,20332	31,63381– 32,29824
M_2	31,860	31,910	35,490	26,130
Надійні інтервали для M_{e2}	31,48733– 32,23157	31,91813– 32,91000	30,42259– 33,37667	31,41400– 33,20089
M_3	54,010	54,940	53,660	34,020

Результати ідентифікації параметрів еталонних сумішей	Міра перетинання класів у суміші			
	Неперетинні класи	Слабко перетинні класи	Сильно перетинні класи	Вироджений випадок сильно перетинних класів
Надійні інтервали для M_{e3}	53,23138–54,78253	53,05055–55,61780	52,40759–54,37062	29,94846–32,46344
Час навчання t_n^a	7	55	10	86
Помилки класифікації $N_{er}\%$	0	4,3	14,3	76,3

З наведених результатів видно, що оцінки центрів класів $M_1[n]$, $M_2[n]$, $M_3[n]$, $\sigma_1^2[n]$, $\sigma_2^2[n]$ та $\sigma_3^2[n]$ наближаються до своїх теоретичних значень. Оцінки $M_1[n]$, $M_2[n]$ та $M_3[n]$ для неперетинних і слабко перетинних класів потрапляють у надійні інтервали для значень еталонних гетероскедастичних сумішей M_{e1} , M_{e2} і M_{e3} (див. табл. 1), тобто отримані оцінки центрів класів є незсунутими. При збільшенні міри перетинання класів збільшується й величина зсуву. Так, для випадку сильно перетинних класів спостерігається відхил центрів класів $M_1[n]$ і $M_2[n]$ від припустимих значень надійних інтервалів, що не перевищує 5,4 % і 6,35 % від меж відповідних надійних інтервалів. Для виродженого випадку сильно перетинних класів з однаковими математичними сподіваннями й різними дисперсіями алгоритми дають зсунуті оцінки для параметрів суміші (див. табл. 1).

Час навчання (адаптації) t_n^a залежно від міри перетинання класів в еталонних сумішах змінюється від 7 до 86 кроків (див. табл. 1), помилки класифікації змінюються від 0 % (для неперетинних класів) до 14,3 % (для сильно перетинних класів). У виродженому випадку сильно перетинних класів з однаковими математичними сподіваннями й різними дисперсіями помилки класифікації становлять 76,3 %.

Основні висновки

1. Розроблено субоптимальні адаптивні алгоритми ідентифікації параметрів гетероскедастичних сумішей розподілів на основі корекції функції втрат залежно від нелінійних функцій дисперсій центрів класів у результуючій гетероскедастичній суміші розподілів.

2. Чисельним дослідженням алгоритмів на еталонних гетероскедастичних сумішах встановлено, що оцінки центрів класів для неперетинних і слабко перетинних класів є незсунутими. Для сильно перетинних класів спостерігається зсув оцінок центрів класів, що не перевищує 6,35 % від меж надійних інтервалів. Для виродженого випадку сильно перетинних класів з однаковими математичними сподіваннями й різними дисперсіями алгоритми (25) дають зсунуті оцінки для параметрів суміші.

3. Встановлено, що час навчання (адаптації) t_n^a залежно від міри перетинання класів в еталонних сумішах змінюється від 7 до 86 кроків, а помилки класифікації (диференціювання) учнів на класи (рівні, підгрупи) $N_{er}\%$ змінюються від 0 % (для неперетинних класів) до 14,3 % (для сильно перетинних класів), що є цілком прийнятним при практичному використанні алгоритмів.

4. Перспективним напрямком є розробка алгоритмів ідентифікації багатовимірних гетероскедастичних сумішей розподілів, що дозволить розширити клас використовуваних моделей сумішей розподілів у прикладних задачах [4].

РЕЗЮМЕ

У роботі розглядаються адаптивні алгоритми ідентифікації параметрів гетероскедастичних сумішей розподілів при відомій кількості класів у суміші, що мають різну меру перетинання. Наводяться результати їх чисельного дослідження.

SUMMARY

In work adaptive algorithms identification of parameters of heteroscedastic sets with known counts of classes in this sets is offered. Parameters of having different classes of crossing. Results of computer experiments are present.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Меньяйленко А.С. Вероятностные характеристики возмущающих воздействий процессов добычи и обогащения угля // Уголь Украины. – 1987. – № 6. – С. 21.

2. Свиридов А.П. Основы статистической теории обучения и контроля знаний: Метод. пособие. – М.: Высш. шк., 1981. – 262 с.
3. Ullshin V.A., Bardamid V.I., Menyailenko A.S., Serdiuk N.S. An equipment complex for coal drying process automation // Automation in mining, mineral and metal processing. – Preprint of the IFAC Symposium, Tocyо, Japan, 24–29 August 1986. – P. 48–54.
4. Айвазян С.А., Бежаева З.И., Староверов О.В. Классификация многомерных наблюдений. – М.: Статистика, 1974. – 240 с.
5. Дорофеев А.А. Алгоритмы автоматической классификации // Автоматика и телемеханика – 1971. – № 12. – С. 78–113.
6. Menyailenko A.S. Computer-aided instruction and test of knowledge // New Media and Telematic Technologies for Education in Eastern European Countries. Twente University Press, Enschede. – 1997. – С. 314–318.
7. Цыпкин Я.З. Основы обучающих систем. – М.: Наука, 1970. – 252 с.
8. Цыпкин Я.З. Основы информационной теории идентификации. – М.: Наука, 1984. – 320 с.
9. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей / Под ред. В.Н.Вапника. – М.: Наука, 1984. – 816 с.
10. Новицкий П.В., Зograф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.
11. Дисперсионная идентификация / Под ред. Н.С. Райбмана. – М.: Наука, 1981. – 336 с.
12. А. с. 1327067 СССР, МКИ4 G 05 B 23/02. Устройство для идентификации параметров возмущающих воздействий / А.С.Меняйленко, В.А.Ульшин (СССР). – № 3930458/24-24; Заявлено 12.07.85. Опубл. 30.07.87, Бюл. № 28.

Надійшла до редакції 07.04.2006 р.

**МЕТОДЫ ПОДДЕРЖКИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ В ЗАДАЧАХ
МНОГОКРИТЕРИАЛЬНОГО ВЫБОРА: АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР***М.А. Слепцова***Введение**

В современной науке о принятии решений центральное место занимают многокритериальные задачи выбора. Считается, что учет многих критериев приближает постановку задачи к реальной жизни. В данной статье исследуются вопросы того, как предпринимать многокритериальный анализ (МКА) в принятии решений и извлекать из него наибольшую пользу для оценки альтернатив стратегий и других решений, включая имеющееся влияние окружающей среды, но не ограничиваясь им. МКА охватывает ряд техник, которые могут иметь практическое значение для лиц принимающих решения (ЛПР), и которые все больше используется в ряде стран мира. МКА – это и подход, и набор методов, которые направлены на решение нескольких классов задач принятия решений, а именно, упорядочение альтернатив, идентификация единственной наиболее предпочтительной альтернативы, создание небольшого списка ограниченного числа альтернатив для подробной последующей оценки, проведение различий между приемлемыми и неприемлемыми вариантами [1]. В рамках всех подходов МКА формируются альтернативы и учитывается вклад различных влияющих на них критериев, все техники предполагают осуществление экспертных суждений, но они отличаются способом объединения данных. Основная роль этих методов для ЛПР – оперирование большим количеством комплексной информации непротиворечивым способом. Считается, что некоторые разновидности МКА в настоящее время не представляют большой помощи для решения практических задач из-за недостаточно разработанной методологической базы, но некоторые могут заслуживать внимания. В работе описываются практические методики и указываются типы приложений, в которых они могут использоваться, а также выявляются их ограничения.

1. Технология процесса поиска решений

Вполне оправдано рассмотрение многокритериальных задач принятия решений в различных научных дисциплинах. Центральным для этих проблем является сам акт выбора человеком одного из вариантов решений. В отличие от других научных дисциплин, в науке о принятии решений основным предметом является исследование процесса выбора. Эта наука изучает, как человек принимает решения и как следует ему в этом помогать, создавая специальные методы и компьютерные системы [2].

Создание многокритериальных методов принятия решений требует рассмотрения математических, психологических и компьютерных проблем [3,4]. В связи с этим в разработке этого научного направления принимают участие математики, психологи, политологи, специалисты по искусственному интеллекту, теории организаций, информатике, вычислительной технике.

Под принятием решений понимается процесс человеческой деятельности, направленный на выбор наилучшего варианта действий.

Общего единого на все случаи алгоритма выбора нет и не может быть. Эта операция всегда конкретна. В общем случае выбор может быть не однозначным, что определяется следующими обстоятельствами: нечеткостью описания альтернатив; наличием множества критериев; нечеткостью описания результатов решения; неоднозначностью прогнозируемых результатов решения; трудностями согласования решения, преодоления противоречий; трудностями обеспечения решения.

Выбор может проводиться в условиях:

- определенности – здесь возможны случаи поиска оптимального решения, упорядочения альтернатив, произвольного выбора;
- неопределенности – возможны различные информационные ситуации: стохастическая информация, расплывчатая информация, полная неопределенность [5,6].

В процессе принятия решения можно выделить три этапа: поиск информации, поиск и нахождение альтернатив и выбор лучшей альтернативы. На первом этапе собирается вся доступная на момент принятия решения информация: фактические данные, мнение экспертов. Там, где возможно, строятся математические модели; проводятся социологические опросы; определяются взгляды на проблему со стороны активных групп. Второй этап связан с определением того, что можно, а что нельзя делать в имеющейся ситуации, т. е. с определением вариантов решений (альтернатив). Третий этап включает в себя сравнение альтернатив и выбор наилучшего варианта (или вариантов) решения.

Для разработки стратегии, программы или проекта может использоваться следующий процесс:

1) Определение целей. Цели должны быть четкими, измеримыми, согласованными, реальными и без временной зависимости. Иногда удобно сначала классифицировать цели, выделяя стратегические (основные), промежуточные и тактические (ближайшие) цели. Стратегические цели обычно сформулиро-

ваны в понятиях переменных высшего уровня. Тактические цели – такие, которые могут иметь прямую связь с целями стратегии, программы или проекта. Анализ предложенных целей требует фокусировки на тех критериях, которые влияют на текущие, и, следовательно, на стратегические цели.

2) Идентификация альтернатив достижения целей. Как только определены цели, на следующем шаге нужно идентифицировать альтернативы, которые могут сделать вклад в достижение целей. Потенциально подходящие альтернативы требуют подробной разработки. Это может быть планирование общей стратегии через детальное проектирование индивидуальных проектов. Здесь же важной может быть обратная связь к проектной стадии от всех последующих этапов оценки/вычислений.

Существует несколько организационных форм генерирования альтернатив [7]:

а) *Мозговой штурм*. Формируется группа специалистов, члены которой высказывают различные альтернативы решения проблемы, которые фиксируются, причем на этом этапе критика выдвигаемых альтернатив запрещена. Обращается внимание на взаимосвязь альтернатив, возникновение новых идей.

б) *Синектика* — генерирование идей путем ассоциативного мышления. Среди задач, решение которых известно, находятся аналоги исследуемой проблеме.

в) *Разработка сценариев*. Проводится описание будущего течения процесса при различных альтернативах, но при одинаковых начальных условиях.

г) *Морфологический анализ*. Определяются все возможные значения основных переменных и рассматриваются все возможные комбинации значений этих переменных. При рассмотрении комбинаций некоторые варианты могут быть отброшены, как не удовлетворяющие требованиям.

д) *Деловые игры*. Создаются имитационные человеко-машинные системы для анализа течения процессов при различных решениях участников игры — лиц, которым надлежит принимать решения в реальной ситуации.

3) Определение критериев и подкритериев для сравнения альтернатив. Нужно решить, как сравнивать влияние различных критериев на соответствующие альтернативы. Это требует выбора таких характеристик, которые будут отражать эффективность достижения целей. Каждый критерий должен быть измеримым, в определенном степени поддающимся оценке (количественной или качественной), насколько отдельная альтернатива выполняема по данному критерию. При большом количестве критериев они обычно могут быть объединены в группы, имеющие конкретное смысловое значение и название.

Критериальная (целевая функция) – это отражение целей исследования и правило (алгоритм) оценки этой цели.

Существуют шкалы оценок по критериям. В принятии решений принято различать шкалы непрерывных и дискретных оценок, шкалы количественных и качественных оценок. В зависимости от вида (характера) измеряемого явления используются следующие шкалы: шкала наименований (номинальная, классификационная); порядковые (ранговые) шкалы – они используются для сравнения объектов, классов по каким либо признакам, качествам; модифицированные ранговые шкалы – имеют место при арифметизации качественных измерений; шкалы интервалов – проводится упорядочение объектов с точностью до интервалов между ними; шкалы нечётких (размытых) множеств.

4) Анализ альтернатив. Это может быть качественный или количественный математический, финансовый, экологический или иной анализ. Общепринятые формы исследований в управлении основываются на финансовом анализе, анализе экономической эффективности, в отдельных сферах на анализе затрат и выгод, каждая из которых целиком или в большей степени основываются на денежных расчетах. В случаях анализа важных фактов, особенно если там есть научная неясность, ряд мнений или потенциально значимых приложений для чувствительных сфер управления, необходимо основательно рассмотреть и учесть научные рекомендации и разработки.

5) Выбор. Это действие выделяют в отдельный этап, потому что ни одна из доступных методик не может инкорпорировать, объединить суждения различных видов многокритериального анализа. Критерии выбора МКА-методик: внутренняя непротиворечивость и логическая правильность; прозрачность; простота использования; требования к данным непротиворечивы с важностью рассмотренного вопроса; реалистичность времени и требований к человеческим ресурсам к процессу анализа; возможность обеспечивать проверку; возможность программного обеспечения.

На этом этапе может быть решено, что в дальнейшем альтернатива или альтернативы должны быть лучше обоснованы, а анализ переработан. Рекомендуется провести анализ чувствительности результатов к изменению весов альтернатив и критериев.

6) Обратная связь. Хорошее принятие решений требует непрерывного пересмотра выбора, сделанного в прошлом. Отдельные ЛПР могут учиться на своих ошибках, но их уроки должны быть формальными и систематизированными, обсужденными с другими, так что они могут перестроить будущее решение.

Традиционно принято различать три основные задачи принятия решений:

1. Упорядочение альтернатив. Для ряда задач представляется вполне обоснованным требование оп-ределить порядок на множестве альтернатив. В общем случае требование упорядочения альтернатив означа-ет определение относительной ценности каждой из альтернатив.

2. Распределение альтернатив по классам решений. Такие задачи часто встречаются в повседневной жизни, когда, например, группы товаров различаются по качеству, абитуриент делит на группы вузы, в ко-торые он стремится поступить и т.д.

3. Выделение лучшей альтернативы. Эта задача традиционно считалась одной из основных в приня-тии решений. Она часто встречается на практике. Выбор одного предмета при покупке, выбор места работы, выбор проекта сложного технического устройства и др. Кроме того, такие задачи распространены в мире политических решений, где альтернатив сравнительно немного, но они достаточно сложны для изучения и сравнения. Например, необходим лучший вариант организации обмена денег, лучший вариант проведения земельной реформы и т.д.

В процессе принятия решений люди могут играть разные роли. Человека, фактически осуществляю-щий выбор наилучшего варианта действий, называется лицом, принимающим решения (ЛПР). Наряду с ЛПР выделяют как отдельную личность владельца проблемы — человека, который, по мнению окружаю-щих, должен ее решать и несет ответственность за принятые решения. Третья роль – руководитель или уча-стник активной группы — группы людей, имеющих общие интересы и старающихся оказать влияние на процесс выбора и его результат. В процессе ПР человек может выступать в качестве эксперта, т. е. профес-сионала в той или иной области, к которому обращаются за оценками и рекомендациями все люди, вклю-ченные в этот процесс. При принятии сложных (обычно стратегических) решений в их подготовке иногда принимает участие консультант по принятию решений – его роль сводится к разумной организации процес-са принятия решений: помощи ЛПР и владельцу проблемы в правильной постановке задачи, выявлении по-зиций активных групп, организации работы с экспертами. Кроме того, в принятии решений неявно участву-ет окружение ЛПР – сотрудники той организации, от имени которой ЛПР принимает решения, именно этой группе ЛПР в первую очередь объясняет логичность, разумность, обоснованность своего решения.

Основной характеристикой МСА является его акцент на суждении команды ЛПР, на установлении целей и критериев, оценке относительной важности весов и, в некоторых пределах, в составлении сужде-ний о вкладе каждой альтернативы в каждый характеристический критерий. Субъективность, которая присутствует при этом, может быть вопросом для обсуждения. В его основе лежит собственно выбор альтернатив, сделанный ЛПР, их выбор критериев, назначение весов и оценки достижения целей, наряду с объективными данными, такими как наблюдаемые цены, которые также могут быть включены.

2. Организация поиска решений

Разработан ряд методик, которые помогают избежать просчетов и преодолеть ограничения чело-веческой способности в обработке информации и принятии решений. Каждая из техник поиска решения имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому в зависимости от постановки задачи, ограничений, критериев качества необходимо выбирать методику организации поиска решений.[8]

1) Мозговой штурм. Состоит из двух фаз. Вначале необходимо генерировать максимально много различных новых идей или возможных вариантов, не оценивая их (фаза зелёного света). Во время второй фазы происходит оценка и выбор идей (фаза красного света). Члены группы могут свободно высказывать идеи, не боясь, что другие будут сразу критиковать их.

2) Метод номинальных групп. В организованных встречах отдельные члены группы вначале про-рабатывают предложения решения самостоятельно и записывают их. На следующем этапе предложения представляются другим участникам. После обсуждения предложения всех членов группы оцениваются индивидуально и располагаются по порядку важности, применимости и т.д. Если обнаруживается несогла-сованность, то процесс повторяется. Согласование и внесение информации должны проходить аноним-но, т.е. вероятность проявления доминантных людей становится минимальной.

3) Метод Делфи. Предлагается при очень больших группах, в ситуациях, когда ожидается значи-тельное разногласие во мнениях и в прошлом достичь согласия было невозможно, или когда необходимо обеспечить анонимность мнения некоторых лиц. Вначале члены группы рассматривают ситуацию самостоятель-но. Затем небольшая подгруппа разрабатывает анкету, которая дается большей подгруппе. Результаты этого первого сбора прорабатываются в следующем этапе в новой анкете, которая разрабатывается увеличенной подгруппой. Далее этот процесс повторяется, пока не будет достигнуто общего согласия.

4) Техника многокритериального измерения полезности. Ожидаемая эффективность каждой альтерна-тивы оценивается по всем критериям оценки. Затем вычисляется общая ожидаемая эффективность каж-дой альтернативы. Выбирается действие с максимальной ожидаемой полезностью.

5) Техника «Лестница». Вначале над задачей самостоятельно работают два человека, затем группа собирается для представления своих результатов и совместного обсуждения. Между тем над задачей ра-ботает также еще один (третий) человек и на следующем этапе представляет свои результаты этой группе

из двух человек до тех пор, пока всей группой не будет найдено совместного решения.

б) Приход к согласию. Основывается на типизации и категоризации похожих идей для получения окончательного решения. Вначале рабочая группа разрабатывает, объясняет и оценивает ряд идей. На следующем этапе идеи группируются в категории, причем обсуждаются альтернативные категоризации. Данная техника успешна тогда, когда необходимо работать над сложными, многокритериальными задачами со взаимосвязанными сферами, затрагивающими разные уровни.

3. Методы выбора решений

Существует множество техник многокритериального анализа, и их число всё еще увеличивается. Вот некоторые тому причины: есть много различных *типов решений*, которые подходят широкому кругу условий многокритериального анализа; может варьироваться *время* на осуществление этого анализа; может варьироваться количество или характер *данных* для поддержки такого анализа; может варьироваться *умение анализировать* тех, кто поддерживает принятие решение; разнообразие *управленческой культуры* и *требований* организаций.

Стандартной информационной структурой многокритериального анализа является *характеристическая матрица*, или таблица важностей, в которой каждая строка описывает альтернативу, каждый столбец описывает рабочие характеристики альтернатив по каждому критерию. Индивидуальные оценки рабочих характеристик можно измерять числами, в бинарных терминах, давая качественные оценки и др. [1]

На первом шаге можно посмотреть, есть ли доминирующая альтернатива. Доминирование происходит когда альтернатива получается определённо лучше чем другая по всем критериям или по крайней мере по одному критерию. Когда такое случается, необходимо выяснить, есть ли какое-то преимущество над доминирующей альтернативой, которое не представлено посредством критерия; это может обнаружить новый критерий, который не был выявлен. Следующим шагом команда ЛПР определяет, приемлемо ли соотношение между различными критериями, так хорошая характеристика по одному критерию может компенсировать более слабое предпочтение другой. Большинство стратегических решений допускает такие компромиссы, но условия могут быть таковыми, что компромиссы будут неприемлемы, особенно когда в центре стоят этические вопросы. Когда неприемлемым является говорить о компромиссах (уступках) между критериями, тогда применимо лишь ограниченное число *не-компромиссирующих методик МКА* [1].

Там где механизм компромисса допускается, большинство методов МКА применяют скрытое или явное агрегирование характеристик критериев альтернативы, чтобы сформировать общую оценку альтернативы. На основе этого можно сравнить множество альтернатив. МКА-процедуры принципиально отличаются друг от друга по способам обработки базовой информации из характеристической матрицы. В различных условиях одни МКА-процедуры будут подходить больше чем другие. Далее рассмотрим основные подходы и методы.

3.1. Методы выбора решений, базирующиеся на денежных оценках альтернатив

Наиболее распространённые формы анализа в менеджменте – это финансовый анализ, анализ экономической эффективности и анализ затрат и выгод [1,9]. Эти методы поддержки принимаемых решений преимущественно основаны на денежных расчетах для альтернатив. Здесь, если эффекты распространяются на будущие годы, то денежные эффекты должны пересчитываться каждый год в текущей стоимости.

Финансовый анализ. Позволяет оценить влияние эффекта, достигаемого от применения альтернативы, на собственные расходы и доходы по финансовым операциям организации.

Анализ экономической эффективности. Позволяет оценить издержки альтернативных вариантов, направленных на достижение цели. Расходы не должны быть ограничены исключительно финансовыми операциями.

Анализ затрат и выгод. Определение издержек и выгод альтернативных вариантов. Расчеты основываются на способности оплачивать потенциальным победителям их прибыль, полученную в результате выбора, и способности потенциальными проигравшими соглашаться с выплатами, которые они должны нести. Проект желателен, если выгоды превышают потери, надлежащим образом дисконтированные во времени.

Однако рамках такого анализа важные данные могут быть недоступными или их сбор будет дорогим. Кроме того, могут быть факторы, которые нельзя привести к шкале денежных значений.

В случае когда некоторые затраты и выгоды могут быть оценены в денежном выражении, непосредственным измерением цен или косвенно, используя общепринятые монетарные методики, эта информация может использоваться в многокритериальном анализе.

3.2. Теория многомерной полезности

Наиболее близкая к универсальной модель основана на теории многомерной полезности и вытекает из работ Я. Неймана и Моргенштерна, и Сэвиджа (1940-50 гг.). Классическая теория о поведении в ситуации выбора предложила шесть принципов рационального принятия решений [10]: порядок (упорядочение) альтернатив, доминантность, погашение, транзитивность, непрерывность, инвариантность.

Джон фон Нейман и Оскар Моргенштерн в 1947 г. обосновали математически то, что, когда принимающие решения следуют этим принципам, получаемая выгода является максимальной. Большим достижением стала работа Кенни и Раиффа (1976 г). Они разработали набор процедур, согласующихся с более ранними нормативными принципами, которые могут позволить ЛПР оценивать многокритериальные альтернативы на практике. Список ученых, работающих в этом направлении, был продолжен далее, но ставить точку в нём ещё рано – исследования продолжаются.

В данной группе методов следует выделить два больших класса:

I. Многокритериальные методы выбора альтернативы в условиях определённости.

Задача принятия решения заключается в формулировке различных (альтернативных) вариантов действий и выборе оптимальной альтернативы. Альтернативные действия не могут быть реализованы одновременно. Реализация любой возможной альтернативы выбора ведет к одному или нескольким последствиям. Среди показателей качества последствий решения, соответствующих поставленным целям, выбирают существенные $f_j, j = 1 \dots n$. Из f_j можно составить комплексный скалярный критерий $f(x)$, чтобы свести задачу векторной оптимизации к задаче выбора по одному критерию. Здесь $x \in D$ – возможные решения, D – область допустимых решений модели. Если критериев несколько, то решение почти всегда ищется в области компромиссов, или в области решений, оптимальных по Парето.

Методы решения многокритериальных задач можно разбить на группы:

- Сведение многих критериев к одному;
- Минимизация максимальных отклонений от наилучших значений по всем критериям;
- Оптимизация одного критерия (признанного наиболее важным), а остальные критерии выступают в роли дополнительных ограничений;
- Упорядочение множества критериев и последовательная оптимизация по каждому из них.

Так как критерии могут иметь различные масштабы и шкалы измерения, то прежде чем решать задачу многокритериального выбора, их необходимо привести к одной единице измерения (обычно к безразмерному виду). Этот приём называется нормализацией. Привести критерии к безразмерному виду

(нормализовать их), можно, например, по формуле $f_j^0(i) = \frac{\max\{f_j(i)\} - f_j(i)}{\max\{f_j(i)\} - \min\{f_j(i)\}}$. Если критерий нужно

минимизировать, то для того чтобы все критерии стремились к максимуму, нужно умножить безразмерные величины на (-1). Если все критерии имеют одну и ту же единицу измерения, их не обязательно приводить к безразмерному виду.

Рассмотрим некоторые методы подробнее.

1) Метод равномерной оптимальности. $f(x) = \sum_{j=1}^n f_j(x) \rightarrow \max, x \in D$. Метод применяется когда глобальное качество есть сумма локальных качеств, и, кроме того, все критерии имеют одну и ту же единицу измерения, например денежное выражение, либо безразмерные величины.

2) Метод справедливого компромисса. $f(x) = \prod_{j=1}^n f_j(x) \rightarrow \max, x \in D$.

3) Свёртка критериев. $f(x) = \sum_{j=1}^n \alpha_j f_j(x) \rightarrow \max, x \in D, \sum_{j=1}^n \alpha_j = 1, \alpha_j > 0$. Здесь каждому критерию приписываются весовые коэффициенты $\alpha_j > 0$, определяющие предпочтения ЛПР.

4) Метод главного критерия. $f_1(x) \rightarrow \max, x \in D, f_j(x) \geq d_j, j = 2 \dots n$. Здесь $f_1(x)$ – главный, наиболее важный для всех ЛПР критерий, d_j – нижняя граница j-го критерия, устанавливаемая ЛПР.

5) Метод идеальной точки. Ищется решение, удовлетворяющее условию равномерного сжатия: $\max_{x \in D} [F_j^* - f_j(x)] \rightarrow \min$, где $F_j^* = \max_{x \in D} f_j(x)$.

6) Метод последовательных уступок (пороговых значений). $f_j(x) \rightarrow \max, x \in D, f_j(x) \geq F_j^* - h_j, j = 1 \dots (k-1), k = 2 \dots n$, где h_j – уступка по критерию $f_j(x)$, т.е. величина, на которую ЛПР согласен уменьшить значение данного критерия по сравнению с его максимальным значением.

II. Многокритериальные методы выбора альтернативы в условиях неопределённости.

На значение результата обычно оказывают влияние разнообразные факторы, которые не подвержены или почти не подвержены влиянию со стороны ЛПР. Возможное положение дел, не зависящее напрямую от воздействия руководства фирмы называется ситуацией внешней или окружающей среды. Состояние внешней среды складывается, как правило, в результате имеющейся политической обстановки, поведе-

ния конкурирующих фирм, социально-экономических условий и т.д. Состояния внешней среды в теории принятия решений называют гипотезами. Каждой реализуемой альтернативе $A_i, i = 1..m$ соответствуют некоторые состояния окружающей среды $Z_j, j = 1..n$. Ожидаемые результаты e_{ij} при выборе альтернативы A_i и принятии гипотезы Z_j получается, если применить функцию предпочтения (функцию полезности) f . Предполагается, что ЛПР знает закономерности, отражаемые функцией полезности.

1) Критерий максимина (принцип гарантированного результата, или критерий Вальда). Данный принцип заключается в выборе в качестве оптимальной той альтернативы, которая имеет наибольшее среди наименее благоприятных состояний внешней среды значения функции полезности. Таким образом, оптимальной считается альтернатива A^* , для которой выполняется соотношение: $f(A^*) = \max_i \min_j e_{ij}$.

Найденная оптимальная альтернатива A^* обеспечивает гарантированный успех в достижении цели при наихудшем состоянии внешней среды. Эта стратегия называется также осторожной (правило "лучший из худших").

2) Критерий максимакса (принцип оптимизма). Предполагает возможность получения максимального результата. Эта альтернатива A^* выбирается исходя из выражения: $f(A^*) = \max_i \max_j e_{ij}$.

3) Комбинированный критерий (Гурвица). Данный критерий является комбинацией принципа гарантированного результата и принципа оптимизма: $f(A^*) = \alpha \max_i \min_j e_{ij} + (1-\alpha) \max_i \max_j e_{ij} = \max_j [\alpha \min_i e_{ij} + (1-\alpha) \max_i e_{ij}]$. В зависимости от значения весового коэффициента α можно получить различные предпочитаемые альтернативы. Причём, если $\alpha = 0$, то имеем принцип оптимизма, а если $\alpha = 1$, то получим принцип гарантированного результата.

К этой группе относятся критерий минимаксного сожаления (принцип Сэвиджа), использующийся, если приемлем некоторый риск; критерий Лапласа, если состояния внешней среды равновероятны.

Выбор в условиях вероятностной определённости используется, когда всем гипотезам задаются вероятности. В теории статистических решений обычно используются принцип Байеса, принцип Бернулли и принцип энтропии математического ожидания функции полезности.

3.3. Линейная аддитивная модель

Если может быть доказано, или корректно предположено, что критерии преимущественно независимы друг от друга, и если нечёткость формально не учтена в МКА-модели, тогда применяется простая линейная аддитивная модель вычислений. Линейная модель показывает, как оценки альтернативы по многим критериям могут быть скомбинированы в одно общее значение. Это осуществляется перемножением оценки по данному критерию на вес самого критерия, а затем сложением этих взвешенных оценок. Однако это подходит, когда предпочтения взаимно независимы.

3.4. Иерархический подход и парные сравнения альтернатив в многокритериальном анализе

Процесс аналитической иерархии (Analytic Hierarchy Process, AHP) расширяет линейную аддитивную модель, но в своём стандартном формате использует процедуры для установления весов и балльных оценок альтернатив, основанных соответственно на парных сравнениях между критериями и альтернативами [11]. Постановка задачи, решаемой с помощью метода АНР, заключается в следующем. Дано: общая цель (или цели) решения задачи; критерии оценки альтернатив; альтернативы. Требуется: выбрать наилучшую альтернативу. Подход АНР состоит из совокупности этапов:

1. Структуризация задачи в виде иерархии с уровнями: цели – критерии – альтернативы.
2. ЛПР выполняет парные сравнения элементов, т.е. задаются относительные оценки элементов каждого уровня иерархии. Результаты сравнений переводятся в числа.
3. Вычисляются коэффициенты важности (абсолютные оценки) для элементов каждого уровня. Для этого вычисляются собственные векторы матрицы парных сравнений, как правило, по формуле среднего геометрического. Они нормируются. Здесь же проверяется согласованность суждений ЛПР.
4. Подсчитывается количественный индикатор качества каждой из альтернатив и определяется наилучшая альтернатива, используя формулу: $S_j = \sum_{i=1}^n w_i v_{ij}$, где $i = 1..n$ – критерии; $j = 1..m$; S_j – показатель качества j-й альтернативы; w_i – вес i-го критерия; v_{ij} – важность j-й альтернативы по i-му критерию.

Аналитическая сеть процессов (Analytic Network Process, ANP). Использует сетевую структуру связей между критериями и альтернативами [12]. В отличие от метода аналитической иерархии, имеет дело с обратными связями при выборе альтернатив. Учитывает взаимные зависимости элементов высше-

го уровня и элементов низшего уровня, а также зависимости элементов внутри одного уровня. Метод ANP можно представить определённой последовательностью действий. Первый этап состоит в определении критериев и подкритериев, которые управляют взаимодействием в системе. На втором строится сеть влияний между элементами и их группами (кластерами). Сеть описывает передачу влияний от критерия к критерию. Ей соответствует суперматрица, содержащая относительные приоритеты элементов и их групп. На третьем этапе выполняются матричные расчёты по передаче влияния одних объектов на другие с помощью специальных матричных операций. Распространение влияний повторяют циклически, переходя к предельным установившимся значениям. Предельную матрицу A_{lim} (лимит-матрицу) получают

возведением в степень взвешенной нормализованной суперматрицы A : $A_{lim} = A^n$, где $n \rightarrow \infty$. По-

скольку все характеристические числа матрицы A не превышают единицы, последовательность A^n является сходящейся к A_{lim} . Все столбцы в блоках предельной матрицы будут одинаковыми, и содержат группы элементов искомого вектора абсолютных приоритетов.

3.5. Методы аутрэнкинга (превосходства)

Отличный подход от тех, которые рассматривались выше, был разработан во Франции и достиг значительного уровня применения в странах континентальной Европы. Он полагается на концепцию аутрэнкинга (превосходства) – поиск и исключение тех альтернатив, которые определённом смысле являются доминирующими. Здесь доминирование использует веса для того, чтобы усилить влияние некоторых критериев над другими. Все альтернативы рассчитываются в тех терминах, в которых они выражают превосходство относительно всего множества вариантов, измеренного, опираясь на параметры попарных сдвигов. Особенностью методов аутрэнкинга является возможность в определённых условиях классифицировать пару альтернатив как «плохо сравнимые». Сюда включаются методы ELECTRE [1].

3.6. Процедуры использующие ввод качественных данных

Достаточно общим правилом является то, что чем менее точны входные данные для процедуры принятия решений, тем менее точными и достоверными будут генерируемые ими выходные данные. Однако, ЛПР часто сталкиваются с условиями, когда информация в характеристической матрице или веса характеристик состоят из качественных суждений. Существует некоторое количество методов, отвечающих этому.

Одна группа вращается вокруг приближенной линейной аддитивной модели. Такие модели сравнительно прозрачные, хотя они могут вызывать объемную обработку данных и, согласуясь с тем фактом, что в процессе оценки неточная входная информация редко генерирует точные выходные данные, требует обычно дополнительных предположений чтобы, например, идентифицировать отдельную предпочтительную альтернативу, или даже упорядоченные альтернативы. Сюда относятся такие техники как SMART и SMARTER [13].

Другой подход, широко распространённый в Нидерландах, пытался сформулировать процедуры, совершенствующие модели аутрэнкинга для того чтобы дать им возможность обрабатывать нечёткие, выраженные в качественной форме данные. Они разделяют многие характеристики аутрэнкинговых методов (по кардинальной шкале) и достигли лишь ограниченного уровня применения. Это такие методы, как ELECTRE I, Qualiflex и другие методы, описанные в [14].

3.7. Методы МКА, основанные на нечётких множествах

Другой отклик на неточность, которая окружает большинство информации для принятия государственных решений, был направлен на развивающуюся область нечётких множеств, чтобы обеспечить фундамент для моделей принятия решений. Однако, модели этого типа пока что не применяются широко.

Нечёткие множества – это попытка уловить идею о том, что в рамках рассматриваемого вопроса наш естественный язык не точный [15]. Альтернативы «достаточно привлекательные» с определённой точки зрения или «достаточно дорогие», а не просто «привлекательные» или «дорогие». Тогда нечёткая арифметика пытается охватить эти качественные оценки с использованием понятия функция принадлежности, которая показывает степень принадлежности альтернативы множеству, скажем, «привлекательные» альтернативы с заданной функцией принадлежности лежат в интервале от 0 до 1.

Нечёткие МКА-модели, построенные на расчетах с таким способом выражения, разрабатывают процедуры агрегирования нечётких уровней производительности с использованием весов, которые иногда также представлены нечёткими величинами.

Однако, эти методы достаточно сложны для понимания непрофессионалами, не имеют ясных теоретических принципов с точки зрения перспективы моделирования предпочтений лиц принимающих решения, и еще не было установлено что они имеют значительные преимущества, отсутствующие в других, более удобных моделях [1]. Такие модели требуют более глубокого изучения с целью широкого практического использования в обозримом будущем.

Кроме рассмотренных типов моделей многокритериального анализа существуют и другие, имеющие множество приложений, но также существуют методы, которые пока что не очень хорошо отработаны за пределами концептуальной фазы. Классы, которые не рассматривались, но на которые ссылается литература по МСА, включают методы, основанные на приближённых множествах, идеальных точках, и некоторых методах, которые сильно зависят от интерактивного процесса и используют специально разработанное вычислительное оборудование. По ряду причин ни один из этих методов пока что не пригоден для широкого применения для принятия стратегических решений.

Выводы

Рассматривая подходы к решению проблем многокритериального выбора можно сделать следующие выводы. Существует множество моделей и методов поддержки принимаемых решений, каждая из которых имеет собственное применение в определённом классе задач. Особенность реальных задач принятия решений – это наличие большого объёма разнородной информации, которая должна объединяться и давать правильный, непротиворечивый результат. Инструмент для учёта разносторонних факторов влияния на результат решения – это многокритериальный анализ. Он охватывает широкий круг достаточно конкретных подходов. Чаще всего на предприятиях используются методы выбора решений, которые основываются на денежных оценках альтернатив. Но эти методики критикуются научными, политическими и философскими кругами за то, что тут не учитываются важные факторы, которые нельзя привести к шкале денежных измерений. Многокритериальный анализ принятия решений устанавливает предпочтения между альтернативами посредством ссылки на определённое множество целей, для которых установлены измеримые критерии оценок и предлагает способы объединения данных в отдельный критерий, чтобы обеспечить индикаторы эффективности альтернатив. В работе рассмотрено несколько основных процедур МКА в принятии решений, принципиально отличающихся друг от друга, которые могут использоваться отдельно или комплексно.

В многокритериальном анализе существуют процедуры, которые используют качественные и нечёткие данные. Однако, как показал анализ современной литературы, они пока что не имеют ясных теоретических принципов с точки зрения перспективы моделирования предпочтений лиц принимающих решения и достаточно сложны для понимания непрофессионалами. Такие модели требуют более глубокого теоретического изучения с целью широкого практического использования.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто сучасний стан теорії і практики прийняття рішень в задачах багатокритерійного вибору. Описана технологія пошуку рішень, методики організації пошуку рішень та практичні методи рішення основних класів задач в багатокритерійному аналізі. Виявлені обмеження існуючих методів.

SUMMARY

Current state of theory and practice of decision making in multi-criteria choice problems are considered. Technique of finding decision, methods of making choice organization and practical decision methods of main problems classes in multi-criteria analysis are described. Limitations of existing methods are revealed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Deeks, Kate. DTLR multi-criteria analysis manual. Academic Press, New York. – 2003.
2. Дерлоу Д. Ключові управлінські рішення. Технологія прийняття рішень: Пер. з англ. – К.: Всеувіт, Наукова думка, 2001. – 242 с.
3. Колпаков Виктор Михайлович. Теория и практика принятия управленческих решений: Учеб. пособие для студентов вузов / В.М. Колпаков; Межрегион. акад. упр. персоналом. – К.: МАУП, 2000. – 256 с.
4. Плаус С. Психология оценки и принятия решений / Перевод с англ. – М.: Информационно-издательский дом «Филин», 1998. 368 с.
5. Борисов А.Н., Крумберг О.А., Фёдоров И.П. Принятие решений на основе нечётких моделей: Примеры использования. – Рига: Знание, 1990. – 184 с.
6. Эддоус, М. Методы принятия решений: Учеб. пособие / Эддоус М., Стэнсфилд Р. Пер. с англ. под ред. И.И.Елисеевой. – М.: Аудит : ЮНИТИ, 1997. – 591 с.
7. Wisniewski, Mik. Quantitative methods for decision makers. – London : Pitman Publ., 1994. – 434 p.
8. Waters, Donald. Quantitative methods for business. – Harlow : Addison-Wesley, 1997. – 675 p.
9. Ковалев А.И., Привалов В.П. Анализ финансового состояния предприятия. – М.: Центр экономики и маркетинга, 1995. – 192 с.
10. Фишборн П.С. Теория полезности для принятия решений. – М., Наука, 1978. – 352 с.
11. Saaty T.L. How to make a decision: The analytic hierarchy process. Interfaces 24 6 (1994), pp. 19-43.

12. Saaty T.L. Fundamental of analytic network process. ISHP 1999, Kobe, Japan, August 12-14, 1999, 14p.
13. Edwards, W. and Barron, F.H. (1994) 'SMARTS and SMARTER: improved simple methods for multiattribute utility measurement', Organizational Behavior and Human Decision Processes, 60, 1994, pp.306-325.
14. Nijkamp, P., Rietveld, T., Voogd, H. Multi-criteria Evaluation in Physical Planning North Holland, Amsterdam, 1990.
15. Аверкин А.Н. Мягкие вычисления – основа новых информационных технологий / В сб. науч. трудов пятой национальной конф. «Искусственный интеллект – 96». – Казань, 1996. – С. 237-239.

Надійшла до редакції 15.05.2006 р.

УДК 681:519.63.633

СИСТЕМОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ
АНТРОПОГЕННЫХ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Н.А.Соколова*, К.Э.Петров**,

*Херсонский национальный технический университет,

** Харьковский национальный университет внутренних дел

Введение. Рассматривается класс антропогенных, т.е. искусственных и целенаправленных, открытых систем. Последнее означает, что рассматриваемая система является элементом некоторой метасистемы, выступающей в качестве внешней среды, с которой происходит обмен ресурсами, энергией, информацией. В частном случае эти потоки могут быть равными нулю, и тогда система превращается в изолированную (закрытую). Одной из важнейших научно-практических проблем современности является изучение и создание общей теории устойчивого развития антропогенных систем. Это связано с тем, что развитие является необходимым условием эволюции человечества, неотъемлемым ее свойством.

Изучение различных естественных систем [1] и опыт развития социотехнических и социально-экономических систем [2] показывает, что некоторые траектории эволюционного развития систем приводят их в область критических, бифуркационных состояний, за которыми следует скачкообразный (революционный), иногда кризисный (катастрофический) переход в новое состояние. Такие резкие изменения состояния особенно опасны для социально-экономических систем, так как связаны с серьезными социальными и экономическими потрясениями.

Вместе с этим, в отличие от естественных систем, развитие антропогенных систем не носит фатальный, необратимый характер. Это связано с наличием в системе активного человеческого ресурса (интеллекта), что позволяет в принципе избежать катастрофических состояний путем осознанного управления развитием системы. Однако для решения таких задач необходима теория устойчивого развития открытых антропогенных систем.

Постановка задачи. В настоящее время хорошо разработана теория устойчивости только для частного случая закрытых систем. Становление этой теории в значительной степени связано с А.М. Ляпуновым [4]. Однако эти результаты не применимы для анализа открытых целеустремленных систем и ценны для таких систем только с терминологической точки зрения.

Текущее состояние любой системы может быть представлено как точка в многомерном фазовом пространстве. Последовательность состояний системы во времени образует траекторию движения (развития) системы. Для устойчивой (по Ляпунову) системы характерно, что малые вариации независимых переменных, например, за счет случайных возмущений, приводят к малым, в определенной метрике, отклонениям от невозмущенной траектории движения, а при их исчезновении к асимптотическому возвращению на нее. Для конструктивного использования теории устойчивости необходимо определить область устойчивости, как множества допустимых значений вариации параметров, и границ этой области как предельных их значений. При этом размах области устойчивости определяет запас устойчивости или степени грубости системы.

Общая теория устойчивости позволяет:

- определить границы области устойчивости;
- проанализировать поведение системы в близких окрестностях указанных границ.

Различают два типа границ: некретические и критические. При нарушении некретических границ отклонения от невозмущенной траектории возрастают линейно и сравнительно медленно. При нарушении критических границ траектория движения резко изменяется за счет нелинейного роста отклонений от невозмущенной траектории.

Целью работы является рассмотрение с позиций приведенной выше терминологии проблемы устойчивого развития открытых целенаправленных систем.

Основная часть. Для анализа воспользуемся определением абстрактной системы. Существует большое количество различных определений понятия «система». Это разнообразие обусловлено стремлением отразить в определении проблемную ориентацию системы. В [5] дано универсальное инвариантное определение абстрактной системы: «система – это множество однородных или разнородных элементов M , упорядоченных множеством отношений R , т.е.

$$S = \langle M, R \rangle. \quad (1)$$

Конкретизация элементов и отношений позволяет получить любое частное определение.

Из определения абстрактной системы следует, что любая система однозначно характеризуется структурой

$$C = M \times R, \quad (2)$$

представляющей собой декартово произведение множеств M и R . Структура конкретной системы характеризуется:

- конкретным перечнем элементов и отношений, заданных перечислением или характеристическими функциями;
- количественными значениями элементов и интенсивности отношений.

Каждый вариант структуры порождает множество P свойств (в том числе и эмерджентных) системы:

$$P = F_c(M, R), \quad (3)$$

где F_c оператор, отражающий особенности конкретной структуры и устанавливающий связь между свойствами системы и значениями параметров M и R . Если состав M и R изменяется, то изменяется и F_c . Таким образом, P является множеством зависимых переменных, M, R – множествами независимых переменных, а (3) – имитационной моделью системы.

При изучении естественных систем основная задача состоит в идентификации множеств M, R, P системы и их взаимосвязи, т.е. структурно-параметрической идентификации имитационной модели (3). Это задача системного анализа.

Для целенаправленных антропогенных систем возникает необходимость решения обратной задачи и задачи синтеза системы, т.е. определения структуры, обеспечивающей достижение заданных целей. Возможность достижения заданной цели определяется набором свойств, которыми обладает система, а уровень реализации цели – их количественными значениями. Отсюда следует, что синтез системы с заданными свойствами требует решения задач:

$$\begin{aligned} M &= F_{1c}^{-1}(P); \\ R &= F_{2c}^{-1}(P). \end{aligned} \quad (4)$$

Для класса открытых систем любая локальная система является элементом метасистемы, выступающей в качестве внешней среды. Метасистема, исходя из необходимости достижения своих целей, формирует требования к свойствам, которыми должна обладать локальная система, т.е. формирует ее внешние (экзогенные) свойства (цели). По отношению к локальной системе эти свойства выступают как ограничения, определяющие область существования. Примерами, таких внешних целей – ограничений для социально-экономических систем являются все институциональные ограничения, то есть нормативно-законодательная база налогообложения, базы фискальных платежей, экологической безопасности и т.д.

В рамках этих ограничений локальная система формирует внутренние (эндогенные) цели и соответственно свойства, необходимые для их достижения. При этом возникают дополнительные, внутренние ограничения, например, на финансовые, материальные и трудовые ресурсы, производственные площади, производительность оборудования и т.д. Таким образом, формируется допустимая область решений X , представляющая собой множество допустимых вариантов структур и параметров локальной системы. Границы этой области определяются линейными или нелинейными ограничениями типа неравенств и равенств или их композицией.

Любое решение $x \in X$ является допустимым, но возникает вопрос о его эффективности и устойчивости. Рассмотрим эти характеристики более подробно.

Эффективность системы характеризуется степенью достижения цели, т.е. уровнем реализации требуемых свойств системы. Следовательно, для оценки эффективности системы необходимо определить некоторую меру, как функцию свойств системы. Такую меру принято называть критерием оценки эффективности системы или ее целевой функцией [6]. Обозначим ее $K[P(x)]$. Тогда задача синтеза эффективной системы на области допустимых решений X связана с решением оптимизационной задачи вида

$$\begin{aligned} x^0 &= \arg \max_{x \in X} K[P(x)], \\ P(x) &= F_c(M, R). \end{aligned} \quad (5)$$

Если $K[P(x)]$ – скалярная функция, то модель (5) является задачей математического программирования, решение которой не вызывает принципиальных затруднений. Однако в большинстве случаев не удастся сформировать единственный скалярный критерий, который достаточно полно учитывал бы все свойства системы. Это обусловлено разнородностью, различной размерностью, различными шкалами измерения свойств. Для преодоления указанных трудностей, как правило, формируют множество частных критериев, каждый из которых оценивает степень реализации одного или группы требуемых свойств, а в совокупности полно характеризуют эффективность системы в целом. В этом случае модель (5) превращается в задачу многокритериальной оптимизации вида

$$x^0 = \arg \operatorname{extr}_{x \in X} \{K_i[P_i(x)], \quad \forall i = \overline{1, n};$$

$$P_i(x) = F_{ci}(M, R) \quad (6)$$

Как известно [7], оптимизационная задача (6) является некорректной по Адамару, так как в общем случае экстремальные значения частных критериев $K_i[P_i(x)]$ достигаются при различных $x \in X$. Объединение решений, на которых частные критерии достигают экстремальных значений, образует множество компромиссных (Парето-оптимальных) решений $X^c \subset X$. Выбор единственного (компромиссного) решения из области X^c связан с необходимостью регуляризации задачи (6) путем введения дополнительного правила (схемы компромисса).

Общий подход к решению задачи регуляризации состоит в трансформации исходной многокритериальной задачи в однокритериальную или в последовательность однокритериальных задач. Существуют различные модели регуляризации задачи многокритериальной оптимизации [6]. Наиболее конструктивный из них – формирование обобщенной скалярной оценки на множестве частных критериев, т.е. многофакторной оценки известной как функция полезности [7]

$$P(x) = Q\{K_i[P_i(x)]\} \quad (7)$$

Задачи (5),(6) являются задачами условной оптимизации, решения которых всегда принадлежит границе допустимой области решений X [8]. С учетом этого обстоятельства перейдем к рассмотрению устойчивости открытых социально-экономических систем.

Область допустимых решений X для открытых систем является аналогом области устойчивости закрытых систем. Любому решению из этой области соответствует некоторая устойчивая, плановая траектория функционирования системы, а малые вариации независимых переменных вызывают малые отклонения от запланированной траектории функционирования. По аналогии, границы допустимой области являются границами области устойчивого функционирования.

Для открытых систем характерно стремление к экстремальному функционированию, которому соответствуют решения, обязательно лежащие на границе допустимой области. Поэтому необходимо рассмотреть поведение системы в близких окрестностях границ допустимой области и их характерные особенности.

Нарушение границ допустимой области для открытых систем приводит к возникновению «штрафа».

Пусть область допустимых решений X определяется ограничениями в виде равенств

$$h_i(x) = 0, \quad i = \overline{1, n} \quad (8)$$

и неравенств

$$g_j(x) \leq 0, \quad j = \overline{1, m}. \quad (9)$$

Тогда штраф Π за нарушение ограничений равен

$$\Pi = \delta \{H[\Delta h_i(x)] + G[\Delta g_j(x)]\}, \quad (10)$$

где

$$\delta = \begin{cases} 0, & \text{если } x \in X \\ 1, & \text{если } x \notin X. \end{cases} \quad (11)$$

С точки зрения динамики изменения «штрафа» границы, как и в случае закрытых систем, можно разделить на не критические и критические. В первом случае при нарушении границ «штраф» увеличивается линейно или слабо нелинейно:

$$\Pi = \sum_{i=1}^n |\Delta h_i(x)|^{\alpha_i} + \sum_{j=1}^m |\Delta g_j(x)|^{\alpha_j}, \quad (12)$$

где $\Delta h_i(x)$, $\Delta g_j(x)$ – нарушения соответствующих ограничений;

α_i, α_j – соответствующие показатели нелинейности ($\alpha_{i,j} = 1, 2, \dots$).

Примерами таких «штрафов» являются штрафы за несвоевременную поставку продукции и т.д. Во втором случае «штрафы» возрастает катастрофически быстро, экспоненциально, на пример

$$\Pi = \sum_{j=1}^m \frac{1}{\Delta g_j(x)} \quad \text{или} \quad \Pi = \sum_{i=1}^n |\Delta h_i(x)|^{\alpha_i} + \sum_{j=1}^m |\Delta g_j(x)|^{\alpha_j}, \quad \text{где } \alpha_{i,j} \geq 2. \quad (13)$$

Тогда «штрафы» растут значительно быстрее, чем Δh_i и Δg_j . Это границы бифуркационного типа.

Чаще всего такие «штрафы» связаны с неправильно принятым управленческим решением, которые привели к нарушению нормативно-законодательных или технологических ограничений.

Следует отметить, что в силу того, что открытые системы стремятся к выходу на границы допустимой области, их стабильное функционирование невозможно реализовать без контура управления, реализующего кибернетический принцип обратной связи.

С этих позиций рассмотрим возможные причины, реакцию системы и последствия нарушения границ допустимой области функционирования.

Так как социально-экономические системы (ОХД) являются открытыми, на них непрерывно действуют внешние и внутренние дестабилизирующие, т.е. порождающие нарушение границ допустимой области, возмущения. В этих условиях для поддержания системы в стабильном состоянии необходим контур стабилизации. Роль такого контура выполняет система оперативного управления, задачей которой является парирование случайных возмущений: колебаний курса валюты, поломки оборудования, невыход на работу сотрудника и т.д.

Возможность функционирования контура управления связана с созданием управляющих (стабилизационных) ресурсов: страховых финансовых средств на оплату сверхурочных работ и колебаний курса валюты, страховых запасов материалов и комплектующих, избыточных производственных мощностей и т.д. В целом, это приводит к «замораживанию» некоторых ресурсов системы, например, оборотных средств, путем исключения их из активного использования. Это означает, что «рабочая точка» функционирования системы выбирается не на экстремуме, а в его окрестностях. Величина «замороженных» ресурсов определяет запас устойчивости (грубости) системы.

«Замораживание» ресурсов системы требует затрат C_R на их создание и поддержание в работоспособном состоянии и одновременно приводит к упущенному эффекту за счет отклонения от экстремального функционирования C_U , но это в совокупности позволяет уменьшить величину потерь (штрафа) за счет риска нарушения ограничений (12) в результате случайных возмущений V . Таким образом, синтез эффективного контура оперативного управления связан с минимизацией общих потерь системы, т.е. функционала вида

$$V [\Delta g_i(x), \Delta h_j(x)] + C_R + C_U \rightarrow \min_R. \quad (14)$$

Исходной информацией для решения этой задачи является статистические характеристики и вероятность возникновения (риски) указанных возмущений.

Другой тип изменения границ допустимой области функционирования связан с целенаправленным стремлением системы экстремизировать эффективность своей деятельности. Для этого система стремится изменить внутренние ограничения за счет внедрения новых технологий, расширения производства, изменения номенклатуры продукции, повышение производительности труда и качества продукции и т.д. Это задача комплексного инновационного развития. Она заключается в целенаправленном изменении количественных и качественных характеристик структуры системы (элементов и отношений).

В системе управления эта задача решается контуром краткосрочного планирования развития системы, который должен быть согласован с контурами средне- и долгосрочного планирования, так как одной из основных причин возникновения проблем согласования краткосрочных, среднесрочных и долгосрочных оптимумов является инерционность системы (которая обеспечивает связность множества X). Поэтому необходимо учитывать наличие существенных инерционных составляющих при планировании инновационного развития за счет современных достижений научно-технического прогресса.

Целенаправленное инновационное развитие создает условия для повышения эффективности функционирования системы равно $\mathcal{E}_p$, но платой за это является затрата внутренних ресурсов на реструктуризацию системы $\mathcal{Z}$. Поэтому в процессе планирования необходимо решать задачу системной оптимизации вида

$$\mathcal{E}_p(T) - \mathcal{Z}(T) \rightarrow \max_{\mu, R}, \quad (14)$$

где T – горизонт планирования, а условием стабильности инновационного развития является условие

$$\mathcal{E}_p(t) \geq \mathcal{Z}(t), \quad t \in T. \quad (15)$$

При этом необходимо предусмотреть контур эффективного оперативного управления, парирующий случайные неблагоприятные возмущения (риски).

Еще один тип изменения границ допустимой области функционирования системы связан с трендовым (не случайным) изменением внешней среды (метасистемы). Примерами таких изменений является изменение нормативно-правовой базы, системы налогообложения и фискальных платежей, девальвация и ревальвация валюты и т.д. Это приводит к изменению (реже благоприятному, чаще неблагоприятному для локальной системы) границ области функционирования. В этом случае возникает задача адаптации локальной системы к указанным изменениям путем развития (реструктуризации) структуры локальной системы.

Эта задача сводится к проблеме планирования устойчивого адаптивного развития системы, аналогичной задаче инновационного развития (14).

Таким образом, задачи развития систем, можно разделить на два класса: инновационного и вынужденного развития.

Выводы. В статье с системных позиций проведен анализ проблемы стабильного и устойчивого развития открытых систем вообще и в частности социально-экономических и социотехнических объектов. Проведен анализ типов и источников ограничений, определяющих допустимую область функционирования системы, как аналога области устойчивости, и видов взаимодействия с внешней средой. Сформулированы, формализованы задачи управления стабилизацией и развитием системы и предложены оптимизационные функционалы синтеза контуров оперативного (стабилизационного) и планирования инновационного и вынужденного развития систем. Сформулировано условие стабильного развития.

РЕЗЮМЕ

У статті із системних позицій проведений аналіз проблеми стабільного і стійкого розвитку відкритих систем взагалі і зокрема соціо-економічних і соціотехнічних об'єктів. Проведено аналіз типів і джерел обмежень, що визначають припустиму область функціонування системи, як аналога області стійкості, і видів взаємодії з зовнішнім середовищем. Сформульовано, формалізовані задачі керування стабілізацією і розвитком системи і запропоновані оптимізаційні функціонали синтезу контурів оперативного (стабілізаційного) і планування інноваційного і змушеного розвитку систем. Сформульовано умову стабільного розвитку.

SUMMARY

In article from system positions the analysis of a problem of stable and steady development of open systems in general and in particular social-economic and social-technical objects is lead(carried out). The analysis of types and sources of the restrictions determining allowable area of functioning of system, as analogue of area of stability, and kinds of interaction with an environment is carried out. Tasks of management are formulated, formalized by stabilization and development of system and offered are optimum functional synthesis of contours stabilization and planning of the innovative and compelled development of systems. The condition of stable development is formulated.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Йосс Ж., Джозеф Д. Элементарная теория устойчивости и бифуркаций. – М.: Мир, – 1983. – 302 с.
2. Занг В.Б. Синргетическая экономика. Время и перемены в нелинейной экономической теории. – М.: Мир, 1999. – 335 с.
3. Моисеев Н.Н. Алгоритмы развития. – М.: Наука, 1987. – 304 с.
4. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. – М. – Л.: ОНТИ, 1935. – 386 с.
5. Бурбаки Н. Начала математики. Ч 1. Основные структуры анализа. КН1. – М.: Наука, 1982. – 326 с.
6. Петров Э.Г., Новожилова М.В., Гребенник И.В., Соколова Н.А. Методы и средства принятия решений в социально-экономических и технических системах. Херсон: «ОЛДИ плюс», 2003. – 378 с.
7. Овезгельдыев А.О., Петров Э.Г., Петров К.Э. Синтез и идентификация моделей многофакторного оценивания и оптимизации. Киев: «Наукова думка», 2002. – 164 с.
8. Моисеев Н.Н., Иванилов Ю.П., Столярова Е.М. Методы оптимизации. М.: Наука, 1978. – 350 с.

Надійшла до редакції 31.03.2006 р.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДАПТИВНЫХ ДИСКРЕТНЫХ СИСТЕМ. Часть 1

В.Б.Сытник,

Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, г. Харьков

Постановка проблемы. Существенным недостатком дискретных систем управления является сложность аналитических исследований влияния изменения характеристик объекта управления и помех на параметры настройки, а, следовательно, и на формируемые управляющие импульсные последовательностей. Это затрудняет оценку качества процесса работы адаптивной системы управления.

Актуальность. Актуальность заключается в решении проблемы создания модели адаптивных дискретных систем с заданными динамическими характеристиками, что упростит оценку эффективности во всем возможном диапазоне изменения динамических и статических параметров объекта и помех переменной интенсивности.

Постановка задачи. Основной задачей работы является обоснование метода синтеза модели адаптивной дискретной системы управления с заданными настройками, в которой требуемый закон управления определяется средней составляющей формируемых импульсов

Анализ литературы. Анализ работ [1 – 16], проведенных в области автоматизации локомотивных систем на базе микро-ЭВМ, показывает, что, вызываемая помехами нестационарность статических и динамических параметров объектов управления, включающих полупроводниковые преобразователи, управляемые выпрямители, преобразователи частоты, датчики и нагрузку, вызывает отклонение количественных и качественных показателей работы систем управления от заданных оптимальных значений, что, в свою очередь, может привести к значительному снижению эффективности управления подвижным составом.

Цель работы. Цель работы состоит в создании модели адаптивной системы управления тяговым электроприводом подвижного состава путем создания и применения регуляторов, обладающих повышенной помехозащищенностью и избирательностью.

Основные результаты. Выходные координаты объектов управления наблюдаются на фоне помех, наличие которых приводит к тому, что необходимые для построения контуров управления сигналы оцениваются со значительными ошибками. Поэтому вопрос об устранении влияния помех имеет важное практическое значение. Задача выделения полезного сигнала, который наблюдается на фоне помех, имеет большое значение и может быть решена с помощью методов оптимальной фильтрации Винера-Колмогорова в том случае, если характеристики полезного сигнала и помех априорно известны. В реальных условиях работы промышленных систем управления, характеристики полезных сигналов и помех меняются, поэтому возникает задача построения адаптивных фильтров, которые приспособляются к меняющимся условиям работы.

Практика построения промышленных систем автоматического управления требует применять робастные [10] или адаптивные фильтры [12,15], отличающиеся высокой эффективностью и простотой технической реализации. Учет ограничений характеристик сигналов и помех, которые имеют место в практических случаях, а также использования микропроцессорной техники разрешают строить высокоэффективные адаптивные цифровые фильтры.

В [13,14,15] получены новые многоуровневые цифровые модели адаптивной фильтрации помех, помехозащищенного дифференцирования и автоматической идентификации текущих параметров их нестационарных характеристик на основе автоматической быстродействующей идентификации текущих значений отношений оценок случайных полезных сигналов к помехам, с большим диапазоном изменения коэффициента адаптации.

При разработке новых методов построения адаптивных контуров управления как критерий оптимальности принят критерий максимальной степени устойчивости [12], который позволяет получить удобные алгебраические выражения для автоподстройки параметров настройки регуляторов минимальной сложности к текущему соотношению полезный сигнал/помеха, определяющему значение постоянной времени адаптивного фильтра $T_{онт}$ и диапазон изменения коэффициента адаптации

$K_{\beta} \cong \frac{\sqrt{R}}{\sqrt{Q}}$. Здесь поставлена задача создания методов построения адаптивных контуров, отличающихся

простотой (в части схемной реализации), высокой эффективностью (в части алгоритмов управления) и позволяющих строить высокоэффективные контуры управления нестационарными динамическими объектами со статическими и динамическими параметрами, которые изменяются в широких границах.

Известно [16], что для управления электроприводом локомотива возможно использование регуляторов с заданным, например, ПИ-законом регулирования.

Использование регуляторов с непрерывным выходным сигналом в такой системе не применимо из-за дискретного характера управления полупроводниковым преобразователем электропривода.

Выражение для искомой передаточной функции $D(Z)$ цифрового регулятора

$$D(z) = \frac{1}{W_{ei}(Z)W_o(Z)W_0(Z)} \frac{H\alpha(Z)}{1-H\alpha(Z)} \frac{\sigma_a}{\sigma_w},$$

где $\sigma_a^1 = 2^{\eta_a}$, $\sigma_w = 2^{\eta_w}$ - коэффициенты передачи линеаризованных АЦП и ЦАП, $W_0(z)$ - дискретная передаточная функция приведенной непрерывной части (ПНЧ), $W_\phi(z)$ - дискретная передаточная функция адаптивного фильтра, $W_{um}(z)$ - дискретная передаточная функция исполнительного механизма, определяется Z-преобразованием желаемой дискретной передаточной функции замкнутой системы $Z\left(H\kappa(p) = \frac{1}{T_{onm}p + 1}\right)$, где $T_{onm} = T_\beta \sqrt{\frac{Q}{R + \Delta}}$, $T_\beta = \frac{1}{\omega_\beta}$ - постоянная времени адаптивного фильтра $W_\phi(z)$, характеризующая полосу пропускания случайного полезного сигнала, Δ - константа, исключающая деление на ноль, $\hat{R}$ и $\hat{Q}$ оценки уровня спектральной плотности полезного сигнала и помехи.

Для перехода от непрерывных регуляторов к дискретным частотно – импульсным аналогам можно использовать известное свойство преобразования передаточной функции звена, включенного в цепь отрицательной обратной связи нелинейного элемента (операционного усилителя с большим коэффициентом усиления K , замененного звеном с нелинейной трехпозиционной характеристикой), на обратную передаточную функцию звена.

Средняя составляющая выходных импульсов на выходе нелинейного звена, выделяемая интегрирующим звеном (исполнительным механизмом) и формируемая на выходе такого регулятора будет изменяться по закону, определяемому обратной передаточной функцией звена в обратной связи нелинейного элемента, следующим образом

$$W_{oc}(z) = \frac{W_{um}(Z)W_\phi(Z)W_0(Z)}{1-H\kappa(Z)} * \frac{H\kappa(Z)\sigma_w}{\sigma_a}.$$

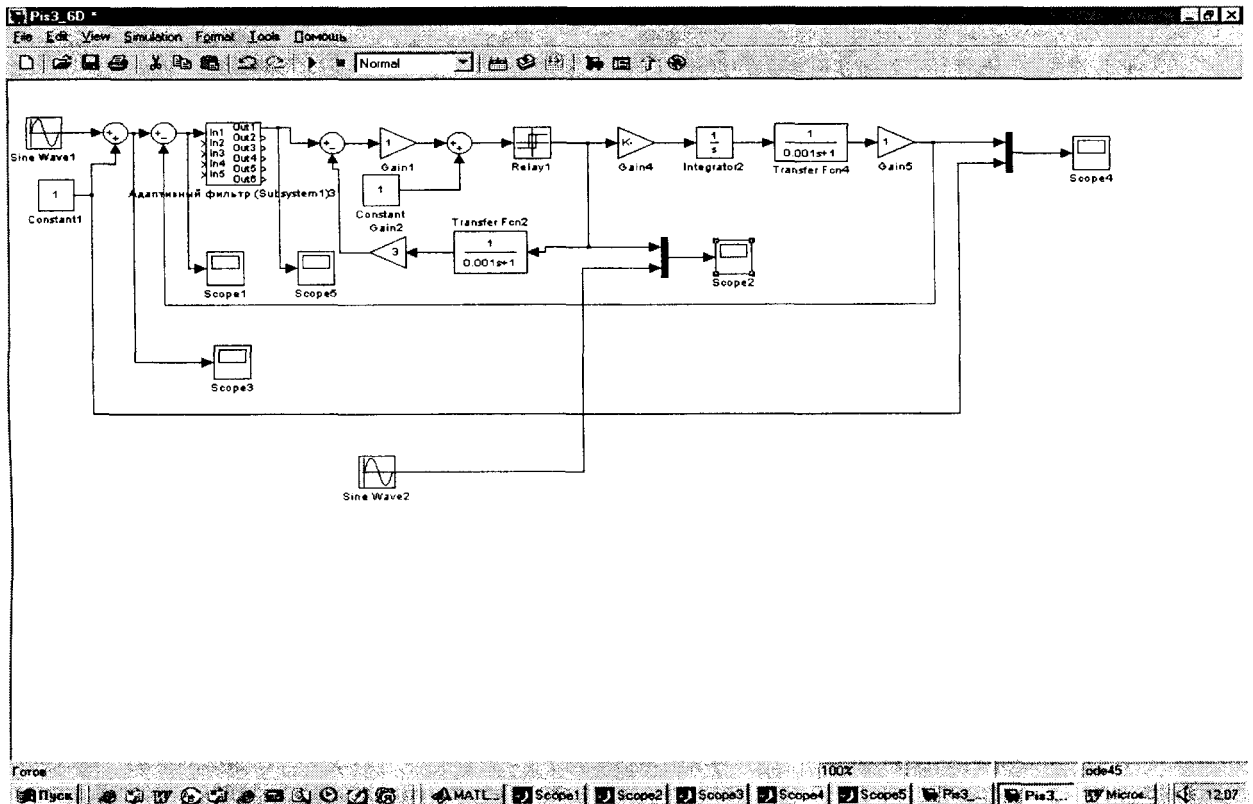


Рисунок 1 - Структурная схема модели синтезированной дискретной системы

Основу дискретного регулятора составляет усилитель с нелинейной характеристикой, интегрирующий исполнительный механизм ИМ и обратная связь ОС, которая охватывает усилитель или усилитель и исполнительный механизм.

Во многих случаях, в качестве усилителей, в электрических дискретных регуляторах используют трехпозиционные релейные усилители, выполненные на базе операционных усилителей.

Обратная связь выполняется на базе пассивных (или активных) RC – цепей. Изменяя параметры RC – цепей и схемы соединения элементов этих цепей, можно легко осуществлять изменение законов регулирования и параметров настройки регулятора. В цифровом импульсном регуляторе вместо пассивных или активных электрических RC и нелинейных звеньев необходимо использовать их цифровые аналоги, реализованные на микропроцессорной технике.

Структурная схема модели синтезированной дискретной системы с заданным законом регулирования приведена на рис 1

Дискретные электрические регуляторы являются составной частью систем, широко используемых на транспорте. Система реализует ПИ-, П-, ПИД- и ПД- законы регулирования и строится по аппаратному принципу, соответственно которому входные цепи регулирования устройств подключаются к датчикам систем управления – терморам, термометрам сопротивления, трансформаторам.

Здесь формируемый закон управления характеризуется средней скоростью перемещения выходного вала исполнительного механизма (ИМ):

$$S_{cp}(t) = S_{жк}(t_s) \gamma,$$

где $S_{жк}(t_s)$ – эквивалентное перемещение ИМ за одно включение t_s ; t_s – время включенного состояния

ИМ; $\gamma = \frac{t_s}{t_s + t_o} = t_s \omega_{жк}$ – коэффициент заполнения импульсов управления, характеризующий среднюю

скорость движения ИМ и формируемый закон управления дискретного регулятора; t_o – время отключенного

состояния ИМ; $t_s = \frac{\Delta}{C \cdot K_{II} \cdot T_{II} + \varepsilon + \varepsilon}$, C, K_{II}, T_{II} – параметры дискретного ПИ – регулятора, ε и ε –

ошибка регулирования и скорость ее изменения.

При построении систем управления важным является вопрос выбора критерия оптимальности управления. Анализ методов синтеза систем управления показывает, что выбор критерия оптимальности управления не поддается формализации и остается субъективным в процессе синтеза.

Критерии оптимальности, основанные на показателях качества переходных процессов, например, минимума интеграла квадрата ошибки, требуют адекватной априорной информации. А в условиях неопределенности – знание статистических характеристик (при необходимых больших затратах времени на их определение); требует выполнения операции интегрирования в бесконечных границах (ограничение пределов интегрирования может привести к неоптимальному управлению). Последнего недостатка лишен критерий минимума интеграла суммы квадратов ошибки и ее производных, взятых с определенными весовыми коэффициентами. Однако выбор этих весовых коэффициентов также полностью зависит от разработчика. Во вторых последний критерий имеет те же вышеупомянутые недостатки, как и критерий минимума интеграла квадрата ошибки.

Критерий максимальной степени устойчивости (КМСУ) [12] лишен большинства недостатков, присущих выше перечисленным критериям. Его выполнение однозначно определяет параметры управляющего воздействия. Использование критерия КМСУ приводит, как правило, к близким к апериодическому переходным процессам (для систем до 3 порядка включительно – к наилучшему из апериодических процессов). При наличии априорной информации о системе (структура, порядок) оптимальные параметры управления могут быть связаны несложными соотношениями с известными характеристиками (постоянные времени, запаздывание, коэффициент передачи). В условиях неопределенности выбор оптимальных (квазиоптимальных) параметров управления сводится к задаче максимизация одной величины – степени устойчивости. Эта задача может быть решена значительно проще, чем нахождение экстремума сложных функционалов.

Адаптивная система, которая использует критерий КМСУ, вследствие ее явной максимальной устойчивости, оказывается робастной по отношению к случайным кратковременным воздействиям, для которых возможно определение статистических характеристик и адаптация системы. По той же

причине при использовании принципа дуального управления может быть увеличена мощность пробных воздействий, которые приведут к улучшению соотношения сигнал/шум на входе контура идентификации и, таким образом, к повышению помехоустойчивости системы.

Вышеперечисленные особенности критерия КМСУ предопределяют простоту технической реализации адаптивных алгоритмов при их довольно высокой эффективности. Применение критерия КМСУ в особенности оправданно в управляющих устройствах, которые программируются и обладают небольшими вычислительными возможностями – микроконтроллерах и управляющих микро-ЭВМ.

Разработан метод непосредственного синтеза цифрового регулятора для системы с передаточной функцией вида

$$W_0(p) = \frac{K_o e^{-\tau p}}{(T1_H p + 1)(T_{onm} p + 1)},$$

содержащей адаптивный фильтр с оптимальной постоянной времени T_{onm} и динамический объект первого порядка с запаздыванием.

Здесь поставлена задача найти связь между параметрами объекта, адаптивного фильтра и настройками разных типов регуляторов. Как критерий оптимизации используется критерий максимальной степени устойчивости.

Используя результаты работы [13], запишем критерий максимальной степени устойчивости в виде соотношения

$$I = -\max_{i=1, \infty} \min \operatorname{Re} p_i,$$

где p_i – корни характеристического уравнения.

Зависимость величины критерия максимальной степени устойчивости I от изменяющихся во времени параметров объекта управления может быть определена в результате анализа характеристического уравнения замкнутой системы регулирования, содержащей ПИД-регулятор и объект управления с характеристическим уравнением

$$D_m(p) = p(T_H p + 1)^m + K_o(T\partial p^2 + K_n p + K_u) = 0.$$

Рассмотрим замкнутую систему для случая, когда объект управления описывается интегрирующим звеном с запаздыванием передаточной функцией $W_0(p) = \frac{k_0 e^{-\tau p}}{p} = \frac{k_0}{p e^{\tau p}}$, а в цепь обратной

связи ПНЧ дополнительно включены дифференциаторы первого и второго порядка, адаптивные фильтры и пропорциональный элемент. Для данного случая передающая функция замкнутой системы имеет вид

$$W_3(p) = \frac{k_0 k_H W_{\phi 1}(p)}{(T_{onm} p + 1) p e^{\tau p} + k_0 [k_D p^3 W_{\phi 4}(p) + k_D p^2 W_{\phi 3}(p) + k_{II} p W_{\phi 2}(p) + k_I W_{\phi 1}(p)]} \quad (1)$$

Из (1) характеристическое уравнение замкнутой системы может быть представлено выражением

$$D(\lambda) = (T_{onm} \lambda + 1) \lambda e^{\lambda \tau} + k_0 [k_D \lambda^3 W_{\phi 4}(\lambda) + k_D \lambda^2 W_{\phi 3}(\lambda) + k_{II} \lambda W_{\phi 2}(\lambda) + k_I W_{\phi 1}(\lambda)] = 0 \quad (2)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи законов управления для промышленного применения, предположив, что

$$W_{\phi 4}(\lambda) = W_{\phi 3}(\lambda) = W_{\phi 2}(\lambda) = W_{\phi 1}(\lambda) = 1$$

В этом случае характеристическое уравнение (2) упрощается:

$$D(\lambda) = (T_{onm} \lambda + 1) \lambda e^{-\lambda \tau} + k_0 [k_D \lambda^3 + k_D \lambda^2 + k_{II} \lambda + k_I] = 0 \quad (3)$$

Будем искать параметры настройки следующих законов управления: И, ПИ, ПД, ПИД, ПДД, ПИДД. Указанные законы выбраны исходя из возможности их практической реализации с использованием дифференциаторов первого и второго порядка.

Для названих законів управління характеристические уравнения замкнутых систем имеют следующий вид:

И-закон

$$D(\lambda) = (T_{0nm}\lambda + 1)\lambda e^{\tau\lambda} + k_0 k_H = 0 \quad (4)$$

ПИ-закон

$$D(\lambda) = (T_{0nm}\lambda + 1)\lambda e^{\tau\lambda} + k_0 [k_P \lambda + k_H] = 0 \quad (5)$$

ПД-закон

$$D(\lambda) = (T_{0nm}\lambda + 1)\lambda e^{\lambda\tau} + k_0 [k_D \lambda + k_P] = 0 \quad (6)$$

ПИД-закон

$$D(\lambda) = (T_{0nm}\lambda + 1)\lambda e^{\tau\lambda} + k_0 [k_D \lambda^2 + k_P \lambda + k_H] = 0 \quad (7)$$

ПДД-закон

$$D(\lambda) = (T_{0nm}\lambda + 1)\lambda e^{\tau\lambda} + k_0 [k_{D1} \lambda^2 + k_D \lambda + k_P] = 0 \quad (8)$$

ПИДД-закон

$$D(\lambda) = (T_{0nm}\lambda + 1)\lambda e^{-\lambda p} + k_0 [k_{D1} \lambda^3 + k_{D2} \lambda^2 + k_P \lambda + k_H] = 0 \quad (9)$$

Определим максимальную степень устойчивости для указанных выше законов. При этом продифференцируем (4) один, (5) и (6) два, (7) и (8) три, (9) четыре раза соответственно. Тогда получим:

для И-закона

$$D'(\lambda) = [\tau T_{0nm} \lambda^2 + (\tau + 2T_{0nm})\lambda + 1]e^{\tau\lambda} = 0 \quad (10)$$

для ПИ-закона

$$D'(\lambda) = [\tau T_{0nm} \lambda^2 + (\tau + 2T_{0nm})\lambda + 1]e^{\tau\lambda} + k_0 k_n = 0 \quad (11)$$

$$D''(\lambda) = [\tau^2 T_{0nm} \lambda^2 + (\tau^2 + 4\tau T_{0nm})\lambda + 2(\tau + T_0)]e^{\tau\lambda} = 0 \quad (12)$$

для ПД-закона

$$D'(\lambda) = [\tau T_{0nm} \lambda + \tau + T_{0nm}]e^{\tau\lambda} + k_0 k_B = 0 \quad (13)$$

$$D''(\lambda) = [\tau^2 T_{0nm} \lambda^2 + \tau^2 + 2\tau T_{0nm}]e^{\tau\lambda} = 0 \quad (14)$$

для ПИД-закона

$$D'(\lambda) = [\tau T_{0nm} \lambda^2 + (\tau + 2T_{0nm})\lambda + 1]e^{\tau\lambda} + k_0 (k_n + 2k_B \lambda) = 0 \quad (15)$$

$$D''(\lambda) = [\tau^2 T_{0nm} \lambda^2 + (\tau^2 + 4\tau T_{0nm})\lambda + 2(\tau + T_{0nm})]e^{\tau\lambda} + 2k_0 k_B = 0 \quad (16)$$

$$D'''(\lambda) = [\tau^3 T_{0nm} \lambda^2 + (\tau^3 + 6\tau^2 T_{0nm})\lambda + 3\tau^2 + 6\tau T_{0nm}]e^{\tau\lambda} = 0 \quad (17)$$

для ПДД-закона

$$D'(\lambda) = [\tau T_{0nm} \lambda + \tau + T_{0nm}]e^{\tau\lambda} + k_0 (k_B + 2k_{B1} \lambda) = 0 \quad (18)$$

$$D''(\lambda) = [\tau^2 T_{0nm} \lambda^2 + \tau^2 + 2\tau T_{0nm}]e^{\tau\lambda} + 2k_0 k_{B1} = 0 \quad (19)$$

$$D'''(\lambda) = [\tau^3 T_{0nm} \lambda^2 + 3\tau^2 T_{0nm}]e^{\tau\lambda} = 0 \quad (20)$$

для ПИДД-закона

$$D'(\lambda) = [\tau T_{0nm} \lambda^2 + (\tau + 2T_{0nm})\lambda + 1]e^{\tau\lambda} + k_0 (k_n + 2k_B \lambda + 3k_{B1} \lambda^2) = 0 \quad (21)$$

$$D''(\lambda) = [\tau^2 T_{0nm} \lambda^2 + (\tau^2 + 4\tau T_{0nm})\lambda + 2(\tau + T_{0nm})]e^{\tau\lambda} + 2k_0 (k_B + 6k_{B1} \lambda) = 0 \quad (22)$$

$$D'''(\lambda) = [\tau^3 T_{0nm} \lambda^2 + (\tau^3 + 6\tau^2 T_{0nm})\lambda + 3\tau^2 + 6\tau T_{0nm}]e^{\tau\lambda} + 6k_0 k_{B1} = 0 \quad (23)$$

$$D^{(4)}(\lambda) = [\tau^4 T_{0nm} \lambda^3 + (\tau^4 + 8\tau^3 T_{0nm})\lambda + 4\tau^3 + 12\tau^2 T_{0nm}]e^{\tau\lambda} = 0 \quad (24)$$

Из выражений (10)... (24) в результате замены λ на $-J$ и приравнивания нулю выражений, заключенных в квадратные скобки, получаем соотношения для максимальной степени устойчивости и параметров настройки регуляторов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1- Выражения для параметров настройки адаптивных регуляторов

Вид закона управления	Выражения для критерия максимальной степени устойчивости	Выражения для параметров настройки регулятора
И	$J_u = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{2T_{0nm}} - \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{4T_{0nm}^2}}$	$k_{II} = \frac{1}{k_0} (1 - T_{0nm} J_{II}) J_{II} \exp(-\tau J_{II})$
ПИ	$J_u = \frac{2}{\tau} + \frac{1}{2T_{0nm}} - \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{4T_{0nm}^2}}$	$k_{PI} = \frac{1}{k_0} [(\tau + 2T_{0nm}) J_{PII} - \tau T_{0nm} J_{PII}^2 - 1] \exp(-\tau J_{PII})$ $k_{II} = \frac{1}{k_0} [(\tau + T_{0nm}) - \tau T_{0nm} J_{PII}] \times J_{PII}^2 \exp(-\tau J_{PII})$
ПД	$J_{PID} = \frac{2}{\tau} + \frac{1}{T_{0nm}}$	$k_D = \frac{T_{0nm}}{k_0} \exp(-\frac{\tau}{T_{0nm}} - 2)$ $k_{PI} = \frac{1}{k_0} (\frac{4T_{0nm}}{\tau} + 1) \exp(-\frac{\tau}{T_{0nm}} - 2)$
ПИД	$J_{PID} = \frac{2}{\tau} + \frac{1}{2T_{0nm}} - \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{4T_{0nm}^2}}$	$k_D = \frac{1}{2k_0} [\tau^2 (J_{PID} - T_{0nm} J_{PID}^2) - 2\tau(1 - 2T_{0nm} J_{PID}) - 2T_{0nm}] \exp(-\tau J_{PID})$ $k_{PI} = \frac{1}{k_0} [\tau^2 T_{0nm} J_{PID}^3 + (\tau^2 + 3\tau T_{0nm}) J_{PID}^2 - \tau J_{PID} - 1] \exp(-\tau J_{PID})$ $k_{II} = \frac{1}{k_0} [\tau^2 T_{0nm} J_{PID}^4 + (\tau^2 + 2\tau T_{0nm}) J_{PID}^3 + 4T_{0nm} J_{PID}^2 - 4J_{PID}] \exp(-\tau J_{PID})$
ПДД	$J_{PID} = \frac{2}{\tau} + \frac{1}{T_{0nm}}$	$k_{D1} = \frac{\tau \cdot T_{0nm}}{2k_0} \exp(-\frac{\tau}{T_{0nm}} - 3)$ $k_D = \frac{\tau + 5T_{0nm}}{k_0} \exp(-\frac{\tau}{T_{0nm}} - 3)$ $k_{PI} = \frac{1}{k_0} (\frac{27}{2} \cdot \frac{T_{0nm}}{\tau} + \frac{\tau}{2T_{0nm}} + 6) \exp(-\frac{\tau}{T_{0nm}} - 3)$

Подставляя полученные значения в параметров настройки в формулы для параметров импульсов t_e -и пауз t_o дискретного регулятора видим, что формируемый импульсный закон регулирования зависит от изменения параметров модели объекта управления и характеристик адаптивного фильтра.

Соответственно, для цифрового аналога ПИД-регулятора импульсная передаточная функция имеет вид:

$$D(z) = Kn \left[1 + \frac{T}{Ti \{1 - z^{-1}\}} + \frac{T\delta \{1 - z^{-1}\}}{T} \right],$$

где $Ti=1/Ki$.

Если к обеим частям уравнения применить операцию взятия разности первого порядка, то в результате получим позиционный ПИД-закон в виде, который можно преобразовать к виду, удобному для программирования на ПЭВМ:

$$U[nT] = U[(n-1)T] + A_0 E[nT] + A_1 E[(n-1)T] + A_2 E[(n-2)T],$$

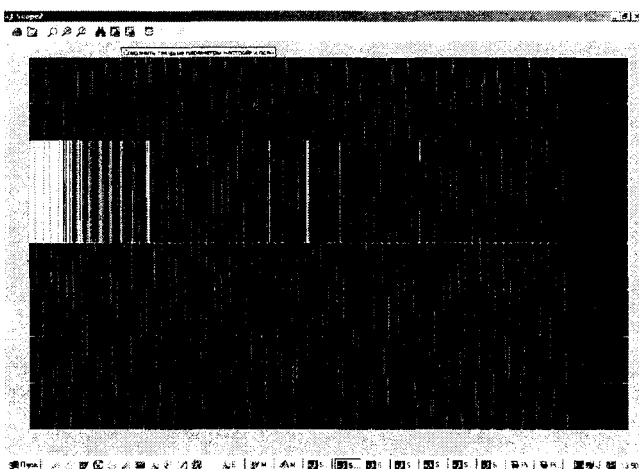
где $A_0 = K_l \left[1 + \frac{T}{T_u} + \frac{T\delta}{T} \right]$, $A_1 = -Kn \left[1 + \frac{2T\delta}{T} \right]$, $A_2 = \frac{KnT\delta}{T}$.

Для цифрового ПИ-закона управления коэффициенты принимают следующие значения:

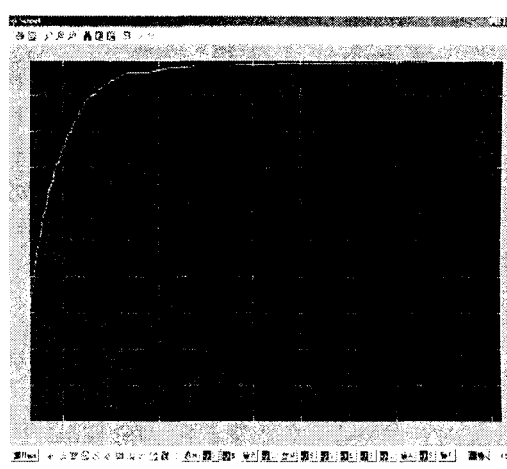
$$A_0 = Kn \left[1 + \frac{T}{T_u} \right], \quad A_1 = -Kn, \quad A_2 = 0.$$

Результаты моделирования синтезированной дискретной системы приведены на рис.2. Анализ графиков показывает значительное снижение уровня помехи на выходе адаптивного фильтра, включенного в цепь сигнала ошибки дискретного ПИ-регулятора, и отсутствие помех на выходе системы.

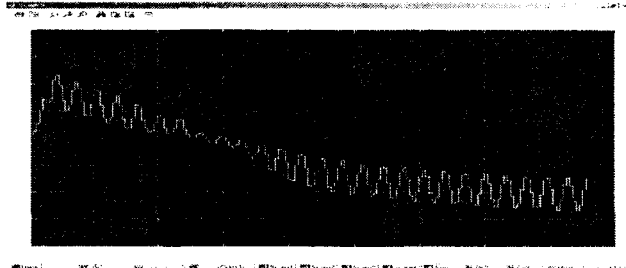
а) Формируемый дискретный управляющий сигнал



б) Выходной сигнал системы



г) Сигнал ошибки после адаптивного фильтра



д) Сигнал ошибки до адаптивного фильтра

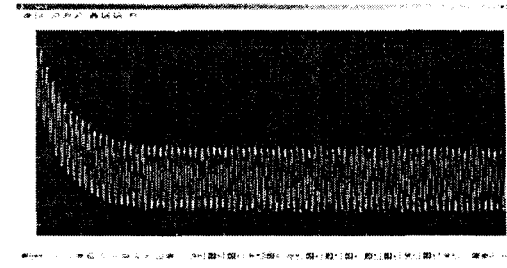


Рисунок 2 - Результаты моделирования синтезированной дискретной системы

Вывод. Разработана методика синтеза модели дискретных (релейно-импульсных) регуляторов с заданными динамическими характеристиками. Средняя составляющая выходных импульсов на выходе нелинейного звена с нечеткой коррекцией, формируемая на выходе такого регулятора и выделяемая инерционной приведенной непрерывной частью изменяется по закону, определяемому обратной передаточной функцией звена в обратной связи нелинейного элемента. Получены аналитические выражения, связывающие критерий оптимизации и параметры формируемых импульсов с переменными параметрами объекта и адаптивного фильтра

РЕЗЮМЕ

Проведено моделювання дискретних цифрових систем керування, що містять адаптивні фільтри

SUMMARY

Organized modeling digital managerial system, containing adaptive filters

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вилькевич Б.И. Автоматическое управление электрической передачей тепловоза и электрические схемы тепловозов. - М.: Транспорт, 1987.-272с.
2. Быков Ю.М., Василенко В.С. Помехи в системах с вентильными преобразователями: - М.: Энергоатомиздат, 1986.- 152 с.
3. Писарев А.Л., Деткин Л.П. Управление тиристорными преобразователями. – М.: Энергия, 1975. – 264 с.
4. Тихмеев В.Н., Трахтман Л.М. Подвижной состав электрифицированных железных дорог. Теория работы электрооборудования. Электрические схемы и аппараты: Учебник для вузов. ж.-д. трансп. –4-е изд., перераб. и доп. – М.: Транспорт, 1980. –471с.
5. Жусубалиев Ж.Т., Колоколов Ю.В. Бифуркации и хаос в релейных и широтно-импульсных системах автоматического управления.-М.: Машиностроение – 1,2001, 120с.: ил.
6. Кунцевич В.М. Импульсные самонастраивающиеся и экстремальные системы автоматического управления.- Киев:Техніка,1966.-282с.
7. Изерман Р. Цифровые системы управления.-М.: Мир, 1984.
8. Бесекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического регулирования.-М.: Наука, 1975.-768 с.
9. Луков Н.М. Автоматизация тепловозов, газотурбовозов и дизель-поездов.-М.: Машиностроение.-1988.
10. Небылов А.В. Гарантирование точности управления. –М.: Наука, Физматлит, 1988. –304с.
11. Цыпкин Я.З. Адаптация и обучение в автоматических системах. -М.: Наука, Физматлит, 1968. –400с.
12. Загарий Г.И., Шубладзе А.М. Синтез систем управления на основе критерия максимальной степени устойчивости. -М.: Энергоатомиздат, 1988. –104с.
13. Сытник Б.Т., Сытник В.Б. Синтез структуры и моделирование адаптивных цифровых фильтров и систем управления с нестационарными характеристиками. Часть1 //Інформаціо керуючі системи на залізничному транспорті. –2003. –№6.-с.18-24.
14. Сытник Б.Т., Сытник В.Б., Яцко С.И. Синтез структуры и моделирование адаптивных цифровых фильтров и систем управления с нестационарными характеристиками. Часть2 //Інформаціо керуючі системи на залізничному транспорті. –2004. –№1.-с.62-66.
15. Патент України №11427. Адаптивний фільтр від 25.12.1996.
16. Сытник Б.Т. Метод синтеза дискретного ПИ – регулятора // Элементы и устройства автоматизированных систем управления / Вестник Харьковского политехнического института, №179, -Х.: -1981. вып.- I. С. 69 - 73

Надійшла до редакції 20.06.2006 р.

Ю В І Л Е Й Н І Д А Т И

ЖИЗНЬ ПОСВЯЩЕННАЯ НАУКЕ

(к восьмидесятилетию профессора Донецкого национального университета
Буравлева Юрия Матвеевича)

27 марта 2006 года исполнилось 80 лет Заслуженному деятелю науки и техники Украины, доктору технических наук, академику Академии инженерных наук Украины, Соросовскому профессору Буравлеву Юрию Матвеевичу.

В 1948 г. Ю.М. Буравлев закончил с отличием металлургический факультет Московского института стали и сплавов, после чего был направлен на работу в Уральский институт черных металлов (г. Свердловск). В 1959 г. Госкомитетом по внешним связям при Совете Министров СССР он был откомандирован на год в Индию для организации лабораторий спектрального анализа и подготовки кадров спектроскопистов на Бхилайском металлургическом комбинате. За успешную работу в этом направлении Ю.М. Буравлев был награжден Почетной грамотой указанного Госкомитета.

Материалы его исследований процессов на электродах спектрально-аналитических источников света, а также изменений структуры и свойств металлов и сплавов под воздействием концентрированных потоков энергии (лазерное излучение, ионные и электронные пучки, электрические разряды) были представлены на многих международных и союзных конференциях. В последние годы им проводятся исследования в области оптимизации процессов химико-термической обработки металлов и сплавов с применением как традиционных (печных) методов, так и концентрированных потоков энергии. Эти исследования, учитывая их важность в теоретическом, прикладном и экологическом аспектах, имеют все возрастающую актуальность.

В указанных направлениях Ю.М. Буравлев имеет около 400 научных работ, в том числе 15 монографий, книг, учебных пособий и препринтов, 22 авторских свидетельства на изобретения.

Характерной особенностью его работ являлись и является практическая направленность, комплексность их проведения в творческом содружестве с лабораториями крупных научных учреждений и предприятий (ЦНИИЧМ, Всесоюзный институт титана. Институт атомной энергии, завод «Запорожсталь» и другие). Под руководством Ю.М. Буравлева защищены 7 кандидатских диссертаций, в том числе аспирантами из Сирии и Бангладеш, в настоящее время выполняются 1 кандидатская и 1 докторская диссертации.

За заслуги в подготовке высококвалифицированных специалистов, развитие и внедрение научных исследований Указом Президиума Верховного Совета Украины в 1991 г. ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники Украины».

В 1991 г. он выбран действительным членом Академии инженерных наук Украины. За успешный труд в области образования отмечен стипендией Президента Украины с 1997 г. В 1997 г. ему присуждено звание Соросовского профессора (Международный фонд «Возрождение»). Ю.М. Буравлев принимает активное участие в общественной жизни: избирался народным депутатом Донецкого городского совета XVI-XVIII созывов, членом правления общества «Знание» Украины, сегодня – член правления и президиума Донецкого областного общества «Знание»; президиум Всесоюзного общества «Знание» наградил его знаком «За активную работу».

Редколлегия журнала желает юбиляру крепкого здоровья, долгих лет плодотворной жизни и успехов во всех начинаниях.

