

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2007, № 2(18)

Алматы, 2007

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2007 г., № 2 (18)

Журнал выходит с 1998 г.
Периодичность – 2 номера в год

Главный редактор

Заслуженный деятель науки и техники РК, д.т.н., профессор И.Т.Пак

Заместители главного редактора:

д.х.н., профессор Г.А.Мун, д.м.н., профессор И.Г.Цой

Редакционная коллегия:

академик НАН РК, д.х.н. Бектуров Е.А.; д.т.н. Бияшев Р.Г.;
д.с.-х.н. Кан В.М.; академик НАН РК Мукашев Б.Н.; д.х.н. Пак А.М.; д.х.н., профессор
Синяев В.А.; д.т.н. Цой С.В.; д.с.-х.н. Лигай Г.Л.; к.т.н. Ким Н.Х.;
д.х.н. Ю В.К. (ответственный секретарь)

*Адрес редколлегии и редакции: 050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 211.
Телефон 8-(727)-2913715*

Журнал зарегистрирован в Министерстве культуры, информатики и общественного согласия
Республики Казахстан: Свидетельство № 1561-ж от 3 ноября 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА	Стр.
АНАЛИЗ СВЯЗИ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ДАННЫХ МЕТОДОМ ГРЕЙНДЖЕРА <i>Есимхан Е.Б., Пак И.Т.</i>	5
TOPOLOGICAL AND FRACTAL PROPERTIES AS WELL AS NONLINEAR PREDICTIONS OF CASPIAN SEA LEVEL <i>Karimova L.M.</i>	10
ДИАГНОСТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТРОМБОВ В СИСТЕМЕ ГЕМОСТАЗА IN VITRO <i>Круглун О.А.</i>	19
СТЕПЕННОЙ ЗАКОН В СТАТИСТИКЕ ОТКАЗОВ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ <i>Круглун О.А., Пак А.А.</i>	25
ХИМИЯ	
ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ В РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ <i>Баешов А.Б., Иванов Н.С.</i>	32
РЕДОКСИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>Бегенова Б.Е.</i>	37
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГИДРОГЕЛЕЙ <i>Бектуров Е.А., Искаков Р.М., Сулейменов И.Э.</i>	40
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ АНИОНОВ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОНИТОВ <i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В., Рожкова А.Г., Хакимболатова К.Х.</i>	48
МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНАЛЬГЕТИКОВ <i>Искакова Т.К.</i>	52
ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТА И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ НА КИСЛОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni/Ca(H)ММ-КАТАЛИЗАТОРОВ И НАПРАВЛЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАНА <i>Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Комашко Л.В.</i>	56
ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛПРОПАРГИЛСУЛЬФИДА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО <i>Курманкулов Н.Б.</i>	62
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ С ПРИРОДНЫМ ПОЛИСАХАРИДОМ <i>Мейирова Г., Биримжанова З.С., Зайнуллина А.Ш., Умерзакова М.Б., Жубанов Б.А.</i>	66
МЕТАЛЛУРГИЯ	

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРО- И
МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ РЕЖИМОВ
ТЕРМООБРАБОТКИ**

Суйменбаев Б.Т., Аубакирова Р.К., Жумаканова В.Р...... 71

СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

**ОСТРОТА ПРОБЛЕМЫ БРУЦЕЛЛЕЗА
И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НИМ**

*Тен В.Б., Мустафин М.К., Абуталип А., Михалев А.Н., Алпысбаева С.Е.,
Оспанов Г.Х., Даугалиева С.Т., Шаймерденов С.А.*..... 78

ЭКОЛОГИЯ

**THE MORPHOLOGICAL RESEARCH OF THE KIDNEYS OF BUFO
VIRIDIS FROM DIFFERENT ECOLOGICAL AREAS**

Bazarbayeva Zh.M. 84

**КОМБИНИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ 0,2 Гр ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ И
ХРИЗОТИЛ АСБЕСТОВОЙ ПЫЛИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ИММУНИТЕТА
В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

Ильдербаев О.З., Жетписбаев Б.А., Распопина Н.И., Ерменбай О.Т. 88

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ВЕРТИКАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ
АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА ВНУТРИ ОЗОНОСФЕРЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО
К ТЕРРИТОРИИ КАЗАХСТАНА**

Кенжибаев А.Т., Каипова З.К...... 90

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗА
В НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ**

Унаспеков Б.А...... 101

РЕФЕРАТЫ

104

МАТЕМАТИКА

АНАЛИЗ СВЯЗИ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ДАННЫХ МЕТОДОМ ГРЕЙНДЖЕРА

Есимхан Е.Б., Пак И.Т.

Алматы, Институт Математики МОН РК, chaos@math.kz

В статье с помощью нелинейного теста причинности Грейнджера исследуется наличие связи между двумя временными рядами, характеризующими климат Северо-Атлантического региона за последние 7,5 тыс. лет. Обнаружена нелинейная климатическая связь между регионами Гренландии и Фенноскандии на масштабах 1 и 5 лет.

Проблема изучения климата приобрела важное значение в связи с наблюдаемыми в последние десятилетия аномальными климатическими изменениями. Исследование климатической системы возможно только по косвенным данным, поскольку инструментальные метеорологические измерения известны только с середины 19 века. Регион Северной Атлантики представляет особый интерес, поскольку, во-первых, он наиболее полно описан различными косвенными климатическими данными. Во-вторых, природные процессы этого региона оказывают значительное влияние на большую часть северного полушария. Первое место среди них занимает так называемая северо-атлантическая осцилляция (North Atlantic Oscillation, NAO), представляющая собой изменение градиента атмосферного давления воздуха между двумя активными областями[1]. Одна из них расположена в Исландии, другая простирается от Азорских островов до Пиренейского полуострова. NAO влияет на направление и силу ветров данного региона, что в свою очередь отражается на процессах переноса тепла и влаги между Атлантикой и окружающими континентами. Область влияния NAO простирается от восточного побережья США до Сибири, от Арктики до субтропической Атлантики[2]. Однако процессы функционирования этой циркуляционной системы еще до конца не поняты. Целью статьи является тестирование связи между двумя областями северо-атлантического региона по палеоклиматическим временным рядам, характеризующим соответствующие изменения климата за последние 7,5 тыс. лет.

Первый временной ряд представляет собой среднегодовую июльскую температуру Фенноскандии, реконструированную по ширине колец Шотландской сосны, произрастающей в данном регионе[3] (рисунок 1). Фенноскандия – природная страна в Европе, включающая Скандинавский полуостров (Швецию и Норвегию), Финляндию, Кольский полуостров и часть территории России (Карелия). Известно, что радиальный годовой прирост колец Шотландской сосны (*Pinus sylvestris* L.) хорошо коррелирует с летней температурой данного региона. Группа ученых из Финляндии использовала эту связь для реконструкции годовых значений температуры на интервале 5510г. до н.э.-1993г. н.э. Соотношение между температурой T и стандартизированной шириной колец RCS в год t , называемое в дендроклиматологии *трансфер-функцией*, имело следующий вид: $T_t = 0,976RCS_t - 0,620RCS_{t+1}$ [3]. В работе использовался описанный временной ряд, а также полученный по нему усреднением ряд с разрешением 5 лет.

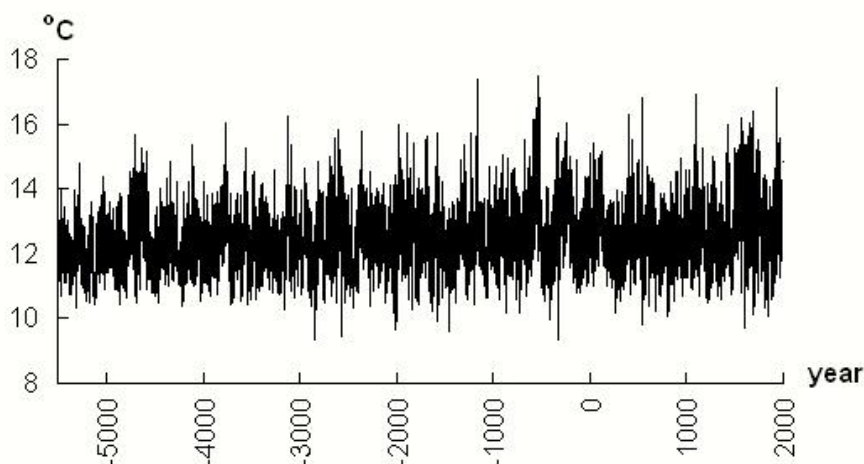


Рисунок 1 – Реконструкция среднегодовой июльской температуры Фенноскандии 5510 г. до н.э. - 1993г. н.э.

Второй временной ряд представляет собой относительное количество стабильного изотопа кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (стандартное обозначение $\delta^{18}\text{O}$) во льдах Гренландии. Считается, что количество ^{18}O во льду линейно зависит от температурных условий в момент выпадения осадков: $\delta^{18}\text{O} = aT_s + b$, где T_s – температура поверхности данного региона[4]. Таким образом, величину $\delta^{18}\text{O}$ считают косвенной температурной характеристикой. Благодаря сезонным колебаниям выпадения осадков ледовые отложения имеют слоистую структуру, причем верхние слои могут быть датированы с точностью до года. В центральной части Гренландии были собраны образцы льда со скважины глубиной более 3 км. Полученные по ним данные охватывают временной интервал более 100 тыс. лет и являются самой длинной палеоклиматической записью для северного полушария. Для анализа использовался оригинальный ряд среднегодовых значений $\delta^{18}\text{O}$ на интервале 818г. н.э.-1987г. н.э.[5] (рисунок 2), а также реконструкция с разрешением 5 лет[6] на интервале 5510г. до н.э. – 1990г. н.э.

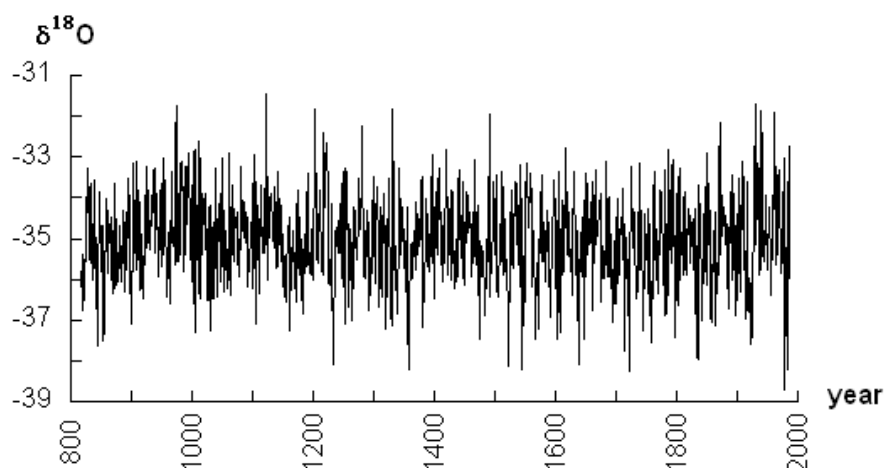


Рисунок 2 – Среднегодовые значения содержания изотопа кислорода ^{18}O во льдах Гренландии 818г. н.э.-1987г. н.э.

Для тестирования связи между указанными временными рядами использовался так называемый тест причинности Грейнджера. Понятие причинности событий было введено Н.Винером в 1956 году следующим образом. Имеются два синхронно измеренных сигнала. Если предсказание первого сигнала с использованием информации о втором сигнале оказалось лучше, чем предсказание только по первому сигналу, тогда второй сигнал является

причиной первого[7]. Это общее определение было позже сформулировано в математических терминах экономистом К.Грейнджером для линейных систем. Один из способов реализации данного метода представляет собой двумерную векторную авторегрессионную модель[7].

Для стационарного временного ряда x_t строится авторегрессионная модель p -го порядка:

$$x_t = \sum_{i=1}^p \alpha_i x_{t-i} + \varepsilon_x t, \quad (1)$$

где $\varepsilon_x t$ – ошибка предсказания. Коэффициенты α_i оцениваются с помощью метода наименьших квадратов. В качестве ошибки предсказания используют дисперсию $\text{var } \varepsilon_x t$.

Для проверки связи ряда x_t с другим стационарным временным рядом y_t построим еще одну модель предсказания:

$$x_t = \sum_{i=1}^p a_i x_{t-i} + \sum_{i=1}^p b_i y_{t-i} + \varepsilon_{x|y} t. \quad (2)$$

Если предсказание x_t улучшилось, т.е. если $\text{var } \varepsilon_{x|y} t < \text{var } \varepsilon_x t$, это означает, что y_t влияет на x_t .

Аналогично, можно рассмотреть модели

$$y_t = \sum_{i=1}^p \beta_i y_{t-i} + \varepsilon_y t, \quad (3)$$

$$y_t = \sum_{i=1}^p c_i x_{t-i} + \sum_{i=1}^p d_i y_{t-i} + \varepsilon_{y|x} t \quad (4)$$

и заключить, что x_t влияет на y_t , если $\text{var } \varepsilon_{y|x} t < \text{var } \varepsilon_y t$. Система уравнений (2), (4) называется векторной авторегрессионной моделью.

Тест причинности Грейнджера был обобщен для анализа нелинейных сигналов[7]. В общем виде данную модель можно записать следующим образом

$$\begin{aligned} x_t &= f(x_{t-\tau}, \dots, x_{t-p\tau}, y_{t-\tau}, \dots, y_{t-q\tau}, \mathbf{a}), \\ y_t &= g(y_{t-\tau}, \dots, y_{t-p\tau}, x_{t-\tau}, \dots, x_{t-q\tau}, \mathbf{b}). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь f_t и g_t – некоторые нелинейные функции, τ – временной лаг, $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ – параметры моделей.

В данной работе нелинейный вариант теста причинности Грейнджера использовался для исследования связи между двумя палеоклиматическими временными рядами на масштабах 1 и 5 лет. В качестве временного ряда x_t использовалась июльская температура Фенноскандии, ряда y_t – содержание изотопа кислорода ^{18}O во льдах Гренландии. Нелинейный предиктор был построен с помощью топологического вложения временных рядов x_t и y_t в евклидово пространство R^4 с параметром запаздывания $\tau = 5$ [8].

$$x_t = f_1(x_{t-5}, x_{t-10}, x_{t-15}), \quad (6.1)$$

$$x_t = f_2(x_{t-5}, x_{t-10}, x_{t-15}, y_{t-5}, y_{t-10}, y_{t-15}), \quad (6.2)$$

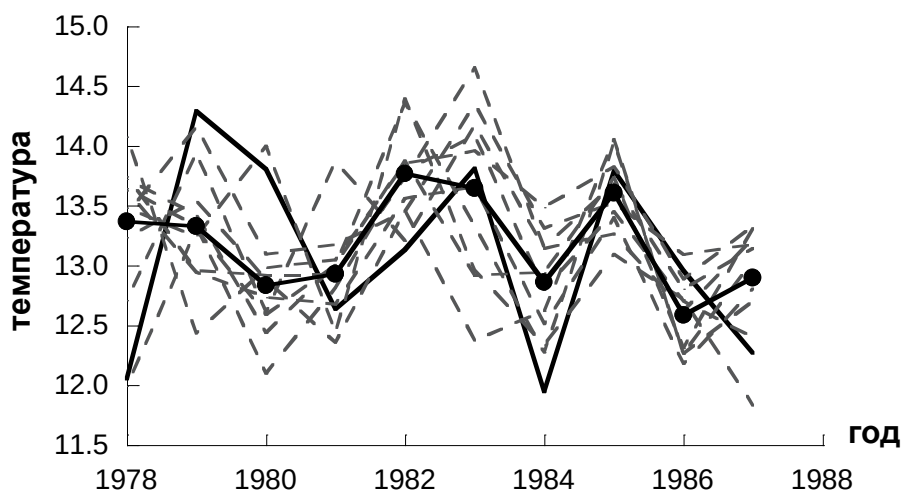
где f_1 и f_2 – некоторые нелинейные функции, вид которых неизвестен. Аналогичная модель строилась для ряда y_t .

Для аппроксимации функций f_1 и f_2 использовался аппарат искусственных нейронных сетей (ИНС)[9]. В качестве ИНС был выбран многослойный персептрон с аппроксимирующей функций вида

$$\left\{ F \mathbf{W}, \mathbf{x} = \sum_k w_k^n \sigma \left(\sum_j w_{jk}^{n-1} \dots \sigma \left(\sum_i w_{ij}^1 x_i \right) \right) \right\}, \quad (7)$$

где $\mathbf{W}$ – матрица весов нейронной сети, $\mathbf{x}$ – вектор входных данных.

Параметр запаздывания позволил построить векторный прогноз на 5 точек за один шаг. В качестве теста служили 5 предыдущих точек ряда. Строилось 10 прогнозных кривых, которые затем усреднялись. На рисунке 3 приведен прогноз среднегодовой июльской температуры Финноскандии. На рисунке 4 приведен прогноз того же ряда, построенный с использованием значений изотопа кислорода ^{18}O по схеме (6.2). Второй ряд сдвигался относительно первого ряда в диапазоне ± 5 лет. Наименьшая ошибка прогноза была получена для рядов без сдвига.



Реальные данные приведены черной линией, прогнозы – пунктирной серой линией, среднее по прогнозам – черной линией с кружочками.

Рисунок 3 – Прогноз среднегодовой июльской температуры Финноскандии

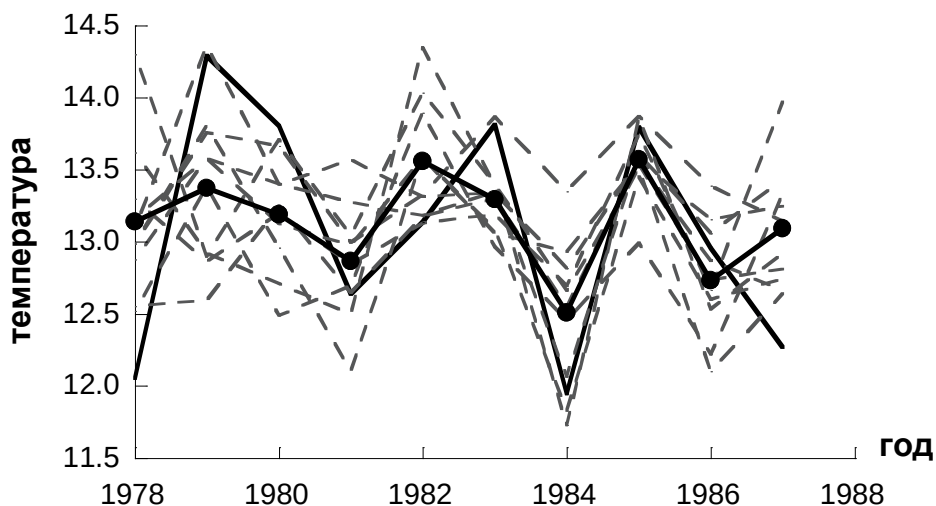


Рисунок 4 – Прогноз среднегодовой июльской температуры Финноскандии с использованием значений $\delta^{18}\text{O}$ без сдвига

На рисунках 5,6 приведен прогноз 5-летней июльской температуры Финноскандии и прогноз того же ряда, построенный с использованием значений $\delta^{18}\text{O}$, соответственно. Второй ряд сдвигался в диапазоне ± 30 лет, наименьшая ошибка прогноза была получена при сдвиге на 5 лет вперед. В таблице 1 приведена средняя ошибка прогноза июльской

температуры Фенноскандии для усредненных прогнозных кривых на тестовом и прогнозном интервалах.

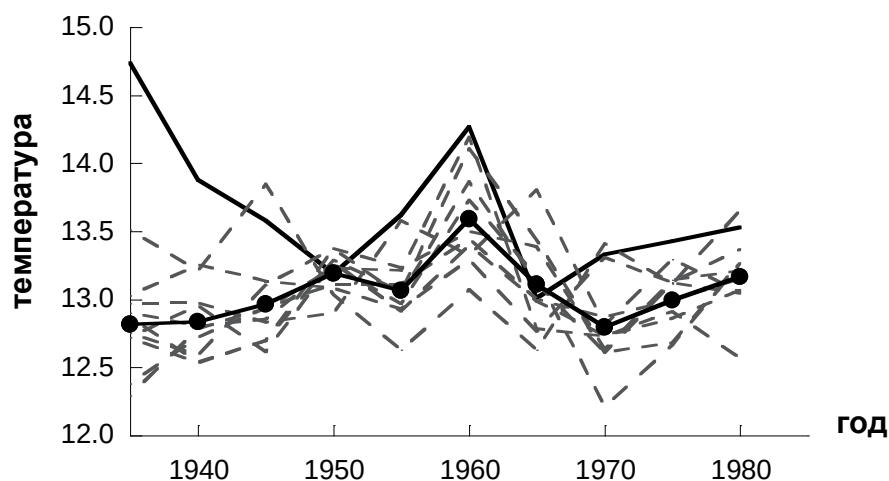


Рисунок 5 – Прогноз 5-летних значений июльской температуры Фенноскандии

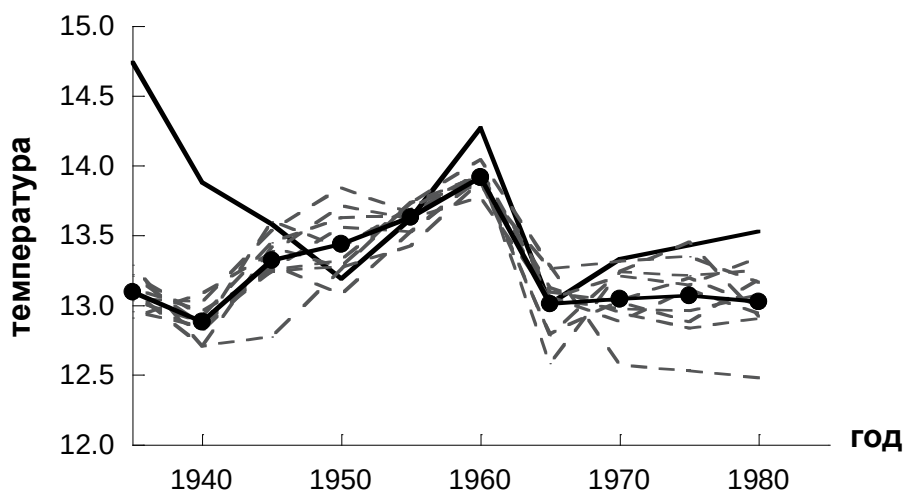


Рисунок 6 – Прогноз 5-летних значений июльской температуры Фенноскандии с использованием значений $\delta^{18}O$ со сдвигом на 5 лет вперед

Таблица 1 Средняя ошибка прогноза июльской температуры Фенноскандии

	тест. интервал	прогноз. интервал
температура, 1-год	0,83	0,45
температура-кислород, 1-год	0,65	0,47
температура, 5-лет	0,83	0,42
температура-кислород, 5-лет	0,63	0,30

Прогноз значений $\delta^{18}O$ получить не удалось. Почему? Посчитать корреляционный интеграл для Оу5, построить прогноз Оу5.

Для временных рядов с разрешением 1 год ошибка прогноза после подключения значений $\delta^{18}O$ уменьшилась на тестовом интервале и осталась неизменной на прогнозном интервале. Для данных с разрешением 5 лет при использовании значений изотопа кислорода ошибка прогноза уменьшилась на тестовом и прогнозном интервалах. Это указывает на наличие нелинейной связи между исследуемыми временными рядами.

Таким образом, с помощью нелинейного теста Грейнджера была обнаружена климатическая связь между регионами Фенноскандии и Гренландии. Данный вывод

согласуется с полученными ранее результатами[6], в которых было установлено, что связь проявляется со средней повторяемостью около 10 лет, ослабевает с увеличением временного масштаба и не обнаружима линейными методами. Данные результаты подтверждают гипотезу о существовании единой системы атмосферной циркуляции в регионе Северной Атлантики.

Литература

1. Marshall J., Kushnir Y., Battisti D. et al North Atlantic climate variability: phenomena, impacts and mechanisms //International journal of climatology. – 2001. – V. 21. – P. 1863-1898.
2. Visbeck M. The ocean's role in Atlantic climate variability //Science. – 2002. – V. 297. – P. 2223-2224.
3. Helama S., Lindholm M., Timonen M., Meriläinen J. and Eronen M. The supra-long Scots pine tree-ring record for Finnish Lapland: Part 2, interannual to centennial variability in summer temperatures for 7500 years //Holocene. – 2002. – V. 12, № 6. – P. 681-687.
4. Jousel J., Alley R.B., Cuffey K.M., Dansgaard W., Groote P., Hoffmann G., Johnsen S.J., Koster R.D., Peel D., Shuman C.A., Stievenard M., Stuiver M., White J. Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores // J. Geophys. Res. – 1997. – V. 102, No C12. – P. 26471-26487.
5. <http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/icecore/greenland/summit>
6. Есимхан Е.Б., Пак И.Т. Диагностика взаимной связи между палеоклиматическими данными методами нелинейной динамики //Известия научно-технического общества «Кахак». – 2007. – № 1 (16). – С. 5-12.
7. Chen Yo., Rangarajan G., Feng J., Ding M. Analysing multiple nonlinear time series with extended Granger causality //Physics Letters A. – 2004. – Vol. 324. – P. 26.
8. Sauer T., Yorke J.A., Casdagli M. Embedology //J. Statist. Phys. – 1991. – Vol. 65. – P. 579-616.
9. Горбань А.Н., Дунин-Барковский В.Л., Кирдин А.Н. и др. Нейроинформатика. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1998. – 296 с.

Поступила 10 июля 2007 г.

TOPOLOGICAL AND FRACTAL PROPERTIES AS WELL AS NONLINEAR PREDICTIONS OF CASPIAN SEA LEVEL

Karimova L.M.

Almaty, Institute of Mathematics, Karimova@math.kz

In a frame of the topological dynamics the behavior of Caspian sea level (CSL) and its connection with geophysical indexes are analyzed. Fractal and multifractal properties of time series of the sea level variations are estimated. Construction of time series by the fractal approximation of historical data allows building global nonlinear prediction with the help of combination of the Takens procedure and Artificial Neural Network (ANN).

The Caspian Sea is the largest intercontinental reservoir without waterflow. In geological scale the history of the sea is represented by the repeated change of transgressive and regressive phases [1]. That is noticed by illegible traces of paleodata, by scanty historical information and also by the monitoring on the short instrumental period. The regular monthly Caspian Sea level (CSL) data are available only since 1837 year.

The Caspian region is lowland, and even slight rise of the water level may result in floods on huge areas near the sea. Sometimes big fast moving waves of water come to coasts with speed of a train penetrating dry lands for up to 100 km. During the last Caspian Sea regression of 1883-1977 years the level has dropped up to -29.1 m and large sea area of about 100 km² became the drained land [2]. Then the transgression started from 1978 year and to the beginning of 1996 year the level had risen and reached point of -26.4 meters. The area of the sea had increased by 40,000 square kilometres. At present the stabilization is observed and the level is approximately -27 m. It is important that the Caspian region is the biggest oil region and the economies of communities around the Caspian are highly dependent on the nearest episode of the sea level dynamics. In the event of further sea level raise the territory of the costal cities, villages with farming, roads and railways is supposed to be flooded. Therefore, development of correct models of the sea level prediction is very

important. On the first sight the problem of modelling the dynamics of such a reservoir without flow is not so difficult [3]. But simple schemes of probabilistic prediction based on balance arithmetic of the flow and evaporation were not successful: the correlation connections of balance components are very simplified and the evaporation is not described by correct methods [4]. Consequently, the alternative approach for modelling and prediction of dynamic regimes of sea level based on the Chaotic dynamics is applied in this paper.

Data and methods

There are three types of the Caspian Sea Level (CSL) data, in particular *instrumental*, *historical* (600 B.C.-1760 A.D.) and *paleo*, starting from 14,000 B.C. time series. the latter data are not used in our investigation. The Caspian Sea level data have being measured only since 1830 year and they don't contain the information about global variations of the sea level [5]. The historical time series was obtained by indirect methods. Their reconstruction was done by means of historical information, ^{14}C dating and with the help of regression between CSL and temperature of the Volga basin and between CSL the great oceans level [1]. These data are nonequidistant and contain essential errors of observation concerning absolute radicarbon dating and uncertainties of regression relationships. Nevertheless, the synthesized equidistant decennial time series was constructed and used by Russian researches [1, 5].

Reconstruction of the topological model. Contemporary investigation of the processes influencing on CSL in a frame of the system “sea-atmosphere-land” shows, that the Caspian Sea is nonlinear system [6]. It has a few meta-steady states with noise-induced transitions among them (Figure 1 left and right). This is the reason, why application of nonlinear dynamics for data analysis and prediction is severely necessary. According to the general assumptions about properties of unknown dynamic model of sea level we can reconstruct the diffeomorphic copy of its attractor in n -dimension space. This technique called *embedology* is wide known [7]. *Embedology* methods assume the observed variable is typical and contains all the character scales of dynamics. The supposition allows construction of an universal model of the system in a space $\mathcal{R}^n$ for some dimension n . If $n=2d+1$ then the delay co-ordinate map [7, 8] gives embedding the time series in $\mathcal{R}^n$. Takens' theorem guarantees that the obtained picture will be look like an unknown to us analytical solution up to some continuous and non-linear transformations. We don't know the number d and hence n . However, we can compute it applying correlation integral and False Nearest Neighbour methods [9].

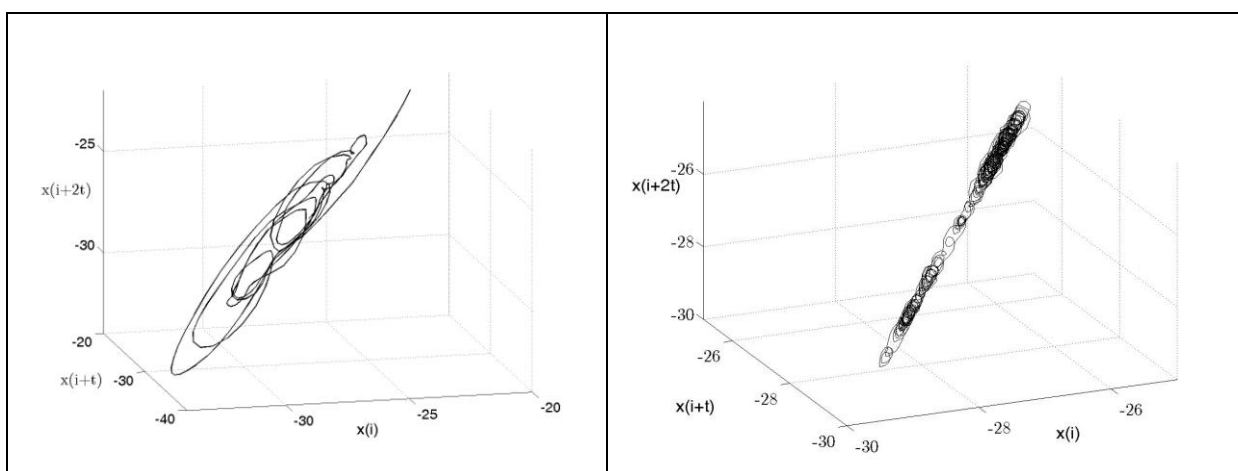


Figure 1. The phase portraits of decennial (left) and monthly (right) CSL time series

Interrelation between CSL and some geophysical indexes

This section presents the results of the cross correlation analysis of CSL time series and the temperature time series as well as time series of some geophysical indexes. Such correlation dependencies are very important as they allow the reconstruction of the historical CSL time series.

It is known that the annual CSL data of 1760-1829 years were reconstructed [1, 5] by means of cross-correlation between annual CSL and cumulative average temperature in Moscow and St. Petersburg. Beside this, there is another annual time series for this time period, obtained with the help of linear interpolation of decennial records [2]. It was found out that for decennial data the cross-correlation coefficients were sufficiently large and arose up to -0.896 [2]. It is obvious, that in the case of linear interpolation the considerable part of actual fluctuations can be lost. From the other side, direct application of the regression equation at smaller scales is impossible due to the insignificant relation of CSL and temperature time series at these scales. For example, cross-correlation between *monthly* time series of St. Petersburg temperature and instrumental CSL data is below 0.12 .

Linear cross correlation values were also estimated for CSL with Wolf numbers reconstructed with the help of Schove data set [10] (1090-1995 years), Northern Hemisphere temperatures [11], and concentration of ^{10}Be in Antarctic (South Pole) ice [12] for different time ranges. The largest correlations were found for CSL and Northern Hemisphere temperature as $|r| = 0.792$ for *annual* scale and for CSL and ^{10}Be in Antarctic ice corresponding to $|r| = 0.492$.

At the same time in a frame of nonlinear dynamics *cross-correlation sums* method [13] can be used to estimate nonlinear interdependence between of two systems.

Let $\{x_i\}, \{y_i\}, i=1,2,\dots,N$ be two different time series produced by two dynamical systems X and Y having chaotic attractors of low dimensions d_x and d_y respectively. Then one can realize embedding into R^m , $m \geq d_x + d_y$ and to define cross correlation ratio by

$$K_{xy}(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\sum_{i \neq j} \|y(\varepsilon) - y(\varepsilon')\|^2 \Theta(\varepsilon) - \|x(\varepsilon) - x(\varepsilon')\|^2}{\sum_{i \neq j} \Theta(\varepsilon) - \|x(\varepsilon) - x(\varepsilon')\|^2}}.$$

If the X and Y systems are related, then one can expect that $\|x(\varepsilon) - x(\varepsilon')\| < \varepsilon \Rightarrow \|y(\varepsilon) - y(\varepsilon')\| \approx \varepsilon$. If this is not so, then K_{xy} does not depend on ε . Moreover, the expression K_{xy} is not symmetric for x and y permutation and this makes it possible to estimate which system influences to another or, in other words, who is the driver.

One can see from Figure 2 that $K_{xy}(\varepsilon)$ has a sharp dependence on the scale and this indicates that the system X , i.e. temperature, drives the CSL although the linear correlation coefficient between these time series does not exceed 0.12 . So that, the analysis of nonlinear interconnection between CSL and St.-Petersburg temperature time series demonstrates that temperature dynamics is a driver, while CSL is a response in a view of interrelations of the climatic system and the Caspian Sea. Contrary, the nonlinear interrelation between the reconstructed Wolf numbers K_{xy} and CSL for 1090-1995 years K_{yx} exists, but have the same relation slopes $\Delta \log K_{xy} / \Delta \log \varepsilon$ and $\Delta \log K_{yx} / \Delta \log \varepsilon$ corresponding the case, when there is no possibility to estimate confidently the direction of Wolf numbers and CSL interrelation.

Consequently, prognostic schema for CSL based on strong linear delay causal connection of the solar activity with CSL [14] is doubtful. Surely, the influence of 11-year periodic solar cycle on intrinsic climatic noise can produce transient correlations between solar activity and Earth's temperature [15] that is supported by the stochastic resonance conception [16]. The temperature is known to impact on evaporation, which is one of the main components of balance equation of the Caspian Sea [3]. On the other side, it is well known that the solar activity dynamics demonstrate regimes of the Deterministic Chaos [17, 18]. The global atmospheric circulation being itself strongly nonlinear system serves as intermediate between Solar activity and CSL dynamics. As prediction horizons of these systems significantly differ [9] it is considered that using linear predictors is not correct. Thus, we fishily regard the possibility of using linear methods for long-term CSL prediction grounded on solar activity variations.

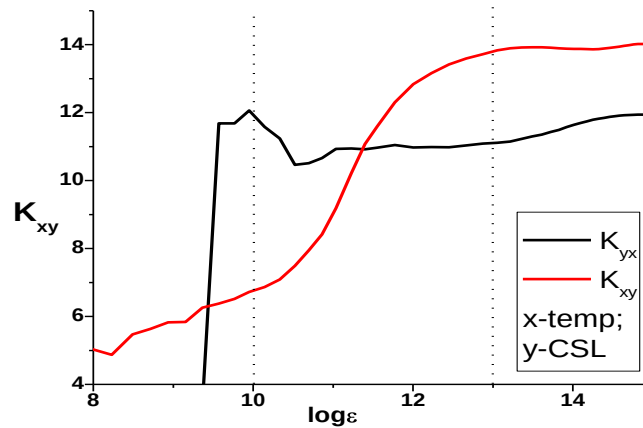


Figure 2. The correlation ratio of interrelation between St.Petersburg temperatures (temp - system X) и CSL (system Y) for 1837-1997period. The embedding dimension is 6. The increasing curve on the range $\log \varepsilon \in [10, 13]$ is K_{xy} and another one is K_{yx} .

Data for prediction and their preprocessing

The next time series of the Caspian Sea level were used for prediction. Monthly instrumental CSL time series (Jan 1837 – Dec 2002) and annual instrumental CSL time series (1830 - 2002) [2, 5]. Annual values of the CSL are reconstruction according to the correlation dependences between CSL and Moscow and St.Petersburg temperature time series (1760-1829) [5]. The reconstruction was enlarged with historical data that enabled the extension of the time series interval back to 1500 AD [1, 5]. Decennial values of the CSL (600 BC-1900 AD) are the reconstruction according to the correlation dependences between CSL and the great oceans level [1].

Fractal approximation of the CSL historical data. Fractal approximation is aimed to enrich the historical data due to their poor accuracy as these data are proxy and there is a low resolution in time, namely, a point per ten years, in this time series. Meanwhile, using the historical data in prediction task is very important and inevitable because of shortness of accurate instrumental measurements that embarrasses the tracing of variations of the Caspian Sea, which demonstrates unique global evolution in long time intervals.

We pose the interpolation problem with a set of input points $\langle x_i, y_i \rangle_{i=0}^N$ with nodes

$$0 = x_0 < x_1 < \dots < x_N = 1$$

and ordinates $y_i = F(x_i) \in \mathbb{R}$ assuming some continuous function $F: [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$. Assuming smooth of data, the input points can be interpolated with N degree polynomial, or piecewise low-degree polynomial. But recent research has provided an alternative assumption that the interpolation function F is self-similar, and typically not smooth, but fractal. We note that a function $F: [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$ is well defined by its graph, and use the same symbol to denote the set of points in its graph. Hence a point $\langle x, y \rangle \in F$ if and only if $y = F(x)$. We also use the notation $F|_{[x_1, x_2]}$ to denote the graph of F over the interval $[x_1, x_2]$. Hence a point $\langle x, y \rangle \in F|_{[x_1, x_2]}$ if and only if $\langle x, y \rangle \in F$ and $x \in [x_1, x_2]$.

Then we construct an *Iterated Function System* (IFS) whose attractor is the graph of a function $F: [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$. Such a function is called a *Fractal Interpolating Function* (FIF) [19]. For $i = 1, 2, \dots, N$, let $T_i: [0, 1] \times \mathbb{R} \rightarrow [0, 1] \times \mathbb{R}$ be shears of the form

$$T_i: \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \mapsto \begin{bmatrix} a_i & 0 \\ b_i & c_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t \\ x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d_i \\ e_i \end{bmatrix},$$

where $|c_i| < 1$ is given as a parameter controlling the roughness of the function, and a_i, b_i, d_i and e_i are determined either by the constraints

$$T_i(0, x_0) = (t_{i-1}, x_{i-1}),$$

$$T_i(1, x_N) = (t_i, x_i).$$

Given the metric

$$d((t_1, x_1), (t_2, x_2)) = |t_1 - t_2| + \frac{(1-A)}{2B} |x_1 - x_2|,$$

where $A = \max_i |a_i|$ and $B > \max_i |b_i|$, it can be shown that each T_i has compressibility $s = \max\{(1+A)/2, C\}, 1$ where $C = \max_i |c_i|$. Hence, by the fixed point theorem, there exists one and only one function F satisfying invariance $F = \bigcup_i T_i(F)$.

Fractal approximation can be used in the case of prior uncertainty, when available measurements are insufficient for determination of statistical characteristics of the concerned process. And it is the best tool for data approximation, when covariation of a process has power low depends on lag, i.e. $E \left[x(t+\tau) - x(t)^2 \right] \approx \tau^\alpha$, that denote fractal nature of the data.

The approximated data were historical decennial CSL time series found from 600 BC to 2000 AD (261 records) in [1]. The output of fractal approximation procedure was the annual CSL time series of 2601 records length.

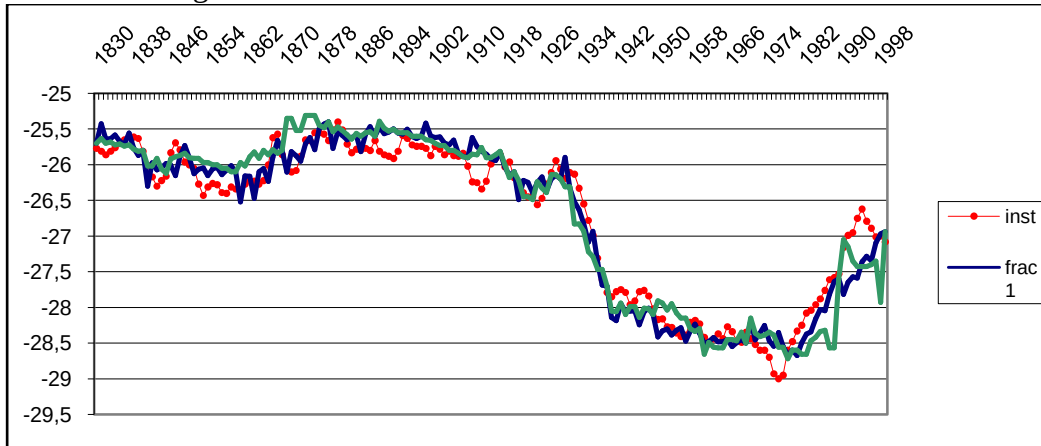


Figure 3. Comparison of actual annual CSL (inst) and fractal approximations (frac_1, frac_2) for 1830-2000

The time series (frac_1) have been obtained by described above technique of fractal approximation, where one needs only determine the range of definition of c_i elements, while others elements are computed through given above constraints. For c_i , we have chosen the range $[0, 0.06]$ (frac_1) basing on the best coincidence of fractal and instrumental curves. The time series (frac_2) has been obtained by the same technique, but c_i parameter selection has been done with the help of genetic algorithm. By evolving through the search space, the genetic algorithms converged to such values of c_i from $[0, 0.3]$, which allow the approximation of the instrumental period data in the best way.

So, some considerations on using the fractal approximation are presented below. We estimated fractal characteristics of the annual instrumental data, in particular, Hölder exponents and multifractal spectra [20]. The same fractal characteristics were found for time series (frac_1) and (frac_2) for 1830-2000 time interval, and annual time series obtained by means of linear interpolation of the decennial data. Also, fractal characteristics of the annual time series were found for -600-1829 years. Note that fractal approximations and linear interpolation of 1830-2000 period

were used only for comparison of obtained and actual annual data and for choosing of c_i parameters. According to the fractal approximation scheme the complete coincidence of time series occurs in nodal decennial values. But behavior of the approximated data between nodal decennial data may be various. Two examples of the approximation are shown in Figure 3, but one can obtain a set of approximated curves by means of multiple implementation of approximation or/and by c_i varying.

Multifractal analysis CSL data. Multifractal formalism [20-23] has proved to be a very useful technique in the study of both, measures and functions, deterministic as well as random. Multifractal analysis connects pointwise regularity of the function with a "size" of sets where regularity possesses some value. The function regularity may change abruptly from one point to the next. The pointwise regularity [24] is a positive real number α_x , which describes a certain smoothness of the graph of a function at point x . In general, let h be a nonnegative real number, $x_0 \in R$, a function $F: R \rightarrow R$ is $C^h_{x_0}$ if there exists $C > 0$, $\delta > 0$ and a polynomial P_x of the order smaller than h so that if

$$|x - x_0| \leq \delta, |F(x) - P(x - x_0)| \leq C|x - x_0|^h,$$

then Hölder exponent of F at x_0 is $\alpha_{x_0} = \sup \{h : F \text{ is } C^h_{x_0}\}$.

Let $E_\alpha = \{x \in R : \alpha_x = \alpha\}$. Then fine (Hausdorff) multifractal spectrum [21,22] is $f_H(\alpha) = \dim_H E_\alpha$, where $\dim_H E_\alpha$ is the Hausdorff dimension of the set E_α . Because $\dim_H$ of the set is never more than its box dimension, one can estimate it by counting the boxes (or intervals) over F , which increase roughly with the "right" Hölder exponent. For that, "grain" exponents are applied, which for binary partition looks like that

$$\alpha_k^n = -\frac{1}{n} \log_2 \sup \{|F(s) - F(t)| : k-1 \cdot 2^{-n} \leq s \leq t \leq k+2 \cdot 2^{-n}\}.$$

Then the grain multifractal spectrum defined [22] as

$$f_g(\alpha) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{\log N^n(\alpha, \varepsilon)}{n \log 2},$$

where $N^n(\alpha, \varepsilon) = \# \{k : |\alpha_k^n - \alpha| < \varepsilon\}$, gives "probabilistic" description of singularity structure of the function and is called the large deviation spectrum [20]. This spectrum can be calculated by the kernel method [20].

Figure 4 demonstrates Hölder exponents time series of data in question. We can conclude that Hölder exponent of the actual and fractal approximated time series are similar, and, at the same time, the regularity of time series, obtained with the help of linear approximation, differs.

In addition, we also represent average Hölder exponents for these time series for historical and instrumental periods as follows:

Table

	Instrumental	fract_1	fract_2	linear
Hölder exponent (avg.) since 1830	0.67 ± 0.26	0.66 ± 0.21	0.74 ± 0.26	0.95 ± 0.30
before 1830		0.78 ± 0.20	0.85 ± 0.24	

Fractal features are well traced with the help of multifractal spectra, in particular, by means of Large Deviation spectra [20,21]. Figure 5 shows the similarity of multifractal spectra as their maxima locate approximately in the same range of Hölder exponents. Contrary, in the case of linear approximation the maximum of the multifractal spectrum is shifted to the larger value of Hölder exponent, as this time series is smoother.

Differences of the fractal characteristics for fractal approximated and instrumental data are not significant and can be explained. The distinctions of fractal characteristics of two periods can be connected with the difference of time series lengths. Besides, variation of CSL data before 1830 is considered to be greater, than instrumental data change. Moreover, reconstructed decennial data are smoother, as the curve is a result of averaging-out of different multitudinous information and man-made smooth construction [1]. This can result in differences of averaged Hölder exponents, α corresponding to the maximum and α ranges of $f(\alpha)$ (Figure 5).

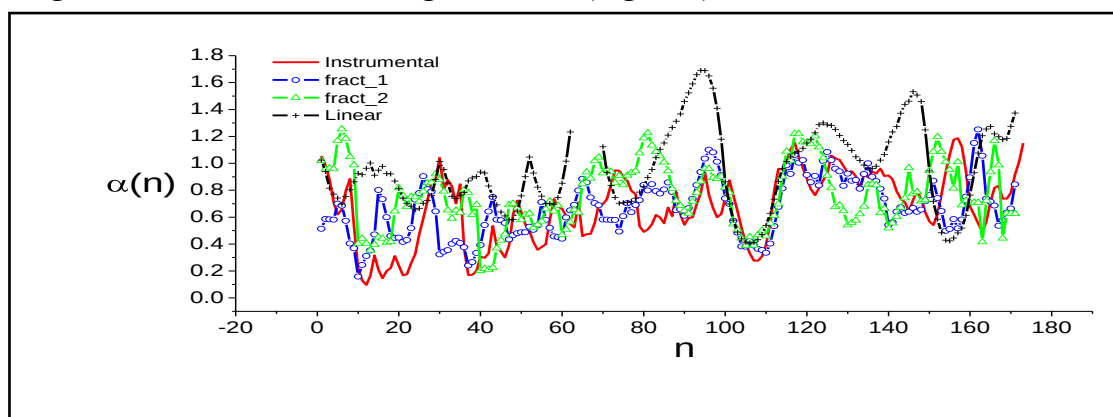


Figure 4. Hölder exponents α_n of the CSL time series of 1830-2000, fract_1, fract_2 and linear approximations of decennial data for this time period

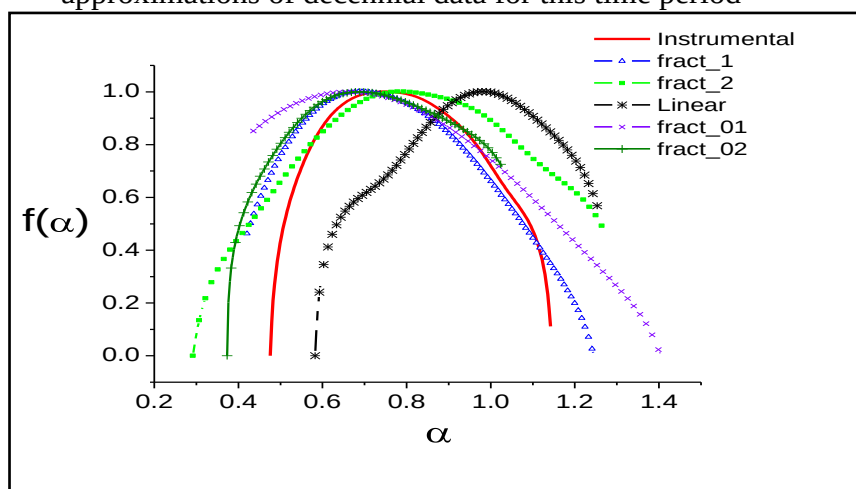


Figure 5. Multifractal spectra of annual time series, fract_1 and fract_2 correspond to 1830-2000, fract_01 and fract_02 correspond to 600BC-1829 Caspian Sea Level prediction

The distinctions of fractal approximations fract_1 and fract_2 are explained by using of different ranges for c_i and by application of genetic algorithm for fract_2. It is possible to use different time series obtained with the help of fractal approximation that can probably improve statistics of predictions.

Monthly and annual CSL predictions of Caspian Sea Level (CSL) time series were carried out with the help of the technique that combines methods of multidimensional model reconstruction from time series (embedology) and Artificial Neural Network (ANN) [24, 25].

The long term prediction of the instrumental annual data is impossible as time series length amounts to 172 points. The most reasonable way to extend the length is to include historical data

into consideration. The decennial paleodata from 600 year B.C. can be processed to obtain annual time series. Taking into account fractal characteristics of instrumental and historical data we can apply the method of fractal interpolation. The selection of optimal parameters of the fractal interpolation may be done with the help of genetic algorithm using instrumental time series. It is necessary to note, that in our approach inaccuracy of remote past data does not impact on the prediction results because the applied algorithms are rather based on the topological (recurrence of regressions and transgressions) properties of time series, than on the metrical ones.

One of the main conditions on choosing of a prediction curve among others consists in the requirement of successful testing. It means that time series records corresponding to the testing interval do not belong to the training set of the neural network.

Figure 6 demonstrate fit and predictions of monthly CSL data. The records from 1870 to the end of 1999 were used for construction of the training set. All available data from December 1999 were produced to the network for testing. The predictions were obtained for a whole time interval from January 2003 till August 2009, simultaneously with the test from December 1999. Single rhombus marks, placed for June months of 2003-2006 years, correspond to annual CSL data known for us just now.

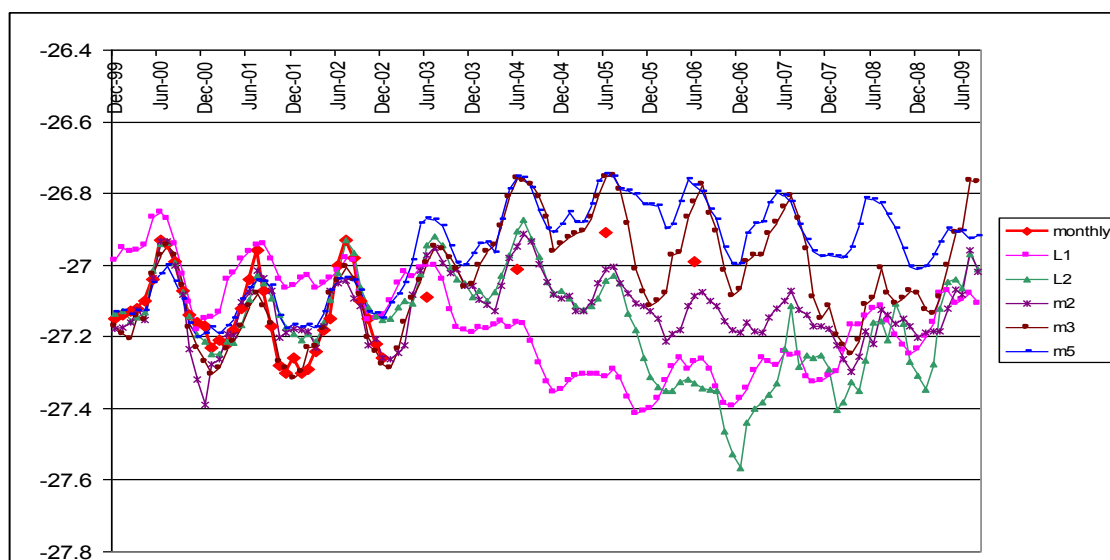


Figure 6. Test and prediction of monthly CSL data. The records from 1870 to the end of 1999 were used for construction of the training set.

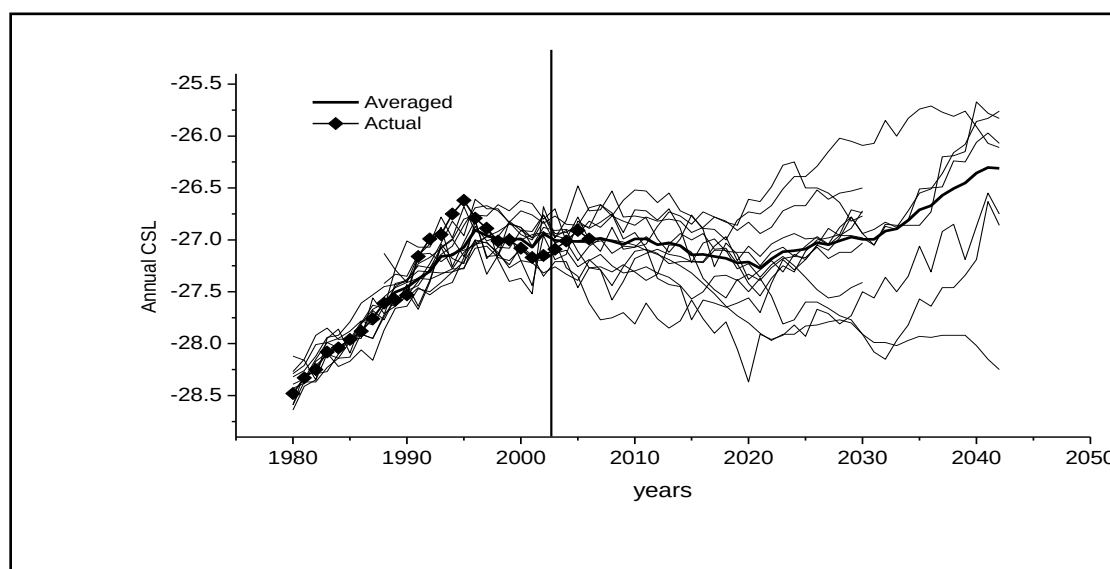


Figure 7. Predictions of yearly Caspian Sea Level time series

Predictions of yearly Caspian Sea Level time series were carried out with the help of ANN also. The training sets were constructed using fractal approximations of the historical time series. Predictions were made with different values of a lag, so that the length of the predictions varies from 45-84 points ahead (years). Figure 7 demonstrates the variants of predictions cut up to 40 years. The last 4 points were unknown at the time of prediction constructing.

Conclusion

Our experiments have been indicated the possibility of CSL predicting with the help of the technique that combines methods of multidimensional model reconstruction from time series (embedology) and ANN approach to the approximation task of nonlinear predictor. Applying of the technique assumes that CSL time series trace all the factors influencing on the dynamical scenario of the Caspian Sea and, hence, it does not depend on a certain CSL model that has not been known till now. According to the rigorous mathematical results by Takens [7, 8], we suppose that observed time series are nonlinear projections of the phase trajectory of the unknown model controlling overall dynamics. Characteristics of the reconstructed attractor have indicated that CSL dynamics is the demonstration of the Deterministic Chaos. Particularly, dynamical scenarios have properties of self-similarity: CSL regressions and transregressions are observed on different time scales, from decades to thousands years.

Prediction can be realized on the basis of accurate instrumental monthly time series (1830-2002). However, in this case the prediction horizon does not exceed 5-7 years for one prediction iteration. Here, we had a deal with vector-based prediction, when one can obtain 60-84 monthly future values per iteration.

The prediction of the instrumental annual data by described technique is impossible as time series length amounts to 172 points. The most reasonable way to extend the length is to include historical data into consideration. In particular, the time interval of 1760-1830 years is represented by instrumental temperature time series, which correlates with CSL data [1].

Finally, decennial paleodata from 600 year B.C. can be processed to obtain annual time series. Taking into account fractal characteristics of instrumental and historical data we can apply the method of fractal interpolation. It is necessary to note, that in our approach inaccuracy of remote past data does not impact on the prediction results because the applied algorithms are rather based on the topological (recurrence of regressions and transregressions) properties of time series, than on the metrical ones.

References

1. Варушенко С.И., Варушенко А.Н., Клиге Р.К. Изменения режима Каспийского моря и бессточных водоемов в палеовремени. – Москва: Наука, 1987. – 240 с.
2. Caspian Sea levels and the inflow of Volga River in XVI-XIX centuries. Tacis report, Experts: Golubtsov V.V., Lee V.I. – March 2001. Caspian Environment Program, The Water Level Fluctuations Center, Almaty.
3. Kritskiy S.N., Korenistov D.V., Rychagov D.Ya., Variation of Caspian Sea Level // Москва: Наука, 1975.
4. Тутубалин В.Н. Теория вероятностей и случайных процессов // Москва: МГУ, 1992. – 395 с.
5. Аполлов Б.А. Колебания уровня Каспийского моря // Труды института океанологии АН СССР. – Москва. – 1956. – Т. XV – 288 с.
6. Найденов В.И. // Вестник РАН. – 2001. – Vol. 72. – С. 405-414.
7. Sauer T., York J.A., Casdagli M. Embedology // J. Statist. Phys. – 1991. – Vol. 65, № 3/4. – P. 579-616.
8. Takens F. Distinguishing deterministic and random systems in Nonlinear dynamics and turbulence // By Ed. G.Barenblat, G.Jooss, D.D. Joseph, N.Y. Pitman. – 1983. – P. 314-333.
9. Abarbanel H., Brown R., Kadtke J. Prediction in chaotic nonlinear systems. Methods for time series with broadband Fourier spectra // Phys. Rev. A. – 1990. – Vol. 41, № 4. – P. 1782-1807.
10. Nagoviitsyn Yu.A. A nonlinear mathematical model for the solar cyclicity and prospects for reconstructing the solar activity in the past // Astronomy Letters. – 1997. – Vol. 23. – P. 742.
11. Mann M.E., Bradley R.S., Hughes M.K. Northern Hemisphere temperatures during the past millennium: inferences, uncertainties, and limitations // Geophys Res Letters. – 1999. – Vol. 26, № 6. – P. 759-762
12. Bard, E., Raisbeck, G.M., Yiou, F. and Jouzel, J. Solar modulation of cosmogenic nuclide production over the last millennium: comparison between ^{14}C and ^{10}Be records // Earth and Plan. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 150. – P. 453-462.
13. Čenis A., Lasiene G., Pyragas K. Estimation of interrelation between chaotic observables // Physica D. – 1991. – Vol. 52. – P. 332-337.
14. Analysis of the global climatic characteristics connected with Caspian Sea level. Tacis report, Experts: Metscherskaya A. – 2001, Caspian Environment Program, The Water Level Fluctuations Center, Almaty.
15. Lawrence J.K., Rusmaikin A.A. Transient solar influence on terrestrial temperature fluctuations // Geophysical Research Letters. – 1998. – Vol. 25, № 2. – P. 159-162.

16. Benzi R., Sutera A., and Vulpiani A. The mechanism of stochastic resonance // J. Phys. A: Math. Gen. – 1981. – Vol. 14. – P. 453-457.
17. Farmer J.D., Sidorowich J.J. Predicting chaotic time series // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 59. – P. 845-848.
18. Golitsyn G.S. The Caspian Sea level as a problem of diagnosis and prognosis of the regional climate changes // Atmospheric and Oceanic Physics. – 1995. – Vol. 31. – P. 366-372.
19. Barnsley M.F. Fractal functions and interpolation // Constructive approximation. – 1986. – Vol. 2. – P. 303-329.
20. Levy Vehel J. Numerical Computation of the Large Deviation Multifractal Spectrum / URL: <http://www-rocq.inria.fr/fractales>.
21. Riedi R., Scheuring I. Conditional and relative multifractal spectra // Fractals. – 1997. – Vol. 5, № 1. – P. 153-168.
22. Falconer K.J. Fractal Geometry. – New York: John Wiley & Sons, 2003.
23. Jaffard S. Multifractal formalism for functions // SIAM J.Math.Anal. – 1997. – Vol. 28. – P. 944-970.
24. Макаренко Н.Г. Эмбедология и Нейронные сети // Лекции по нейроинформатике Часть 1, Москва, МИФИ. – 2003. – С. 86-148.
25. Makarenko N.G., Karimova L.M., Kuandykov Y.B., Novak M.M. Nonlinear Dynamics and Prediction of the Caspian Sea Level // Thinking in Patterns. Proc. Inter. Conf. Fractal. – 2005. – P. 91-101.

Поступила 18 июня 2007 г.

ДИАГНОСТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТРОМБОВ В СИСТЕМЕ ГЕМОСТАЗА IN VITRO

Круглун О.А.

г. Алматы, Институт математики, chaos@math.kz

Нарушения в системе свертывания крови по статистике входят в тройку самых распространенных причин смертности. Поэтому столь важным является поиск ранних предвестников превышения уровня фибринов в крови. В данной работе диагностируются динамические режимы модели гемостаза связанные с образованием тромбов in vitro.

Целью работы является разработка методов диагностики обнаружения предвестников тромбообразования по данным, полученным на основе ультразвуковой диагностики плазмы¹. Данные были предоставлены лабораторией биофизики и криобиологии ГНЦ РАМН (Москва). Измерения основаны на известном эффекте Доплера и представляют собой акустические сигналы отраженные от частиц, присутствующих в плазме.

Гемостаз или *система свертывания крови* (ССК) является одной из важнейших защитных систем организма. Система гемостаза выполняет такие важнейшие функции как поддержание жидкого состояния крови, циркулирующей в сосудах; прекращение кровотечения в месте повреждения сосуда и остановка кровопотери путем образования фибриновой² пробки; растворения этой пробки после восстановления целостности сосуда. В этом процессе принимают участие кровеносные сосуды, тромбоциты, плазменные факторы свертывания, ингибиторы³ факторов свертывания, система фибринолиза⁴. В норме система гемостаза должна обеспечивать максимально быструю и пространственно локализованную коагуляцию [1]. Нарушения в биохимическом каскаде так же, как и в структуре течений могут приводить к срабатыванию ССК, когда это физиологически не требуется, или же к отсутствию защитной реакции, когда это жизненно необходимо.

Патологические структурные изменения сосудистой стенки – атеросклеротические бляшки, окклюзия, кальцинирование сосудов могут вызывать изменения условий течения в такой степени, что они выходят за пределы области физиологических значений и могут

¹ Плазма – очищенная от эритроцитов кровь

² Фибрин – нерастворимый белок, образующий основу тромба

³ Ингибитор – вещество, тормозящее процесс свертывания, например, вырабатываемый печенью гепарин

⁴ Фибринолиз (fibrinolysis) – процесс растворения сгустков крови, включая расщепление нерастворимого белка фибрина. Обычно между процессом свертывания крови и фибринолизом в организме поддерживается равновесие

инициировать гидродинамическую активацию тромбообразования [2]. Результатом этого являются такие осложнения как инфаркт, инсульт, тромбоэмболия и т.д.

По статистике, нарушения в системе свертывания крови в настоящее время во многих цивилизованных странах входят в тройку самых распространенных причин смертности, опережая несчастные случаи и онкологические заболевания [3]. Это во многом объясняет незатухающий интерес ученых и медиков к данной проблеме и появление новых работ и математических моделей.

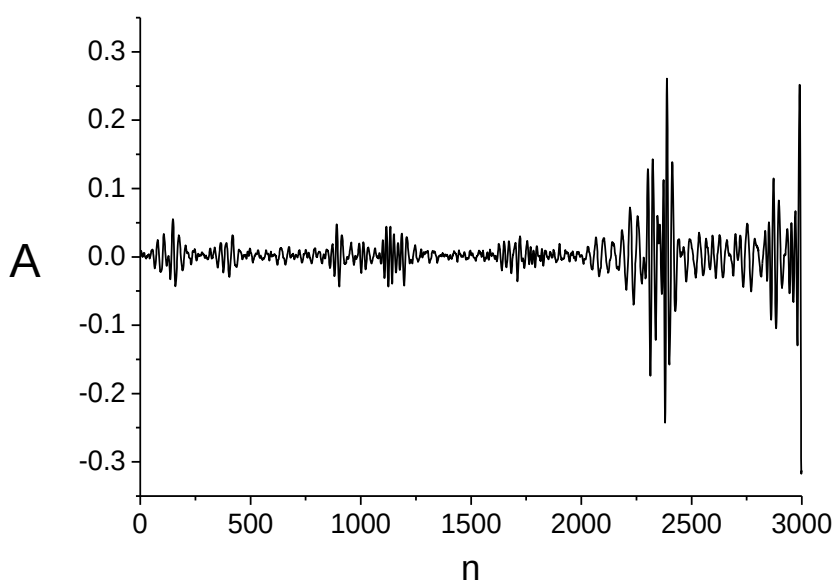
Однако, универсальной модели образования тромбов не существует и ее появление в обозримом будущем весьма проблематично. Поэтому, столь большое внимание уделяется поиску предвестников превышения уровня фибринов в крови. *Обнаружение такого предвестника на практически полезном интервале времени, который составляет около 10 минут, позволит предотвратить значительное количество инфарктов.* Это позволит осуществлять мониторинг пациентов, находящихся в группе риска.

В данной работе использовались пять акустических сигналов (Таблица 1). Для запуска механизма свертывания крови в плазму вводилось 45 мкл раствора $CaCl_2$ в течение 30-45 секунд. Время активации процесса тромбообразования указано в третьем столбце Таблицы 1. В четвертом столбце таблицы указано начало необратимого процесса – интенсивного свертывания, когда введение какого-либо антикоагулянта уже не спасет жизнь человеку.

Таблица 1 – Описание звукозаписей, используемых в работе

Номер звукового файла	Время активации	Время начала интенсивного свертывания	Продолжительность звуковой записи
1	2:35 - 3:05	18:20	22:36
2	1:37 - 2:17	21:15	22:18
3	1:44 - 2:24	24:14	25:15
4	2:02 - 2:42	23:55	25:28
5	1:51 - 2:36	35:15	36:57

Файлы в среднем содержали примерно по 13 млн. отсчетов. Типичный фрагмент сигнала (3000 точек) изображен на Рисунке 1.



По оси абсцисс – номер отсчета, по оси ординат – амплитуда сигнала

Рисунок 1 – Фрагмент сигнала

Анализ динамики тока (гидродинамики) плазмы был основан на оценках *показателя Гельдера*. Такой выбор был мотивирован следующими обстоятельствами. Графики временных рядов (см. Рисунок 1) являются нелинейными и нестационарными, поэтому использование амплитудночастотных характеристик для диагностики режимов встречаются с математическими трудностями. С другой стороны локальные методы анализа, основанные на теории вейвлетов, требуют значительных вычислительных затрат и, следовательно, мало пригодны в режиме оперативного мониторинга. Гельдеровский показатель, который измеряет регулярность (гладкость) сигнала, является, по-видимому, наиболее подходящей величиной, чувствительной к изменению динамического режима. Так, например, известно [4-8], что этот показатель позволяет обнаружить [5] патологические изменения в сердцебиении плода [9]. Для финансовой динамики изменения регулярности финансовых индексов служат, по-видимому, хорошим предвестником крахов на рынке [4, 6, 8].

1. Показатель Гельдера

Приведем определение поточечной экспоненты.

Пусть $f: \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}$ – некоторая функция, $\alpha > 0$, $\alpha \notin \mathbb{N}$ и $x_0 \in \mathbf{R}$. Тогда $f \in C^\alpha_{x_0}$, если и только, если существуют действительное число $\eta > 0$, полином P степени меньше α и константа C , такие что

$$\forall x \in B_{x_0, \eta}, \quad |f(x) - P(x - x_0)| \leq C|x - x_0|^\alpha, \quad (1)$$

где α – целая часть от числа α , $B_{x_0, \eta}$ – окрестность точки x_0 радиуса η .

Поточечной экспонентой Гельдера функции f в точке x_0 является величина

$$\alpha_p(x_0) = \sup \alpha: f \in C^\alpha_{x_0}. \quad (2)$$

В качестве полинома $P_n(x)$ может выступать разложение функции f в ряд Тейлора в точке x_0 .

Существует несколько подходов для оценки экспоненты Гельдера из экспериментальных данных. Наиболее популярным из них являются методы, основанные на детрендовом флуктуационном анализе [8] и скейлинге вейвлет-коэффициентов [10]

В настоящей работе использовалась оценка экспоненты Гельдера, основанная на измерении осцилляций функции [11].

Напомним, что осцилляцией функции $f(t)$ называют величину

$$\text{osc}_\varepsilon t = \sup_{|t-t'| \leq \varepsilon} f(t') - \inf_{|t-t'| \leq \varepsilon} f(t') = \sup_{t', t'' \in t - \varepsilon, t + \varepsilon} |f(t') - f(t'')|, \quad (3)$$

где ε – радиус окрестности точки t . [12].

Тогда, функция $f(t)$ является гельдеровской с экспонентой $\alpha \in (0, 1)$ в точке t , если существует постоянная c , для всех ε :

$$\text{osc}_\varepsilon t \leq c\varepsilon^\alpha. \quad (4)$$

В нашей программной реализации алгоритма вычисления экспоненты Гельдера радиус окрестности точки t изменялся от 1 до ε . В каждом интервале $t-\varepsilon, t+\varepsilon$ оценивалась разность между максимальным и минимальным значением сигнала $\text{osc}_\varepsilon t$. Далее строился график зависимости осцилляций от ширины окрестности в двойной логарифмической шкале $\log \text{osc}_\varepsilon t$ vs. $\log \varepsilon$. Полученные точки аппроксимировались прямой методом наименьших квадратов. Оценкой экспоненты Гельдера αt является наклон этой прямой. Затем процедура повторялась при переходе от точки t к точке $t+1$ по временному ряду.

Для оценки экспонент Гельдера по пяти сигналам, приведенным в таблице 1, использовался радиус окрестности $\varepsilon=12$ значений. Полученные экспоненты, сглаженные скользящим средним с шириной окна 80000 значений (10 секунд) и сдвигом на 8000 значений (1 секунда), изображены на Рисунке 2. Среднее вычислялось по значениям попадающим в интервалы $[t_{begin}, t_{end}] = 0, 10$, $[t_{begin}, t_{end}] = 1, 11$, $[t_{begin}, t_{end}] = 2, 12$ секунд и т.д. На всех рисунках по оси абсцисс отложено время t_{end} в секундах. Черным прямоугольником отмечены интервалы времени активации плазмы, т.е. введения Ca^{2+} . Стрелками обозначен временной интервал интенсивного свертывания. Звездочки и крестики указывают на обнаруженные моменты смены режима. Номер графика на рисунках соответствует номеру опыта в таблице 1.

Для каждого десятисекундного фрагмента значений показателя Гельдера строились гистограммы распределения и оценивались такие статистические характеристики как среднее (Рисунок 2), дисперсия, стандартное отклонение, эксцесс и асимметрия. По гистограммам определялось максимальное и минимальное значение (Рисунок 3) показателя регулярности α .

2. Анализ результатов

Из рисунка 2 видно, что для всех опытов изменение показателя Гельдера α происходит следующим образом: после активации плазмы (черный прямоугольник) наблюдается понижение показателей, затем повышение. С началом интенсивного свертывания, отмеченного стрелками на графиках, показатели резко возрастают. Исключением является опыт № 4, в котором фазы падения и роста слабо выражены. Выброс на 1200 секунде на графике № 4 является артефактом, связанным со сменой фильтра. Таким образом, для всех представленных опытов наблюдается смена режима, но для каждого опыта в разное время, отмеченное звездочками на графиках.

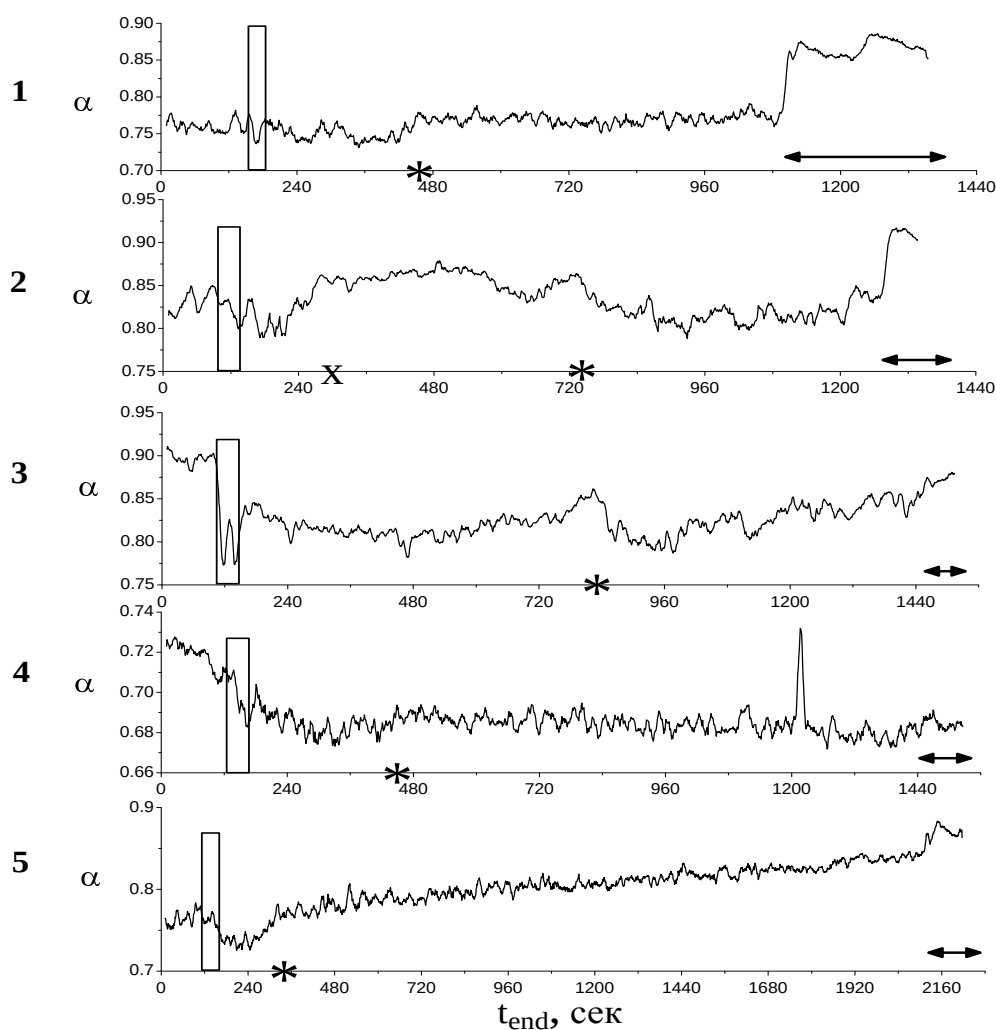
Эффект смены режима наблюдается также по изменениям минимальных значений показателей Гельдера в заданном окне (Рисунок 3). Для опытов № 2-5 до момента, отмеченного звездочкой, наблюдаются незначительные изменения минимального показателя регулярности α . После «звездочки» появляются резкие выбросы для № 3, 4, 5. На графике № 2 такие выбросы отсутствуют, однако заметно увеличение диапазона изменения минимальных показателей α . Опыт № 1 отличается от остальных тем, что доля неотрицательных $\alpha_{\min}$ велика с самого начала сигнала. Но после «звездочки» интервалы времени, на которых $\alpha_{\min} \geq 0$ увеличиваются. Для всех пяти опытов минимальный показатель Гельдера во время интенсивного свертывания, отмеченного стрелками, колеблется около нуля, то есть регулярность сигнала повышается.

Выводы

В работе диагностировались динамические режимы модели гемостаза связанные с образованием тромбов на основе лабораторных экспериментов. Основной целью являлся поиск параметра чувствительного к процессам коагуляции. Параметр должен обладать следующими свойствами:

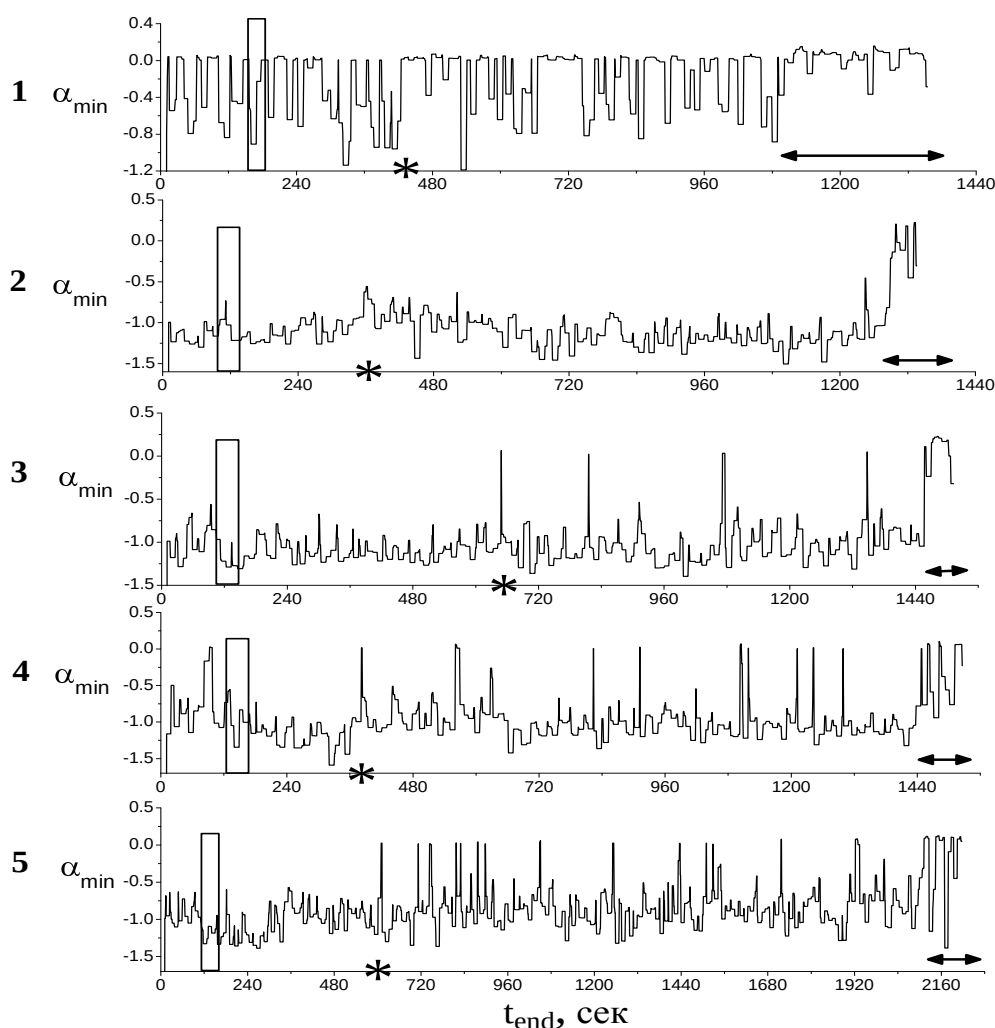
- Чувствительность к началу образования сгустков;
- Вычислительной простотой, т.е. возможностью получения оценок в режиме реального времени;
- Устойчивостью относительно характеристик плазмы.

В качестве такого индекса была выбрана численная оценка поточечного показателя Гельдера для временного ряда наблюдаемого акустического сигнала. Выбор мотивирован, с одной стороны, свойствами нестационарности сигнала, ограничивающей возможности амплитудно-частотного анализа. С другой стороны, известен достаточно представительный класс примеров, которые показывают, что регулярность наблюдаемой (сигнала или реализации) является достаточно грубой (в топологическом смысле) и, следовательно, универсальной характеристикой бифуркаций нелинейных динамических систем.



Черный прямоугольник – интервал времени активации плазмы; стрелки – интервал времени интенсивного свертывания; * и x – смена режима

Рисунок 2 – Среднее показателей Гельдера в окне 80000 значений (10 секунд) и сдвигом на 8000 значений (1 секунда) для опытов № 1-5, соответственно



Черный прямоугольник – интервал времени активации плазмы; стрелки – интервал времени интенсивного свертывания; * – смена режима

Рисунок 3 – Минимальное значение Гельдера по гистограмме

Полученные результаты обработки данных пяти экспериментов показали:

- Среднее значение показателя регулярности в десятисекундном временном окне диагностирует введение коагулянта понижением своих значений.
- Во всех выборках регистрируются вариации среднего значения, которые можно идентифицировать как возникновение нового режима в токе плазмы.
- Минимальное значение Гельдеровского показателя по гистограмме, построенной в том же окне подтверждают эти выводы.

Таким образом, локальная (поточечная) регулярность акустического сигнала в принципе пригодна для выделения предвестников тромбообразования.

Планируемые дальнейшие исследования ориентированы на исследование вариаций этого показателя для немногочисленных пока данных, полученных по экспериментам с кровью *in vitro*. В качестве дополнительных возможностей, планируется исследовать статистику времени рекуррентности выбросов сигнала выше заданного уровня.

Благодарности. Автор признательна д.ф.-м.н. Гурии Георгию Теодоровичу (ГНЦ РАМН, Москва) за постановку задачи и предоставление экспериментальных данных, и

Узловой Светлане Геннадьевне за постоянные полезные консультации, д.т.н. Макаренко Николаю Григорьевичу за ценные замечания.

Литература

1. Узлова С.Г. Гидродинамические механизмы активации свертывания крови в потоках со сложной геометрией // Дип. работа на соискание степени магистра наук. – М., 2003. – 43 с.
2. Г.Т. Гурия Макроскопическое структурообразование в динамике крови в свете теории неравновесных структур. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – ГНЦ РАМН, 2003. – 349 с.
3. В.П. Балуда, М.В. Балуда, А.П. Гольдберг, П.Л. Салманов, J.W. ten Cate Претромботическое состояние. Тромбоз и его профилактика. – М.: Зеркало, 1999 – 295с.
4. Struzik Z. R. Econonatology: The Physics of the Economy in Labour // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2003. – Vol. 324 (1-2). – P. 344-351.
5. Struzik Z. R. Revealing Local Variability Properties of Human Heartbeat Intervals with the Local Effective Holder Exponent // Fractals. – 2001. – Vol. 9(1). – P. 77-93
6. Struzik Z. R., Siebes.A. P. J. M. Wavelet Transform Based Multifractal Formalism in Outlier Detection and Localisation for Financial Time Series // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2002. – Vol. 309(3-4). – P. 388-402.
7. Struzik Z. R. Revealing Local Variability Properties of Human Heartbeat Intervals with the Local Effective Holder Exponent // Fractals. – 2001. – Vol. 9(1). – P. 77-93.
8. D. Grech, G. Pamula The Local Fractal Properties of the Financial Time Series on the Polish Stock Exchange Market // arXiv:0708.0353v1 [physics.data-an] 2007
9. Struzik Z. R., van Wijngaarden W. J. , Castelo R. Reasoning from non-stationarity // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2002. – Vol. 314(1-4). – P. 246-255.
10. S. Mallat A wavelet tour of signal processing // Academic Press, 1999. – 637 p
11. Seuret S., Lévy Véhel J. The local Hölder function of a continuous function // Applied and Computational Harmonic Analysis, 13 (3) (2002), 263–276.
12. P.Legrand, E.Lutton, G.Olague Evolutionary denoising based on an estimation of Hölder exponents with oscillations // Applications of Evolutionary Computing, 2006. – V. 3907. – P. 520-524

Поступила 03 августа 2007 г.

СТЕПЕННОЙ ЗАКОН В СТАТИСТИКЕ ОТКАЗОВ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

Круглун О.А., Пак А.А.

г. Алматы, Институт Математики

Запуск и обеспечение бесперебойной работы космических аппаратов требуют многомиллиардных инвестиций. Поэтому, в настоящее время очень важными являются задачи контроля и прогноза возможных отказов в работе спутниковых систем. Для оценки потерь и рисков предлагается использовать статистику времени рекуррентности экстремальных событий. В статье рассматривается такая статистика на примере базы NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) отказов космических аппаратов.

Запуск и функционирование сотен научных, метеорологических, военных, навигационных и телекоммуникационных спутников связан с многомиллиардными инвестициями. Поэтому столь важными являются задачи контроля их режимов и прогноза возможных отказов в работе спутниковых систем. До недавнего времени полагали, что число возможных отказов из-за внешних причин, связанных с космической средой, крайне мало по сравнению с ошибками операторов или конструктивными недостатками аппаратов. Однако, к настоящему времени появились многочисленные указания на то, что возмущения околоземного космического пространства, которые принято называть *факторами космической погоды*, могут существенно влиять на спутниковые системы [1-4]. Некоторые эффектные примеры нарушений функционирования космических аппаратов (КА) в периоды сильных магнитных бурь были указаны, например, в работах [2, 5].

Протоны высоких энергий и ионы могут повреждать панели солнечных батарей, замутнять оптические искатели КА и вызывать нарушения в работе электронных компонент из-за накопления избыточных зарядов. Проникающая радиация может приводить к сбоям оперативной памяти бортовых компьютеров. Разность потенциалов между поверхностью КА

и облаком электронов с низкой энергией может вызывать сильные электрические разряды в системах контроля КА.

Идентификация конкретных причин нарушений штатного режима затрудняется тем, что космические аппараты подвергаются комплексному влиянию космофизических факторов, а чисто техногенные причины удается диагностировать лишь в небольшом числе случаев. Ситуация с моделированием кризисных ситуаций осложняется недостаточным пониманием физики околоземной среды и многовариантным откликом магнитосферы на возмущения солнечного происхождения [6-8]. Наиболее критической является информация об опасности воздействия заряженных частиц на технологические структуры КА. Дело в том, что большинство геоэффективных межпланетных возмущений солнечного происхождения (например, выбросы корональных масс и межпланетные направленные взрывы, связанные с инверсиями межпланетного магнитного поля) являются основной причиной сильных геомагнитных бурь. Магнитные бури могут управляться также быстрым ко-вращением струй солнечного ветра из корональных дыр. Ключевыми факторами космической погоды, которые влияют на функционирование КА, являются солнечные протонные события (SPE). Солнечные космические лучи (протоны с энергией от нескольких MeV и выше), проникающие в магнитосферу и вызывающие SEU (*Single Event Upset – SEU*) в КА [9], являются главными причинами износа солнечных батарей [10]. Опасными являются всплески протонов и ионов с высокими энергиями (до 1GeV), которые часто сопровождают солнечные вспышки и возникают обычно в годы максимума солнечной активности. Однако, протоны с энергиями порядка нескольких MeV могут возникать не только на Солнце, но и в магнитосфере Земли [11]. Серьезные случаи отказов КА или даже потеря аппаратов может быть вызвана, кроме того, релятивистскими электронами, которые часто называют *электроны-киллеры*, во внешней магнитосфере [12, 13]. Некоторые печально известные отказы геостационарных КА по видимому связаны с изменением их плазменной среды [14].

Приведенных фактов достаточно, чтобы понять сложность физических подходов к моделированию рисков отказов. Ситуация несомненно ухудшится в будущем, учитывая постоянный рост сложности и числа орбитальных КА. Для оценки возможных потерь и рисков можно положить в основу статистику отказов по базам имеющихся данных. Это и является целью настоящей работы.

Число данных, содержащих информацию об отказах КА, по понятным соображениям весьма ограничено [15, 16]. В этой статье исследуется статистика отказов базы данных NOAA National Geophysical Data Centre [15].

1. Статистика времени рекуррентности экстремальных событий

Многие природные стохастические процессы имеют характерный временной масштаб τ и демонстрируют корреляции, которые разрушаются экспоненциально быстро по закону [17, 18]

$$C_s \propto e^{-s/\tau} \text{ для } s \rightarrow \infty, \quad (1)$$

где C_s – автокорреляционная функция. При этом сумма $\sum_s C_s$, которую часто называют «памятью процесса», сходится и дает в результате конечное время декорреляции

$$\tau_D = 1 + 2 \sum_{s=1}^{\infty} C_s = 1 + 2 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-s/\tau} \approx 2\tau \text{ для } \tau \gg 1 \quad (2)$$

Время декорреляции τ_D в (2) используется в качестве меры памяти или *персистентности* процесса. Корреляции на шкалах больших по сравнению с временем декорреляции не принимаются в расчет из-за быстрого экспоненциального разрушения.

Второй класс составляют процессы с длинными, *алгебраически* разрушающимися корреляциями:

$$C_s \propto s^{-\gamma} \text{ для } s \rightarrow \infty, \quad (3)$$

где $0 < \gamma < 1$.

В этом случае не существует характерного временного масштаба; степенная зависимость (3) или *скейлинг* отражают свойство «масштабной инвариантности». Вычисление времени декорреляции, для $s > 0$ и $C_0 = 1$ приводит к расходимости:

$$\tau_D = 1 + 2 \sum_{s=1}^{\infty} C_s s = 1 + 2 \sum_{s=1}^{\infty} s^{-\gamma} = \infty \quad (4)$$

Степенное поведение автокорреляционной функции характеризует особый класс стохастических процессов с долговременной зависимостью. В теории стохастических процессов их относят к устойчивым (или бесконечно делимым) распределениям. Напомним, что случайная величина X называется устойчивой, если для всякого $n \geq 2$ найдутся числа $c_n > 0$ такие, что для закона распределения независимых копий X_k величины X выполняется соотношение:

$$\text{law } X_1 + X_2 + \dots + X_n = \text{law } c_n X + d_n \quad (5)$$

где $c_n = n^{1/\alpha}$ и величину $0 < \alpha \leq 2$ называют *индексом устойчивости Леви*. Если $d_n = 0$, то X является *строго устойчивой*. Легко проверить, что $E|X| < \infty$ тогда и только тогда, когда $\alpha > 1$, а $E|X|^p < \infty$ в том и только в том случае, если $p < \alpha$. Поэтому α указывает на число конечных моментов для функции распределения. Так, распространенные Гауссовские процессы с $\alpha = 2$ имеют конечные значения среднего и дисперсии. Индекс α диктует скорость убывания хвостов распределений, т.е. асимптотику $\lim_{x \rightarrow \infty} x^\alpha P(X > x)$. Для процессов с долговременной памятью, $\alpha < 2$, так что второй конечный момент отсутствует. Плотность распределения для таких процессов ведет себя как [17-19]:

$$p(x) \propto x^{-1+\alpha} \quad (6)$$

Для оценки степенного показателя удобно использовать *время рекуррентности* – т.е. интервалы T_i , разделяющие экстремальные события в упорядоченной временной шкале [20, 21]. Известная лемма *Каца* [22] утверждает, что величина, обратная среднему времени рекуррентности

$$\langle T \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} 1/N \sum_{i=1}^N T_i \quad (7)$$

равна эргодической мере рекуррентных интервалов $\mu(I)$ для консервативных систем. Для стационарного временного ряда, согласно этой Лемме

$$\Delta t / \langle T \rangle = \mu(I) \quad (8)$$

где Δt – дискретный шаг по сетке аргумента (времени) для ряда, так что можно выразить общее время наблюдения t через число экстремальных событий: $t = N_{\text{event}} \langle T \rangle$.

2. Численные результаты

Полагая, что лемма применима для широкого класса систем с рекуррентной компонентой [20, 21], мы оценили плотность распределения интервалов рекуррентности для базы данных по сбоям на спутниках, собранной Национальным Центром Геофизических Данных США NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*). Она включает информацию о 4604 случаях, произошедших на 258 спутниках различного типа в период с 1968 по 1994 год, а также сведения о параметрах орбиты ИСЗ (искусственных спутниках Земли), времени, координатах и возможных причинах сбоев.

Все отказы были разбиты на 9 категорий (таблица 1). Распределение отказов по категориям изображено на рисунке 1.

Таблица 1 – Категории отказов космических аппаратов в базе данных NOAA

Тип отказа (К)	Кол-во (N)
1. Иллюзия команды. Не командное изменение статуса спутника.	822
2. Частичный отказ.	156
3. Телеметрическая ошибка.	420
4. Аппаратная ошибка. Перманентное повреждение чипа. Релейный режим с фиксацией состояния.	8
5. Программная ошибка. Восстанавливаемая ошибка чипа.	1502
6. Отключение системы.	42
7. Электростатический разряд.	377
8. Ошибка позиционирования спутника.	3
9. Неизвестная причина отказа.	1274
Итого	4604

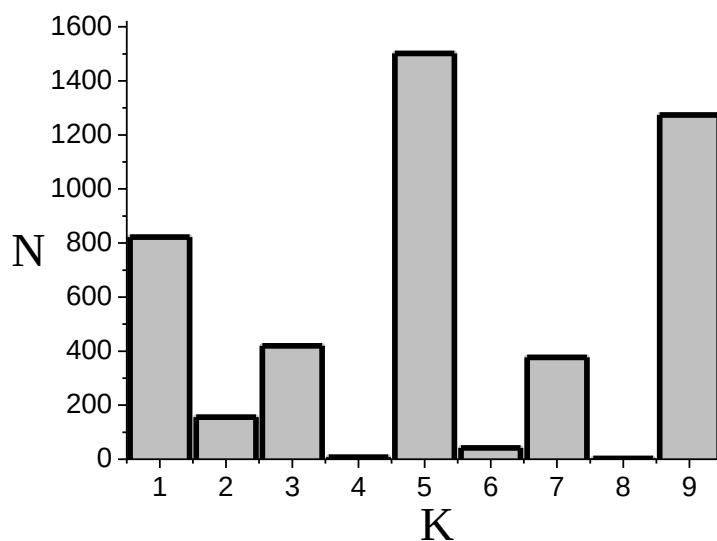


Рисунок 1 – Распределение отказов по категориям К

Из общего массива неисправностей были исключены те события, которые оказались следствием некачественной подготовки КА перед запуском и проявились непосредственно после старта, возникшие как результат неудачных конструктивных решений или производственных дефектов. Дополнительно к этому были исключены неисправности, возникшие за счет естественного старения оборудования (например, химических батарей), а также неисправности, возникшие вследствие ошибок операторов.

Данные были упорядочены по возрастанию календарной даты отказа. Примем первую дату в полученной выборке за нулевую точку отсчета и найдем интервалы времени в днях между двумя соседними отказами (Рисунок 2). Максимальное безотказное время работы КА составляло 1289 дней (для визуализации на рисунке 6 значения по оси ординат обрезаны до

150 дней), минимальное – 0. Для построения гистограммы распределения (Рисунок 3) этих интервалов нулевые значения игнорировались.

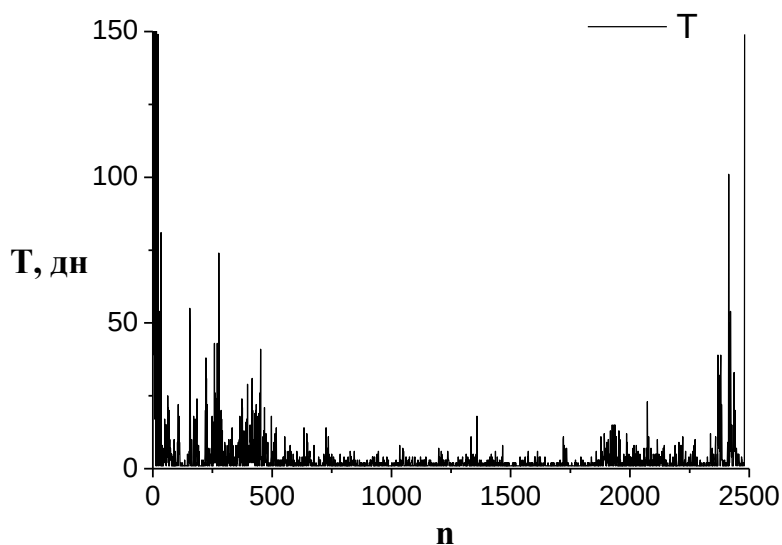


Рисунок 2 – График времени рекуррентности по отказам базы данных NOAA.
По оси ординат – дни, по оси абсцисс – номер события

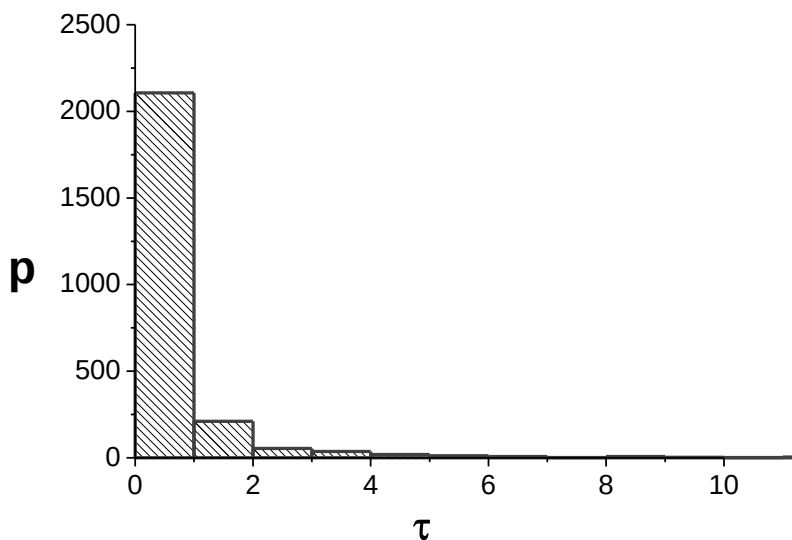


Рисунок 3 – Гистограмма распределения интервалов рекуррентности

Известны несколько подходов для численной оценки показателя степенного закона [23, 24]. Мы использовали наиболее простой, регрессионный, и получили значение $\alpha = 1.3$ (см. Рисунок 4). Таким образом, можно предположить, что отказы КА подчиняются степенному закону типа Парето.

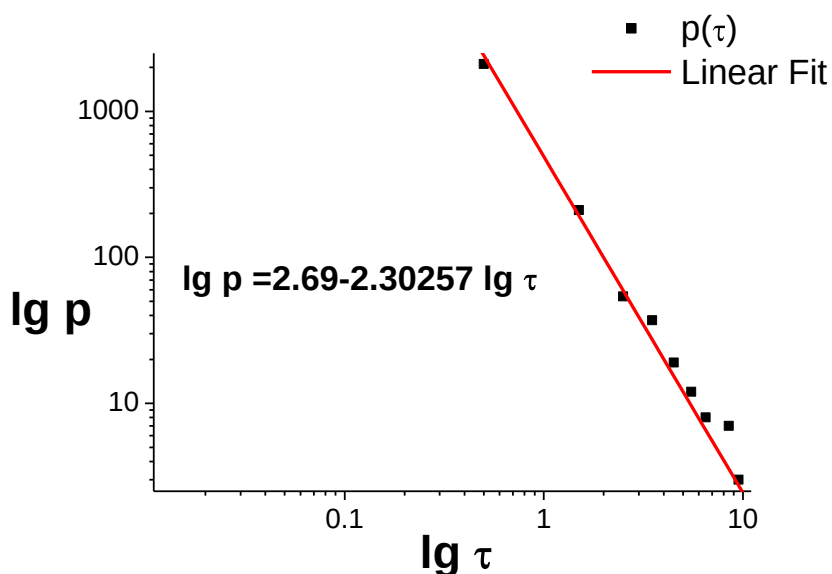


Рисунок 4 – Оценка показателя степенного закона для интервалов рекуррентности отказов КА по базе данных NOAA

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования статистики отказов была использована база данных NOAA, содержащая 4604 случая, произошедших на 258 спутниках различного типа в период с 1968 по 1994 год. Мы использовали технику интервалов рекуррентности, популярную в последнее время, для исследования статистики выбросов случайных процессов за заданный уровень. Обратная величина для среднего значения интервала рекуррентности совпадает с обратным значением эргодической инвариантной меры процесса. Мы получили, что интервалы между отказами подчиняются степенному распределению с показателем $\alpha = 1.3$.

Полученные результаты согласуются с принципом самоорганизации критичности [17], согласно которому динамика процессов вблизи точки бифуркации демонстрирует свойства масштабной инвариантности. Для практики, важно, что оценка риска очередного отказа КА должна учитывать это свойство. Плотность вероятности $p(\tau)$ рекуррентных интервалов для экстремальных событий и для отказов КА подчиняется соотношению $p(\tau) \sim \lambda f(\lambda\tau)$, где f универсальная скейлинговая функция. Универсальность этого закона, позволяет предположить, что в основу оптимальной схемы оценки риска очередного отказа может быть положена ренорм-групповая теория времени ожидания, хорошо разработанная для сейсмических событий [25, 26].

Работа была выполнена в рамках реализации задания «Поддержка принятия решений по управлению космическими системами» Лота № 1: «Разработать эффективные методы и технологии сбора, обработки, анализа и синтеза аэрокосмических изображений, моделирования процессов управления космическими объектами» Государственной программы: «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан на 2005-2007 гг.».

Авторы благодарны Н.В.Романовой (ИФЗ МГУ) за полезные консультации и помощь в получении базы данных, д.т.н. Макаренко Н.Г. за ценные замечания.

Литература

1. Iucci N., Levitin A.E., Belov A.V., et al. Space weather conditions and spacecraft anomalies in different orbits // Space Weather. – 2005. – Vol. 3, S01001.
2. Baker, D. N., Allen J. H., Kanekal S. G., et al. Disturbed space environment may have been related to pager satellite failure // EOS Trans. AGU. – 1998. – Vol. 79. – P. 477.

3. Panasyuk M.I. The trapped anomalous component of the cosmic rays: the short overview of experiments // Inter. J. Modern Phys. – 2002. – Vol. 17A. – P. 1705.
4. Пилипенко В.А., Романова Н.В., Чиженков В.А. Влияние космической погоды на спутниковые системы // Известия МГУ. Сек. наук о Земле. – 2006. – вып. 14. – С. 93-104.
5. Allan J., Sauer H., Frank L., Reiff P. Effects of the March 1989 solar activity // EOS. – 1989. – Vol. 70. – P. 1479.
6. Cole D.G. Space weather: its effects and predictability // Space Science Reviews. – 2003. – V. 107. – № 1-2. – P. 295-302.
7. Schwenn R. Space Weather: The Solar Perspective // Living Reviews in Solar Physics. – 2006. – Vol. 3. – 76 p.
8. Pulkkinen T. Space Weather: Terrestrial Perspective // Living Reviews in Solar Physics. – 2007. – Vol. 4. – 60 p.
9. Adams J.H., Beliaev A.A., Kuznetsov N.V., et al. Occurrence frequency of single-event upsets induced on synchronous orbit: model calculations and TDRS-1 experiment // Radiat. Measur. – 1996. – Vol. 22. – P. 509-512.
10. Brautigam D.H. CRRES in review: space weather and its effect on technology // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. – 2002. – Vol. 64. – P. 1709.
11. Theodoridis G.C., Paolini F.R., Frankenheil S.J. Acceleration of trapped electrons and protons through bimodal diffusion in the Earth's radiation belt // J. Geophys. Res. – 1969. – Vol. 74. – P. 1238-1253.
12. Baker D.N. The occurrence of operational anomalies in spacecraft and their relationship to space weather // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2000. – Vol. 28. – P. 2007-2016.
13. Garrett H.B., Whittlesey A.C. Spacecraft charging, an update // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2000. – Vol. 28. – P. 2017-2028.
14. Love D.P., Toomb D.S., et al. Penetrating electron fluctuations associated with GEO spacecraft anomalies // IEEE Trans. Plasma Science. – 2000. – Vol. 28. – P. 2075-2084.
15. Wilkinson D.C. NOAA's spacecraft anomaly database and examples of solar activity affecting spacecraft // J.Spacecraft. – 1991. – Vol. 31. – P. 160-165.
16. Thomas W.B. Orbital anomalies in Goddard spacecraft for calendar year 1994 // NASA Technical Report: NASATP-3636. – 1996. – 64 p.
17. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. – М.: УРСС, 2002. – 358 с.
18. Mitzenmacher M. A Brief History of generative models for power law and lognormal distributions // Internet Mathematics. – 2004. – Vol. 1., № 2. – P. 226-251.
19. Newman M. E. J. Power laws, Pareto distributions and Zipf's law Newman // Contemporary Physics. – 2005. – Vol. 46. – P. 323-351.
20. Altman E., Silva E., Caldas I. Recurrence time Statistics for finite size intervals // arXiv:nlin.CD/03040274.
21. Altmann E., Kantz H. Recurrence time analysis, long-term correlations, and extreme events // arXiv:physics/0503056
22. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. – М.: МИР, 1965. – 409 с.
23. Goldstein M.L., Morris S.A., Yen G.G. Problems with fitting to the Power-Law distribution // Arxiv:cond-mat/0402322
24. Clauset A., Shalizi C.R., Newman M.E.J. Power-Law distributions in empirical data // Arxiv:0706.1062v1
25. Corral. A. Renormalization-group transformations and correlations of seismicity // Phys.Rev.Lett. – 2005. – Vol. 95. – id. 028501.
26. Saichev A., Sornetto D. Universal distribution of interearthquake times explained // Phys.Rev.Lett. – 2006. – Vol. 97. – id. 078501.

Поступила 15 августа 2007 г.

ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ СНЯТИЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ В РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Башов А.Б., Иванов Н.С.

Алматы, Институт Органического Катализа и Электрохимии им. Д.В.Сокольского

Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых исследовано анодное поведение палладия в растворе соляной кислоты. Изучено влияние концентрации кислоты, температуры раствора, а также предварительной катодной поляризации на величину максимума тока окисления палладия.

Анодное поведение палладия в водных растворах кислот описано в литературе достаточно полно. Однако практически отсутствуют данные, посвященные процессам поляризации палладия в нестационарных условиях. Некоторые аспекты процесса анодного окисления палладия в растворах соляной кислоты, в том числе и при смене направления поляризации изучены в работах [1– 3]. Ранее нами было показано, что при поляризации палладия переменным током в растворах соляной кислоты металл растворяется с высоким выходом по току, причем величина его намного выше, чем при поляризации постоянным током [4]. В данной работе нами методом снятия циклических анодно-катодных и катодно-анодных поляризационных кривых предпринята попытка моделирования переменноточкового режима для объяснения явлений, протекающих при поляризации палладия промышленным переменным током.

Как видно из анодно-катодных циклических поляризационных кривых (рис. 1), при смещении потенциала в сторону положительных значений в области $+0,64 \text{ В} \div +0,84 \text{ В}$ наблюдается анодный максимум тока окисления палладия до двухвалентного состояния (потенциалы приведены относительно х.с.э. сравнения в насыщенном KCl). Далее до потенциала $+1,05 \text{ В}$ металл находится в области пассивирования. При смещении потенциала от $+1,05 \text{ В}$ в катодную сторону в области потенциалов $+0,94 \text{ В} \div +0,55 \text{ В}$ вновь происходит растворение палладия. Далее на катодном участке кривой не наблюдается обратное катодное восстановление анодно образовавшихся ионов палладия, в виду их малого количества.

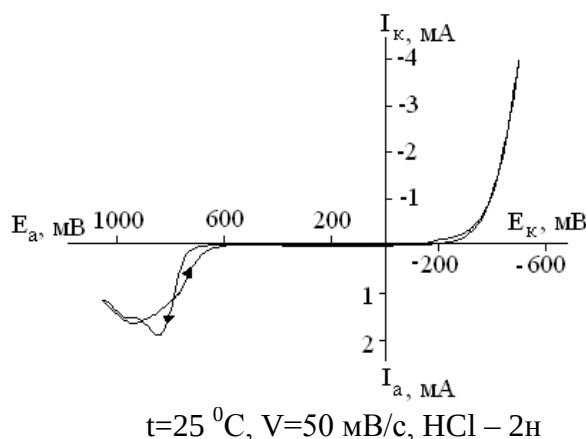


Рис. 1. Циклическая анодно-катодная поляризационная кривая палладиевого электрода.

На катодно-анодных поляризационных кривых, когда анодному процессу предшествует катодный (рис.2), величина максимума анодного тока несколько больше, чем на анодно-катодной полярограмме. По-видимому, это связано с восстановлением всегда присутствующих оксидных пленок на поверхности палладиевого электрода. Также процесс анодного окисления палладия протекает при менее положительных потенциалах – $+0,53 \text{ В} \div +0,80 \text{ В}$.

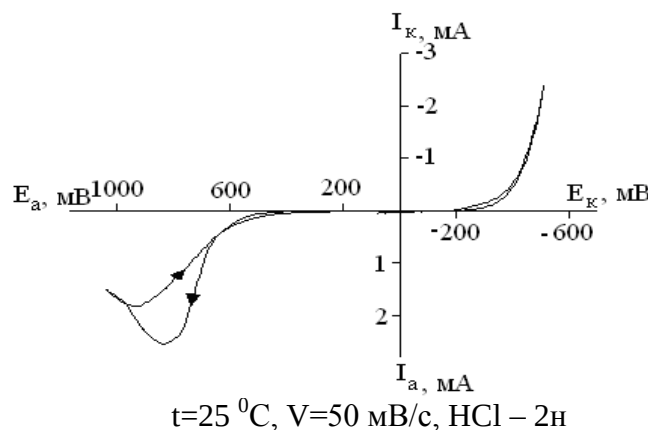


Рис. 2. Циклическая катодно-анодная поляризационная кривая палладиевого электрода.

Для моделирования процессов, протекающих при поляризации промышленным переменным током, нами при снятии циклических поляризационных кривых число циклов было увеличено до 5, а скорость развертки потенциала до 1 В/с . Как видно из рисунка 3, величина максимума тока окисления палладия до двухвалентного состояния в области потенциалов $+0,68 \text{ В} \div +0,88 \text{ В}$ с каждым циклом возрастает и достигает практически стационарного значения после 4-го цикла. Однако после второго цикла в области потенциалов $+0,32 \text{ В} \div +0,68 \text{ В}$ появляется еще один анодный максимум тока окисления. Это можно объяснить следующим образом: в области потенциалов $+0,25 \text{ В} \div -0,12 \text{ В}$ наблюдается катодный максимум тока обратного восстановления растворившегося палладия, который также с каждым последующим циклом увеличивается. Следует отметить, что в данных условиях палладий восстанавливается в виде металлической черни, которая химически и электрохимически является более активной. И анодный пик в области потенциалов $+0,32 \text{ В} \div +0,68 \text{ В}$ может быть пиком окисления палладиевой черни до одновалентного неустойчивого состояния. При смещении потенциала в катодном направлении в области потенциалов $+0,88 \text{ В} \div +0,68 \text{ В}$ наблюдается максимум тока окисления палладия, но несколько меньше, чем в анодном направлении.

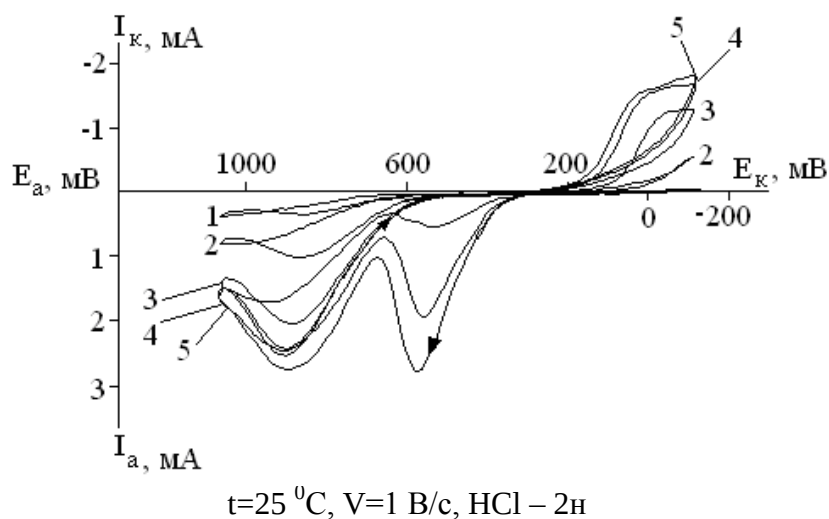


Рис. 3. Циклические поляризационные кривые палладиевого электрода в области потенциалов $+1,1 \text{ В} \div -0,12 \text{ В}$

При снятии циклических поляризационных кривых в области потенциалов $+0,28 \text{ В} \div +1,05 \text{ В}$ величина максимума анодного тока также сначала увеличивается, а затем, после 3-го цикла практически не меняется (рис. 4). Если обратить внимание, в отсутствии катодного восстановления, т.е. циклические поляризационные кривые в области потенциалов $+0,32 \text{ В} \div +0,68 \text{ В}$, нет второго анодного максимума тока окисления, что однозначно позволяет отнести последний к окислению палладиевой черни.

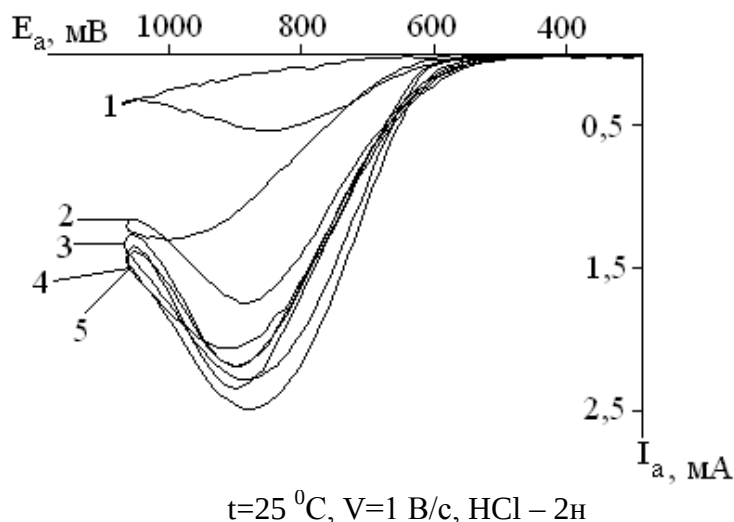


Рис. 4. Циклические поляризационные кривые палладиевого электрода в области потенциалов $+0,32 \text{ В} \div +0,68 \text{ В}$

Далее нами было изучено влияние скорости развертки потенциала на величину максимума тока анодного окисления палладия при анодной поляризации. Анодные вольтамперограммы (рис. 5, 6 кривая 1) показывают, что с увеличением скорости развертки потенциала при температуре раствора 25°C величина пика тока окисления сначала увеличивается, а затем уменьшается. Главным образом это может быть вызвано медленной последующей реакцией комплексообразования.

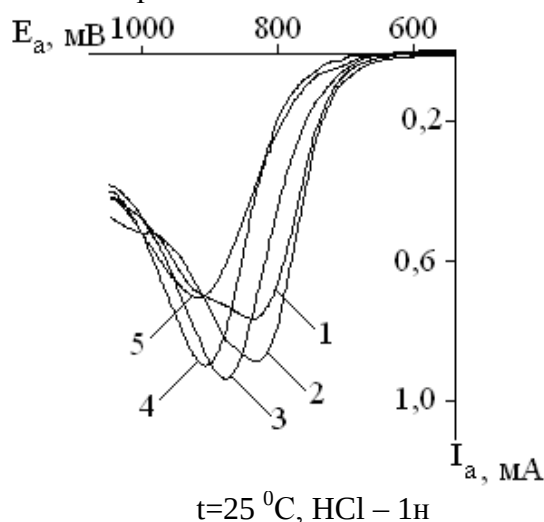


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые палладия при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 80; 4 – 100; 5 – 120

При температуре раствора 40°C величины максимумов анодных токов окисления палладия возрастают с изменением скорости развертки потенциала (рис. 6 кривая 2), что может служить доказательством влияния последующей реакции комплексообразования.

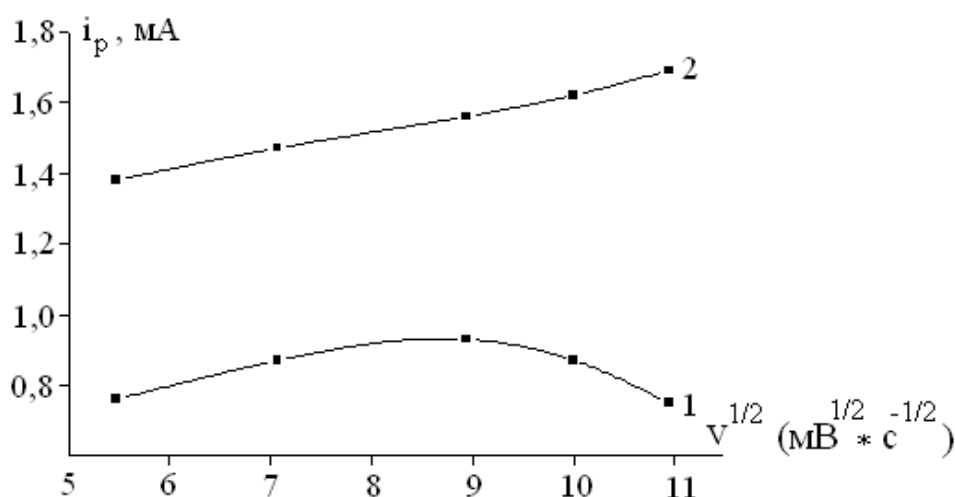


Рис. 6. Зависимость величины максимума тока окисления (i_p) от корня квадратного из скорости развертки потенциала при анодной поляризации палладиевого электрода: 1 – при 25°C, 2 – при 40°C

Показано, что с увеличением концентрации соляной кислоты величина максимума тока окисления палладия также возрастает (рис. 7а). Угловый коэффициент зависимости $\lg i_p$ и $\lg C$ равен 1 (рис. 7б). В работе [2] при изучении анодного растворения палладия на фоне 3 М серной кислоты в растворе, содержащем 0,1 М H_2PdCl_4 , и при различных концентрациях соляной кислоты, порядок реакции по хлору составил 2,2.

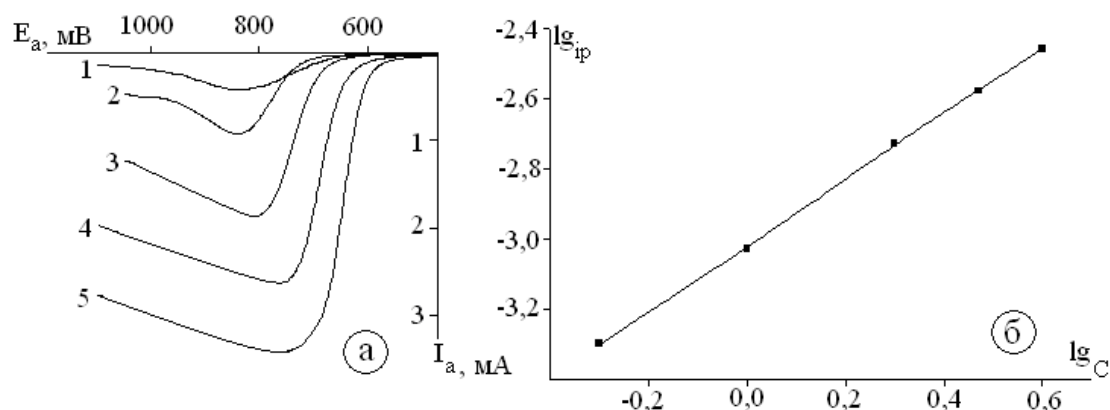


Рис. 7. Анодные полярограммы (а) при различных концентрациях соляной кислоты, C , н: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4 и зависимость логарифма максимума тока окисления от логарифма концентрации соляной кислоты (б)

Авторы [2] приходят к выводу, что в лимитирующей стадии процесса принимают непосредственное участие ионы хлора и наиболее медленной является стадия:



Следующие стадии процесса протекают быстро:



Предполагается, что ионы хлора адсорбированы на поверхности палладия. Авторы [5] полагают, что в растворах с более высоким содержанием анионов хлора, в условиях высокого заполнения поверхности анодное растворение идет по схеме:



Последняя стадия лимитирует весь процесс. Последующие реакции протекают быстро по схеме, предложенной [2]. Таким образом, увеличение концентрации анионов хлора приводит к переходу от двухэлектронной к одноэлектронной лимитирующей стадии.

Как видно из рисунка 8а, с повышением температуры величина максимума тока увеличивается. По методу С.В. Горбачева [6] рассчитана величина эффективной энергии активации (табл. 1). Она рассчитывалась из величины углового коэффициента зависимости $\lg i - 1/T$ (рис. 8б). Величина энергии активации в интервале величин перенапряжений 400 – 450 мВ составила 6,17 – 7,85 кДж/моль, это позволяет полагать, что процесс анодного окисления палладия в растворе соляной кислоты характеризуется диффузионными ограничениями.

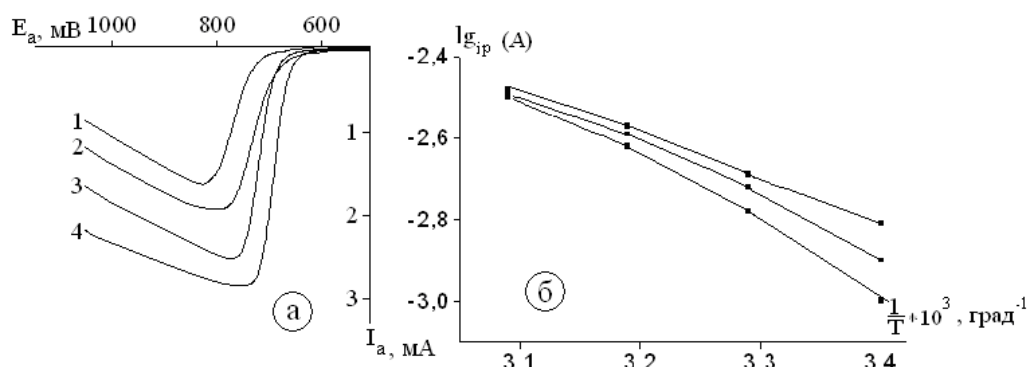


Рис. 8. Анодные полярограммы при различных температурах раствора (а), °С 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50 и зависимость логарифма тока от $1/T$ при различных перенапряжениях (б), мВ: 1 – 400, 2 – 425, 3 – 450.

Таблица 1. – Величина эффективной энергии активации анодного окисления металла при различных перенапряжениях

ΔE , мВ	400	425	450
$E_{эф.}$ кДж/моль	7,85	6,31	6,17

Таким образом, методом снятия циклических и анодных потенциодинамических поляризационных кривых установлено, что с увеличением числа циклов в области отрицательных потенциалов наблюдается обратное восстановление ионов палладия, а также появляется второй анодный максимум тока окисления, который предположительно относится к окислению образующейся черни металла. Показано, что существенное влияние на высоту максимума тока окисления палладия до двухвалентного состояния оказывают концентрация кислоты и температура раствора.

Литература

1. М.И. Зеленский, В.И. Кравцов // О влиянии предварительной поляризации на процессы анодного растворения и электроосаждения палладия, Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим., 1968, №16, с. 118 – 125.
2. Кравцов В.И., Зеленский М.И. // Исследование механизма анодного растворения и электроосаждения палладия в хлоридных электролитах. Электрохимия, 1966г, т.2, с. 1138 – 1143.
3. Neumann Th., Shurmann R. // Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem., 1963, Bd 67, № 6, p. 601 – 608.
4. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. // Изучение электрохимического поведения палладия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током. Известия НАН РК, серия химическая 2006. №3, с. 43 – 46.
5. Астахова Р.К., Красиков Б.С. Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим., 1969, №22, с.116 – 123.
6. Левин А.И. // Теоретические основы электрохимии. М., “Металлургия”, 1972г, с. 365 – 367.

Поступила 25 июня 2007 г.

РЕДОКСИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Бегенова Б.Е.

Алматы, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

Синтезированы иониты на основе галоидангидридов пиридинкарбонных кислот, полиаминов и п-оксибензонитрила. Исследованы их структура, основные физико-химические и сорбционные свойства. Полученные иониты могут участвовать не только в реакциях ионного обмена, но и в процессах окисления-восстановления.

Перспективной технологией, применяемой для очистки питьевой и сточных вод, атмосферного воздуха, внутренней среды человека, является ионообменная. Полиэлектролиты могут занять значительное место в очистке биосферы от вредных газов, радиоактивных сбросов, токсичных веществ в сточных водах [1]. Отсюда актуальным является поиск и использование новых реакционноспособных и доступных исходных реагентов для синтеза ионитов, среди которых наибольший интерес представляют полимеры, содержащие в своем составе наряду с электронообменными, ионообменные группы.

Данная работа посвящена синтезу ионитов на основе хлорангидридов пиридинкарбонных кислот. Хлорангидриды, наиболее реакционноспособные производные карбонных кислот, подвергаются типичным реакциям нуклеофильного замещения. При этом хлор удаляется в виде хлорид-иона или хлороводорода и его место занимает другая основная группа. Вследствие наличия карбонильной группы эти реакции протекают гораздо быстрее, чем соответствующие реакции нуклеофильного замещения алкилгалогенидов.

Хлорангидриды пиридинкарбонных кислот синтезированы по методике [2]. К пиридинкарбонной кислоте (никотиновая, изоникотиновая, пиколиновая) добавляли порциями при постоянном перемешивании свежеперегнанный тионилхлорид (t 60°C), затем реакционную массу выдерживали на масляной бане в течение 3 ч (t 80°C), избыток тионилхлорида отгоняли в вакууме. Определены температуры плавления полученных хлорангидридов пиколиновой (100-102°C), изоникотиновой (125°C), никотиновой (153-155°C) кислот, сняты ИК спектры и хроматограммы, подтверждающие образование галоидангидрида.

В качестве нуклеофилов использованы полиамины и п-оксибензонитрил, способ получения которого путем газофазного окислительного аммонолиза метилового эфира п-оксибензойной кислоты разработан в Институте химических наук им. А.Б.Бектурова под руководством академика Б.В.Суворова [3].

Поликонденсацию хлорангидридов пиридинкарбонных кислот с п-оксибензонитрилом проводили в массе в инертной атмосфере в присутствии катализаторов – хлоридов металлов (270°C, 6ч) [4]. Полученный полимер очищали путем многократного переосаждения из концентрированной серной кислоты в дистиллированную воду, затем - дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

В ИК спектрах полимерных продуктов исчезают полосы поглощения в области 2232-2240 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ связи, появляются характеристические частоты валентных колебаний $-\text{C}=\text{N}-$ (1590-1650 см^{-1}), сложноэфирной (1728-1736 см^{-1}) связей. Сохраняются полосы поглощения, характеризующие валентные колебания связей пиридинового кольца ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 1636, 1600, 1504, 1428 см^{-1}).

Синтез полимерного продукта осуществляется в две стадии: конденсация хлорангидридов кислот с п-оксибензонитрилом с образованием сложного эфира и последующая его полимеризация по нитрильным группам, катализируемая выделяющимся хлороводородом. Однако в этом случае выход полимера незначителен (16-27%). Использование катализаторов Фриделя-Крафтса повышает выход полимеров до 76%, что обусловлено образованием промежуточного комплекса пиридинсодержащий мономер –

катализатор, который, в отличие от самого мономера, не возгоняется и остается в зоне реакции на протяжении всего процесса.

Исследование влияния концентрации и природы катализатора на кинетику реакции и конверсию мономеров показало, что оптимальная концентрация катализатора составляет 0,25 моль%. Ее повышение замедляет скорость реакции и приводит к образованию продуктов с низкой молекулярной массой. Снижение концентрации катализатора до 0,1 моль% не оказывает влияния на скорость реакции и характеристики полимерного продукта, но значительно снижает его выход. Влияние природы катализатора и продолжительности реакции (τ) на конверсию мономеров (P) отображено на примере конденсации хлорангидрида никотиновой кислоты (ХАНК) с п-оксибензонитрилом (п-ОБН) (рис. 1).

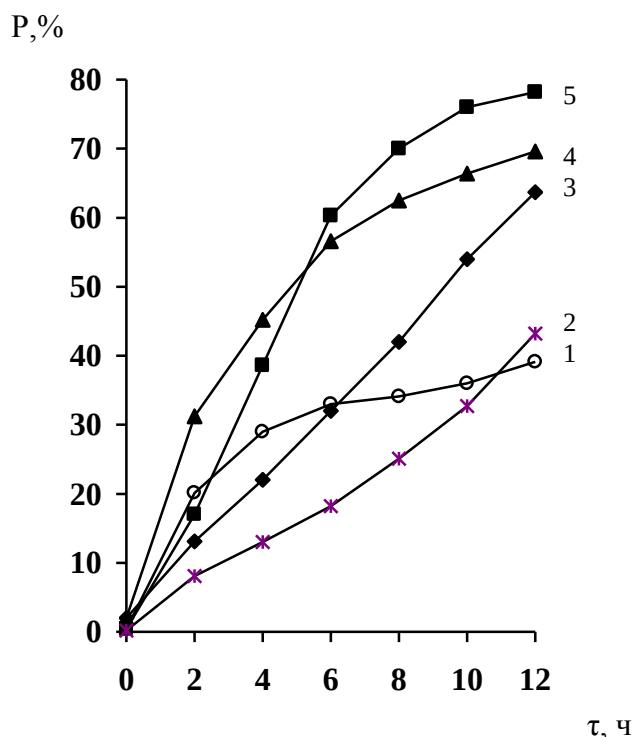
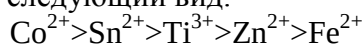
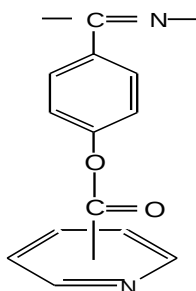


Рис. 1 Кинетические кривые конденсационной полимеризации ХАНК и п-ОБН в присутствии безводных галогенидов металлов ($T_p=270^\circ$): Fe^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Ti^{3+} (3), Sn^{2+} (4), Co^{2+} (5)

Ряд активности катализаторов Фриделя-Крафтса для конденсации ХАНК и п-ОБН и последующей полимеризации имеет следующий вид:



На основании химических и спектральных анализов структура синтезированных полимеров схематически может быть представлена следующим образом:



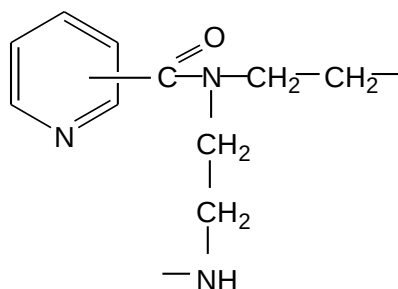
Концентрацию функциональных групп (COE_{HCl} , мг-экв/г) в синтезированных ионитах

определяли химическим методом в статических условиях, сорбционные свойства (COE_{Me} , мг-экв/г) по методике [5]. Обменная емкость ионитов на основе п-оксибензонитрила и хлорангидридов пиколиновой, никотиновой, изоникотиновой кислот составляет 5,5; 4,0; 3,6 мг-экв/г соответственно; сорбционная емкость по ионам металлов (мг-экв/г): COE_{Cu} 3,0-4,0; COE_{Co} 3,7-4,7; COE_{Cd} 1,0-1,4; COE_{Ni} 1,0-1,4.

При использовании других нуклеофильных агентов - полиаминов (полиэтиленмин, полиэтиленполиамин) получены иониты с более высокой обменной емкостью (7,3 – 14,0 мг-экв/г) и сорбционной способностью по ионам переходных металлов (COE_{Cu} 6,38; COE_{Co} 5,30; COE_{Ni} 3,70; COE_{Zn} 1,86; COE_{Cd} 3,98 мг-экв/г) [6]. Взаимодействие хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот (пиколиновая, никотиновая, изоникотиновая) с полиаминами представляет собой реакцию нуклеофильного замещения, протекающую по бимолекулярному (S_N2) механизму, причем чрезвычайная подвижность галогена обусловлена доступностью сильнополяризованного углеродного атома карбонильной группы для нуклеофильной атаки аминогрупп. Процесс синтеза ионитов прост, не требует сложного технологического оборудования, осуществляется в мягких условиях при 60°C в течение 0,25ч с последующим отверждением геля при 100°C в течение 5 ч.

В спектрах полученных ионитов имеются характеристические частоты валентных колебаний C-N (1380,3450 cm^{-1}), деформационных колебаний N-H (1580 cm^{-1}) связей аминогрупп. Присутствие пиридинового кольца в структуре полимера подтверждено наличием характерных полос при 1600, 1570, 1460 cm^{-1} .

Структура синтезированных ионитов схематически может быть представлена следующим образом:



Преимуществом ионитов на основе галоидангидридов пиридинкарбоновых кислот является возможность их использования не только в реакциях ионного обмена, комплексообразования, но и в процессах окисления-восстановления (пиридин-гидропиридин) из-за присутствия в их структуре свободного пиридинового азота с высокой нуклеофильной способностью неподеленной электронной пары [7,8].

Результаты исследований показывают, что полученные иониты могут найти применение в очистке промышленных сточных вод, в гидрометаллургии для сорбции и разделения ионов металлов. Наличие в структуре ароматических и гетероциклических пиридиновых ядер обуславливает их высокую стойкость (химическую, термическую и радиационную) [9], что обеспечивает возможность эффективного использования их в агрессивных средах.

Литература

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983. 295 с.
2. Михальский, Roczn. chem. 1954. Vol. 28. № 3. P. 501-503.
3. Суворов Б.В., Букейханов Н.Р., Ли Л.В. Пути интенсификации процессов получения нитрилов на основе окислительного аммонолиза органических веществ / Синтез и исследование мономеров и полимеров: Тр. ин-та хим. наук АН Каз.ССР. Алма-Ата. 1983. Т. 58. Ч. 7. С. 3-23.
4. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шекеева Б.Ж., Сартбаева К.М. Окислительно-восстановительные полимеры на основе п-оксибензонитрила // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47. Вып.7. С.79-84.
5. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.:ИЛ. 1961. 188 с.
6. Предпатент РК № 16433. Ионит на основе пиридинкарбоновых кислот и полиаминов. / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Бегенова Б.Е., Сартбаева К.М.; опубл. 2005. Бюл. №11.

7. Кассиди Г. Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры) Л: Химия. 1967. 272 с.
8. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Окислительно-восстановительные ионообменники. РИО ВАК РК. Алматы. 2000. 202 с.
9. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир. 2004. 728 с.

Поступила 18 июня 2007 г.

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГИДРОГЕЛЕЙ

Бектуров Е.А., Искаков Р.М., Сулейменов И.Э.

Институт химических наук им. А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан

Кратко рассмотрены различные типы макромолекулярных комплексов гидрогелей

Полимер-полимерные комплексы гидрогелей могут быть разделены на 4 типа. 1) комплексы гидрогелей с линейными макромолекулами, так называемые полувзаимопроникающие сетки; 2) взаимопроникающие сетки; 3) интраполимерные комплексы гидрогелей на основе сополимеров; 4) гель-гелевые комплексы.

Полувзаимопроникающие сетки

Взаимодействие геля поливинилпирролидона (ПВПД) с линейной полиакриловой кислотой (ПАК) [1] с молекулярной массой 100×10^3 ведет к резкому сжатию гидрогеля из-за образования интерполимерного комплекса, стабилизированного системой кооперативных водородных связей (Рис.1). В случае полиакриловой кислоты с $MM = 250 \times 10^3$ и 450×10^3 наблюдается лишь слабое снижение коэффициента набухания геля.

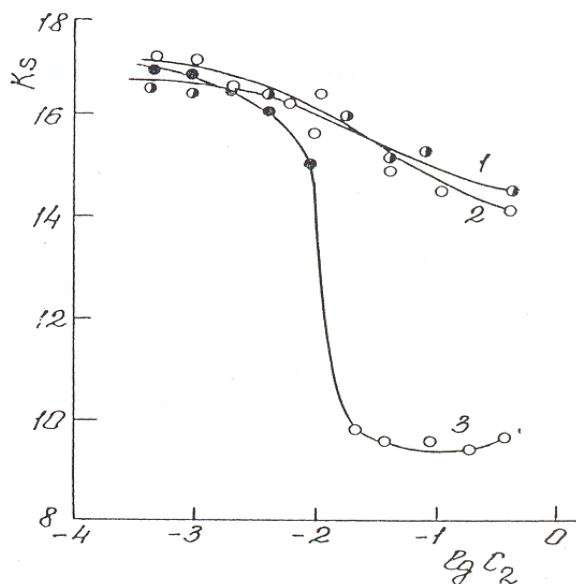


Рис. 1 Зависимость коэффициента набухания геля поливинилпирролидона от концентрации полиакриловой кислоты с различной молекулярной массой: 1 – $MM=450 \times 10^3$, 2 – $MM=250 \times 10^3$, 3 – $MM=100 \times 10^3$.

Вероятно длинные цепи ПАК не могут проникнуть вглубь объема гидрогеля и взаимодействие происходит лишь на его поверхности (вследствие стерических затруднений). При повышении pH происходит ионизация карбоксильных групп и как следствие разрушение

водородных связей. Коэффициент набухания возрастает до исходных значений, что указывает на разрушение интерполимерного комплекса (рис. 2).

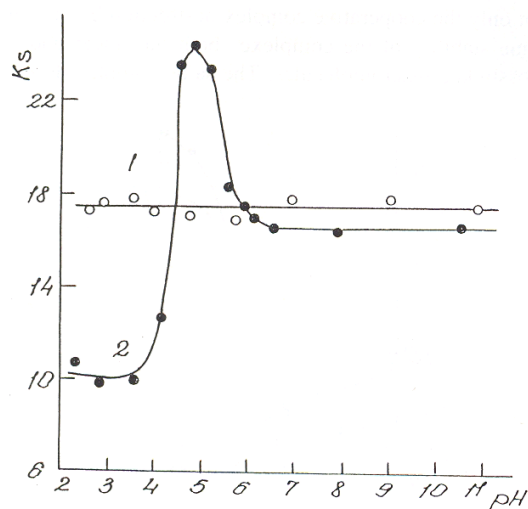


Рис. 2 Влияние pH на коэффициент набухания гидрогеля поливинилпирролидона (1) и интермакромолекулярного комплекса геля ПВПД – ПАК (2)

Распад комплекса достигается также при добавлении к водному раствору сильного конкурента за водородные связи - диметилсульфоксида (рис. 3).

Примерно такая же картина наблюдалась для системы геля полиакриламида (ПАА)-линейная ПАК [2]. На примере комплексообразования сеток полиметакриловой кислоты (ПМАК) с неионными полимерами показана возможность использования таких систем для создания хемомеханических систем, преобразующих химическую энергию в механическую [3]. Образование полиионных комплексов, стабилизированных кооперативными, электростатическими взаимодействиями наблюдалось в системах геля гидрохлорида П2М5ВРy-ПАКNa [4], геля гидрохлорида П2М5ВРy-ПССNa [5]. На стабильность комплексов влияют pH, ионная сила, добавление растворителя, конкурирующего за ионные связи - ДМФА.

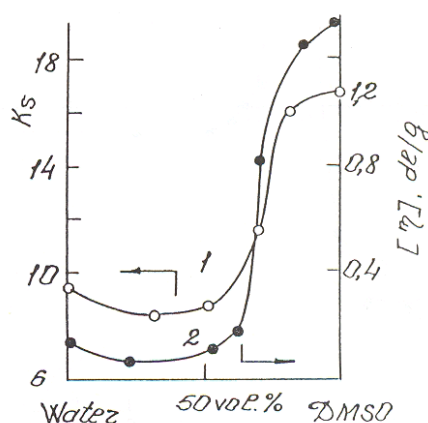


Рис. 3 Зависимость коэффициента набухания комплекса геля ПВПД – ПАК (1) и характеристические вязкости комплекса линейных ПВПД и ПАК (2)

Исследованы интерполимерные реакции между сшитой и линейной ПАК и соответственно с линейными и сшитыми ПЭИ и полидиметиламиноэтилметакрилатом,

сильно зависящие от pH среды, предложен эстафетный механизм переноса линейных полиионов внутрь протиположно заряженного гидрогеля [6].

Показано, что комплексообразование гидрогелей сополимера изопропилакриламида – акриловая кислота с линейным полиаллиламином происходит только в интервале pH 5,6-8,9 [7].

Взаимопроникающие сетки

Образование интерполимерных комплексов может происходить во взаимопроникающих сетках (ВПС), включающих две сетки различной природы, линейные межузловые участки которых способны к кооперативным взаимодействиям. Это, например, ВПС содержащая сетки полиметакриловой кислоты и полиэтиленоксида (ПЭО) [8].

На рис. 4 приведена схема комплексообразования в ВПС гель ПМАК-гель ПЭО при $\text{pH} \leq 4$ с образованием кооперативной системы водородных связей, что ведет к коллапсу системы. При увеличении pH происходит разрушение водородных связей из-за ионизации карбоксильных групп ПАК и резкий рост коэффициент набухания K_n [8].

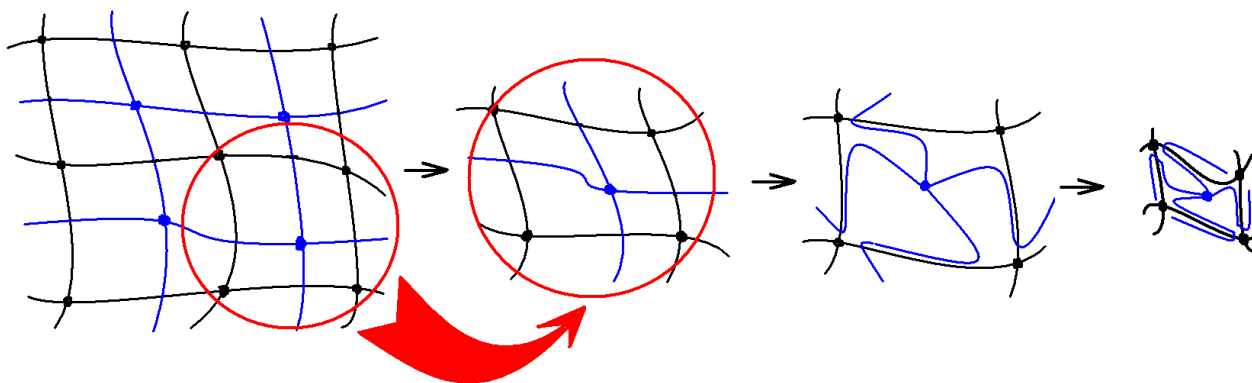


Рис.4 Схема комплексообразования в ВПС гель ПМАК-гель ПЭО при $\text{pH} \leq 4$.

Процесс комплексообразования – декомплексообразования наблюдали для ВПС гель ПАК-гель ПАА. Здесь происходит набухание системы при повышении температуры выше 20°C из-за разрушения водородных связей. При понижении температуры наблюдается сжатие ВПС вследствие восстановления системы водородных связей [9].

Для ВПС гель ПАК – гель полидиметилакриламида [10] критическая температура разрушения –восстановления комплексов около 70°C .

Показана возможность образования полиионного интерполимерного комплекса, стабилизированного электростатическими взаимодействиями в ВПС, состоящей из геля альгината и геля полидиаллилдиметиламмоний хлорида. При этом происходит контракция сетки ВПС при высоких значениях pH выше pK альгината [11] из-за образования полиэлектролитного комплекса.

Интраполимерные комплексы

Интраполимерное комплексообразование происходит в случае гидрогелей на основе сополимеров (блок или привитых), если гель содержат разнородные комплиментарных линейные участки. Это, например, гели привитых сополимеров ПМАК и ПЭО [12,13].

На рис. 5 приведена схема комплексообразования в системе ПМАК-прив-ПЭО при низком $\text{pH} \leq 4$ вследствие образования кооперативной системы водородных связей, что ведет к коллапсу геля. При увеличении pH происходит ионизация ПАК и резкий рост K_n вследствие разрушения полимер-полимерного комплекса. Аналогичные явления наблюдались для привитых сополимеров ПЭО-прив-полиизопропилакриламид [14], где регулирующими факторами являются температура и pH.

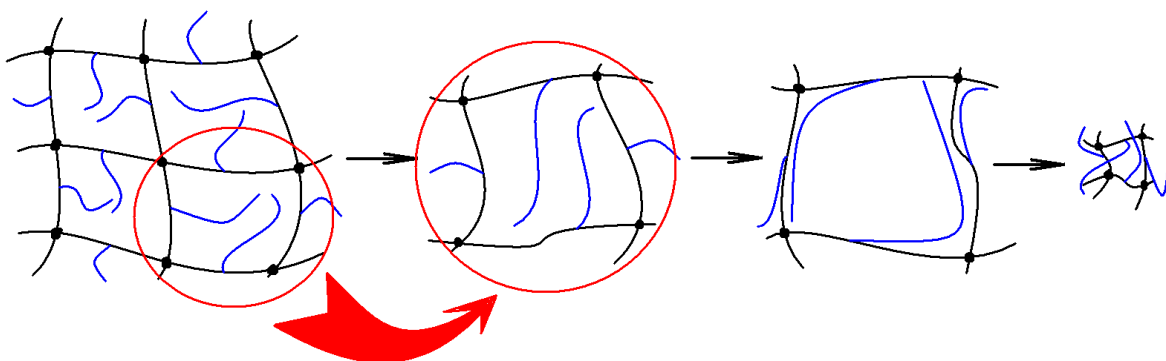


Рис. 5 схема комплексообразования в системе ПМАК-прив-ПЭГ при низком $\text{pH} \leq 4$

Образование интраполимерных комплексов наблюдалось также в изоэлектрической точке амфотерных гидрогелей, на основе винил –2-аминоэтилового эфира и акрилата натрия. При отклонении pH от ИЭТ в любую сторону происходит разрушение комплекса из-за ионизации или кислотных или аминных групп и как следствие рост набухания гидрогеля [15].

Интергелевые комплексы

Впервые показана возможность образования интерполимерных комплексов при контактном взаимодействии двух редкосшитых полимеров различной природы [16-18].

Исследованы смеси гидрогелей полиакрилата натрия (ПАКNa) с одной стороны и гидрогелей гидрохлоридов полиэтиленамина или полиаллиламина (ПААГх) с другой.

На рисунке 6 показана зависимость коэффициента набухания системы гель полиакрилат натрия – гель полиаллиламин гидрохлорид от состава.

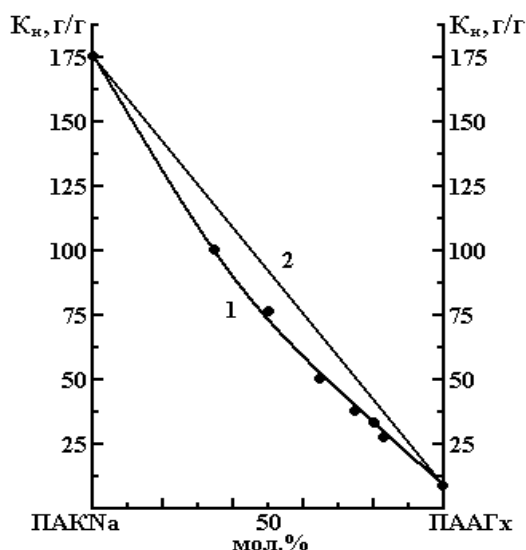


Рис. 6. Зависимость коэффициента набухания от состава системы гель полиакрилата натрия – гель гидрохлорида полиаллиламина (1), 2 – аддитивная прямая

Как видно из рисунка, наблюдается отрицательное отклонение коэффициента набухания от аддитивности, которое может быть объяснено электростатическим взаимодействием функциональных групп противоположно заряженных полимеров по поверхности частиц, а также из-за возможности частичного взаимопроникновения межузловых линейных участков гидрогелей друг в друга. Небольшая величина наблюдаемого эффекта снижения коэффициента набухания можно объяснить невозможностью участия

основного объема гелей во взаимодействии. На рисунке 7 приведена схема взаимодействия двух противоположно заряженных гидрогелей.

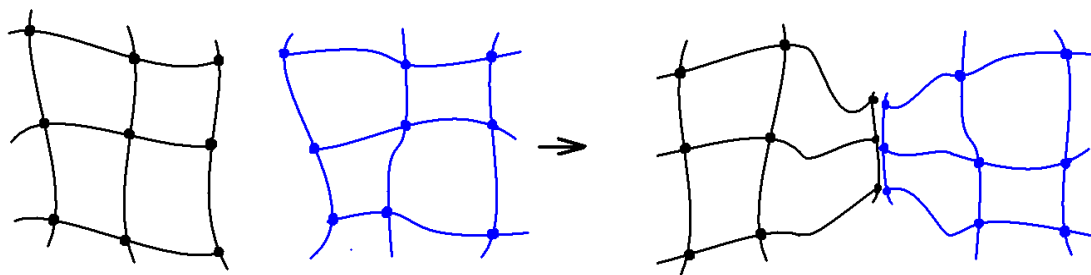


Рис.7 Схема взаимодействия двух противоположно заряженных гидрогелей.

Изучено взаимодействие гидрогелей полиакриловой кислоты с гелями полиэтиленimina или поливинилпиридина (ПВП) [18]. Здесь также наблюдается сжатие системы из-за электростатических взаимодействий между карбоксильными отрицательно заряженными ионами полиакриловой кислоты и протонированными положительно заряженными атомами азота полиоснований, образующимися вследствие перехода протонов от карбоксильных групп на атомы азота.

Показана возможность комплексообразования в системах, включающих гель полиакриловой кислоты с одной стороны и гели поли-N-винилпирролидона или полиакриламида с другой в водной среде.

Здесь также наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности, что можно объяснить образованием интергелевого комплекса, стабилизированного водородными связями.

На границе частиц редкосшитых гелей происходит взаимопроникновение линейных участков обоих гидрогелей и далее происходит образование системы водородных связей, приводящих к гидрофобизации периферийных слоев гидрогелей и их сжатию. Относительно слабый эффект снижения набухания можно объяснить небольшой долей участвующих в комплексообразовании межузловых участков гелей. Такие же результаты получены для системы гель полиакриловой кислоты – гель поливинилпирролидона.

Только недавно появились публикации, посвященные межгелевым взаимодействиям [19,20]. В работе [19] изучено комплексообразование в воде между анионными и катионными наногелями на основе сополимеров N-изопропилакриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой и 1-винилимидазолом. А.Б. Зезиным с сотр. [20] исследована интерполиэлектrolитная реакция с участием микрогелей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия или полиакрилата натрия с одной стороны и полидиаллилдиметиламмония хлорида или триметиламмонийэтилакрилата хлорида с другой стороны. В обеих работах отмечено снижение размера комплекса по сравнению с исходным для смеси гелей.

В работе [20] сделана попытка оценки глубины взаимодействия гелей по значениям набухания и по выделению низкомолекулярных ионов. Степень превращения оказалась в пределах 15-20 %. На основании наших результатов степень превращения, определенная по значениям коэффициента набухания, была в тех же пределах. Однако как справедливо отмечают авторы работы [20], это значение, по-видимому, завышено, так как взаимодействие может осуществляться только по месту непосредственного контакта гидрогелей.

Таким образом, показана возможность образования интерполимерных комплексов при контактном взаимодействии разнородных гидрогелей, стабилизированных системой кооперативных или коллективных электростатических взаимодействий и водородных связей.

Дистанционное взаимовлияние разнородных гидрогелей.

Впервые исследовано поведение гидрогелей в присутствии другого геля в общей среде на расстоянии [17]. Измерения проводились следующим образом: на дно цилиндра помещался гель-1. На некотором расстоянии (до 20 см) помещался гель-2 на стеклянном фильтре. Растворитель покрывал оба геля. После выдерживания в течение двух недель измерялся коэффициент набухания геля-1. В качестве геля-1 использовались ПАК и ПМАК, геля-2 – ПЭИ, ПВП, ПВПД и ПАА. Измерения проводились в водных растворах, варьировалось соотношение компонентов, размер частиц гидрогеля-1 и расстояние между гидрогелями. На рисунке 8 приведены зависимости K_n геля-1 от соотношении компонентов n при расстоянии между гелями $l=8$ см.

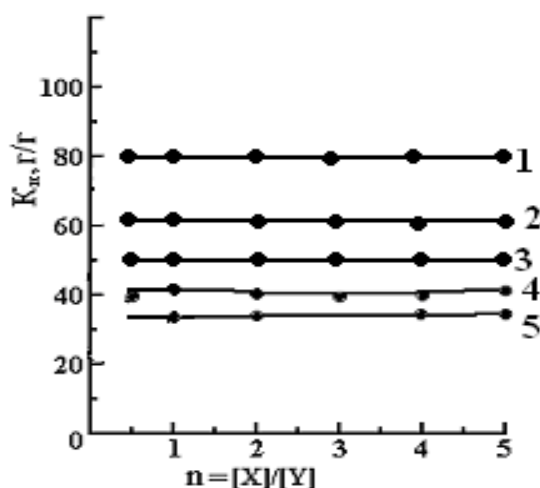
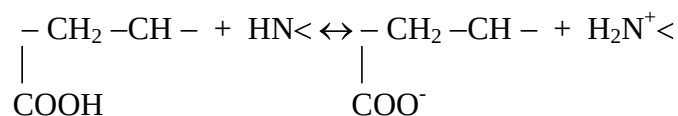


Рис.8 – Зависимость K_n гидрогелей от соотношения исходных компонентов при дистанционном взаимовлиянии; $X=\gamma$ -ПЭИ, γ -ПАА; $Y=\gamma$ -ПАК, γ -ПМАК.

1 – γ -ПАК (68) – γ -ПЭИ (5), 2 – γ -ПАК (45) – γ -ПЭИ (5), 3 – γ -ПАК (22) – γ -ПЭИ (5), 4 – γ -ПМАК (22) – γ -ПЭИ (5), 5 – γ -ПАК (22) – γ -ПАА (16).

Как видно из рисунка 8 набухание геля-1 не зависит от соотношения компонентов для всех систем. В то же время K_n геля-1 сильно растет в присутствии другого геля, находящегося в той же среде на расстоянии, причем этот эффект меньше в случае слабого основания ПАА. Это может происходить в результате увеличения степени диссоциации поликислоты в присутствии акцепторов протона из-за переноса протона на атом азота полиоснования.



Этот эффект можно назвать «дистанционным взаимовлиянием». Кооперативный перенос наблюдался при образовании полиэлектролитного комплекса между линейной ПАК и линейным ПВП [21]. В случае гелей полиэлектролитный комплекс не может образоваться из-за удаленности одного геля от другого. Отметим, что в данном случае появляются макроионы лишенные противо ионов. Если же взять систему, состоящую из полностью заряженных компонентов, например, полиакрилат натрия (гель-1 с $K_n=180$) -гидрохлорид поли-2-метил-5-винилпиридина (гель-2 с $K_n=42$), то K_n ПАК-На равен ~165, т.е. практически не меняется.

Набухание геля-1 в большинстве случаев не зависит от расстояния до геля-2. Вопрос о влиянии расстояния между гелями на их поведение требует дополнительно отдельного рассмотрения.

Изучено влияние рН на поведение систем г-ПАК (22) – г-ПЭИ (5) с $K_n=50$ в воде. При рН=1,15 K_n снижается до 5 (подавление ионизации ПАК), а при рН=12,75 наблюдается резкое возрастание K_n до 100 (повышение степени ионизации ПАК).

Механизм такого дистанционного взаимодействия между двумя противоположно заряженными гелями может быть рассмотрен как образование некомпенсированных электрических зарядов вследствие химического связывания протонов полиоснованиями. Как результат оба геля дополнительно набухают либо из-за отталкивания одноименных зарядов каждого геля, либо из-за взаимного протяжения противоположно заряженных гелей. В данном случае первое предположение более вероятно, так как взаимное протяжение гелей должно исчезать с ростом расстояния между ними, в то время как не отмечено какого либо влияния дистанции на набухание. Внутреннее отталкивание в гелях из-за образования одноименных зарядов в сетке может быть причиной возникновения некомпенсированного заряда или моноэлектрического слоя (МЭС) на поверхности геля. Образование МЭС может быть описано следующей системой уравнений, которая включает два уравнения, описывающие распределение концентрации ионов и уравнение Пуассона.

$$\begin{aligned}\frac{d[COO^-]}{dt} &= k_2[COOH] - k_1[COO^-][H^+] = 0 \\ \frac{d[H^+]}{dt} &= D\nabla^2[H^+] - b\nabla \cdot \left(\epsilon_0 E[H^+] \right) + k_2[COOH] - k_1[COO^-][H^+] = 0 \\ -\frac{d^2\phi}{dx^2} &= 4\pi q_0 \rho\end{aligned}$$

Эти уравнения путем простых алгебраических операций могут быть приведены к аналогу хорошо известного уравнения Пуассона –Больцмана, который может быть назван обобщенным уравнением Пуассона –Больцмана:

$$-\frac{d^2\phi}{dx^2} = 4\pi q_0 \left(n_0 \exp\left(-\frac{q_0\phi}{kT}\right) - \frac{KN_0}{K + n_0 \exp\left(-\frac{q_0\phi}{kT}\right)} \right)$$

Линеаризация обобщенного уравнения Пуассона –Больцмана приводит к определению модифицированной длины Дебая, что подтверждает предположение об образовании МЭС:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{4\pi q_0^2}{kT} \left(n_0 + \frac{n_0^2}{K + n_0} \right) \phi$$

или

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} \phi$$

где аналог экранирующий длины Дебая определяется по следующей формуле:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi q_0^2}{kT} \left(n_0 + \frac{n_0^2}{K + n_0} \right)$$

Легко видеть что аналог Дебаевской экранирующей длины зависит от константы диссоциации функциональных групп геля.

Диффузионная теория набухания гидрогелей [25] может быть модифицирована с учетом образования МЭС. Численное решение соответствующих уравнений позволяет показать, что избыточны электрический заряд действительно приводит к росту набухания.

Следовательно нахождение двух гелей различной природы на некотором расстоянии друг от друга может оказывать взаимное влияние на их набухание из-за образования МЭС на поверхности гелей.

Показано, что при контактном взаимодействии двух разнородных гидрогелей происходит их частичная контракция в основном на границе соприкосновения, а при дистанционном взаимодействии-значительный рост набухания гидрогелей.

Таким образом рассмотрение макромолекулярных комплексов гидрогелей демонстрирует широкое разнообразие их поведения.

Литература

1. Bekturov E.A., Frolova V.A., Bimendina L.A. Swelling of non-ionic poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) gel in a linear poly(acrylic acid) solution // Macromol. Chem. Phys. – 1999. - Vol. 200, № 2. - P. 431-435.
2. Фролова В.А., Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интермакромолекулярный комплекс между гелем полиакриламида и линейной полиакриловой кислотой // Изв. МОН РК, сер. хим. – 2000. - № 2. - С. 39-45.
3. Osada Y., Saito Y. Mechanochemical energy conversion in a polymer membrane by thermo-reversible polymer-polymer interactions // Macromol. Chem. – 1975. - Bd. 176, № 9. - P. 2761-2764.
4. Фролова В.А., Мамытбеков Г.К., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Комплексообразование геля гидрохлорида поли(2-метил-5-винилпиридина) с полиакрилатом натрия в водной среде // Изв. МОН РК, сер. хим. – 2000. - № 5. - С. 22-29.
5. Bekturov E.A., Frolova V.A., Mamytbekov G.K. Swelling of poly(2-methyl-5-vinylpyridine) gel in linear sodium poly(vinylsulfonate) solution // Macromol. Chem. Phys. – 1998. - Vol. 199. - P. 1071-1073.
6. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Литманович Е.А. Взаимодействие противоположно заряженных сетчатых и линейных полиэлектролитов // Докл. АН СССР. – 1986. - Т. 228, № 6. - С. 1408-1411.
7. Yoo M.K., Seok W.K., Sung Y.K. Characterisation of Stimuli-sensitive Polymers for Biomedical Applications // Macromol. Chem. Macromol. Symp. – 2004. - Vol. 207 - P. 173-186.
8. Nishi S., Kotaka T. Complex-forming poly(oxyethylene)-poly(acrylic acid) interpenetrating polymer networks. 1. Preparation, structure and viscoelastic properties // Macromolecules. – 1985. - Vol. 18, № 8. - P. 1519-1525.
9. Ilmain F., Tanaka T., Kokufuta E. Interpenetrating polymer network of poly(acrylic) acid and polyacrylamide // Nature. – 1991. - Vol. 349. - P. 400.
10. Aoki T., Kawashima M., Katono H., Sanui K., Ogata N., Okano T., Sakurai Y. Temperature-Responsive Interpenetrating Polymer Networks Constructed with Poly(acrylic acid) and Poly(N,N-dimethylacrylamide) // Macromolecules. – 1994. - Vol. 27, № 4. - P. 947-952.
11. Kim S.J., Yoon S.G., Lee S.M., Lee J.H., Kim S.I. Characteristics of electrical responsive alginate/poly(diallyldimethylammonium chloride) IPN hydrogel in HCl solutions // Sensors and Actuators. – 2003. - Vol. 96. - P. 1-5.
12. Лагутина М.А., Ракова Г.В., Ярыгина Н.В., Дубровский С.А., Казанский К.С. Новые сетчатые полимеры, состоящие из цепей полиэтиленоксида и полиметакриловой кислоты // Высокомолек. соед., серия А. – 2002. - № 8. - С. 1295-1301.
13. Lowman A.M., Peppas N.A. Analysis of the Complexation/Decomplexation Phenomena in Graft Copolymer Networks // Macromolecules. – 1997. - Vol. 30, № 17. - P. 4959-4965.
14. Mikos W., Geissler E. Phase transitions of poly(acrylic acid) gels grafted with poly(N-isopropylacrylamide) side chains // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. – 1998. - Vol. 102, № 11. - P. 1589-1593.
15. Фрейнберг Ю.Ф., Сигитов В.Б. Кинетика и pH - индуцированного коллапса полиамфолитных гидрогелей на основе ВЭМЭА и АК // Вестник КазГУ, сер. хим. – 1998. - № 10 (2). - С. 61-63.
16. Исмаилова Ш.А., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Взаимодействие редкосшитой полиакриловой кислоты с азотсодержащими полимерами // Вестник КазНТУ - 2004. - №3, вып. 41. - С. 186-189.
17. Исмаилова Ш.А., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Особенности комплексообразования редкосшитой полиакриловой кислоты с гидрогелем полиакриламида // Изв. МОН РК НАН РК, сер. хим. - 2004. - №4. - С. 80-85.
18. Исмаилова Ш.А., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Межмолекулярное взаимодействие редкосшитой полиакриловой кислоты с азотсодержащими полимерами трехмерной структуры // Известия корейского научно-технического общества «КАХАК». - 2005. - №2. - С. 67-71.
19. Kokufuta E., Ogawa K., Miyake M. Polyelectrolyte complex formation between anionic and cationic nanogels in salt-free aqueous solution // Abstr. 6th Int. Symp. Polyelectrolytes. – Dresden, 2006.
20. Карпушкин Е.А., Кечежян А.С., Зезин А.Б. Интерполиэлектrolитная реакция между частицами противоположно заряженных микрогелей // Высокомолек. соед., серия Б. - 2006. - Т. 48. - С. 2053-2057.
21. Луценко В.В., Зезин А.Б., Рудман А.Р. // Высокомолек. соед. 1971, Т.Б 13. С. 396-397.

Поступила 14 июля 2007 г.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ АНИОНОВ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОНИТОВ

Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В.,
Рожкова А.Г., Хакимболатова К.Х.

Алматы, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

Методом классической полярографии исследована сорбция катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из нитратных, хлоридных и сульфатных растворов сложного состава различными полифункциональными ионитами. Установлено, что степень извлечения ионов переходных металлов зависит от природы анионов.

Гидрометаллургическую переработку полиметаллического сырья осуществляют выщелачиванием, используя, в том числе, различные кислоты. Поэтому продуктивные растворы промышленных предприятий цветной металлургии, а также сточные воды гальванических цехов могут содержать нитраты, хлориды или сульфаты переходных металлов. В связи с этим представляет научный и практический интерес изучение сорбции их ионов в зависимости от природы аниона. Известно, что многие полифункциональные аниониты способны хорошо извлекать ионы металлов из растворов их солей [1,2]. Для определения глубины сорбции применяют различные физико-химические методы, из которых наиболее точным, и менее трудоемким, является полярографический метод анализа [3]. Медь, никель и кобальт относятся к элементам, которые хорошо восстанавливаются на ртутном капельном электроде и легко определяются полярографически. Причем данный метод позволяет находить их содержание при совместном присутствии в анализируемом растворе.

Цель данной работы – полярографическое исследование влияния природы анионов на сорбционные свойства новых полифункциональных анионитов по отношению к ионам переходных металлов из многокомпонентных нитратных, хлоридных и сульфатных растворов.

Для извлечения катионов переходных металлов использовали ионообменники, синтез которых описан в работах [1,4]. Из солей меди, никеля и кобальта и их гидратов марки «х.ч.» готовили трехкомпонентные 0,005 М растворы смесей нитратов, хлоридов и сульфатов. Полярограммы снимали в термостатированной ячейке при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ на полярографе ПУ-1 на ртутном каплюющем электроде с характеристикой капилляра $m^{2/3} t^{1/3} = 4,18 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{с}^{1/2}$ при разомкнутой цепи на фоне 0,5 М NH_4Cl . В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Кислород из полярографируемых растворов удаляли продуванием аргона в течение 5 мин.

Зависимость сорбционных характеристик различных ионитов от природы анионов изучалась в ряде работ. Так авторами [5] найдено, что природа анионов существенно и неоднозначно влияет на процесс комплексообразования Cu (II) с анионитом ЭДЭ-10П. Показано, что анионы SO_4^{2-} , NO_3^- оказывают положительное влияние на величину динамической и полной сорбционной емкости, а Cl^- – отрицательное. В работе [6] установлено значительное влияние природы и концентрации анионов на сорбцию Fe (III) ионитами АН-2ФН, АН-31, ЭДЭ-10П, АВ-17, КУ-2 и КБ-2. Найдено, что в отсутствие избытка ионов SO_4^{2-} или Cl^- в растворе сорбция Fe (III) аминоксодержащими анионитами из раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ гораздо выше, чем из раствора FeCl_3 . Авторами [7] показано, что при сорбции ионов Cu (II) анионитом АН-40 из нитратных, хлоридных, ацетатных, сульфатных растворов на NO_3^- , Cl^- , Ac^- и SO_4^{2-} -формах статическая обменная емкость (СОЕ) равна соответственно 1,7; 3,11; 4,03 и 3,52 мг-экв/г. В работе [8] приводятся данные о том, что в сернокислых растворах амфолит АНКБ-2 обладает значительно большей извлекающей способностью по отношению к катионам Cu^{2+} , чем из хлоридных и нитратных растворов.

С целью сравнения сорбционных характеристик анионитов на основе аллилбромидов – олигомера эпихлоргидрина – полиэтиленimina и полиэтиленполиамина (АБ-ОЭХГ-ПЭИ и АБ-ОЭХГ-ПЭПА), 1,4-бензохинона – диглицидилового эфира резорцина –

гексаметилендиамина и полиэтиленполиамина (БХ-ДГЭР-ГМДА и БХ-ДГЭР-ПЭПА) по отношению к катионам переходных металлов при извлечении их из разных сред нами был изучен процесс сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из трехкомпонентных нитратного, хлоридного и сульфатного медь-, никель-, кобальтсодержащих растворов. Исследования проводили в статических условиях при соотношении ионит : раствор 1:100. Содержание металлов в исходных и равновесных растворах определяли полярографическим методом на фоне 0,5 М NH_4Cl . Для извлечения использовали растворы сложного состава, концентрация каждой соли в которых составляла 0,05 или 0,005 М.

Сорбционные характеристики изученных анионитов при извлечении катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из трехкомпонентных нитратных, хлоридных и сульфатных растворов приведены в табл. 1-5.

Таблица 1. - Сорбция Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из раствора смеси их нитратов различными полиэлектролитами (0,005 М раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Co^{2+}	
	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	0,27	27,6	0,67	66,6	1,00	100,0
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	0,62	61,6	0,67	66,6	1,00	100,0
БХ-ДГЭР-ПЭПА	0,44	44,2	0,55	55,0	1,00	100,0
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,00	0,0	0,67	66,6	0,17	16,6

Таблица 2.- Сорбция Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из раствора смеси их хлоридов различными полиэлектролитами (0,05 М раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Co^{2+}	
	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	2,50	25,0	0,62	6,2	2,50	25,0
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	1,75	17,6	1,25	12,4	3,74	37,6
БХ-ДГЭР-ПЭПА	1,75	17,6	3,12	31,2	3,74	37,6
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,87	8,8	2,50	25,0	4,37	43,8

Таблица 3. – Сорбция Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из раствора смеси их хлоридов различными полиэлектролитами (0,005 М раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Co^{2+}	
	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	СЕМе, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	0,85	85,0	0,78	77,6	1,00	100,0
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	0,90	90,0	0,78	77,6	1,00	100,0
БХ-ДГЭР-ПЭПА	0,80	80,0	0,78	77,6	1,00	100,0
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,70	70,0	0,78	77,6	0,58	57,6

Таблица 4.- Сорбция Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из раствора смеси их сульфатов различными полиэлектролитами (0,05 М раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Co^{2+}	
	$\text{СЕ}_{\text{Ме}}$, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	$\text{СЕ}_{\text{Ме}}$, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	$\text{СЕ}_{\text{Ме}}$, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	3,75	37,6	3,37	33,8	0,00	0,0
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	5,00	50,0	3,37	33,8	0,00	0,0
БХ-ДГЭР-ПЭПА	5,00	50,0	4,25	42,4	4,03	50,0
БХ-ДГЭР-ГМДА	2,50	25,0	4,25	42,4	0,00	0,0

Таблица 5. - Сорбция Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из раствора смеси их сульфатов различными полиэлектролитами (0,005 М раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Co^{2+}	
	$\text{СЕ}_{\text{Ме}}$, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	$\text{СЕ}_{\text{Ме}}$, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	$\text{СЕ}_{\text{Ме}}$, мг-экв/г	Степень извлече- ния, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	0,89	88,8	0,67	67,6	1,00	100,0
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	0,89	88,8	0,67	67,6	1,00	100,0
БХ-ДГЭР-ПЭПА	0,81	81,2	0,67	67,6	0,00	100,0
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,68	67,6	0,67	67,6	0,35	35,0

Сравнивая полученные данные, можно заключить, что все аниониты извлекают ионы меди из нитратных растворов гораздо хуже, чем из хлоридных и сульфатных, в которых их сорбционная емкость приблизительно одинакова. Следует отметить, что смолы АБ-ОЭХГ-ПЭИ и БХ-ДГЭР-ПЭПА сорбируют катионы Cu^{2+} несколько лучше из сульфатных растворов, чем из хлоридных. И наоборот, степень извлечения ионов Cu^{2+} анионитами АБ-ОЭХГ-ПЭПА и БХ-ДГЭР-ГМДА немного выше из хлоридных растворов, чем из сульфатных. Природа полимеров практически не сказывается на сорбции катионов Ni^{2+} , которые лучше всего извлекаются из хлоридных растворов. Сорбционные характеристики анионитов по отношению к ионам Ni^{2+} при их извлечении из сульфатных и нитратных растворах существенно не отличаются, хотя в присутствии анионов SO_4^{2-} они несколько выше, чем при наличии в растворах NO_3^- ионов. Ионы Co^{2+} в полной мере сорбируются всеми анионитами, за исключением БХ-ДГЭР-ГМДА, для которого степень их извлечения уменьшаются в ряду: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$.

Из табл. 2-5 видно также, что сорбция катионов переходных металлов, независимо от присутствия различных анионов в растворе, значительно увеличивается при разбавлении растворов в 10 раз. Как известно [9], общая причина различного поведения солей обусловлена разным взаимодействием ионов с растворителем, в нашем случае – водой. Гидратные оболочки уменьшают стремление ионов к ассоциации. В растворах проявляется взаимное влияние катионов и анионов, выражающееся в деформации электронных оболочек и изменяющееся с изменением концентрации раствора. С увеличением концентрации электролита наблюдается снижение подвижности ионов. Кроме того, вокруг положительного иона образуется атмосфера с отрицательным зарядом, вокруг отрицательного иона – атмосфера с положительным зарядом. Чем более разбавлен раствор, тем ионная атмосфера менее плотная и занимает больший объем. Чем концентрированнее раствор, тем плотность ионной атмосферы становится больше, а размер атмосферы соответственно меньше. Этими факторами и объясняется лучшая сорбция катионов тяжелых металлов из 0,005 М растворов.

Концентрация растворов и природа анионов влияют и на время установления равновесного состояния. Так, при извлечении катионов меди, никеля и кобальта из 0,05 М

хлоридного раствора анионитом АБ-ОЭХГ-ПЭПА оно составляет соответственно 30, 10 и 30 мин. Сорбция этих ионов из более разбавленного 0,005 М хлоридного раствора замедляется. Основная часть Ni^{2+} и Co^{2+} при этом извлекается за 3 ч, а по ионам Cu^{2+} равновесное состояние не устанавливается и в течение 24 ч. При сорбции из 0,005 М сульфатного раствора равновесие в отношении ионов Ni^{2+} и Co^{2+} достигается быстрее (за 1 ч), чем из хлоридного раствора. Аналогичный факт приводится в работе [7], где было установлено, что анионы влияют на время установления равновесия при извлечении ионов Tl^+ из хлоридных, сульфатных и нитратных растворов катионитом КУ-2, которое составляло из TlCl и TlNO_3 - 5 мин, а из Tl_2SO_4 - 15 мин.

Авторы [7] объясняют анионный эффект поляризационным действием. Кристаллографические радиусы Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-} равны соответственно 1,81; 2,64 и 3,05 Å, а чем крупнее анион, тем сильнее он поляризуется, поскольку его внешние электроны находятся дальше от ядра. Чем более поляризуем анион, тем сильнее он гидратируется, что, в конечном счете, увеличивает размеры поляризованной частицы. В работе [10] приводятся следующие значения поляризуемости ($\alpha \cdot 10^{-24}$, см³): Cl^- 3,69, NO_3^- 11,70, SO_4^{2-} 15,50. В то же время эти анионы обладают сравнительно небольшим поляризующим действием, величина которого для этих анионов составляет Cl^- 0,3, NO_3^- 0,15, SO_4^{2-} 0,23. Кроме того, анионы могут входить в состав как внешней, так и внутренней координационной сферы. Данные анионы обладают различной комплексообразующей способностью: Cl^- , SO_4^{2-} относятся к комплексообразующим анионам, а анион NO_3^- не обладает тенденцией к комплексообразованию [11]. На процесс комплексообразования, помимо природы катионов и анионов солей, большое влияние оказывают также молекулы воды, участвующие в образовании гидратной оболочки как катионов, анионов, так и самого полимерного лиганда [12]. Немаловажным фактором являются изменения, происходящие в ближней и дальней гидратной оболочке ионов и молекул. Так, например, определенная группа катионов и анионов вызывает увеличение прочности связей молекул воды, составляющих ближайшую гидратную оболочку, и последующих гидратных слоев, тем самым, упорядочивая структуру воды вблизи иона. Другая группа анионов и катионов, в том числе анион NO_3^- , вызывают противоположный разупорядочивающий эффект и разрыхляет структуру воды. Процесс формирования полимерметаллических комплексов сопровождается увеличением числа связей центрального иона с донорными атомами лиганда, в результате чего происходит высвобождение молекул воды из внутренних координационных сфер исходных ионов, а ионы NO_3^- в отличие от ионов SO_4^{2-} способствуют ослаблению связей между молекулами воды в сольватационных оболочках и переходу системы в более рыхлое состояние. Этим и объясняется небольшая устойчивость этих комплексов.

Таким образом, установлено влияние природы анионов на сорбцию катионов переходных металлов. Максимальной сорбционной способностью обладает полиэлектролит АБ-ОЭХГ-ПЭПА у которого степень извлечения катионов Cu^{2+} и Co^{2+} из 0,005 М хлоридного раствора достигает 90 и 100% соответственно, что делает перспективным его применение для концентрирования этих ионов из разбавленных растворов. Найдено, что при сорбции из трехкомпонентного 0,005 М нитратного медь-, никель-, кобальтсодержащего раствора ионит БХ-ДГЭР-ГМДА проявляет большую селективность, по отношению к ионам Ni^{2+} , что позволит его использовать для отделения ионов Ni^{2+} от катионов Cu^{2+} и Co^{2+} .

Литература

1. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Рожкова А.Г., Исакова Р.А. Полифункциональные иониты на основе олигомера эпихлоргидрина // Журн. прикл. химии. 2005. Т.78, Вып. 10. С. 1629-1633.
2. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука. 1986. 304 с.
3. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.: Гос.науч.-техн. изд-во хим. лит.-ры. 1959. 772 с.
4. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мухитдинова Б.А., Исакова Р.А., Рожкова А.Г. Иониты на основе 1,4 – бензохинона, диглицидилового эфира резорцина и полиаминов // Известия НАН РК. Сер. хим. 2004. № 5. С.39-42.
5. Гущану В.Л., Догару Г.Н. Влияние анионов на комплексообразование меди (II) с анионитом ЭДЭ-10П. I. Оценка влияния анионов из слабых кислотных растворов // Журн. физ. химии. 1980. Т.54, Вып. 8. С. 2092-2094.

6. Гуцану В.А., Гафийчук В.А. Влияние концентрации Cl^- и SO_4^{2-} в растворе на сорбцию $\text{Fe}(\text{III})$ ионами // Журн. физ. химии. 1986. Т.60, Вып.7. С.1824-1826.
7. Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. Алма-Ата: Наука. 1986. 248 с.
8. Ласкорин Б.Н., Федерова Л.А., Жукова Н.Г., Голдобина В.А. Исследование комплексообразующих свойств амфотерного ионита с пиридинкарбоксильными группами // Журн. прикл. химии. 1974. Т.47, № 6. С.1248-1253.
9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия. 1976. 488 с.
10. Решетников Н.А. О комплексообразовании солевых расплавов // Журн. неорг. химии. 1964. Т.9, Вып.9. С.2210-2218.
11. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир. 1971. 280 с.
12. Оспанова А.К. Физико-химические основы образования координационных соединений металлов и подгрупп с полиэтиленимином и унитиолом. Автореферат докт.дис. Алматы. 2002. 52 с.

Поступила 28 июня 2007 г.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНАЛЬГЕТИКОВ

Искакова Т.К.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК,
ул. Ш. Уалиханова, 106, г. Алматы*

На примере синтеза и изучения свойств пиразолинов пиперидинового ряда продемонстрированы возможности разработанного методологического подхода к созданию новых потенциальных анальгетиков. Выявлены некоторые зависимости между химической структурой синтезированных веществ и их фармакологическим действием.

Стратегия органического синтеза по созданию новых лекарственных средств, прежде всего, должна быть нацелена на разработку комплексного методологического подхода к этой проблеме. Безусловно синтетические исследования играют первостепенную роль, однако выявление определенных закономерностей между структурой веществ и их фармакологической активностью несомненно должно определять их направление и способствовать дальнейшему развитию. Задача специалистов, занимающихся созданием потенциально биологически активных соединений заключается в том, чтобы на основании известных данных, насколько возможно, более точно предсказать поведение химических соединений, найти удобный путь их синтеза, получить целевые вещества, а затем, проанализировав результаты фармакологического скрининга, продолжить исследования, опираясь на приобретенный опыт.

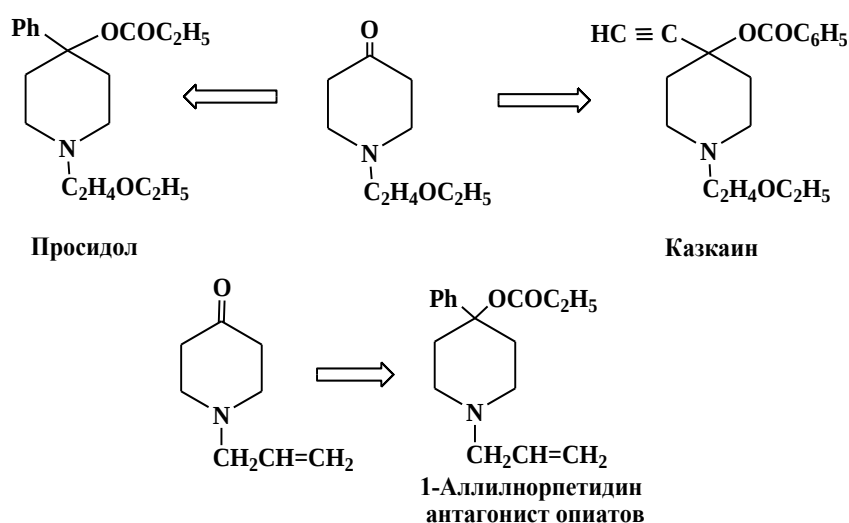
Большинство фармакологически активных соединений пиперидинового ряда, синтезированных в лаборатории химии лекарственных веществ Института химических наук МОН РК, в немалой мере явилось результатом разработки методологического подхода, необходимость которого возникла в процессе проведения исследований. Стимулом этой работы служит представление о том, что направленный синтез потенциально биологически активных соединений непосредственно связан с осуществлением главного постулата «сходные по строению вещества проявляют сходную активность», а также убеждение в том, что структурная модификация известных лекарственных средств, таких как анальгетик *просидол* и местный анестетик и антиаритмик *казкаин* открывает новые возможности [1, 2].

Синтетической мишенью служит 1-(2-этоксиэтил)пиперидон-4 [3], составляющий основу методологии поиска и создания лекарственных средств, которая привела к разработке эффективных методов синтеза его моно- и бициклических производных. В течение ряда лет химическая модификация указанного кетона сводилась к вариации заместителей в периферийной части молекулы и не затрагивала природу самой циклической системы. В

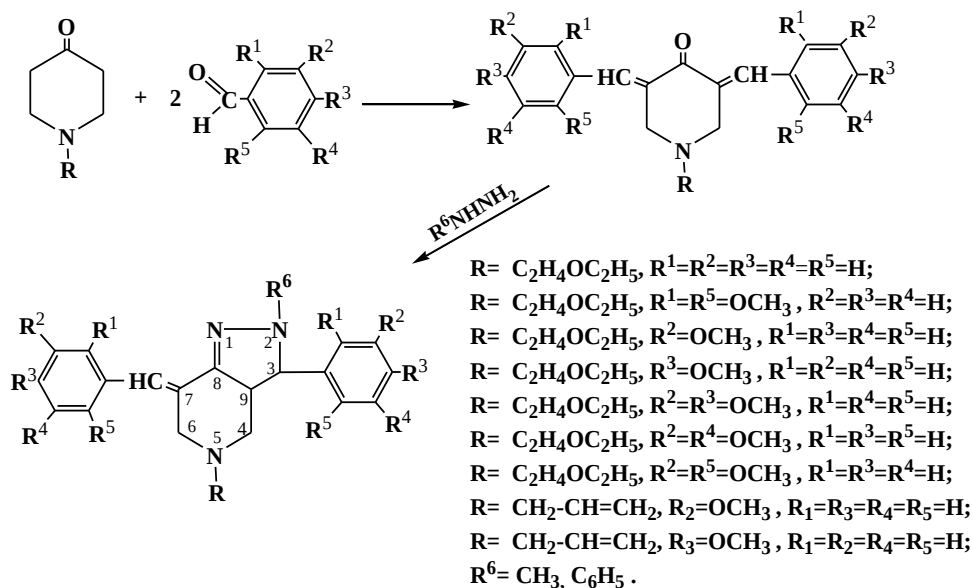
результате установлен факт, что сравнительно простые молекулы обнаружили фармакологическую активность, способствовавший дальнейшему развитию исследований по синтезу соединений, обладающих заданной активностью.

Известно [6], что благодаря простоте синтеза и высокой фармакологической активности наряду с малой токсичностью пиперазины нашли широкое применение в медицине и ветеринарии. Существенная химическая модификация 1-(2-этоксиэтил)пиперидона-4, изменяющая природу самой циклической системы, привела к бициклическим соединениям [4, 5], среди которых особое место занимают пиперидинопиразолины. Следует отметить, что целенаправленная химическая модификация, позволяющая объединить в одну молекулу два фармакофорных фрагмента: N-замещенный пиперидиновый и пиразолиновый циклы, по-видимому, должна привести к новым потенциально биологически активным соединениям.

Объектами настоящего исследования являются 1-(2-этоксиэтил)пиперидон-4 и 1-аллилпиперидон-4 – синтон 1-аллилнорпетидина [7], обладающего антагонистическим действием к морфину.



В связи с вышесказанным представляло интерес синтезировать новые бициклические пиперидиновые производные, содержащие вышеуказанные фармакофорные группы, которые, с одной стороны, привели бы к появлению выраженной анальгетической активности, а, с другой, обеспечили бы антагонистическое действие к опиатам.



Наиболее распространенным способом получения пиразолинов является взаимодействие гидразина или его монозамещенных производных с α,β -непредельными альдегидами и кетонами (халконами). Наличие двух двойных связей, сопряженных с карбонильной группой, придает им исключительно высокую реакционную способность, что способствует их использованию в качестве синтонов новых циклических систем [7].

Поскольку N-замещенные 3,5-диарилиденпиперидин-4-оны получены реакцией альдольно-кратоновой конденсации 1-(2-этоксиэтил)- и 1-аллилпиперидонов-4 с различными ароматическими альдегидами. Взаимодействие 3,5-диарилиденпиперидин-4-онов с метилили фенилгидразином приводит к образованию соответствующих 7-арилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2-фенил(метил)-5-R-3-арил-2Н-пиразоло-[4,3-с]пиридинов.

Результаты фармакологического скрининга подтвердили правильность выбранной стратегии. Установлено, что полученные соединения обладают низкой токсичностью, как и их предшественники – пиразолины, и высоким обезболивающим действием, как пиперидины.

Так, в ряду производных (2-этоксиэтил)пиперидона-4 почти все соединения за исключением 2,5- и 3,5-диметоксифенилзамещенных пиперидинопиразолинов малотоксичны, причем можно заметить (рисунок 1), что введение метоксигруппы в мета-положение фенильного кольца несколько снижает токсичность соединения, а «перемещение» OCH_3 группы в пара-положение позволяет достичь наименьшего токсического эффекта (1500 мг/кг).

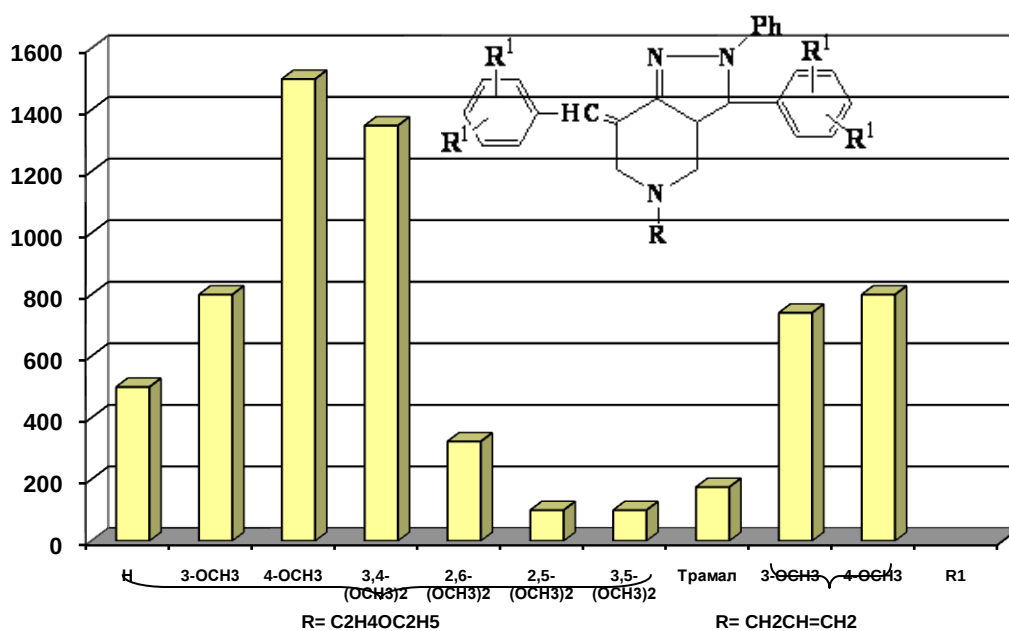


Рисунок 1. Токсичность 7-арилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2-фенил-5-R-3-арил-2Н-пиразоло[4,3-с]пиридинов, ЛД₅₀, мг/кг

Замена этоксиэтильного радикала при атоме азота на аллильный в пиперидинопиразолине практически не сказывается на токсичности 3-метоксифенилпроизводного, но при этом у 4- OCH_3 -фенилзамещенного пиперидинопиразолина она увеличивается почти вдвое. Можно заметить, что с увеличением числа метоксигрупп в ароматическом кольце молекулы пиперидинопиразолинов, токсичность соединений возрастает (рисунок 1).

Изучение анальгетической активности новых бициклических пиразолинов на модели «Tail-flick» (0,1%-ный р-р, 1 мг/кг внутривенно) показало, что 7-арилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2-фенил(метил)-5-R-3-арил-2Н-пиразоло[4,3-с]пиридины обладают анальгетическим действием. Самой высокой анальгетической активностью обладает

пиперидинопиразолин с незамещенным фенильным заместителем, по продолжительности общей анальгезии он 1,7 раза превышает по действию трамал (рисунок 2). Кроме того, следует отметить, что в эксперименте на животных у трамала не наблюдалось развития полной анальгезии, в то время как продолжительность полной анальгезии, вызываемой 7-бензилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2-фенил-5-(2-этоксиэтил)-3-фенил-2Н-пиразоло[4,3-с]-пиридином, составляет $100,0 \pm 17,32$ мин, причем его токсический эффект меньше, чем у трамала в 2,9 раза.

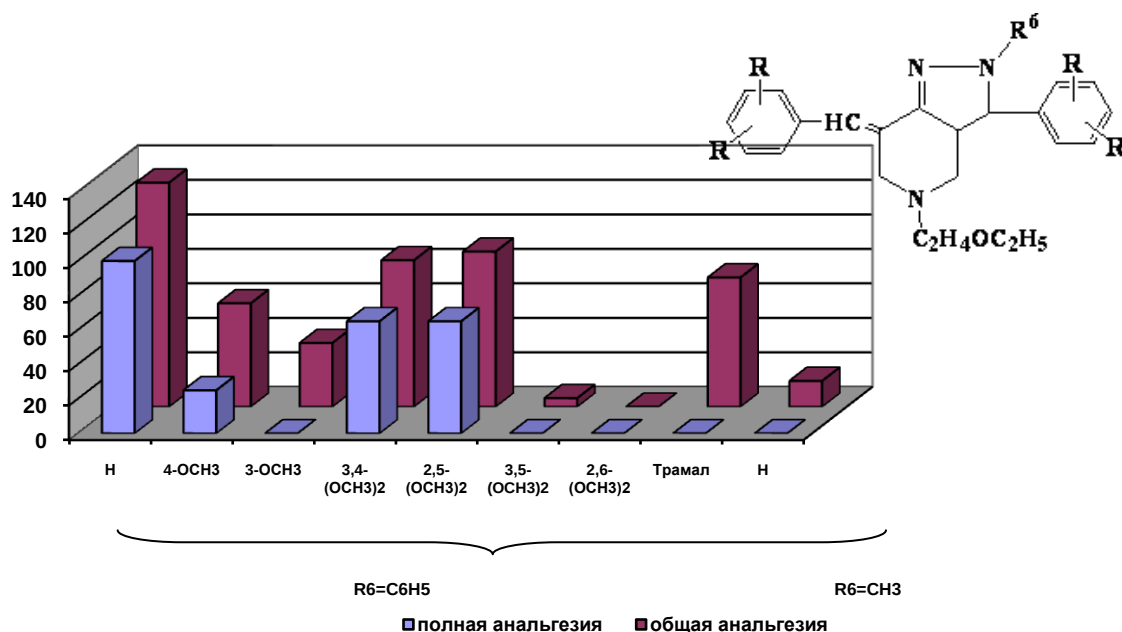


Рисунок 2. Продолжительность полной и общей анальгезии 7-арилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2-фенил(метил)-5-(2-этоксиэтил)-3-арил-2Н-пиразоло[4,3-с]пиридинов, мин

Замена фенильной группы во 2-ом положении пиразолинового кольца на метильную приводит к значительному понижению активности (продолжительность общей анальгезии снижается до 15 мин) вплоть до потери полного обезболивания.

Введение метоксизаместителя в орто- или мета-положение фенильного кольца негативно сказывается на активности соединений: наблюдается падение активности в ряду $H > 4-ОСН_3 > 3-ОСН_3$. Дополнительная метоксигруппа в фенильном кольце приводит к росту активности в ряду $2,6-(ОСН_3)_2 < 3,5-(ОСН_3)_2 < 2,5-(ОСН_3)_2 < 3,4-(ОСН_3)_2$. Следует обратить внимание на то, что 2,5- и 3,4-диметоксифенилпиразолопиридины обладают обезболивающим действием, причем по продолжительности общей анальгезии они в 1,3 раза превышают действие эталонного препарата трамал.

Как показал первичный фармакологический скрининг, продуктам гетероциклизации 3,5-диарилиденпиперидин-4-онов с фенилгидразином – пиперидинопиразолинам также свойственно местноанестезирующее, спазмолитическое, антибактериальное и антиаритмическое действие, причем на модели масляной окклюзии коронарной артерии антиаритмическая активность подтвердилась у 5-(2-этоксиэтил)-7-(4-метоксибензилиден)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2-фенил-3-фенил-2Н-пиразоло[4,3-с]пиридина.

Таким образом, можно констатировать, что химическая модификация 1-(2-этоксиэтил)пиперидона-4 путем усложнения циклической системы, привела к бициклическим соединениям, которые, как и ожидалось, обладают высоким фармакологическим действием.

Литература

1. Пат. 527 РК. Гидрохлорид 1-(2'-этоксизтил)-4-фенил-4-пропионил-оксипиперидина, обладающий анальгетической активностью (Просидол) / Пралиев К.Д., Ю В.К., Соколов Д.В., Босяков Ю.Г., Куриленко В.М., Хлиенко Ж.Н., Моисеева Л.М., Четвериков В.П., Тетеньчук Э.В., Нурахов С.Н.; опубл. 29.07.94, Бюл. РК № 1. - 8 с.
2. Пат. 3137 РК. Гидрохлорид 1-(2-этоксизтил)-4-этинил-4-бензоилокси-пиперидина, обладающий местноанестезирующей активностью / Пралиев К.Д., Исин Ж.И., Ю В.К., Тараков С.А., Босяков Ю.Г., Утепбергенова Р.К., Шин С.Н., Кадырова Д.М.; опубл. 15.03.96, Бюл. №1. - 5 с.
3. Пат. 1336502 РФ. 1-(2-Этоксизтил)-4-кетопиперидин в качестве промежуточного соединения для синтеза гидрохлорида 1-(2'-этоксизтил)-4-фенил-4-пропионилоксипиперидина, обладающего анальгетической активностью / Ю В.К., Пралиев К.Д., Соколов Д.В.
4. Исакова Т.К., Шин С.Н., Жуманова Н.А., Жаксимаева Ж.М., Пралиев К.Д., Ю В.К., Берлин Даррел К. 7-Замещенные 3-алкоксиалкил-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонаны как фармакологически активные вещества // Матер. конф. по состоянию и перспектив развития орган. химии в Республике Казахстан. - Алматы - Шымкент, 2002. - С. 155-158.
5. Пралиев К.Д., Бекетов К.М., Исакова Т.К., Жуманова Н.А., Берганаева Г.Е., Ю В.К. Некоторые пиперидинопиразолины: синтез и строение // Изв. НТО «КАХАК». - 2003. - №2 (9) - С. 61-66.
6. Кост А.Н., Ершов В.В. Синтез и свойства пиразолинов // Успехи химии - 1958. - Т. 27, №4. - С. 431-458.
7. Thorp R.H., Walton E. New analgesics. II. Further homologs of pethidine and the pharmacology of these and other compounds // J. Chem. Soc. - 1947. - P. 559-561.

Поступила 10 июля 2007 г.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТА И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ НА КИСЛОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni/Ca(H)ММ-КАТАЛИЗАТОРОВ И НАПРАВЛЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАНА

Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Комашко Л.В.

*Алматы, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
e-mail: nataliakorn77@rambler.ru, nelly_zakarina@rambler.ru*

Исследована гидроконверсия н-гексана на Ni/Ca(H)ММ-катализаторах, модифицированных различными цеолитами и гетерополикислотами при атмосферном давлении, в интервале температур 250-400⁰С. Изучено изменение направления реакции в зависимости от модифицирующих добавок и кислотных свойств катализаторов.

В последнее время предъявляются все более жесткие требования к качеству топлив, растет актуальность разработки и производства катализаторов гидроизомеризации легких бензиновых фракций, т.к. этот процесс позволяет повысить октановое число бензина без использования экологически вредных соединений (ароматические углеводороды, тетраэтилсвинец и др.) [1].

В настоящее время в процессах изомеризации н-алканов в основном используют бифункциональные катализаторы с благородным металлом. Для удешевления производства, актуальным представляется применение никеля в качестве металлического компонента катализаторов и использование природных глин в качестве носителей [2]. Целью данной работы была разработка и исследование каталитической активности Ni-нанесенных катализаторов в процессе гидроконверсии н-гексана на основе природного монтмориллонита. Для формирования кислотных центров различной природы и силы используют модифицирующие добавки в виде цеолитов и гетерополикислот (ГПК) [3]. Введение гетерополикислот также оказывает диспергирующее влияние на частицы никеля на носителе [4].

Экспериментальная часть

Исследована серия Ni-катализаторов в реакции гидроконверсии н-гексана. Катализаторы готовили методом пропитки матрицы раствором нитрата никеля по влагеомкости, матрицу готовили из активированного Са-монтмориллонита и цеолита.

Использовали Са-монтмориллонит (СаММ) Таганского природного месторождения, синтетические цеолиты в Н-формах: ZSM-5 (модуль 39,5), Y (модуль 3,6) и морденит (модуль 10), а также два вида гетерополикислот (SiMo_{12} и PW_{12}). Содержание ГПК составляло 1 масс.%, цеолита – 15% и никеля – 5% во всех исследованных образцах.

Катализаторы формовали, сушили на воздухе и в сушильном шкафу при температуре 150°C , после чего ступенчато прокачивали в трубчатой печи в токе воздуха и восстанавливали в водороде при температуре 200 и 450°C .

Испытания проводили в проточном реакторе на 5 см^3 катализатора при атмосферном давлении, в интервале температур $250\text{--}400^{\circ}\text{C}$, мольном соотношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14} = 3,5$, объемной скорости подачи н-гексана $0,82\text{ час}^{-1}$ [4]. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «модель 3700» с капиллярной колонкой, заполненной скваланом. Было определено суммарное количество кислотных центров (КЦ), а также их распределение по силе, методом термодесорбции аммиака (ТПД NH_3).

Результаты и их обсуждение

В качестве матрицы для приготовления катализаторов был использован СаММ, активированный кислотой. В таблице 1 показаны текстурные характеристики глин в исходной и активированной формах.

Таблица 1 – Текстурные характеристики природного Таганского монтмориллонита в исходной и активированной кислотой формах

Образец	$S_{\text{уд.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср.}}, \text{ нм}$	Суммарный истинный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Са-ММ	72,4	6,4	0,182
НММ	179	6,5	0,290

Из таблицы 1 видно, что после активации глины кислотой поверхность увеличивается ~ в 2,5 раза. Суммарный истинный объем пор также значительно увеличивается. Средний диаметр пор меняется незначительно, но на НММ распределение пор смещается в область мезопор.

Первым этапом исследований было изучение Ni/Ca(H)ММ-катализаторов, модифицированных различными цеолитами в реакции гидроконверсии н-гексана.

Данные по степени превращения и селективности по C_{4+} - и C_6 -углеводородам сведены в таблицу 2.

Как видно из таблицы 2 степень превращения н-гексана растет с повышением температуры. При температурах выше 350° основной вклад в конверсию вносят газообразные $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ -углеводороды, что указывает на преобладание гидрокрекинга над другими процессами при повышенных температурах. На катализаторе без цеолита при температуре 250° селективность по всем изомерам составляет 100%, при повышении температуры до 350° это значение уменьшается более чем в 10 раз. При температуре 400° н-гексан подвергается гидрокрекингу с образованием газообразных $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ – углеводородов. При внесении цеолита в состав катализатора в изомеризате идентифицированы изо- C_5 -, C_6 - и C_7 - углеводороды при всех изученных температурах. Конверсия н-гексана на цеолитсодержащих катализаторах уменьшается в зависимости от природы вводимого цеолита в ряду:

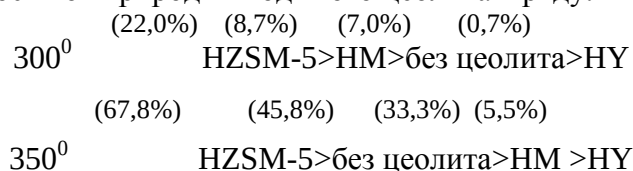
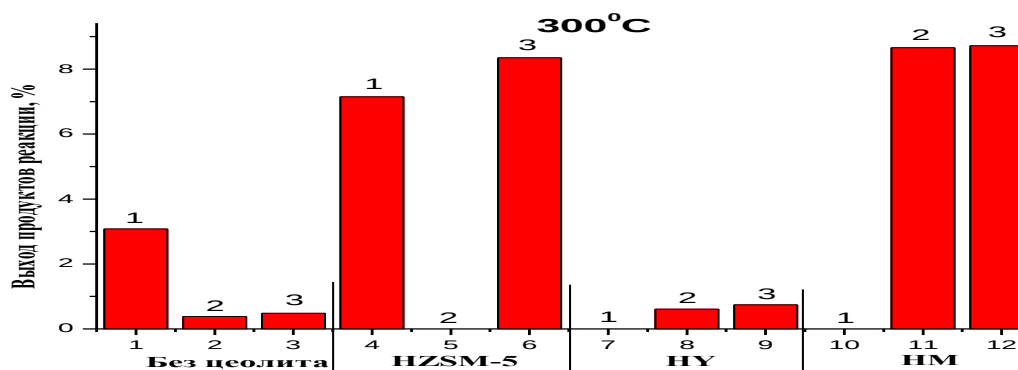


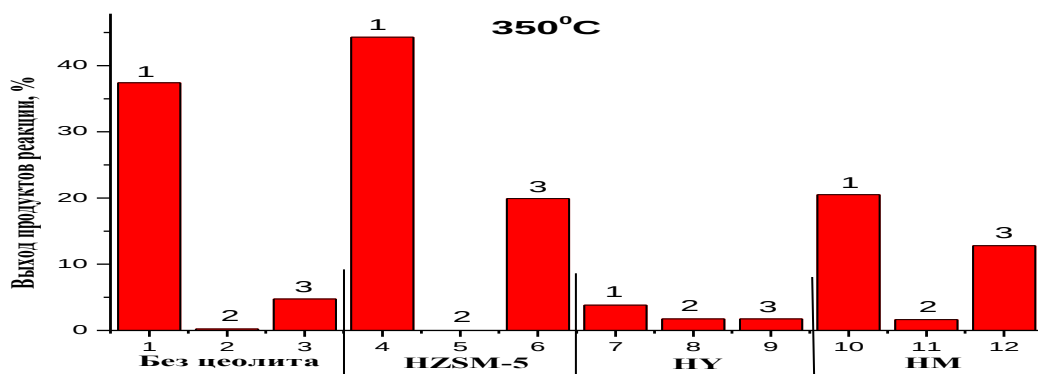
Таблица 2 – Зависимость конверсии н-гексана и селективности по C_{4+} -и C_6 -углеводородам от состава катализатора и температуры процесса

Состав катализатора	Температура, °C	α , %	$S_{C_{4+}}$	S_{C_6}
Ni/Ca(H)MM	250	0,3	100	100
	300	7,0	6,9	5,4
	350	45,8	10,4	0,4
	400	89,3	0	0
Ni/Ca(H)MM/ ZSM-5	250	0	0	0
	300	22,0	40,0	0
	350	67,8	29,4	0
	400	85,3	12,6	0
Ni/Ca(H)MM/ HY	250	0,3	100	64,8
	300	0,7	100	82,3
	350	5,5	31,7	31,7
	400	38,4	21,8	2,6
Ni/Ca(H)MM/ HM	250	1,5	100	21,3
	300	8,7	100	99,6
	350	33,3	38,4	5,0
	400	89,2	17,6	0

Наиболее высокая конверсия н-гексана наблюдается на катализаторе, в состав которого входит цеолит HZSM-5. При температуре 300°C на этом катализаторе изо- C_6 -углеводороды не образуются, но значительно растет количество C_{4+} -изомеров, по сравнению с катализатором без цеолита, в основном за счет образования изобутана и 2,2-диметилпропана (рисунок 1). При добавлении HY и HM идет подавление газообразования с одновременным увеличением выходов изомерных углеводородов, максимальные выходы наблюдаются на катализаторе с HM.

Максимальная селективность по C_6 -изомерам при температуре 300°C, равная 99,6%, наблюдается на катализаторе, модифицированном морденитом. При дальнейшем повышении температуры начинает превалировать процесс гидрокрекинга и выходы C_1 - C_3 – углеводородов растут на всех составах катализаторов. Выход C_{4+} -изомеров также значительно увеличивается по сравнению с бесцеолитным катализатором, за исключением катализатора с HY (рисунок 1). Наиболее высокие значения конверсии наблюдались на Ni/Ca(H)MM/ZSM-5-катализаторе (таблица 2), но при этом на данном составе превалируют процессы гидрокрекинга.





1 – C₁-C₃- углеводороды; 2 – ΣC₆- изомеров; 3 – ΣC₄₊-изомеров

Рисунок 1 – Состав продуктов реакции на Ni/Ca(H)MM-катализаторах , модифицированных различными цеолитами.

Ранее было показано [5], что внесение гетерополиокислот в катализаторы приводит к увеличению выхода изомерных углеводородов. В связи с этим Ni/Ca(H)MM/ZSM-5-катализатор был дополнительно модифицирован двумя гетерополиокислотами (SiMo₁₂ и PW₁₂), результаты исследований сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Степень превращения н-гексана, селективность и выход C₁-C₃-углеводородов на Ni/Ca(H)MM/ZSM-5-катализаторе, модифицированном гетерополиокислотами

Состав Кт	Температура, °C	α, %	ΣC ₄₊ , %	ΣC ₆ , %	Выход C ₁ -C ₃ -УВ
Ni/Ca(H)MM/ ZSM-5	250	-	-	-	-
	300	22.0	40.0	-	7.15
	350	67.8	29.4	-	44.3
	400	85.3	12.6	-	74.5
Ni/Ca(H)MM/ ZSM-5/SiMo ₁₂	250	13.4	43.8	5.7	2.1
	300	63.0	28.6	0.9	24.5
	350	84.5	1.2	0.2	44.7
	400	95.7	12.1	-	67.8
Ni/Ca(H)MM/ ZSM-5/PW ₁₂	250	5.9	14.7	8.9	5.1
	300	33.7	31.0	2.1	10.9
	350	66.4	19.3	0.4	34.2
	400	84.1	34.7	0.1	41.7

Из таблицы 3 видно, что при внесении ГПК в Ni/Ca(H)MM/ZSM-5-катализатор конверсия значительно возрастает при всех изученных температурах. На катализаторе без ГПК при 250⁰ не идет процесс гидроконверсии н-гексана, в то время как на катализаторах с SiMo₁₂ и PW₁₂ конверсия приобретает значения 13,4 и 5,9%, соответственно. При дальнейшем повышении температуры процесса, значение степени превращения продолжает расти и максимальное значение соответствует катализатору с SiMo₁₂ при температуре 400⁰ (95,7%). При 250-300⁰C конверсия н-гексана возрастает в ряду:

Без ГПК < PW₁₂ < SiMo₁₂

При температурах выше 350⁰ конверсия растет при переходе от PW₁₂ к SiMo₁₂, в обоих случаях катализатор, модифицированный SiMo₁₂-ГПК, проявляет максимальную активность.

Селективность по C₆-изомерам при всех изученных температурах растет в ряду:

Без ГПК < SiMo₁₂ < PW₁₂

Катализатор, модифицированный PW_{12} -ГПК, проявляет наибольшую активность в изомеризации н-гексана, в то время как на катализаторе без ГПК изомерные C_6 -углеводороды вообще не образуются (таблица 3). На Ni-катализаторе, модифицированном PW_{12} , при высоких температурах образуется наименьшее количество C_1 - C_3 – углеводородов. Максимальный выход газов наблюдается на катализаторе без ГПК при температуре 400^0 (74,5%). Введение гетерополиоксидов способствует образованию изо- C_4 -, $-C_5$ - и $-C_7$ -углеводородов. Так, в изомеризате на Ni-катализаторах с гетерополиоксидными кислотами были обнаружены 2-метилбутан; 2,4-диметилпентан; 3,3-диметилпентан и 2-метилгептан, на Ni-катализаторе без ГПК эти продукты не обнаружены.

Для определения суммарного количества кислотных центров (КЦ) и их распределения по силе катализаторы были исследованы методом термодесорбции аммиака. Результаты показаны в таблице 4.

Таблица 4- Кислотные характеристики Ni/Ca(H)MM-катализаторов, модифицированных цеолитами и ГПК

Состав	$T_{дес}, ^0C$	Кол-во К. Ц, Мкмоль $NH_3/г$ Кт	Относительное кол-во К. Ц, %	Σ кол-во КЦ
Ni/Ca(H)MM	104,1	24,4	14,6	168,0
	216,4	119,3	71,0	
	351,9	24,3	14,4	
Ni/Ca(H)MM/ ZSM-5	118,6	55,9	29,4	191
	249,8	128,3	67,2	
	345,0	6,8	3,4	
Ni/Ca(H)MM/ HY	141,8	104,1	31,0	335,4
	269,9	182,7	54,5	
	437,6	48,6	14,5	
Ni/Ca(H)MM/ HM	133,2	18,6	8,0	233
	245,2	164,6	70,6	
	504,4	49,8	21,4	
Ni/Ca(H)MM/ ZSM-5/SiMo ₁₂	214,6	145,7	70,7	206
	364,9	45,9	22,3	
	443,4	14,4	7,0	
Ni/Ca(H)MM/ ZSM-5/ PW_{12}	141,8	85,3	46,3	184
	241,0	46,5	25,3	
	384,7	52,2	28,4	

При добавлении цеолитов в Ni/Ca(H)MM-катализатор, суммарное количество кислотных центров значительно растет. Так, на исходном образце это значение составляет 168,0 мкмоль $NH_3/г.Кт$. При внесении в состав цеолита ZSM-5 сумма КЦ увеличивается до 191,0 мкмоль $NH_3/г.Кт$, HM – до 233 мкмоль $NH_3/г.Кт$, а максимальное значение соответствует катализатору с HY и составляет 335,4 мкмоль $NH_3/г.Кт$, т.е. увеличивается в два раза. На катализаторе с морденитом появляется интенсивный высокотемпературный пик десорбции при $504,4^0C$ (49,8 мкмоль $NH_3/г.Кт$). Наибольшее количество среднесвязанного аммиака соответствует катализатору, модифицированному цеолитом HY (таблица 4), 182,7 мкмоль $NH_3/г.Кт$, что составляет 54,5% от суммарного количества КЦ. На этом же катализаторе самый интенсивный пик, соответствующий слабым кислотным центрам – 104,1 мкмоль $NH_3/г.Кт$.

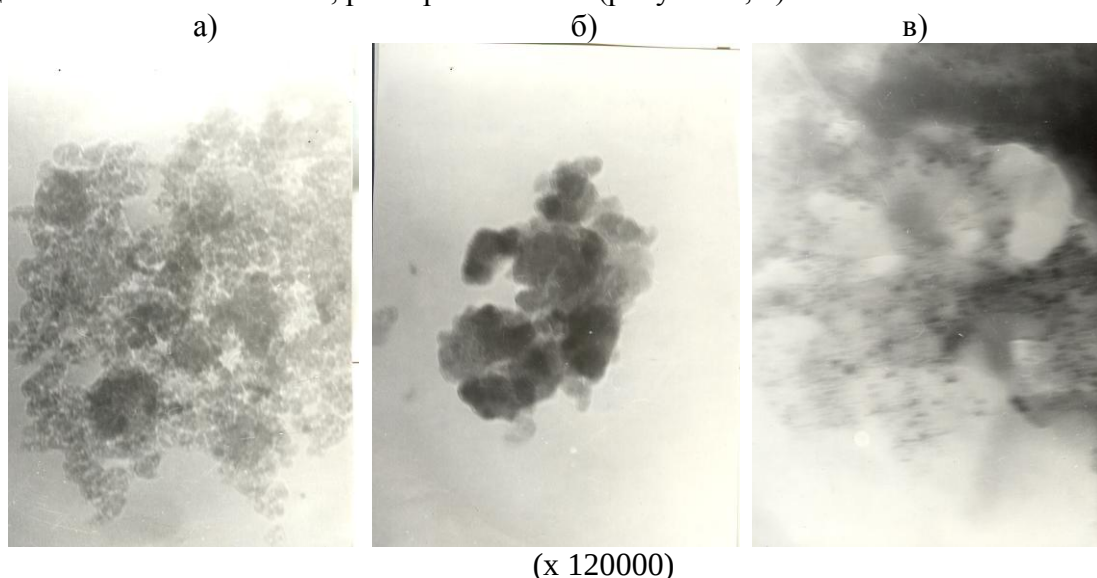
Известно, что за процесс изомеризации углеводородов отвечают слабые и средние кислотные центры, в то время как на сильных КЦ протекают реакции с разрывом углеродной цепи [6], количество КЦ определенной силы изменяется в зависимости от состава катализатора. Так, при модифицировании Ni/Ca(H)MM-катализатора гетерополиоксидными кислотами

суммарное количество кислотных центров увеличивается незначительно, но на катализаторе с SiMo_{12} самый интенсивный пик, соответствующий кислотным центрам средней силы. При добавлении PW_{12} -ГПК наблюдается наименьшее количество средних КЦ (46,4 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г.Кт}$), интенсивность пиков на этом катализаторе смещается в высокотемпературную область. При добавлении гетерополиоксидов пики смещаются в более низкотемпературную область десорбции NH_3 , чем объясняется подавление процесса гидрокрекинга и увеличение доли гидроизомеризации.

Катализатор состава $\text{Ni}/\text{Ca}(\text{H})\text{MM}/\text{ZSM-5}/\text{SiMo}_{12}$ был дополнительно изучен методом электронной микроскопии для определения состояния никеля в рабочей системе. Было установлено, что в исходном образце никель находится в нескольких состояниях: NiMoO_4 (JCPDS, 33-948) в виде крупных, плотных частиц, Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481), частицы размером $\sim 30\text{\AA}$, а также обнаружены скопления полупрозрачных частиц, размером от 30 до $100\text{\AA}$, которые могут быть отнесены к NiOOH (JCPDS, 27-956) (рисунок 2,а).

На отработанном катализаторе обнаружены скопления дисперсных частиц размером 30-40 $\text{\AA}$, микродифракционная картина которых соответствует Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481), а также обнаружены агрегаты из частиц металлического никеля (JCPDS, 4-850), размером $\sim 200\text{\AA}$ (рисунок 2,б).

После регенерации образца в ступенчатом режиме и восстановления в токе водорода найдены частицы Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481), размером 30 $\text{\AA}$ как в образце до опыта и скопления частиц металлического никеля, размером 30-60 $\text{\AA}$ (рисунок 2, в).



(x 120000)

а – исходный образец

б – образец после опыта

в – отработанный образец после регенерации и восстановления

Рисунок 2 – Электронномикроскопический снимок

$\text{Ni}/\text{Ca}(\text{H})\text{MM}/\text{ZSM-5}/\text{SiMo}_{12}$ -катализатора до и после проведения опыта

Таким образом, показано, что в ходе опыта никель восстанавливается в присутствии водорода, но под воздействием высоких температур образует скопления частиц до 200 $\text{\AA}$, которые после регенерации снова диспергируются по поверхности носителя. Это указывает на перспективность многократного использования Ni -нанесенных катализаторов на основе природных носителей, модифицированных ГПК и цеолитами, благодаря их способности к регенерации и восстановлению первоначальной активности.

Литература

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т 2. 1980.: Мир. 422с.
2. Навалихина М. Д., Проскурин А. М., Крылов О. В. / Катализ в промышленности. 2001 №1. С.41-47.
3. Кожевников И.В., Матвеев К.И. / Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1875-1896.
4. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Аутанов А.М., Корнаухова Н.А./ Нефтехимия, Т.45. №3, 2005. С. 214-218.

5. Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Комашко Л.В./ Известия НАН РК Сер. хим. №1 2006. С.37-40.

6. Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Комашко Л.В. /VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» г. Санкт-Петербург. 2006. С. 20-23.

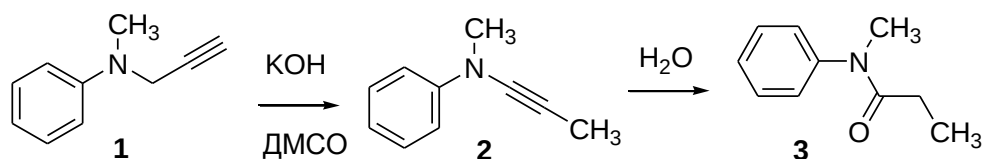
Поступила 25 июня 2007 г.

ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛПРОПАРГИЛСУЛЬФИДА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО

Курманкулов Н.Б.

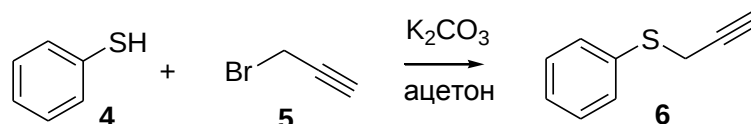
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова КН МОН РК

Известно, что фенолокси(амино)пропаргилы взаимодействуют с циклогексанолом в среде диэтилового эфира в присутствии гидроксида калия с образованием соответствующих циклогексанолов в результате нуклеофильного присоединения этинил-карбаниона по карбонильной группе кетона (реакция Фаворского) [1,2]. Ранее было установлено, что при взаимодействии N-метил-N-пропаргиланилина **1** с циклогексанолом в среде диметилсульфоксида в присутствии гидроксида калия основными продуктами реакции являются диметилциклогексанол и N-метил-N-фенилпропионамид **3**, а продукт реакции Фаворского – фениламинопропинилциклогексанол не образуется. Образование амида **3** объясняется прототропной изомеризацией пропаргиламина **1** в инамин **2** с последующим присоединением воды по следующей схеме [3]:



С целью получения фенилтиопропинилциклогексанола и изучения влияния природы гетероатома в ароматических гетероатомных пропаргильных соединениях на химическое поведение ацетиленовой связи проведен синтез фенилпропаргилсульфида и изучено его взаимодействие с циклогексанолом.

Синтез фенилпропаргилсульфида осуществили взаимодействием фентиола **4** с бромистым пропаргилем **5** в среде кипящего ацетона в присутствии поташа. В результате реакции с выходом 92% получен пропаргилсульфид **6**.



Наличие в ИК-спектре (рисунок 1) полос поглощения ароматического кольца при 1480 и 1590 см⁻¹, колебаний ацетиленовой связи в области 2110 см⁻¹ и терминального ацетиленового протона 3280 см⁻¹, сульфидной связи при 640 см⁻¹ доказывает структуру полученного сульфида **6**.

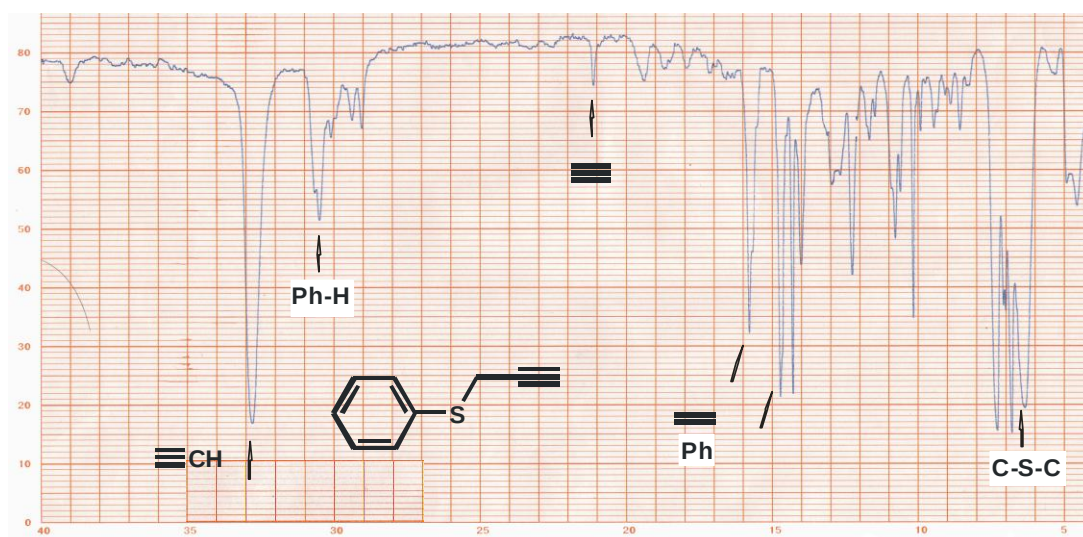
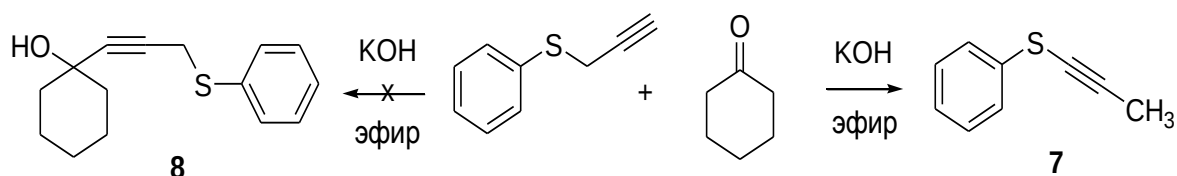


Рисунок 1. ИК-спектр в тонком слое фенилпропаргилсульфида **6**

Взаимодействие фенилпропаргилсульфида с циклогексаноном проводили в среде диэтилового эфира в присутствии гидроксида калия.



После окончания реакции и соответствующей обработки реакционной среды и перегонки остатка в вакууме масляного насоса выделили две фракции с температурами кипения $68\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ мм}$ и $135\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ мм}$. Анализ ИК-спектра фракции с меньшей температурой кипения и сравнение его со стандартным спектром циклогексанола показал на их абсолютную идентичность, то есть был выделен исходный циклогексанол. В ИК-спектре второй фракции наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1500, 1600, 3050 см^{-1} характерных для фенильного радикала и слабый пик в области 2200 см^{-1} , который можно соотнести с колебаниями тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи. Для более точного установления структуры полученного соединения сняли ЯМР ^{13}C без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами в дейтерированном хлороформе (рисунок 2).

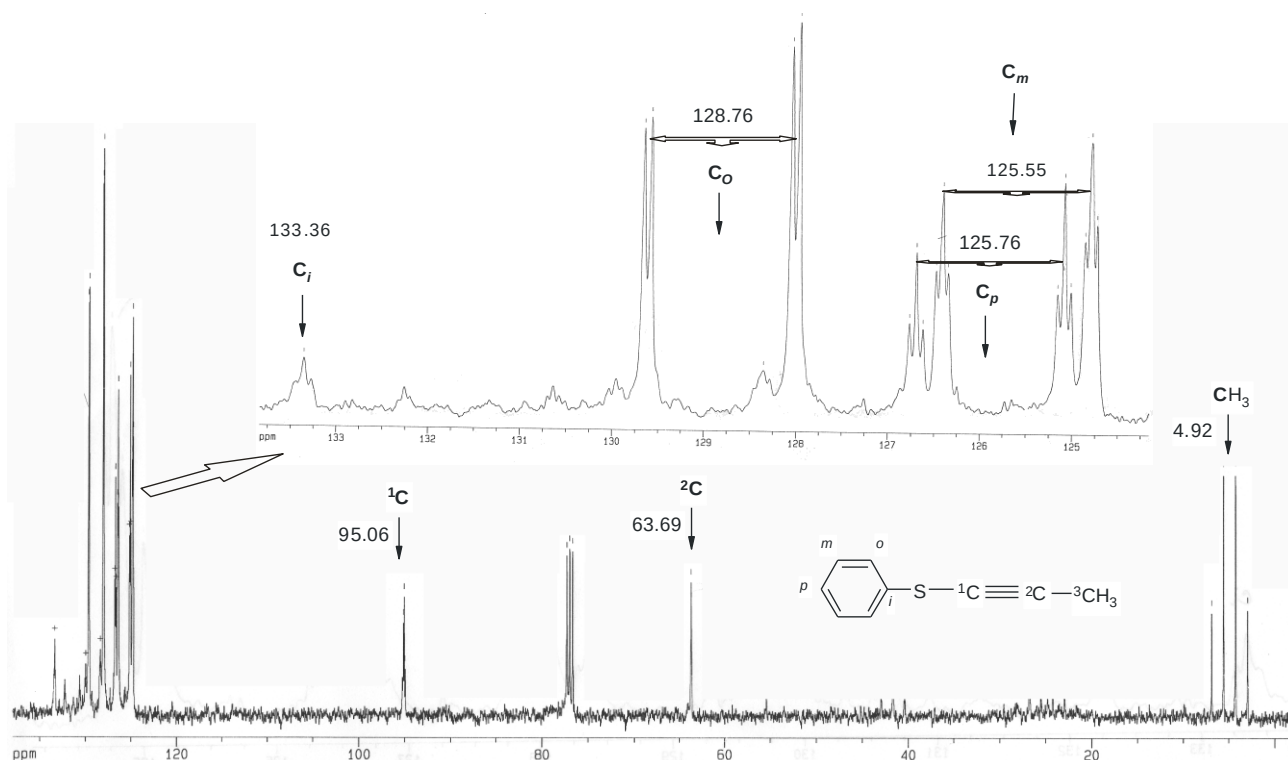
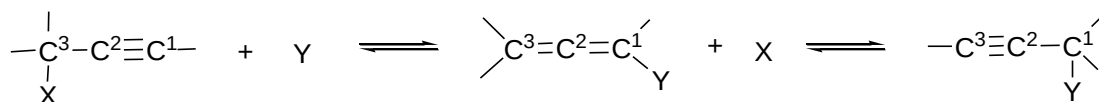


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц) (1-пропинил)фенилсульфида 7

Анализ этого спектра позволяет однозначно приписать структуру (1-пропинил)фенилсульфида второму веществу 7. В продуктах реакции обнаружить фенилтиопропинилциклогексанол 8 не удалось.

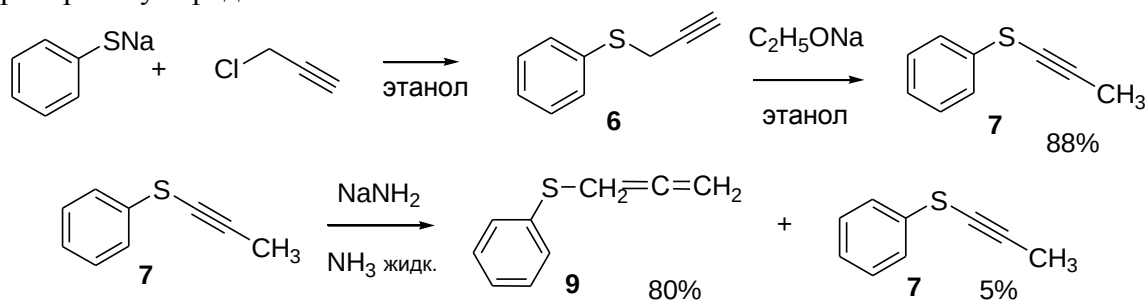
Для объяснения неожиданного результата реакции Фаворского был проведен анализ литературы по прототропной изомеризации ацетиленовых соединений.

Изомеризация ацетиленов известна давно и успешно применяется для различных синтетических целей [4]. Прототропная изомеризация пропаргильных соединений является частным случаем изомеризации ацетиленовых соединений протекающей по следующей схеме:



Подобная ацетилен-алленовая перегруппировка делится на следующие четыре главных типа: прототропную ($\text{X} = \text{Y} = \text{H}$), аниотропную ($\text{X} = \text{Y} = \text{анион}$), заместительную (X не равен Y), внутримолекулярную [5]. Причем нужно отметить, что процесс миграции ацетиленовой связи обратим.

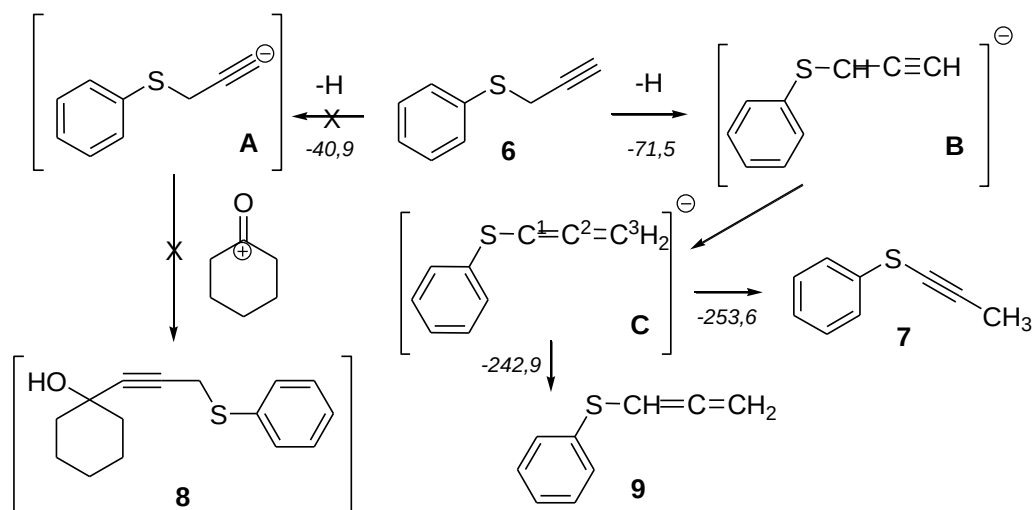
В монографии [6] в главе посвященной взаимопревращениям ацетиленов и кумуленов катализируемых основаниями приводятся методики прототропной перегруппировки фенилпропаргилсульфида.



Как видно из приведенной схемы для взаимопревращений 2-пропинил- в 1-пропинилсульфид, а также 1-пропинил- в алленилсульфид использовались сильноосновные среды, такие как метилат натрия в спирте или амид натрия в жидком аммиаке.

В одной из последних работ [7] по обсуждаемой теме в условиях межфазного катализа (KOH, 18-краун-6, бензол, 20 °С) синтезированы пропаргильные производные N-метиланилина, фенола, тиофенола, 2-пиридинтиола, 2-пиримидинтиола, 1,3-бензоксазол-2-тиола. В этих условиях (2-пропинил)фенилсульфид изомеризуется в алленилфенилсульфид и (1-пропинил)фенилсульфид. Механизм перегруппировки исследован с помощью полуэмпирического квантово-химического метода AM1 по программе МОРАС 6. Авторы отмечают, что (2-пропинил)оксибензол и метил(2-пропинил)анилин не подвергаются прототропной перегруппировке и связывают это с различной электроотрицательностью N, S, O. Следует отметить, что при взаимодействии тиофенола с бромистым пропаргилем в МФК условиях образуется аллен **9** и (1-пропинил)сульфид **7** с выходами 60% и 40% соответственно.

Опираясь на приведенную ниже обобщенную схему механизма образования продуктов прототропной изомеризации с вычисленными теплотами образования каждого из промежуточных реакций (значения в ккал/моль приведены под стрелками и выделены курсивом) [6,7], можно объяснить протекание взаимодействия фенилпропаргилсульфида с циклогексаноном в сторону образования соединения **7**, а не ожидаемого циклогексанола **8**.



Как видно из приведенной схемы, процесс образования промежуточного карбаниона **B** более выгоден, чем отрыв терминального ацетиленового протона с образованием этинил-аниона **A** (необходимого условия для протекания реакции Фаворского). Процессы протонирования **B** в аллен **9**, затем отрыва протона от аллена **9** приводят к карбаниону **C**. В дальнейшем направление реакции зависит от регионаправленности атаки протоном промежуточного соединения **C**: перенос протона к C³ атому углерода приводит к образованию (1-пропинил)фенилсульфида **7**, протонирование же C¹ атома углерода – к аллену **9**.

Таким образом, изучено взаимодействие фенилпропаргилсульфида с циклогексаноном и впервые установлено протекание прототропной изомеризации (2-пропинил)фенилсульфида в (1-пропинил)фенилсульфид в условиях реакции Фаворского (гидроксид калия, диэтиловый эфир).

Экспериментальная часть

(2-Пропинил)фенилсульфид **6**. В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой вносили 14,0 г (0,14 моль) прокаленного поташа, наливали 50 мл сухого ацетона, прибавляли при перемешивании 11,03 г (0,10 моль) фентиола

и прикапывали 11,9 г (0,10 моль) бромистого пропаргила в 20 мл ацетона. Реакцию проводили при температуре кипящего ацетона (50–60 °С), контроль ТСХ. После окончания реакции отгоняли ацетон, остаток разлагали 2% раствором гидроксида натрия, экстрагировали эфиром, объединенные экстракты сушили поташом, отгоняли эфир и вакуумировали масляным насосом. В результате получили 13,63 г (92%) бесцветной жидкости с т. кип. 142 °С/ 7 мм.

(1-Пропинил)фенилсульфид 7. В трехгорлую круглодонную колбу вносили 1,79 г (0,032 моль) КОН, приливали 18 мл эфира, добавили 2,20 г (0,015 моль) 1-фенилтиопроп-2-ина. Смесь перемешивали в течение 20 минут и затем по каплям прибавляли 1,50 г (0,015 моль) циклогексанона растворенного в 2 мл эфира. После 6 ч перемешивания при комнатной температуре реакцию смесь разложили 30 мл воды, экстрагировали последовательно эфиром, хлороформом, экстракты сушили поташом, после отгонки растворителя остаток перегоняли на вакуумном насосе и получили 1,30 г циклогексанона (фракция 1, т. кип. 68 °С/5 мм) и 1,97 г сульфида 7 (фракция 2, т. кип. 135 °С/2 мм (лит. данные 100 °С/1 мм [6]), ЯМР ¹³С, δ_С, м.д., J_{СН}, (Гц): СН₃ 4,92 кв. (131,2), ≡С 63,69 кв. (5,17), S–С≡ 95,06 кв. (10,34), С_о 128,76 д.д. (160,7, 7,8), С_т 125,55 д.т. (161,5, 7,1), С_р 125,76 д.т. (161,0, 7,4), С_і 133,36.

Литература

1. Курманкулов Н.Б. Синтез и гидратация 1-[3-(2,6-диметилфенокси)проп-1-инил]циклогексан-1-ола. // Труды респ. конф. молодых ученых, посвященной Дню химика. – Алматы, 1998. – С. 43-45.
2. Ержанов К.Б., Колхосова С.С., Садыков Т., Ескаиров М.Е. Синтез 4-замещенных хинолинов. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1990. - № 1. – С. 85-87.
3. Курманкулов Н.Б. Регионаправленность взаимодействия N-метил-N-пропаргиланилина с циклогексаном и 1,2,5-триметилпиперидин-4-оном в сверхосновной среде. // Труды ИХН МОН РК "Химия природных и синтетических биологически активных веществ (строение, превращения и свойства)". – Алматы:ИХН, 2001. – Т. 76. – С. 176-184.
4. Общая органическая химия. – М.: Химия, 1981. – Т. 1. – 650 с.
5. Taylor D.R. Chemistry of Allenes. // Chem. Rev. – 1967. – Vol. 67, N 3. – P. 317-359.
6. Brandsma L., Verkruijsse H.D. Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes. A laboratory manual. – Elsevier, 1981. – P. 87-113.
7. Рубина К., Флейшер М., Абеле Э., Попелис Ю., Лукевич Э. Прототропная перегруппировка N-, O- и S-пропаргилпроизводных гетаренов в условиях межфазного катализа: механизм и ограничения. // Ж. орг. хим. – 2003. – Т. 39, № 7. – С. 1024-1028.

Поступила 01 сентября 2007 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ С ПРИРОДНЫМ ПОЛИСАХАРИДОМ

Мейирова Г., Биримжанова З.С., Зайнуллина А.Ш., Умерзакова М.Б., Жубанов Б.А.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, Алматы.

E-mail: labsp@scinet.kz.

Различными методами физико-химического анализа изучено взаимодействие малахитового зеленого и метиленового синего с альгинатом натрия, являющихся компонентами разработанной мази для фотодинамической терапии. Показано, что краситель образует с полисахаридом ассоциат состава 1:1, обуславливающий снижение эффективной концентрации активного вещества в мази.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) представляет собой сравнительно новый метод лечения, основанный на применении лекарственных препаратов – фотосенсибилизаторов, и низкоинтенсивного лазерного излучения с длиной волны, соответствующей пику поглощения фотосенсибилизатора. Несмотря на то, что исследования в области применения ФДТ ведутся уже много лет, применение этого метода в лечебной практике сдерживалось отсутствием достаточно эффективных нетоксичных препаратов. Только в 1993 г. официальное одобрение

получил американский продукт фотофрин. Этот препарат, хотя и имеет целый ряд значительных недостатков, используется до настоящего времени [1]. Поэтому поиск новых фотосенсибилизаторов, отвечающих высоким требованиям медицины, является актуальной задачей.

Большей частью в качестве фотосенсибилизаторов в ФДТ используют различные порфирины. Показано, что ряд красителей также обладают высокой фотохимической активностью, не оказывая при этом токсического действия на местные ткани и организм. Наибольший интерес среди них вызвали соединения малахитовый зелёный (МЗ) с максимумом поглощения в области 617 нм и метиленовый синий (МС) с максимумом поглощения 664,5 нм. МЗ обладает цитохимической активностью при сочетанном облучении гелий-неоновым лазером. К тому же он способен быстро (в течение 0,5-5 ч) накапливаться в злокачественных новообразованиях [2]. МС используется в диагностике рака лёгкого, желудка, мочевого пузыря, а при внутриартериальной химиотерапии для определения истинных границ опухоли и зон поступления противоопухолевых препаратов. Имеются данные о применении МС при фотодинамической терапии *E. coli* [3–6]. Использование указанных красителей в фотодинамической терапии освещено не широко.

Известны работы по созданию аппликаторов, мазей, гелей на полимерной гидрофильной основе для ФДТ, способствующей снижению дозы фотосенсибилизатора и повышению эффективности лечения [7,8].

Поэтому были проведены исследования в этом направлении и разработаны полимерные средства на основе 8 % раствора альгината натрия и данных красителей, которые могут быть использованы в фотодинамической терапии опухолей. Выявлено, что наибольшее значение процента торможения роста опухоли наблюдалось при проведении фотодинамической терапии с применением 1 % водного раствора малахитового зеленого (опухоль яичника 85,5 %, опухоль Эрлиха 99%). Использование в ФДТ разработанной нами 0,1 % мази малахитового зеленого вызывает торможение роста перевиваемой опухоли яичника на 86–87 %, а опухоли Эрлиха – на 86–88%. Отсюда следует, что применение мази малахитового зеленого приводит к уменьшению дозы фотосенсибилизатора на порядок, а противоопухолевый эффект по сравнению с водным раствором не изменяется или снижается незначительно.

Фотодинамическая терапия с использованием 0,1 % мазевой формы метиленового синего эффективна при лечении неоваскуляризации роговицы – одной из наиболее сложных проблем в офтальмологии. Так, в КазНИИ глазных болезней показано, что ФДТ с использованием данной мази оказывает эффективное действие на деструкцию новообразованных сосудов роговицы. При этом проведенными испытаниями установлен стойкий фотодинамический эффект в течение 3-х месяцев после процедуры.

В настоящей работе приведены результаты исследования взаимодействия указанных красителей с альгинатом натрия (Na-алг) методами физико-химического анализа.

Экспериментальная часть.

Альгинат натрия средней вязкости (η 2 % водного раствора 3500 сПс) фирмы “Sigma”, а также *малахитовый зелёный* и *метиленовый синий* (субстанция), предоставленный КазНИИГБ, использовали без дополнительной очистки.

Приготовление образца полимерной композиции, содержащей 0,08 % малахитового зеленого: 8 г альгината натрия при перемешивании при температуре 50–60 °С в течение 2 часов небольшими порциями растворяют в 91,92 г дистиллированной воды. Затем в охлажденную до комнатной температуры гомогенную среду добавляют 0,08 г малахитового зеленого и хорошо перемешивают до полного растворения последнего.

Вязкость водных растворов альгината натрия измеряли в вискозиметре Уббелюде при $T = 25$ °С. Исходная концентрация полимера и красителей 0,01 моль/л.

Выход красителя из полимерных комплексов исследовали методом равновесного диализа [9]. Полимерный комплекс помещался во внутренний сосуд диализной установки. Во

внешний сосуд наливалась вода. Содержимое сосуда перемешивалось с помощью магнитной мешалки. В качестве контроля проводили опыт по выходу акпинола из водного раствора, не содержащего полимер. По полученным экспериментальным данным определяли количество вышедшего БАВ (%) от времени. За 100 % принимали количество БАВ, которое должно перейти через мембрану из внутренней ячейки при достижении равновесия. Количество БАВ определяли по данным УФ-спектроскопии по предварительно полученным калибровочным графикам.

УФ- спектры водных растворов красителя и его комплексов с полимером записывали на спектрофотометре UV/VIS 7580 "JASCO" (Япония) в кварцевой кювете с длиной светового пути 10 мм, определяя изменение оптической плотности при фиксированной длине волны, соответствующей максимуму поглощения красителя, в зависимости от соотношения краситель:полимер и разбавления водой.

Кондуктометрическое исследование водных растворов Na-Алг и красителей осуществляли на кондуктометре типа «ОК-102/1» фирмы «Radelkis» (Венгрия) при $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрация исследуемых растворов полимера составляли значения $0,5\text{--}2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация красителей – $0,3\text{--}2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Результаты и их обсуждение.

С целью выяснения причин повышения эффективности противоопухолевого действия красителя и уменьшения его активной дозы в полимерной форме на основе альгината натрия, используемой в фотодинамической терапии, было изучено взаимодействие метиленового синего и альгината натрия методами физико-химического анализа.

Одним из эффективных методов исследования взаимодействия низкомолекулярных веществ с полимерами является вискозиметрия. На рисунке 1 приведены результаты вискозиметрического титрования водных растворов полимера растворами красителей (кривые 4,5) и кривые, полученные при разбавлении полимера водой (кривая 1) и низкомолекулярной солью – KCl (кривые 2,3). При титровании раствора полимера раствором красителя с уменьшением концентрации Na-Алг имеет место большее снижение приведенной вязкости полимера (кривые 4,5) в сравнении с хлоридом калия (кривые 2,3), что свидетельствует об изменении гидродинамических размеров макромолекулы полимера в процессе его комплексообразования с красителем. Такой ход кривых зависимостей приведенной вязкости от концентрации возможен также при комплексообразовании посредством гидрофобных взаимодействий, результатом которых является компактизация макромолекулы и, соответственно, падение вязкости. При этом, как следует из рисунка, полимер сильнее взаимодействует с метиленовым синим.

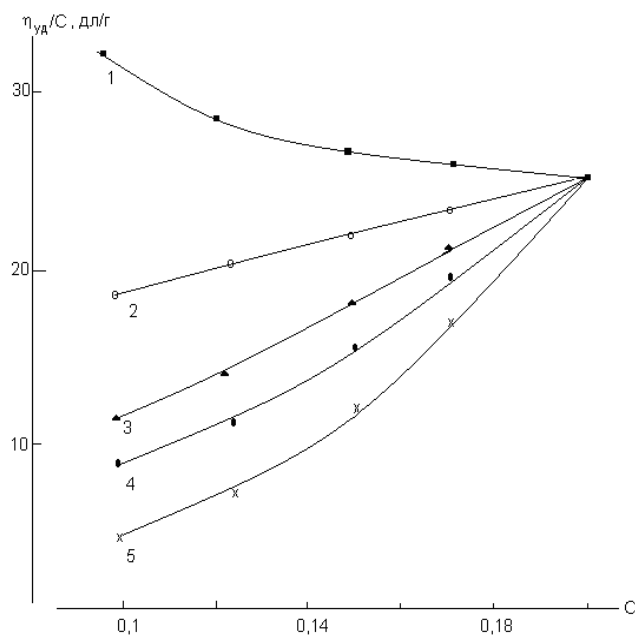


Рисунок 1 – Зависимость приведенной вязкости раствора альгината натрия от концентрации при разбавлении водой (1) и титровании раствором KCl (2 – 0,005 моль/л, 3 – 0,01 моль/л), малахитового зеленого (4) и метиленового синего (5).

Об образовании комплекса между соединениями по данным УФ-спектроскопии можно судить по изменениям в спектрах, в частности уменьшением или увеличением интенсивности полосы поглощения при смешении растворов исходных компонентов [10]. В связи с этим был получен спектр смеси эквимольных количеств полисахарида и красителей, в результате чего установили, что интенсивность их аналитической полосы поглощения при добавлении Na-Алг понижается (концентрация красителей во всех растворах $6,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Уменьшение оптической плотности обусловлено понижением молярной экстинкции АЕ в результате его взаимодействия с полисахаридом.

Далее изучено влияние на интенсивность поглощения малахитового зеленого количества добавленного альгината натрия. Как видно из рисунка 2, кривая зависимости имеет экстремальный характер. В начале добавление раствора полимера приводит к понижению интенсивности поглощения малахитового зеленого, связанному с уменьшением концентрации красителя, и сдвигу полосы поглощения на 1 нм. Дальнейшее увеличение количества альгината натрия вызывает резкое повышение интенсивности поглощения и затем – понижение. Это, по-видимому, обусловлено с образованием ассоциата «малахитовый зеленый–альгинат натрия» состава 1:1.

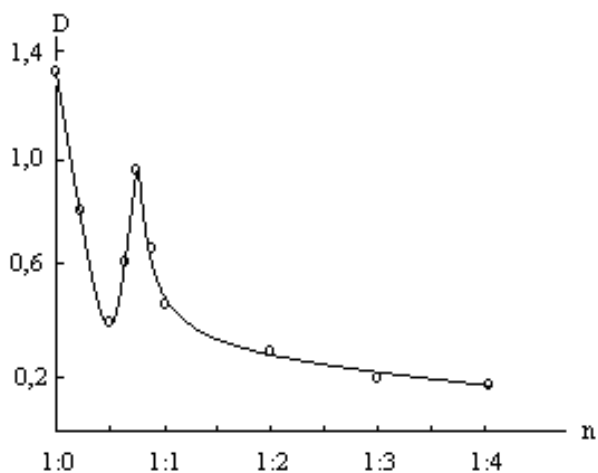


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности поглощения малахитового зеленого (D) от соотношения МЗ:Na-алг (n , моль). Исходная концентрация раствора малахитового зеленого $6,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Кондуктометрическим изучением взаимодействия данных соединений установлено, что кривые разбавления растворов исследуемых веществ водой являются прямыми: с увеличением концентрации соединений

электропроводность раствора повышается. Однако зависимость электропроводности от концентрации МЗ в присутствии полимера имеет отклонение от прямолинейности. При соотношениях МЗ:Na-алг равных 0,5-2:1 появляется плато (область с практически одинаковыми значениями электропроводности), что может быть следствием взаимодействия между ними.

Для установления влияния полимера на продолжительность высвобождения активного начала была изучена кинетика выхода МЗ из полимерных комплексов методом равновесного диализа (рис. 3). Как видно из рисунка, высвобождение красителя в присутствии полимера осуществляется медленнее в сравнении с водным раствором, что может быть обусловлено связыванием МЗ с полисахаридом. Полностью из полимерного раствора он высвобождается в течение 24-36 ч.

Изучение методом равновесного диализа высвобождения красителя непосредственно из 0,1 % мази МЗ показало, что в течение 4,5 ч из полимерной композиции высвобождается около 1,0 % (от исходного количества) МЗ. В тех же условиях из водного раствора выходит 21,1 % МЗ.

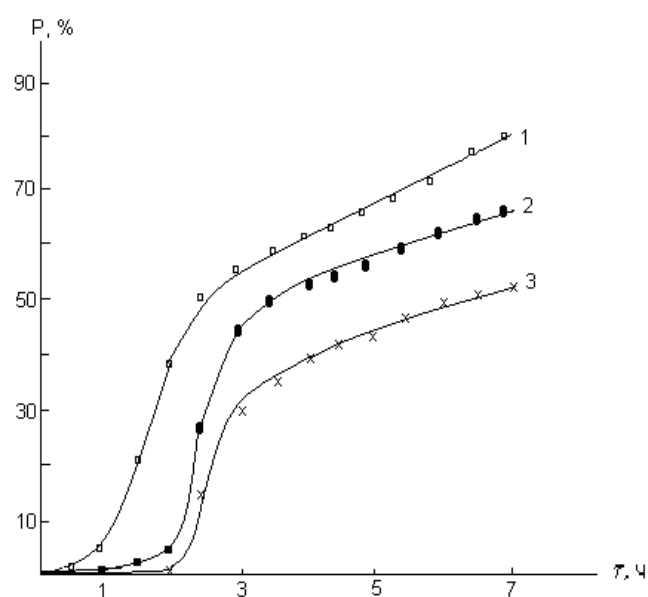


Рисунок 3 - Высвобождение малахитового зеленого из водного раствора (1) и полимерных комплексов состава 1:2 (2) и 1:4 (3) во времени. Исходная концентрация красителя 0,05 моль/л.

Медико-биологическими исследованиями показано, что наилучший терапевтический эффект достигается при аппликации 0,1 % мастью МЗ в течение 2 ч. Однако за этот промежуток времени, как выявлено, высвобождается незначительное количество активного вещества. В связи с этим сделано предположение, что фотосенсибилизатор в композиции действует в основном в сочетании с полимером.

Таким образом, методами кондуктометрии, вискозиметрии, УФ-спектроскопии и равновесного диализа проведено исследование взаимодействия красителей с природным полисахаридом. Выявлено, что между красителями и альгинатом натрия имеет место взаимодействие. Согласно полученным данным и структуре соединений ассоциация предположительно происходит посредством гидрофобного взаимодействия, стабилизированного электростатическим связыванием. На примере малахитового зеленого показано, что образуется ассоциат состава 1:1.

Литература.

1. Гейниц А.В., Баум Р.Ф., Зарецкий А.М. Фотодинамическая терапия в лечебной практике // Лечащий врач.- 2005.- № 2. - <http://www.osp.ru/doctore/2005/02/074.htm>.
2. Махмудова Г.Х. О сочетанном воздействии лазерного излучения и фотосенсибилизаторов на крысиную саркому-45 // Тез. докл. конф. «Применение методов и средств лазерной техники в биологии и медицине». Киев, 1981. С. 71-72.
3. Noodt B.B., Rodal G.H., Wainwright M., Peng Q., Horobin R., Nesland J.M., Berg K. Apoptosis induction by different pathways with methylene blue derivative and light from mitochondrial sites in V 79 cells // Int J Cancer. – 1998. – Vol. 75, № 6. – P. 941-948.

4. Menezes S., Capella M.A., Caldas L.R.. Photodynamic action of methylene blue: repair and mutation in Escherichia coli // J. Photochem. Photobiol. B. – 1990. – Vol. 5, №3-4. – P. 505-517.
5. Мухамбетов С. М. Роль метиленового синего в комплексном лечении местнораспространённого рака молочной железы: автореф. ...канд. мед. наук. – Алматы, 1999. – 25 с.
6. Мухамбетов С.М., Кураласов А.К., Абдрахманова А.Ж. Применение метиленового синего в комплексном лечении некоторых форм злокачественных новообразований // Актуальные вопросы современной онкологии: материалы конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения проф. Саенко А.И. –Бишкек, 1998. – С. 227-229.
7. Пат. 21873 Россия. Способ фотодинамической терапии и аппликатор для его осуществления./ Ворожцов Г.Н., Давыдов А.Б., Кузьмин С.Г., Лужков Ю.М., Лукьянец Е.А., Меерович Г.А., Кротов Г.Л. Оpubл. 20.08.02. Бюл. № 14.
8. Пат. 21910 Россия. Сложные эфиры 5-аминолевулиновой кислоты в качестве фотосенсибилизаторов в фотохимиотерапии.// Герский К.Э., Моан Й., Пенг К., Стен Х., Варлое Т., Бьерсет А. Оpubл. 20.10.02.
9. Жубанов Б.А., Рухина Л.Б., Шипунова О.В., Мурзагулова К.Б., Ахмедова Ш.С. О возможности использования природных и синтетических полимеров для пролонгации действия рихлокаина // Изв. НАН РК. Сер.хим. - 1997. - № 11.- С. 37-40.
10. Гордон А., Форд. Р. Спутник химика.- Москва: Мир, 1976.- 543 с.

Поступила 17 августа 2007 г.

МЕТАЛЛУРГИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРО- И МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ

Суйменбаев Б.Т., Аубакирова Р.К., Жумаканова В.Р.

ДГП «Институт космических исследований» РГП «ЦАФИ» МОН РК,

Алматы, ул. Шевченко, 15, e-mail: metal_iki@rambler.ru

Рассмотрены механизмы формирования макро- и микронеоднородностей структуры эвтектических сплавов при изменении режимов термообработки. Выделено несколько характерных элементов структуры металлических расплавов после различных режимов термической обработки. Показано, что термическая обработка эвтектики алюминий—кремний при 625, 700 и 900⁰С приводит к существенному измельчению структуры после интенсивной кристаллизации, т.е. дает те же результаты, что и модифицирование различными добавками (натрием и др.).

Развитие космических технологий, связанных с проведением космических экспериментов на борту пилотируемых комплексов, открывает новые возможности развития материаловедения в Республике Казахстан.

Проблема влияния структуры расплавов на свойства литых изделий является одной из наиболее сложных и важных проблем литейного и металлургического производства. Важность решения этой проблемы заключается в том, что свойства расплавов, и, как следствие, структура и свойства получаемых литых изделий, зависят не только от химического состава, но и от условий приготовления сплава в жидкой фазе [1, 2]. Современные теории структурообразования сплавов объясняют влияние жидкого состояния на структуру и свойства литых изделий процессами образования областей микронеоднородного строения, протекающими в жидкой фазе, и передачей определенным образом структурной информации от расплава отливке (слитку). При этом состояние сплава в жидкой фазе может существенно изменяться в зависимости от условий выплавки (от температуры и скорости нагрева и охлаждения, времени выдержки при определенной температуре и т.п.). Эти изменения фиксируются аномальными отклонениями различных физико-химических свойств расплавов (вязкости, плотности, электрического сопротивления и др.) [3]. Наиболее интересны данные, полученные А.В. Мазуром и В.И. Мазуром [4] — о возникновении и трансформации различных химических соединений в расплавах алюминий—кремний с добавками при изотермических выдержках, а именно, атомы компонентов, контактирующие в расплавах, образуют различные соединения, переходящие со временем в другие или образующие достаточно сложные смеси [4]. Следовательно, температурно-концентрационная область расплавов этой системы является зоной развития с температурой и временем сложнейших физико-химических реакций, в кардинальной степени меняющих их состояния и структуру, а соответственно и свойства получаемых отливок. Такого рода явления ранее были известны для чугунов в твердом состоянии, когда отдельные метастабильные фазы возникали после определенных выдержек [5]. Таким образом, расплавы даже простых эвтектик являются объектом протекания физико-химических взаимодействий, а не представляют собой гомогенную фазу, не меняющуюся с температурой и концентрацией.

Подробные исследования достаточно чистых эвтектик представляют несомненный интерес для изучения физической природы превращений. Тем интереснее провести их

исследование с позиций термической обработки расплавов с последующей закалкой из жидкого состояния.

Для исследования были выбраны сплавы Al-Si и Bi-Pb. Термическая обработка эвтектических расплавов алюминий—кремний осуществлялась в интервалах температур от 600 до 1100⁰С при времени выдержки от 3 до 30 минут. Для сплавов висмут-свинец – 130 - 400⁰С. Время выдержки в печи составляло 20 минут. Металлографический анализ производился на оптических микроскопах «Axiovert 200 MAT» и «Neophot-32» при различных увеличениях. Определение микротвердости проводилось на твердомере ПМТ-3 с нагрузкой на индентер 20 и 5г.

На рисунке 1 приведены микроструктуры эвтектики алюминий—кремний после термической обработки расплавов при 800 и 1100⁰С с последующим медленным охлаждением. Термообработка при 800⁰С после охлаждения представляет собой обычную для этих сплавов структуру с достаточно крупными дендритными кристаллами. Медленное охлаждение расплавов после термической обработки при 1100⁰С приводит к достаточно тонкому строению эвтектики, очень похожей на модифицированный сплав. Термическая обработка расплава при высоких температурах приводит к трансформации структур, чего не может быть в случае отсутствия превращений с температурой в них.



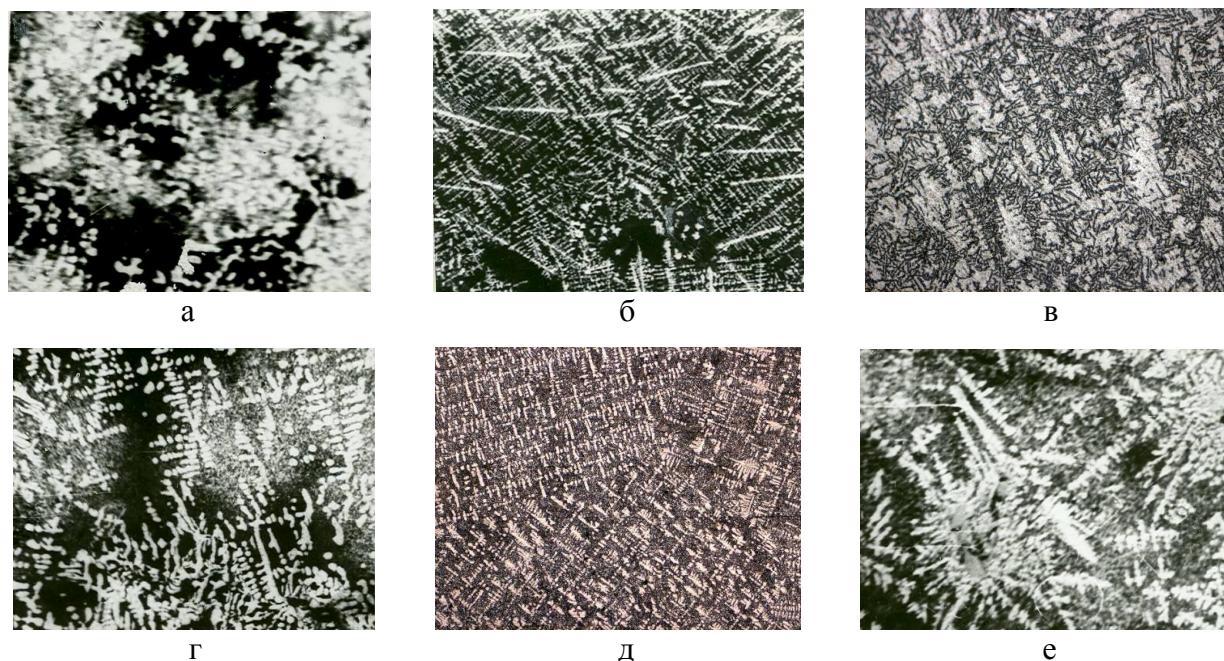
а
а - 800⁰С, 3 минуты, х50; б – 1100⁰С, 3 минуты, х200;

Рисунок 1 - Микроструктура сплавов эвтектической системы алюминий-кремний после термообработки

Анализ рисунка 2 показывает, что первичной фазой при закалке термообработанных расплавов эвтектики алюминий—кремний в отличие от медленно закристаллизованных образцов является алюминиевая фаза в виде дендритов разных типов. Если при медленном охлаждении расплавов первичными выделениями являются кремниевые, то при закалке, алюминиевые.

Структуры дендритов на фоне эвтектической составляющей достаточно сильно меняются с термической обработкой расплавов. После выдержки при 600—630⁰С наблюдается большое количество эвтектики и два типа алюминиевых дендритов — крупные, хорошо ограненные с четко выявленными ветвями первого и более высоких порядков, и мелкие, собранные в своеобразные хлопьеобразные «сгустки» (рисунок 2а). Четко выявляются геометрически упорядоченные дендриты, и хлопьевидные расплывчатые выделения с хорошо сформировавшейся внутренней структурой, но еще не оформленной внутренней организацией. Последние морфологии, вероятно, представляют собой места развития реакции выделения алюминиевой фазы из расплава, при термической обработке, не успевшие дойти до конца. В этом случае речь может идти о фиксации не прошедшего до конца распада расплава, либо о начале расслаивания расплава перед прохождением эвтектических реакций. Количество эвтектической составляющей достаточно, даже существенно больше, чем при более высоких температурах. Именно этот факт и позволяет утверждать, что при 600—630⁰С реакция распада в течение 3 минут не завершилась.

Термообработка при 660°C связана с резким изменением микроскопической структуры образцов (рисунок 2б): строение дендритов приобретает ориентированный характер в пределах одной колонии. Алюминиевые выделения имеют практически одно строение, хотя в некоторых местах шлифа появляются кристаллы другого типа, так называемые «перистые», представляющие собой удлиненные образования с достаточно малым шагом ветвей второго порядка и расширенной осью первого порядка. Однако представление об ориентированной структуре дендритов при этом хорошо сохраняется и позволяет говорить о закалке расплава в состоянии, более близком к «однофазному».



а - 600°C , б - 660°C , в - 700°C , г - $740-770^{\circ}\text{C}$, д - 800°C , е - 850°C ,
3 минуты, а, в, г, е - $\times 200$; б, д - $\times 50$

Рисунок 2 – Влияние температуры обработки на микроструктуру сплавов эвтектической системы алюминий-кремний

После термической обработки расплавов при 700°C обнаружены ветвистые кристаллы необычного «листопоподобного» строения (рисунок 2в), которые появляются после выдержки, расплава в течение 10 мин. То есть, для возникновения стабильных образований в расплавах требуется большое время, которое может измеряться десятками минут. Установление равновесного состояния в жидкостях, особенно при развитии сложных физико-химических процессов требует достаточно большого времени.

Термическая обработка эвтектического расплава при $740-770^{\circ}\text{C}$ приводит к новой трансформации микроскопической структуры сплавов (рисунок 2г), появляются многочисленные образования с различным шагом осей второго порядка, перекрещивающиеся под острыми углами порядка $15-20^{\circ}$. А при 800°C наблюдаются кристаллические образования по меньшей мере трех типов: обычно встречающееся ранее, большое количество стержневых «перистых» образований и тонкие нитевидные кристаллы, собранные в своеобразные «пучки», образующие отдельные скопления (рисунок 2д). Наиболее резкое изменение структуры закаленных образцов после термовременной обработки наблюдается при 850°C (рисунок 2е). Полностью исчезают дендриты, наблюдавшиеся при низкой температуре термообработки, появляются первичные объемные частицы кремния, от которых растут нитевидные, звездчатые кристаллы на фоне значительного количества эвтектической фазы. Таким образом, термовременная обработка расплава при 850°C является точкой превращения, при которой развивается его расслаивание на чистые компоненты.

Термовременная обработка жидкой эвтектики при 900 и 950⁰С с последующей закалкой приводит к образованию нескольких типов, в том числе и «перистых», с ветвями разных видов, пересекающиеся под очень малыми углами.

Таким образом, эксперименты по закалке из жидкости расплавов после их термической обработки при различных режимах обнаруживают существенную трансформацию структуры и при этом выявляются следующие кардинальные точки ее изменения: около 660⁰С (переход к изменению модификации микросложения от 630 к 660⁰С), около 770⁰С (переход от 770 к 800⁰С), около 850⁰С и вблизи 1100⁰С. Значительные изменения морфологии в этих интервалах могут быть трактованы как точки превращений в расплавах. Кстати, близкие к найденным нами температуры даются и в работах [6—9]. Следовательно, обнаружен ряд точек, термическая обработка в области которых с последующей закалкой приводит к значительному изменению микросложения сплавов.

В таблице 1 приведены данные об изменении микротвердости после термической обработки при различных температурах и закали из жидкости. Анализ этого материала говорит о том, что твердость с температурой закали меняется немонотонно: возникают максимумы при 630, 700 и 850⁰С. Т.е., аномалии в изменении свойств в значительной степени коррелирует с точками изменения структур дендритов.

Таблица 1 – Влияние температуры обработки на микротвердость эвтектики

T, ⁰ С	600	630	660	700	740	770	800	850	900	950	1100
H _ц , кг/мм ²	50	55	50	66	61	56	56	58	57	48	67

Если считать, что твердость отражает степень легированности образцов, а следовательно, и концентрацию второго компонента в нем, то следует прийти к выводу о том, что вблизи точки плавления алюминия легированность расплава достигает максимальной величины. В этом случае мы наблюдаем так называемые «ориентированные» структуры. Второй пик значительного насыщения при 850⁰С, когда структура образцов существенно меняется, появляются свободные частицы кремния и звездообразные дендритные образования. Появление первичных частиц второго компонента может быть связано с колебательным процессом кристаллизации.

В дальнейшем исследование влияния времени обработки было продолжено на эвтектических расплавах при 10, 20 и 30 минутах с последующей закалкой (рисунок 3).

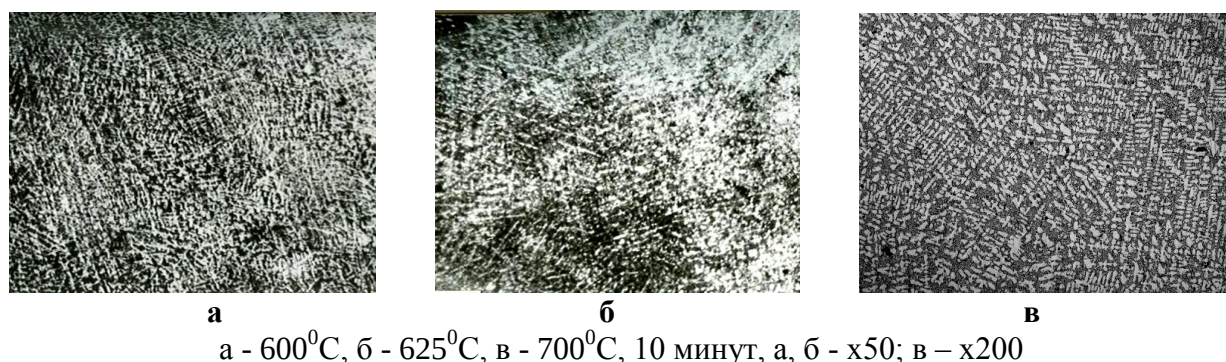


Рисунок 3 – Влияние температуры обработки на микроструктуру эвтектики системы алюминий-кремний

Прежде всего, следует обратить внимание на тот факт, что при 625, 700 и 900⁰С термообработка расплава приводит к существенному измельчению дендритов, выпавших при распаде жидкости, их более четкому проявлению (рисунок 3б, в). Не исключено, что в этом

случае мы имеем дело с растворением выпавших перед экспериментом выделений в жидкости с появлением новых фаз. К этому выводу приводит микроструктура образца, термообработанного при 600°C , когда ярко наблюдается появление и развитие новой дендритной фазы, количество которой увеличивается со временем (рисунок 3а). В этом случае матричная эвтектика представляет мелкодендритную смесь, количество которой уменьшается с выдержкой.

Результаты этих исследований могут быть использованы в промышленности: термическая обработка эвтектики алюминий—кремний при 625, 700 и 900°C в продолжение 30 минут приводит к существенному измельчению структуры после интенсивной кристаллизации (например, литье в кокиль), т.е. дает те же результаты, что и модифицирование различными добавками (натрием и др.). Этот процесс, отработка которого возможна только в промышленных условиях для конкретных отливок, является экологически достаточно чистым и не связан с затратами на материалы для модификации. В связи с этим фактом и возникает представление о том, что изменение структуры эвтектических и близэвтектических сплавов связано с достижением определенной стадии распада расплава. Введение добавок-модификаторов изменяет время достижения стадии процесса, при которой обеспечивается состояние распадающейся жидкости, которое может быть достигнуто простой термической обработкой.

При медленном охлаждении в структуре наблюдаются довольно многочисленные частицы кремния. Возможно, в этом случае формирование отливок происходит по колебательному механизму [10]. Это довольно неожиданный экспериментальный факт: наиболее вероятно их появление при быстрой кристаллизации, однако ни в одном из закаленных образцов этой серии опытов побочных частиц замечено не было (рисунок 3). В производстве для получения дисперсной структуры необходимо применять интенсивную кристаллизацию, более целесообразно применение кокильной отливки.

Появление дендритов алюминиевой фазы во всех экспериментах прямо позволяет считать справедливым положение о расслаивании расплавов, в том числе и с выделением твердых дендритов в точке плавления алюминия, когда структуры отдельных жидких фаз достаточно устойчиво проявляются и после закалки расплава. Появление двух типов частиц, формирующихся в различных ориентациях и «ориентированных» говорит о переходных процессах из одного состояния в другое в - первом случае и о существовании области «равновесного» состояния расплава — во втором. Во всех случаях наблюдается сосуществование нескольких типов дендритов, физическая природа появления которых остается неясной.

Серия экспериментов по исследованию влияния режимов термообработки на структуру и свойства проведены и на сплавах системы висмут-свинец. Сплавы этой системы широко используются в машиностроении, а также являются одним из важнейших материалов, применяемых в качестве жидких теплоносителей в ядерных реакторах.

Для исследований был выбран сплав с 38 вес.% висмута. Этот состав находится между эвтектическим и перитектическим составами [11], что позволяет наблюдать весь спектр превращений при термической обработке в широком интервале температур.

На рисунке 4а показана микроструктура сплава в исходном состоянии, где видно, что структура состоит из направленно ориентированных дендритных колоний. После термической обработки сплавов с интервалом 100°C наблюдается постепенное выравнивание структурного состояния сплава.

На рисунках 4б-д видно, что с увеличением температуры обработки вместо дендритной структуры образуется равномерно распределенная мелкодисперсная структура, которая впоследствии после обработки при 400°C формируется в крупные зерна полиэдрической формы (рисунок 4д).

В таблице 2 приведены данные микротвердости термообработанных сплавов.

Таблица 2 – Влияние температуры обработки на микротвердость сплавов висмут-свинец

T, °C	Исх.с.	130	200	300	400
H _ц , кг/мм ²	13,7	11,9	15,8	12,2	10,9

Анализ этого материала говорит о том, что твердость сплава меняется немонотонно: наблюдается максимум при 200⁰C.

Результаты работы физически обосновывают плодотворность и реальную возможность использования термической обработки расплавов в промышленных целях для совершенствования технологии производства сплавов в направлении получения материалов с заранее заданными свойствами. Именно создание определенной структуры жидкости с последующей ее частичной фиксацией в виде дендритных структур и их превращений и представляет такую возможность. Фиксация изменения свойств обозначает наличие дальнего порядка частиц в жидкости и их полного или частичного сохранения в твердом состоянии, без этого явления наследственности вообще быть не может.

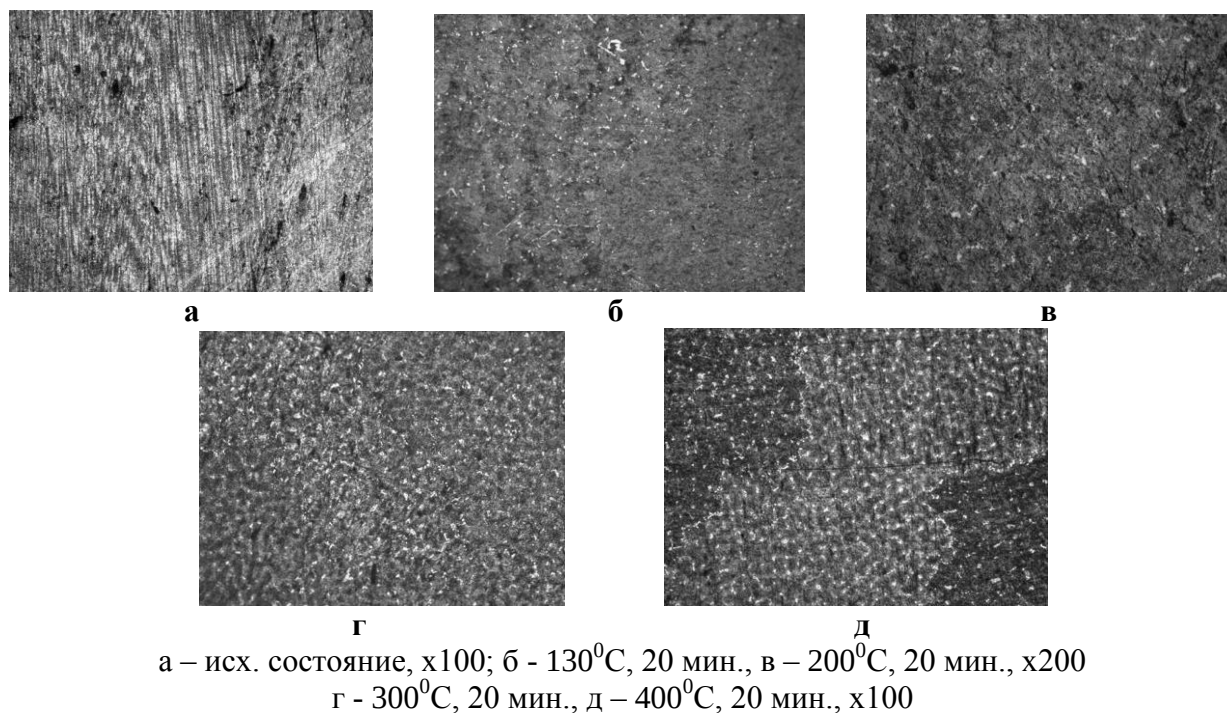


Рисунок 4 – Структура сплава Pb - 38вес.%Bi.

Дендритные структуры являются отражением макроскопического дальнего порядка в жидкостях. Не исключается существование в расплавах сразу нескольких дальних порядков с образованием фаз, совершенно обособленных. При экспериментах эти морфологии могут фиксироваться в виде, соответствующем как равновесным фазам, так и находящимся в стадии образования.

Рассмотрение экспериментальных материалов по системам алюминий—кремний и висмут—свинец позволяет назвать и основную причину проявления высокой жидкотекучести эвтектических сплавов, а именно наличие достаточно большого количества превращений в расплавах непосредственно вблизи точки затвердевания. Взаимодействие этих превращений с течением (деформацией) жидкости и приводит к возникновению своеобразной «сверхпластичности» жидкого металла, обеспечивающей чрезвычайно хорошее заполнение форм при получении отливок. Наличие нескольких скрытых эвтектик в системах заставляет

предполагать существование нескольких составов сплавов, у которых будет наблюдаться достаточно высокая жидкотекучесть («сверхпластичность»). Разумеется, если применить эту модель и к неэвтектическим системам, в которых могут быть превращения вблизи солидуса, то возникает новая концепция или модель обусловленности литейных свойств различных металлов и сплавов.

Выводы:

1. Выделены 5 характерных элементов структуры металлических расплавов после различных режимов термической обработки:

а. Обычно определяемые структуры силуминов после медленного охлаждения отливок;

б. Геометрически правильный тип дендритов с хорошо выраженным угловым и шаговым порядком, с очень четким геометрическим сложением с преобладанием углов между осями 30 и 60°;

в. «Перистые» дендриты — образования, напоминающие длинные перья с малым поперечным размером, которые возникают на фоне геометрически правильных кристаллических образований;

г. «Ориентированные» дендритные структуры;

д. «Звездчатые» кристаллы.

2. Обнаружено, что термическая обработка эвтектики алюминий—кремний при 625, 700 и 900°С в продолжение 30 минут приводит к существенному измельчению структуры после интенсивной кристаллизации, т.е. дает те же результаты, что и модифицирование различными добавками. Этот процесс, отработка которого возможна только в промышленных условиях для конкретных отливок, является экологически чистым и не связан с затратами на материалы для модификации.

3. В результате термической обработки сплавов висмут-свинец получена структура с равномерным распределением второго компонента (висмут) в матрице основного (свинец).

Литература

- [1] Рафальский И.В., Арабей А.В. Влияние температурного режима плавки на свойства литейных алюминиевых сплавов // Литье и металлургия. - 2005. - №2. - С.132-134.
- [2] Рафальский И.В., Довнар Г.В., Арабей А.В. Роль металлических расплавов в формировании структуры и свойств литых изделий // Металл-инфо. - 2005. - №5. - С.45-46.
- [3] Необратимые изменения плотности расплавов Al-Si при высоких температурах / Попель П.С., Демина Е.Л., Архангельский Е.Л., Баум В.А. // Теплофизика высоких температур. - 1987. - Т.25, №3. - С.487-491.
- [4] Мазур А.В., Мазур В.И. Влияние температурной обработки расплава на образование и распад метастабильных фаз при затвердевании эвтектического силумина // Расплавы. - 1990. - № 3. - С. 71—79.
- [5] Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. М.: Металлургия, 1983. - 176 с.
- [6] Новохатский И.А., Кисунько В.З., Ладынов В.И. Особенности проявления разных типов структурных превращений в металлических расплавах // Изв. вузов. Черн. мет. - 1985. - № 9. - С. 1—9.
- [7] Базин Ю.А., Замятин В.М., Емельянов А.В., Насыров Я.А. О структурных превращениях в жидком алюминии // Изв. вузов. Черн. мет., - 1985. - № 5. - С. 28—33.
- [8] Мазур А.В., Мазур В.И., Новохатский И.А. Вязкость расплавов алюминий —21,5% кремния // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1987. - №9. - С.30—35.
- [9] Попель П.С., Баум В.А., Никитин Б.И. и др. Влияние структурного состояния расплава на кристаллизацию силуминов // Расплавы. - 1987. - Т.1, №3. - С. 31—35.
- [10] Пресняков А.А. К вопросу о неравновесных диаграммах состояния // Изв. АН КазССР. Серия физ.-мат. 1991. - №1. - С.15-18.
- [11] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.1 и Т.2. М.:Металлургия, 1962. - 1488с.

Поступила 12 февраля 2007 г.

СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

ОСТРОТА ПРОБЛЕМЫ БРУЦЕЛЛЕЗА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НИМ

**Тен В.Б., Мустафин М.К., Абуталип А., Михалев А.Н., Алпысбаева С.Е.,
Оспанов Г.Х., Даугалиева С.Т., Шаймерденов С.А.**

Алматы, ДГП «Научно-исследовательский ветеринарный институт»

В статье изложена острота проблемы бруцеллеза и важность внедрения в Республике Казахстан современных средств и методов борьбы с этим инфекционным заболеванием людей и животных.

Бруцеллез животных – инфекционное заболевание, вызываемое различными видами бруцелл: *abortus*, *melitensis*, *suis*, *ovis*, *canis*, *neotomae*, которые дополнительно подразделяются на биовары.

Выделено 6 видов	Первичный хозяин
<i>B. abortus</i> <i>B. melitensis</i> <i>B. suis</i> <i>B. canis</i> <i>B. ovis</i> <i>B. neotomae</i>	коровы козы и овцы свиньи собаки овцы древесные крысы

Как свидетельствуют результаты генетических исследований, все представители рода *Brucella* — близкородственные формы, и их, видимо, можно считать разновидностями одного геномного вида [1]. Несмотря на это, у этих форм есть заметные различия в отношении предпочтения хозяев и эпидемиологии. С практической точки зрения было бы, возможно, целесообразно выделить шесть видов *Brucella*, а именно *B. abortus*, *B. melitensis*, *B. suis*, *B. neotome*, *B. ovis* и *B. canis*. Наибольшее практическое значение имеют три вида:

- ***B. abortus*** (биовары 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 9), поражающая главным образом крупный рогатый скот и других представителей полорогих;
- ***B. melitensis*** (биовары 1–3), поражающая главным образом овец и коз;
- ***B. suis*** (биовары 1–5), поражающая главным образом свиней.

Кроме того, в род входят не подразделяющиеся на биовары:

- ***B. ovis*** – возбудитель инфекционного эпидидимита баранов;
- ***B. canis*** – возбудитель бруцеллеза собак;
- ***B. neotomae*** – возбудитель бруцеллеза кустарниковых крыс.

Возбудитель бруцеллеза впервые был открыт и описан Брюсом (1886), в честь которого этот микроорганизм получил родовое название *Brucella*, а семейство – *Brucellaceae*. Обычно в патологии животных эпизоотологическое значение имеют *Brucella melitensis*, *B. abortus*, *B. suis*.

Названные виды бруцелл имеют культурально-морфологическое сходство и общие антигены. При гибели, разрушении бруцелл освобождаются эндотоксины. Бруцеллы являются возбудителями инфекционного (контагиозного), хронически протекающего заболевания у животных и человека – бруцеллеза. Основными признаками проявления болезни являются аборт, а также возможно воспаление суставов, орхиты. Чаще заболевание протекает бессимптомно. Особой патогенностью для человека (и мелкого рогатого скота) обладает *B.melitensis*.

Заболевание у животных женского пола проявляется – артритами, бурситами, абортами, рождением слаборазвитого нежизнеспособного плода, эндометритами, маститами; у животных мужского пола – артритами, бурситами, эпидидимитами, орхитами и др.

Во внутренних органах могут наблюдаться сплениты, гепатиты, бронхиты, воспалительные процессы в легких и др.

Основным источником распространения служат больные животные.

Передача возбудителя бруцеллеза происходит алиментарным, половым, аэрогенным и контактным путем при совместном содержании больного и здорового скота (на скотных дворах, выгульных площадках, пастбищах и т.д.

Бруцеллезной инфекции подвержены разные виды сельскохозяйственных животных (мелкий, крупный рогатый скот, верблюды), дикая фауна (копытные, зайцеобразные, грызуны).

В период болезни животные выделяют возбудителя инфекции с молоком, мочой, калом, околоплодной жидкостью. Особую опасность представляет плод, плацента абортировавших животных (Рис. 1-4).

Возможно межвидовое заражение животных (в том числе нетиповых носителей). В частности крупный рогатый скот, верблюды и другие виды животных могут заразиться бруцеллами вида *melitensis* при совместном содержании с инфицированным мелким рогатым скотом.



Рисунок 1 – Самопроизвольный выкидыш плода козы при бруцеллезе (аборт)



Рисунок 2 – Самопроизвольный выкидыш плода козы при бруцеллезе (аборт)

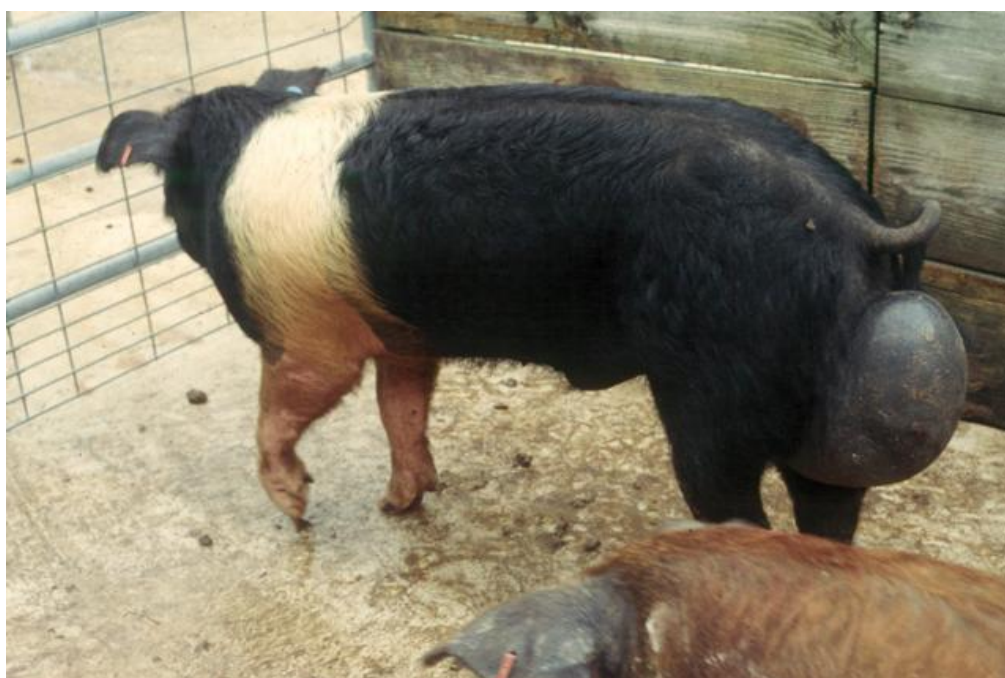


Рисунок 3 – Опухание семенников кабана при бруцеллезе (эпидидимит)



Рисунок 4 – Самопроизвольный выкидыш плодов свиноматки при бруцеллезе (аборт)

Бруцеллез человека – заболевание, обусловленное различными видами бруцелл. Обычно бруцеллез людей вызывается в основном четырьмя видами бруцелл (*B.melitensis*, *B.abortus*, *B.suis*, *B.canis*). Заболевание у человека характеризуется поражением опорно-двигательного аппарата, нервной, половой, защитной, сердечно-сосудистой систем, жизненно-важных органов (печень, сердце, легкие, костный мозг, селезенка, и др.). При этом наиболее сложно протекает болезнь при заражении *B.melitensis*. Исследование гемокультур у людей показывает, что более чем 90% культур относится к бруцеллам вида *melitensis*. В меньшей степени выделяется культура *B.abortus* и еще реже *B.suis*, *B.canis*.

Восприимчивость к заболеванию у человека

Виды бактерий семейства <i>Brucella</i>	Природный носитель	Вирулент-ность для человека	Кол-во микроорганизмов
<i>B. melitensis</i>	Козы, овцы	Высокая	1-10
<i>B. suis</i>	Свиньи	От высокой до умеренной	$10^3 - 10^4$
<i>B. abortus</i>	Крупный рогатый скот	Умеренная	10^5
<i>B. canis</i>	Собаки	Низкая, подавление иммунного ответа	$>10^6$

Применяемые в настоящее время спецпрофилактические препараты (живые вакцины из шт. *B.melitensis* Rev-1и *B.abortus* 82) не оправдывают себя по причине кумуляции в

биосфере живого вакцинного штамма, его патогенности, трансформации и персистенности, возможности реверсии. Кроме того, постоянный серологический фон, связанный с поствакцинальными реакциями, требующих дифференциации, значительно затрудняет проведение противобруцеллезных мероприятий.

Живые вакцины загрязняют окружающую среду, представляют собой экологическую опасность.

В создавшейся ситуации наиболее перспективным препаратом является неживая вакцина против бруцеллеза животных, которая достаточно иммуногена, неабортотропна, стабильна, безвредна для животных и людей, окружающей среды.

С 2001 по 2005 гг. научно-исследовательские работы проводились в рамках реализации Республиканской научно-исследовательской программы по заданию 03.01.02.01 Н1-01 «Разработать и усовершенствовать профилактические, диагностические препараты и методы их использования при бруцеллезе сельскохозяйственных животных для обеспечения ветеринарного благополучия в хозяйствах всех форм собственности по регионам страны» на научно-производственной базе отдела бруцеллеза ДГП «Научно-исследовательский ветеринарный институт» РГП «Научно-производственный центр животноводства и ветеринарии» Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан.

Животные, иммунизированные неживой вакциной, приобретают иммунитет, превосходящий по ряду характеристик иммунитет, создаваемый живыми вакцинами из штамма *B.abortus* 82, *B.melitensis* Rev-1.

Кроме того, она рассчитана для разных видов животных; применима для различных половозрастных групп одновременно. Перспективность внедрения неживой вакцины неоспорима, так как более 70% животных в Казахстане находится в частных подворьях при смешанном содержании.

Неживая вакцина против бруцеллеза животных, предложенная ДГП «НИВИ», прошла ряд испытаний в условиях производства, в том числе в 2002-2004 гг. на основании Приказа Главного Государственного ветеринарного инспектора Республики Казахстан МСХ № 08-1/1275 от 16 ноября 2001 года «О проведении широкого производственного испытания неживой вакцины КазНИВИ в Костанайской, Западно-Казахстанской, Южно-Казахстанской областях» и в соответствии с «Программой», утвержденной директором Департамента ветеринарного надзора МСХ РК от 28 января 2002 года проводились работы по этому вопросу в вышеуказанных областях.

По результатам испытаний вакцина была признана перспективной для дальнейшего внедрения в практику. Сводный отчет «О проведении широкого производственного испытания неживой вакцины КазНИВИ против бруцеллеза животных в Костанайской, Западно-Казахстанской, Южно-Казахстанской областях в 2002 – 2004 гг.» с приложением соответствующих актов проведения работ по применению неживой вакцины в хозяйствах с различной эпизоотической ситуацией утвержден Департаментом ветеринарного надзора 27.04.2004 г.

Производственные испытания проводили ветеринарные специалисты указанных трех областей и Департамента ветеринарного надзора МСХ РК.

На основании проведенных научных исследований по разработке неживой вакцины против бруцеллеза животных и проведенных испытаний были разработаны и утверждены Технические условия 75 00 РК 39929373 ДГП-007-2004, Инструкция, Наставление, утвержденные 1 ноября 2004 года.

Препарат был представлен для государственной регистрации в РГКП «РВЛ» МСХ РК, где успешно прошел регистрационные испытания. При этом испытания проводились за счет средств заявителя.

Несмотря на вышеизложенное, внедрение нового препарата (неживой вакцины против бруцеллеза животных), являющегося плодом многолетней исследовательской работы научного коллектива государственного предприятия – ДГП «НИВИ» - института с почти 100-летней историей, накопившего колоссальный научный опыт в области разработки

противоинфекционных препаратов и мероприятий по оздоровлению от инфекционных болезней животных, в частности бруцеллеза, задерживается.

Институт по праву является флагманом казахстанской ветеринарии и координатором всех НИР по бруцеллезу в РК. Именно поэтому ученые ДГП «НИВИ» горды представить для практического применения свое научное достижение – неживую вакцину против бруцеллеза животных.

Можно привести краткие сравнительные характеристики применяемых в Республике Казахстан вакцин:

- *Вакцина из шт. B.abortus 82*
 - Применяется только для КРС
 - Поствакцинальная серопозитивность
 - Abortогенность
 - Миграция бруцелл на не вакцинированных животных
 - Вакцинация разных половозрастных групп животных в разные сроки
- *Вакцина из шт. B.melitensis Rev-1*
 - Применяется только для МРС
 - Поствакцинальная серопозитивность
 - Abortогенность
 - Вакцинация разных половозрастных групп животных в разные сроки и разной дозой
- *Неживая вакцина против бруцеллеза животных (ДГП «НИВИ»)*
 - Применяется для разных видов животных
 - Применяется для различных половозрастных групп одномоментно
 - Безвредна
 - Слабореактогенна
 - Неabortогенна
 - Стабильна
 - Экологически безопасна

В результате проведенных исследований ветеринарной практике предложен высокоэффективный, безвредный, экологически безопасный препарат.

Внедрение в широкую ветеринарную практику неживой вакцины против бруцеллеза животных позволит не только более успешно бороться с бруцеллезом, но и в ближайшем будущем оздоровить Республику Казахстан от этой инфекции, значительно снизить заболеваемость бруцеллезом людей.

Поступила 23 мая 2007 г.

ЭКОЛОГИЯ

THE MORPHOLOGICAL RESEARCH OF THE KIDNEYS OF BUFO VIRIDIS FROM DIFFERENT ECOLOGICAL AREAS

Bazarbayeva Zh.M.

Kazakh National University named after al-Farabi

E-mail bazarbayeva@inbox.ru

The complex morphological research revealed dystrophy of cells of capillaries, occasional changes of tubules and swell in kidneys of toads that were taken from the comparatively clean Kapshagai reservoir. Aral region amphibians had suffered from inflammation processes along with all other processes shown above. The changes in kidneys of amphibians from Sorbulak reservoir were more serious. Along with dystrophy of tubule's epithelium and inflamed infiltration necrosis was found. To sum up, the results of our research showed that the level of morphological changes that occur in kidneys is connected to the level of environmental pollution. Therefore, amphibians' kidneys can be biological indicator of environmental pollution.

Nowadays many researches suggest using different types of amphibians for biological observation of environmental pollution. The main reason for using the amphibians as an indicator of ecological situation is that they react to the ecological changes earlier than other animals and human beings due to the fact that they live near the reservoirs and have intimate connection with the aquatic environment. [1,2,3].

Although the influence of environmental pollution on the population, age, weight, sexual features and organ indexes of *Rana ridibunda* (lake frog) has been described in many research projects, there are limited number of research projects concerning primary morphological changes that take place on the tissue and cell levels of the main organ systems of amphibians, that live in ecologically adverse regions. Furthermore these changes can lead to extinction of the whole population in the future.

In view of this studying kidneys as an organs that removes harmful substances from the body is very important.

The main purpose of the research is to study kidneys of *Bufo viridis* that live in comparatively clean (Kapchagai reservoir) and polluted reservoirs in Aral and Almaty regions (Sorbulak).

The material was fixed in 10% neutral formalin solution and filled into paraffin according to the standards. Hystological sections were stained with hematoxylin-eosin. The histochemical reaction to neutral polysaccharides was carried out in accordance with McManus and Hochkiss methods. Light microscope Leica DMLS and digital camera Leica DFS were used for observation and taking photos of hystological preparations. The photos were processed with Pentium 4 PC.

Similar to other amphibians, kidneys of *Bufo viridis* are metanephros. Microscope study of *Bufo viridis* from Kapchagai showed that there is no division between cortex and medulla in kidney's parenchyme. Kidney's external capsule is thin and consists of two lines of flat cells. Capsule cells were along the whole length. Glomerulus were displayed in regular intervals in upper layer as well as in the deeper layers. Capillary glomerulus was located in the middle of renal corpuscle. The blood elements were seen in the capillary lumen. Nucleus was dim, endothelium swelled. Podocytes and mesangial cells had dim and swelled cytoplasm, nucleus presented. In some areas kidney tubules were densely located, whereas in the other parts they were swelled. The tubule lumen contained eosin secretory products. Tubules' epithelial cells were cubic, homogeneous.

Nucleus situated in the centre of eosin granular cytoplasm. In some tubules cells' epithelium protein hydro dystrophy was noticed.

The second group consisted of *Bufo viridis* from Aral region. During the microscope study the following changes were found. In endothelial and mesangial cells of kidney glomerulus as well as in podocytes protein parenchymatosis dystrophy was revealed (Fig. 1). In the tubule lumen groups of pale yellow mesh formations were found (Fig. 2). They were identified as concrements.

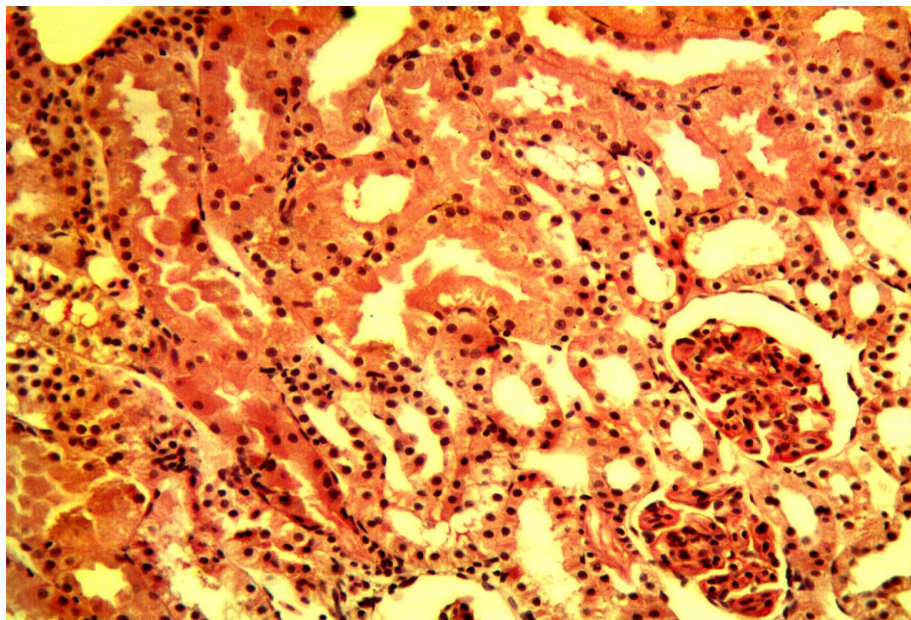


Fig. 1. Kidneys of *Bufo viridis* of Aral region. Protein parenchymatosis dystrophy. Hematoxylin-eosin. X 200.

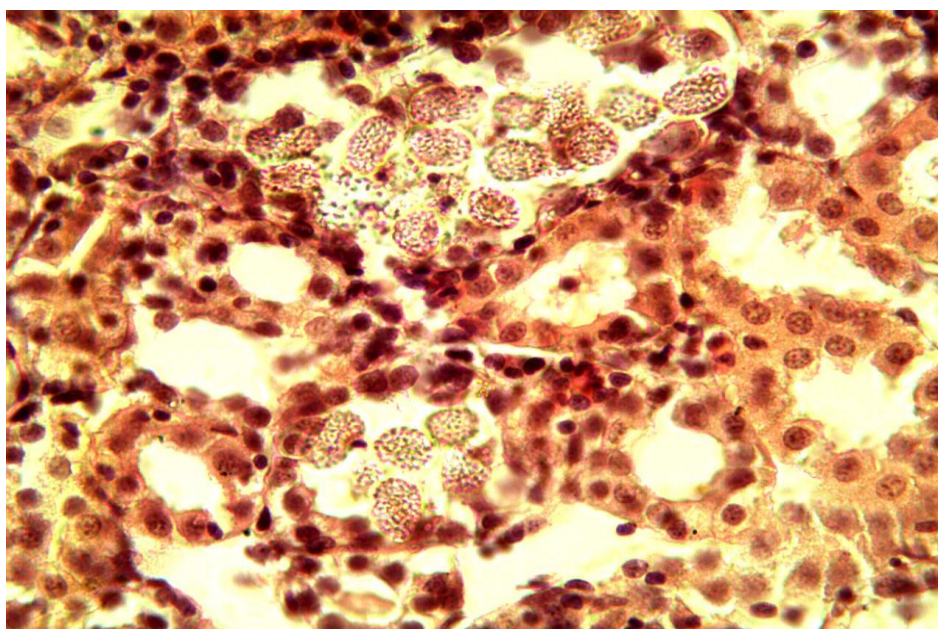


Fig. 2. Kidneys of *Bufo viridis* of Aral region. Concrements in the tubules.. Hematoxylin-eosin. X 400.

The presence of concrements is connected with the high levels of salt in Aral region. In the connective base the focus infiltration of lymphocytes, single leukocytes and histiocytes took place.

Tubules' epithelial cells had dim cytoplasm with indistinct nucleus, in some cells nucleus were absent. Tubules were surrounded with microgranulomes (Fig. 3).

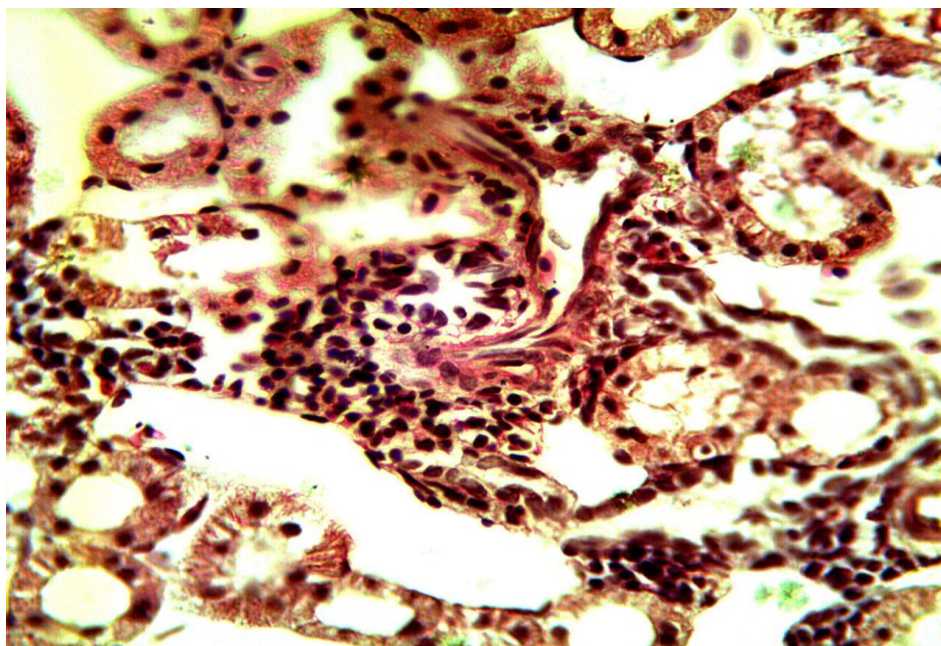


Fig.3. Kidneys of Bufo viridis of Aral region. Microgranulomes
Hematocsilin-eosin. X 400.

As far as the third group is concerned it consisted of Bufo viridis that live near the Sorbulak reservoir. During the microscope study the following changes were found out. External capsule thickened, glomerulus were displayed in regular intervals in upper and deeper layers. Renal corpuscle cells such as podocytes, endothelial and mesangial cells suffered from protein parenchymatosis dystrophy. Some of the tubule lumen contained eosin secretory products.

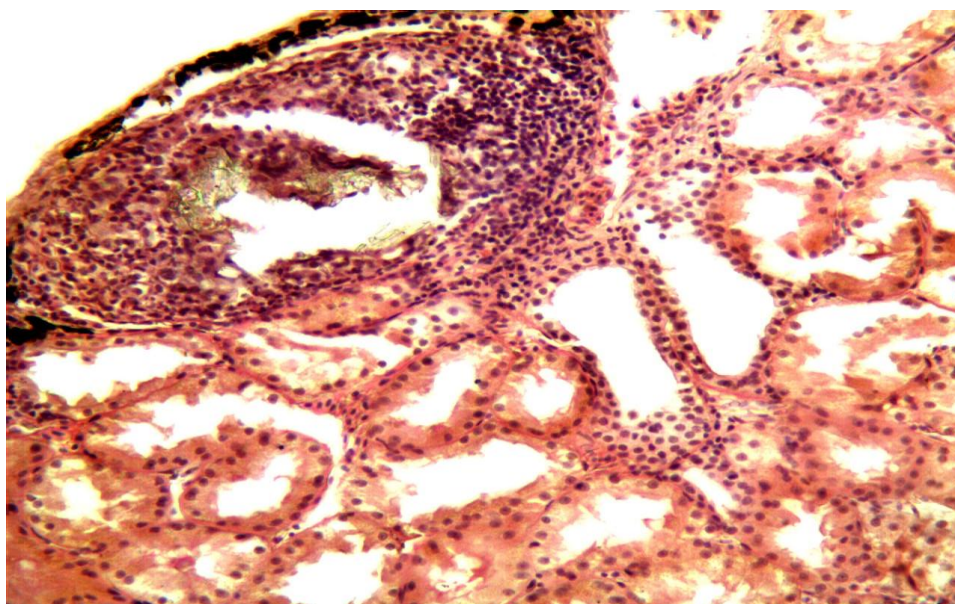


Fig. 4. Kidneys of Bufo viridis of Sorbulak region. Microabscess.
Hematocsilin-eosin. X 200.

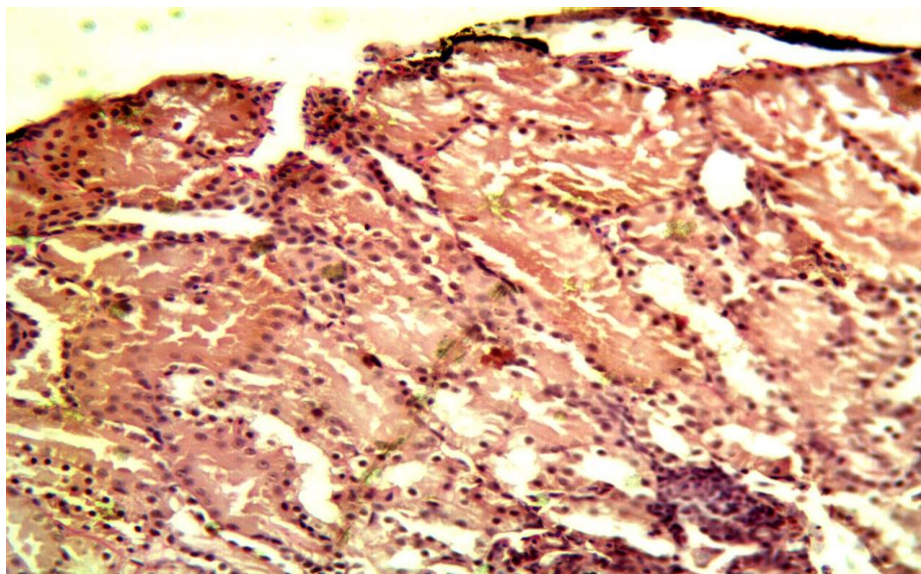


Fig. 5. Kidneys of Bufo viridis of Sorbulak region. Necrosis of epithelium.
Hematocilin-eosin. X 200.

Tubule epithelium was dim with swelled cytoplasm and indistinct nucleus. Around the glomerulus in the connective base inflamed focus infiltrates that consisted of lymphocytes were found. In some parts under the external capsule and in the connective base microabscess were formed (Fig. 4). In some areas tubules' epithelium didn't have nucleus and had amorphous pink bodies. Healthy tubules still could be found among destroyed tubules (Fig. 5). During the Pas-reaction basement membrane retained, however the majority of tubules lost its brush border, staining of glomerulus decreased. Some of the tubules were not stained during the Pas-reaction.

In accordance with the complex research that has been carried out the following conclusions can be made:

The study of the first group of animals from comparatively clean Kapshagai reservoir revealed occasional changes of tubules and swell in kidneys, dystrophy of cells of capillaries.

The study of the second group of amphibians from Aral regions showed that tubule's epithelium suffered from dystrophy along with inflamed infiltration. Changes of tubules and swell in kidneys, dystrophy of cells of glomerulus capillaries were found as well.

The changes in kidneys of amphibians from Sorbulak reservoir were significant. Along with dystrophy of tubule's epithelium and inflamed infiltration necrosis was found.

In conclusion, according to the results the level of morphological changes that occur in kidneys can show the level of environmental pollution, therefore amphibians' kidneys can be biological indicator of environmental pollution.

Literature

1. Borkin Leo J., flax Nina L. Environmental contamination and abnormalities in amphibians//Herpetol.'97: Abstr. 3rd World Congr. Herpetol., Prague, 2-10 Aug., 1997. – Prague, 1997. – С.26
2. Пескова Т.Ю. Структура популяций земноводных как биоиндикатор антропогенного загрязнения среды// М.: Наука, 2002. -132 с. Ил. + Библ. 106-131.
3. Жукова Т.И. Структура популяции озерной лягушки в степных водоемах западного Предкавказья//Актуальные проблемы герпетологии и токсикологии – 2005. - №8. – С 31-37.

Поступила 24 июня 2007 г.

КОМБИНИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ 0,2 Гр ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ И ХРИЗОТИЛ АСБЕСТОВОЙ ПЫЛИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ИММУНИТЕТА В ОТДАЛЕННОМ ПЕРИОДЕ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Ильдербаев О.З., Жетписбаев Б.А., Распопина Н.И., Ерменбай О.Т.

Государственная медицинская академия, г. Семей

Введение. Одной из особенностей биологического действия различных видов ионизирующего излучения на организм является возникновение отдаленных последствий поражения. Эта проблема привлекает внимание ученых, так как радиационный фактор стал широко внедряться в различные сферы производственной деятельности человека [1,2,3]. Одной из наиболее радиочувствительных функций организма и животных является иммунологическая реактивность. Ее изменения можно определить объективными методами задолго до появления клинических симптомов лучевого поражения и при действии различных доз излучения, включая и малые дозы. Характерной чертой радиационного воздействия является длительное сохранение повреждений в отдельных звеньях системы иммунитета и сопряженных с ним отдаленных последствий и осложнений, проявляющихся ускорением процессов старения, быстрым прогрессированием хронических заболеваний внутренних органов, латентно протекающих в период формирования, а также развитием злокачественных новообразований [4].

При длительном вдыхании пыли силикатов развиваются пневмокониозы (силикатозы) и хронические пылевые бронхиты, клиническая картина которых имеет некоторые особенности, обусловленные физико-химическими свойствами соответствующих видов пыли. В производственных условиях возможно воздействие смешенной пыли, содержащей силикаты и свободный диоксид кремния. Наиболее распространенными силикатозами являются асбестоз и талькоз. Вследствие волокнистого строения асбеста пыль, помимо фиброзирующего действия, вызывает более выраженное механическое поражение слизистой оболочки дыхательных путей и легочной ткани, чем другие виды производственной пыли [5].

При длительном воздействии вредных факторов в процессе профессиональной деятельности происходит формирование вторичной иммунологической недостаточности, которая проявляется как клинической симптоматикой, так и нарушениями клеточного, гуморального иммунного ответа, факторов неспецифической защиты [6]. Особый интерес представляет комбинированного воздействия радиационного и нерадиационного факторов на иммунную систему.

Поэтому целью нашего исследования явилось изучение комбинированного влияния малой дозы гамма-излучения и хризотил-асбестовой пыли в отдаленном периоде на иммунную систему организма в эксперименте.

Материал и методы исследования. Для реализации поставленной цели были выполнены 3 серии опытов на беспородных белых крысах самцах весом 180 ± 20 г. I группа – интактные ($n=10$), II группа – затравленные хризотил-асбестовой пылью ($n=15$) (хризотил-асбест Джетыгаринского месторождения), III группа – облученные + затравленные ($n=15$). Облучали однократно за 90 суток до исследования на радиотерапевтической установке Агат-РМ Co^{60} в дозе 0,2 Гр. Для воспроизведения экспериментального асбестоза подопытным крысам в легкие (интратрахеально) вводилась хризотил-асбестовая пыль методом Е.Н. Городецкой, в модификации В.И. Парашиной [7]. Животных забивали путем неполной декапитации. Полученные данные обрабатывались с использованием общепринятых методов вариационной статистики с вычислением критериев Стьюдента.

Результаты исследования. Исследование показало, что у контрольных животных лейкоциты крови регистрировались в пределах $6490 \pm 172,11$ в 1 мкл, а у запыленных животных отмечено $7900 \pm 584,8$ в 1 мкл ($p < 0,05$) (таблица). При этом отмечается повышение как процентного, так и абсолютного количества лимфоцитов на 25,2% ($p < 0,05$) и 53,5% ($p < 0,05$) соответственно. Абсолютное количество лимфоцитов у животных, подвергавшихся

радиационно-пылевому фактору, повысилось в 1,7 раза ($p<0,01$) или до $4655\pm441,08$ в 1 мкл, а процентное количество - на 57,1% ($p<0,05$).

Общее количество Т-лимфоцитов увеличено на 20,5% ($p<0,05$), а относительное количество их имеет тенденцию к снижению по отношению к контрольной группе. Общее количество Т-лимфоцитов в III группе увеличено на 23,5% или 1,2 раза ($p<0,05$).

У запыленных животных абсолютное количество Т-лимфоцитов с хелперной активностью имеет тенденцию к увеличению, процентное – снижается достоверно на 35,5% ($p<0,05$), у животных подвергавшихся к пылерадиационному фактору процентное количество Т-хелперов снижается в 1,6 раза ($p<0,01$). Исследование показало, что у животных получившие малой дозы облучения и подвергавшие запылению абсолютное и процентное количество Т-лимфоцитов с супрессорной активностью, достоверно не отличается от контрольного показателя. Когда у II группы абсолютное и процентное количество достоверно повышается: абсолютное количество - на 36,1% ($p<0,05$) и процентное количество - на 43,9% ($p<0,05$). Данное изменение вызывает снижение иммунорегуляторного индекса, который составил в среднем $1,21\pm0,11$, что достоверно ниже, чем в контроле $1,72\pm0,22$ ($p<0,05$).

Известно, что лимфокинпродуцирующая активность Т-лимфоцитов отражает функциональную активность Т-системы иммунитета.

Таблица

Некоторые показатели иммунного статуса у экспериментальных животных

	Показатели	Экспериментальная группа					
		1 группа Интактная		2 группа Затравленные асбестовой пылью		3 группа Облученные+затравленные асбестовой пылью	
		Абс. число	%	Абс. число	%	Абс. число	%
1	Лейкоциты в 1 мкл	$6490\pm172,11$	-	$7900\pm584,8$ *	-	$6585\pm298,7$	-
2	Лимфоциты в 1 мкл	$2752\pm110,24$	$39,01\pm3,24$	$4223\pm364,8$ 1 *	$48,86\pm2,84$ *	$4655\pm441,08$ **	$61,29\pm4,84$ *
3	В-лимфоциты	$329,2\pm21,12$	$7,21\pm1,19$	$377,66\pm42,4$ 8	$9,43\pm0,91$	$831,85\pm94,09$ **	$14,57\pm1,21$ **
4	Т-лимфоциты	$1443\pm83,07$	$31,81\pm2,41$	$1739\pm90,38$ *	$29,43\pm3,40$	$1782\pm136,74$ *	$27,42\pm1,21$
5	Т-хелперы	$693\pm44,29$	$20,92\pm1,41$	$813,28\pm79,5$ 9	$15,43\pm0,98$ *	$730\pm65,58$	$12,86\pm1,38$ **
6	Т-супрессоры	$479\pm19,61$	$11,24\pm0,42$	$652\pm72,26$ *	$16,17\pm2,15$ *	$509\pm40,87$	$9,86\pm0,96$
7	ИРИ (Тх/Тcy)	$1,72\pm0,22$	-	$1,21\pm0,11$ *	-	$1,63\pm0,17$	-
8	РТМЛ	$0,79\pm0,04$	-	$1,22\pm0,14$ *	-	$1,07\pm0,24$	-
9	ЦИК	$1,27\pm0,02$	-	$1,74\pm0,18$ *	-	$1,10\pm0,08$ *	-
10	ФА	-	$36,17\pm2,52$	-	$44,1\pm2,69$ *	-	$48,43\pm3,32$ *
11	ФЧ	$1,59\pm0,24$	-	$3,15\pm0,18$ **	-	$2,58\pm0,22$ *	-

Примечание: различия статистически достоверны с интактной группой: * - $p<0,05$, ** - $p<0,01$

Установлено, что у запыленных животных, а также у животных подвергавшихся к пылерадиационному фактору отмечено снижение лимфокинпродуцирующей способности Т-лимфоцитов, увеличением индекса миграции в РТМЛ на ФГА с $0,79\pm0,04$ в контрольной группе до $1,22\pm0,14$ во второй группе ($p<0,05$), до $1,07\pm0,24$ в третьей группе ($p<0,05$). Вероятно, в контрольной группе выражена способность клеток продуцировать цитокины, подавляющие миграцию лейкоцитов, тогда как при воздействии радиации и хризотил-асбестовой пыли продукция цитокинов видимо, была значительно меньше, так как индекс миграции составил больше чем у интактных животных. Существенных изменений со стороны количества В-лимфоцитов во II группе не обнаружено. Отмечено повышение количества В-лимфоцитов в III группе в 2,5 раза или до $831,85\pm94,09$ в 1 мкл ($p<0,01$).

У запыленных животных фагоцитарная активность (ФА) клеток крови составила $44,14\pm2,69\%$, что в 1,2 раза выше контрольных значений ($p<0,05$), в III группе составила

48,43±3,32%, в 1,3 раза больше ($p<0,05$). Фагоцитарное число (ФЧ) у животных II группы отмечено в среднем 3,15±0,18 ($p<0,01$), у III группы в среднем 2,58±0,22 ($p<0,05$). В сыворотке крови у запыленных крыс отмечено повышение концентрации циркулирующих иммунных комплексов до 1,74±0,18 усл.ед., что почти 1,4 раза выше контрольных значений ($p<0,05$). На фоне пылерадиационного фактора в III группе отмечено снижение примерно в 1,2 раза ($p<0,05$).

Таким образом, у экспериментальных крыс, подвергавшихся пыле-радиационному фактору, в отдаленном периоде были выявлены значительные изменения, которые характеризовались снижением процентного количества Т-лимфоцитов, в том числе иммунорегуляторных Т-хелперов, уровня ЦИК, увеличением количества В-лимфоцитов и повышением функциональной активности нейтрофилов.

Литература

1. Булдаков Л.А. Радионуклиды. –М.: Атомиздат, 1991. -242с.
2. Жетписбаев Б.А., Серимханова Б.Т., Оразалина А.С. и др. Биоэнергетические процессы в отдаленном периоде на действие малой дозы гамма излучения. //Мат. Междун.конф. «Медико-социальная реабилитация населения экологически неблагополученных регионов» 2006, Семипалатинск, -С.49.
3. Махамбетов К.О., Зуева О.М. Особенности иммунной реактивности организма при действии малых доз. //Астана мед.журнал. – 2005, -№3. –С126-126.).
4. Жетписбаев Б., Мусаинова А., Узбекова С., и др. Влияние реаферона и сублетального гамма-излучения на гуморальное и неспецифические фагоцитарные факторы в отдаленном периоде.//Мат.VI съезда физиологов Казахстана с международным участием, Караганда, 2007, -С.71-73.
5. Артамонова В.Г., Мухин Н.А. Профессиональные болезни. Учебник. -4-ое изд., перераб. и доп. –М.: Медицина, 2004. - 480с.
6. Литовская А.В. Иммунодиагностика и иммунотерапия в клинике профессиональных заболеваний. //I Всероссийский съезд профпатологов. Тезисы докладов. Тольятти. 2000. С.217.
7. Гадаскина И.Д. Методы изучения экспериментальных пневмокониозов. В кн.: Воспроизводство заболеваний у животных для экспериментально-терапевтических исследований. Л., 1954.

Поступила 21 сентября 2007 г.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ВЕРТИКАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА ВНУТРИ ОЗОНОСФЕРЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕРРИТОРИИ КАЗАХСТАНА

Кенжибаев А.Т., Каипова З.К.

*Казахский научно-исследовательский институт экологии и климата
(РГП “КазНИИЭК”), г. Алматы*

В статье утверждается о том, что учет распределения по высоте атмосферного озона необходим для выработки подхода к изучению опустынивания на территории Казахстана.

В настоящей работе исследуется вариаций вертикального распределения озона в условиях умеренных широт на территории Казахстана под влиянием вертикальных потоков и турбулентности.

Разрушение озонового слоя на 50% увеличивает в 10 раз ультрафиолетовую (УФ) радиацию, что вызывает появление рака кожи и влияет на зрение человека. Согласно официальным данным ООН, сокращение озонового слоя всего на 1% означает появление в мире 100 тыс. новых случаев катаракты и 10 тыс. случаев рака кожи и может привести снижению иммунитета у человека. Исчезновение озоносферы привело бы к непредсказуемым последствиям - мутациям растительного, животного мира, вспышке рака кожи (меланоме) и уничтожению планктона в океане.

Озон (О₃) является главным реагентом химических процессов, протекающих как в тропосфере, так и в стратосфере. Автор /1/ отмечает, что существует достаточное

количество доказательств того, что хозяйственная деятельность человека существенно повлияла на общее содержание озон (ОСО) в атмосфере, несмотря на многие неопределенности. Вредные, так и полезные воздействия на атмосферу /1-4/, связанные с количеством озона как в локальном, так и в глобальном масштабах, показывают, что озон в качестве компонента атмосферы оказывает влияние как на УФ - радиацию, так и на длинноволновую радиацию, на атмосферную циркуляцию и прямое воздействие на человеческую деятельность.

Не подлежит сомнению существование озоновой дыры над территорией Казахстана /5-7/, хотя можно принять, что разрушение озонового слоя менее драматично, однако большое количество измерений дает веские основания утверждать, что подобное разрушение происходит в основном вследствие хозяйственной деятельности человека. Подобные воздействия заметны также и в значительной части свободной тропосферы. В отличие от стратосферного озона, который можно изучать дистанционными приборами, тропосферный озон изучен очень мало и слабо изучен применительно к территории Казахстана.

В последние годы появилось большое число работ, детально освещающих различные стороны проблемы озонового слоя и лишь незначительная часть таких исследований, в виду больших методических трудностей его измерений, посвящена изучению тропосферного озона. Фотохимия и динамика атмосферы определяют общее содержание озона и вертикальное распределение озона на нашей планете. Значение озона как атмосферного фактора чрезвычайно велико из-за специфики его спектральных свойств и относится к особенно важной малой составляющей. Вопрос об озоне является, с одной стороны, проблемой верхних слоев атмосферы, поскольку в его образовании участвует коротковолновая радиация Солнца, не достигающая Земли. С другой стороны, изменения озона зависят и от горизонтальных, вертикальных, а также и турбулентных движений атмосферы, формирующихся в ее нижних слоях. Было высказано несколько предположений о причинах разрушения озонового слоя: значительные масштабы производства фреонов, запуск космических кораблей и сверхзвуковые самолеты. В настоящее время ученые сошлись во мнении, что изменчивость атмосферного озона определяется не только фотохимической и химической активностью O_3 , а также в связи с волновыми движениями в атмосфере, процессами переноса и общей циркуляцией.

В качестве анализа приведем восстановления профилей озона из натурных измерений поглощения вблизи г. Алма-Аты (см. рисунок 1). Для оценок общего содержания озона в вертикальном столбе атмосферы в районе г. Алматы авторы статьи /8/ использовали экспериментальные измерения характеристик радиоизлучения и интегрального (по высоте) поглощения атмосферы во вращательных резонансах озона (O_3), приходящихся на миллиметровый диапазон радиоволн. На основе выполненного анализа осуществлена постановка обратной задачи по восстановлению высотных профилей озона $N_o(h)$ из наземных измерений интегрального поглощения в миллиметровом диапазоне волн. Достоинства зондирования озона атмосферы в микроволновом диапазоне состоят в наличии достаточно интенсивных и слабо перекрывающихся в информативной области спектральных линий озона, в существенно меньшем влиянии аэрозоля на радиоволн характеристик и в возможности непрерывного по времени мониторинга озонового слоя.

На рисунке 1 показано, что максимум плотности озона имеет место между 15 и 35 км. Выше 35 км плотность озона быстро убывает с высотой. Ниже тропопаузы плотность озона мала, но не настолько, чтобы ею пренебречь. Кривые вертикального распределения атмосферного озона из натурных измерений поглощения вблизи Алматы: 1 – за 1.1V.1983 г.; 2- за 2. 1V. 1983 г.; 3- за 3. 1V. 1983 г. для различных интервалов времени $p(p)$ имеют тот же характер, что и для постоянного - среднеклиматического распределения озона. В районе г. Алматы максимум вертикального распределения, расположенный на высоте 27 км, резко снижается вверх, достигая высоты 45 км. Из приведенных кривых

следует, что значительные флуктуации в слоях тропосферы ниже 15 км не могут вызываться фотохимическими процессами. Относительно однородное распределение озона $p(\rho)$ по вертикали внутри тропосферы указывает на то, что характерное время перемешивания озона в тропосфере мало в сравнении с характерными сроками его заноса и разрушения. Рассматриваемый атмосферный озон не образуется в нижней части озонового слоя, а только сохраняется после переноса его с более высоких уровней. Наиболее значительные изменения общего содержания озона связаны со слоями атмосферы 15-27 км.

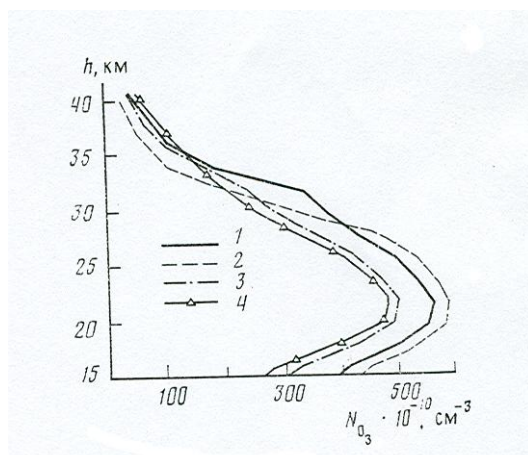


Рисунок 1 - Вертикальный профиль атмосферного озона из натурных измерений поглощения вблизи Алматы, согласно /8/: 1 – за 1.1V.1983 г.; 2 - за 2.1V.1983 г.; 3 - за 3.1V.1983 г.; 4 - среднеклиматическое распределение озона.

Вариации общего содержания озона обусловлены главным образом вариациями его в нижней стратосфере, 16-28 км. Средняя высота центра тяжести озонового слоя зависит от общего содержания озона. Образуясь в основном выше 28 км за счет фотохимических процессов, озон переносится в нижнюю стратосферу и в тропосферу в результате процессов перемешивания. Перенос озона в атмосфере сверху вниз за счет турбулентного перемешивания объясняется вертикальным распределением озона. Детали атмосферных процессов, которые переносят озон из верхней стратосферы в нижнюю стратосферу и в тропосферу, не вполне ясны. В частности, существует ли обратный перенос - из тропосферы в стратосферу. ОСО для реальных значений коэффициента переноса озона сверху вниз (диффузии) меньше, чем для постоянного, что особенно ярко выражено на уровнях ниже 30 км, см. рисунок 1.

Современные колебания общего количества озона тесно связаны с изменением характера общей циркуляции атмосферы. Из положения гипотезы Брюера-Добсона следует, что перенос озона в нижней стратосфере осуществляется от экваториального пояса к полюсам, то есть в междуширотном переносе озона принимают участие и упорядоченная и турбулентная составляющие верхних воздушных течений (выше 30 км). Этот механизм обеспечивает накопление озона в нижней стратосфере и в то же время создает зависимость ее от долготы (и широты), см. рисунок 3. В интерпретации данных наблюдений озона часто используется принцип Норманда—Добсона, высказанный еще в 1934 г. Этот принцип основан на факте, что на высотах выше 40 км время фотохимической релаксации озона мало и там концентрация озона быстро устанавливается на уровне фотохимического равновесия. Озон, уносимый оттуда в нижнюю стратосферу, защищен в ней от фотохимического разрушения благодаря большому времени фотохимической релаксации озона и может накапливаться на больших высотах в большом количестве. На уровнях выше 30 км озон может существовать до разрушения часы и дни, а ниже - и месяцы.

Принцип Норманда—Добсона устанавливает более детально и в то же время в меньших пространственных масштабах связь вертикального распределения озона и его количества с вертикальными движениями атмосферы. В частности, при наличии общего нисходящего потока, простирающегося на большую толщу атмосферы, озонированный воздух будет опускаться, а воздух, занимающий его место, будет постепенно богат озоном и общее количество озона вскоре станет увеличиваться. Иначе, общая циркуляция, а вместе с ней большая неустойчивость и мощная конвекция порождают изменения озона.

Ниже мы приведем ряд данных, когда принцип Норманда—Добсона хорошо объясняет как изменения ОСО озона и ВРО на территории Казахстана. В среднем ОСО возрастает с географической широтой пункта наблюдений. Часто наблюдается сложное географическое распределение озона над регионом. На одной и той же широте отмечается различное содержание озона. Наблюдаются случаи, когда общее содержание озона в некоторых районах убывает с широтой, см. таблица 1.

Отличительными особенностями распределения значений общего содержания озона от минимума до максимума по территории Казахстана является существование широтной закономерности для ОСО и присутствие долготного различия. Для территории Казахстана была получена зависимость общего содержания озона (X , е.Д.) от функции географической широты (φ градус с. ш.): $X = \exp[5,3 + 0,012\varphi]$.

Зависимость получена для 239 случаев измерений, с коэффициентом корреляции 0,70 и ошибкой вычисления 0,07.

Таблица 1 – Распределение среднесуточных значений общего содержания озона ($X_{\text{сред.}}$, в е.Д.) осредненных за 1973 – 2005 гг.) вдоль меридионального разреза

Параметры общего содержания Озона	Наименование озонометрических станций вдоль меридионального разреза (λ градус в.д.)			
	Роона, Индия, λ , °в.д.	Алматы, λ , °в.д.	Караганда, λ , °в.д.	Омск, λ , °в.д.
Озона	73,8	76,8	73,1	73,4
φ , градус с. ш.	18,5	43,3	49,8	54,9
Размах, $X_{\text{сред.}}$, е.Д.	235...289	272... 384	273...434	267... 447
Амплитуда, $X_{\text{сред.}}$, е.Д.	54	112	161	180

В данной таблице приведены озонометрические станции, расположенные вдоль меридианы 73,8 градус в.д., проходящей через станцию Роона (Индия) в экваториальной зоне восточнее 67,2 градус в.д.. Экваториальная озонометрическая станция Роона (Индия) отражает наименьшее значение амплитуды суммарного озона – 54 е.Д. Наличие общего содержания озона в районе Роона (Индия) от 235 до 289 е.Д. отражает содержание полного количества озона в тропической воздушной массе. Приведенные данные не исключают зависимость климатических аномалий на территории Казахстана с явлением “Эль-Ниньо - Южное колебание”, которое проявляет себя в экваториальной зоне /7/. Мгновенное значение ОСО над регионом зависит от того, какая воздушная масса смещается над определенным районом, см. рисунок 2. Если в районе г. Алматы многолетнее значение размаха ($X_{\text{ср. макс.}} - X_{\text{ср. мин.}}$) составляет 112 е.Д., то в районе ст. Караганда, Омск – 161 и 180 е.Д., соответственно. Процесс уменьшения общего содержания озона с севера на юг вдоль меридианы по территории региона способствует увеличению доступа ультрафиолетовой радиации в южной части территории Казахстана. Атмосферный озон по сравнению с радиоизотопами не зависит от наличия облаков и осадков и в этом смысле более устойчив, причем озон гораздо консервативнее потенциальной температуры воздуха.

Озон, рассматриваемый как малые газы в воздухе, может считаться консервативными в том смысле, что в процессе даже медленных перемещений воздушных масс процентное содержание озона в данной порции воздуха (K_3) остается практически неизменным. В этом

случае ОСО можно рассматривать как индикатор происхождения воздушных масс, поскольку численное значение полного количества атмосферного озона указывает место формирования приходящей в данный пункт воздушной массы и отражает зависимость стратосферного озона от господствующих течений воздуха в тропосфере и нижней стратосфере. Данное свойство (воздушная масса с различным содержанием озона) указывает на то, что флуктуация общего содержания озона есть следствие постоянно происходящего в тропосфере пространственного перераспределения воздушных масс с разным содержанием озона. О присутствии воздушных масс различного происхождения на территории Казахстана в течение года свидетельствуют данные рисунка 2.

На рисунке 2 представлен годовой ход (изменение) повторяемости (количество календарных дней наблюдений) общего содержания озона (е.Д.) для различных воздушных масс. Изменение общего содержания озона зависит от присутствия воздушных масс различного происхождения: умеренной – от 296 до 325 е.Д., тропической - менее 296 е.Д. и арктической - более 325 е.Д.

Критерием обеспеченности такой классификации для региона послужило количества дней с наблюдениями за ОСО за календарный период по данным озонметрических станций г. Атырау, г. Караганда, г. Семей, г. Алматы и Арал.

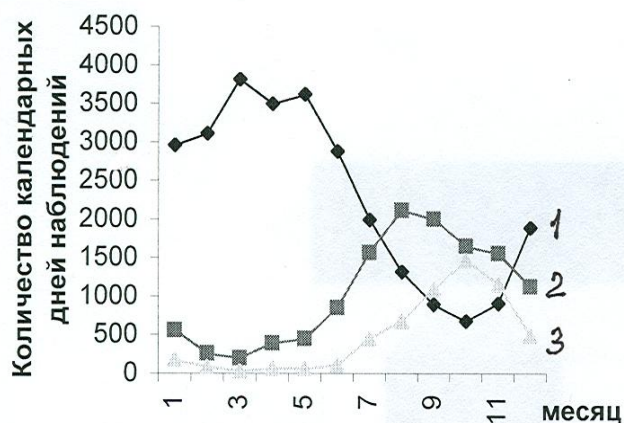


Рисунок 2 – Годовое изменение количество календарных дней наблюдений за общим содержанием озона (е.Д.) с учетом прохождения различных воздушных масс по территории региона за 1973 – 2005 гг. : 1 – арктическая воздушная масса, ОСО более 325 е.Д.; 2 – воздушная масса умеренных широт - от 296 до 325 е.Д.; 3 – воздушная масса тропических широт – менее 296 е.Д.

Приведенный материал указывает на то, что продолжительность пребывания тропических, арктических и умеренных воздушных масс различен. Присутствие на территории региона воздушных масс различного происхождения в течение месяца обуславливает большую изменчивость общего содержания озона. Сигма дисперсии ОСО изменяется в среднем от 1,4 до 20,7 е.Д. Норма (многолетние значения за 1973 – 2005 гг.) общего содержания озона для территории Казахстана следующие: тропическая воздушная масса имеет 284,2 е.Д., арктическая – 364,2 е.Д., а умеренная – 312,6 е.Д.

Особое внимание в годовом ходе повторяемости ОСО по грациям следует уделить тому, что значения общего содержания озона более 325 е.Д. наглядно отражает кривую годового хода, а другие кривые - более выражено подчеркивают сезонность ОСО. Распределение повторяемости средних месячных значений ОСО за 30-летний период на территории региона позволяет утверждать, что с декабря по март не происходит процесса разрушения озонового слоя. Отсутствие годового хода практически для воздушных масс

тропического и умеренного происхождения с ОСО менее 326 е.Д. является отличительными особенностями в распределении повторяемости средних месячных значений общего содержания озона. Это показывает степень неустойчивости состояния озонового слоя атмосферы над территорией Казахстана. Регион наиболее подвержен к образованию неустойчивости состояния озоносферы (к мини-дырам) с мая по октябрь. В вегетационный период с апреля по июль прослеживается начало истощения озонового слоя на территории региона. Наличие наибольшей повторяемости общего содержания озона менее 296 е.Д. с августа по ноябрь указывает на вероятность озонового сезона. Колебания количества озона день ото дня имеют тенденцию увеличиваться зимой и в начале весны и ослабевают летом и осенью. Условие для максимального разрушения озонового слоя над регионом создается с августа по ноябрь.

Воздушные массы с общим содержанием озона более 326 е.Д. предотвращают состояние разрушения озонового слоя, а менее 296 е.Д. создают неустойчивость озонового слоя. Полярные массы воздуха (ветры северных широт) приносят больше озона, чем тропические воздушные массы с юга. В марте месяце практически прекращается доступ на территорию Казахстана воздушных масс тропического происхождения, а с декабря по июнь месяц над территорией региона главенствует воздушная масса умеренных широт. Таким образом, недостаток УФ излучений относительно нормы наблюдается с декабря по июнь, а с июля по ноябрь прослеживается избыток поступления УФ по территории Казахстана.

Согласно приведенной информации можно предположить, что рост концентрации озона в свободной тропосфере может быть следствием изменений динамических факторов, а именно: увеличения повторяемости меридиональных форм общей циркуляции и изменения продолжительности, интенсивности планетарных высотных фронтальных зон в тропосфере. В целом данные таблицы 1 хорошо согласуются с результатами распределения суммарного количества дней с грозами (повторяемости грозовых явлений) на территории региона за 30-летний период наблюдений, см. рисунки 3-6. Данные распределения суммарного количества дней с грозами на территории Казахстана за период 1971-2000гг. показывают, что количество грозовых явлений увеличиваются при пересечении долгот с запада на восток вдоль широтной полосы 47,2 °с.ш., см. рисунок 3-6.

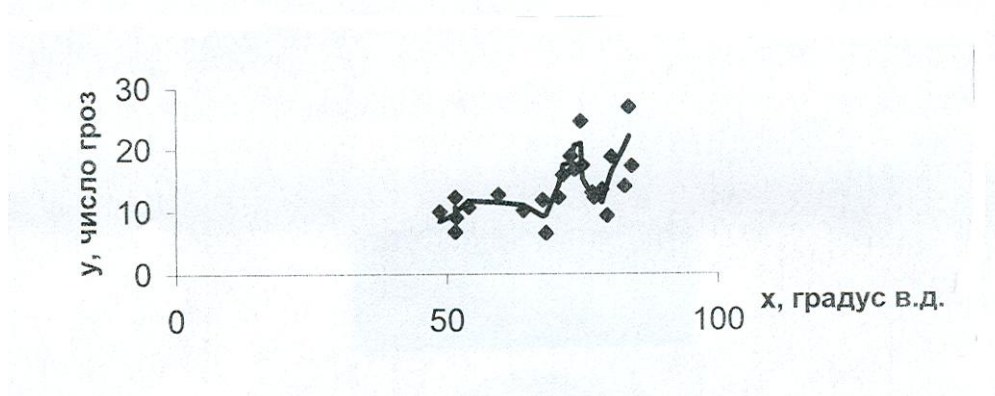


Рисунок 3 – Изменение суммарного количества дней с грозами за 1971 – 2000 гг. в зависимости от долгот вдоль широты 47,2 градус с.ш. на территории Казахстана

Как видно из рисунка 3 характер кривых не одинаков над регионом, а наличие особых точек свидетельствует о том, что имеет место общая закономерность для региона. Очевидно, что прохождение гроз вызывает резкие колебания концентрации озона в тропосфере. Это означает, что западнее первой точки перегиба кривой (67,2 градус в.д.) имеется незначительное повышение приземного озона за счет грозовых процессов, а восточнее указанной меридианы наблюдается увеличение повторяемости гроз и как следствие увеличение концентрации приземного озона.

Из литературных источников [3,9] известно, что при грозовом разряде выделяется энергия в 10^6 кДж, идущая на химические реакции, то ее достаточно, чтобы образовать от 0,2 до 0,35 т озона. Однако значительная часть энергии разряда расходуется на тепло. Исследователи (Шланта и Мур) обратили внимание на три возможности образования озона, а именно на: точечный тихий разряд в сильном электрическом поле, разряд молнии и нисходящее движение из более высоких слоев атмосферы около грозового облака. Такой процесс известен уже давно, но его длительность, интенсивность, охватываемые им области атмосферы, до сих пор не изучены для региона.

Ход кривых грозовых процессов по территории Казахстана, см. рисунок 3, можно объяснить следующим образом: при приближении грозового облака и соответствующем увеличении электрического поля у поверхности Земли могут начаться тихие — коронные — разряды с острий — вершущек деревьев, мачт и даже с листьев травы. При таком разряде электроны уносят довольно значительную энергию. Разряд молнии, хотя бы и удаленной, создает широкий спектр электромагнитных излучений, в том числе ультрафиолетовых.

Нами проведен статистический анализ данных кривых рисунка 3. Суммируя приведенные данные (см. рисунок 4-5), можно сделать вывод о том, что колебания концентрации озона в тропосфере может вызываться не только конвективным и турбулентным переносами озона из нижних слоев стратосферы, но и вследствие мезометеорологических процессов, протекающих собственно в атмосфере. В тропосфере существуют локальные источники и области стока озона, связанные, к примеру, с действием атмосферного электричества.

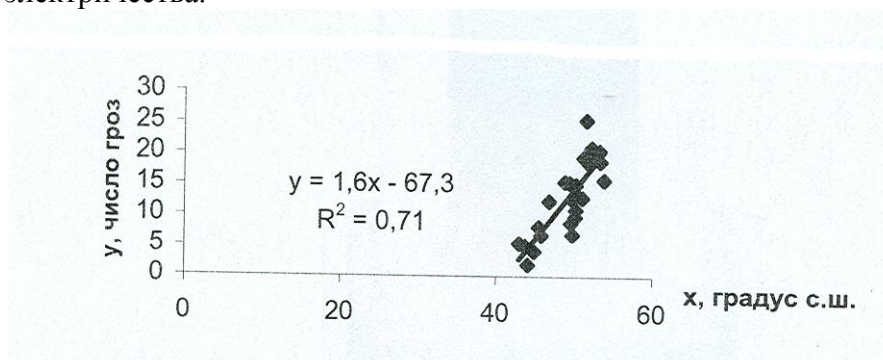


Рисунок 4 - Изменение повторяемости гроз за 1971 – 2000 гг. в зависимости от широт на территории Казахстана западнее 67,2 градус в.д..

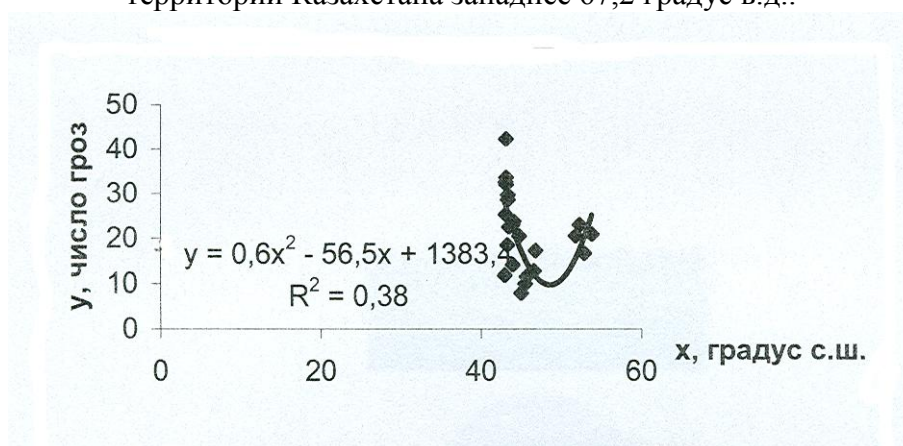


Рисунок 5 - Изменение повторяемости гроз за 1970 – 2000 гг. в зависимости от широт на территории Казахстана восточнее 67,2 градус в.д.

Численные значения оценочного коэффициента детерминации (R^2) для двух кривых - 0,38 и 0,71. Приведенные удовлетворительные статистические оценки, см. рисунок 4-5, показывают, что процесс уменьшения с севера на юг вдоль меридианы (широтный градиент) по территории региона общего содержания озона происходит в среднем от 1,18 до 4,80 е. Д.

на один градус с.ш. Причем, общее содержание озона в атмосфере над регионом увеличивается с запада на восток вдоль широты (меридиональный градиент) в среднем от 0,15 до 0,59 е.Д. на один градус в.д. Выявлено, что восточнее 67,2 градус в.д. и севернее 47,2 градус с. ш. на территории Казахстана содержится наибольшее количество общего содержания озона (недостаток УФ радиации). Особо выделяется юго-восточный сектор Казахстана, например, градиент ОСО между станциями Алматы – Семей составляет 8,48 е.Д. на один градус в.д. Другими словами, в районе г. Алматы наблюдается избытка УФ излучения.

Вероятность изменения концентрации озона в тропосфере определенного знака резко увеличивается в случае прохождения фронтального раздела вдоль 67,2 градус в.д. и 47,2 градус с. ш. Многолетние суммарные данные грозовых явлений на территории Казахстана свидетельствуют о том, что между приземным озоном и прохождением воздушных масс различного происхождения существует статистически обусловленная связь. Изменения содержания тропосферного озона возможны как следствие потоков озона через тропопаузу и антропогенного загрязнения нижней части тропосферы (фотохимический смог). Рассмотрим распределение количества гроз для отдельных станции с учетом данных наблюдений за многолетний период, см. рисунок 6. При этом принимается во внимание, что стратосферный озон выступает в роли регулятора активного потока УФ излучения, а тропосферный озон одновременно является и парниковым газом, и окислителем, отрицательно влияющим на здоровье людей, посевы и экосистемы.

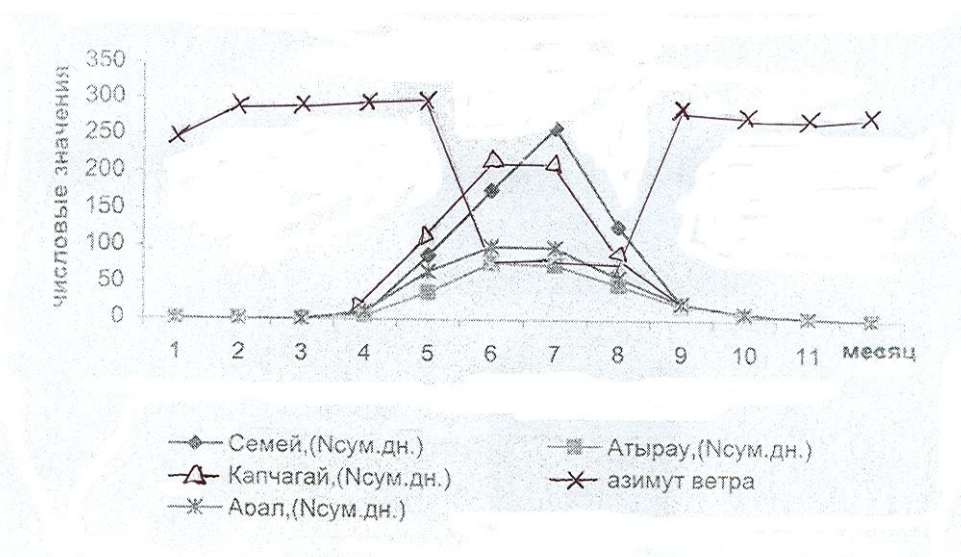


Рисунок 6 – Годовой ход азимута воздушного потока в атмосфере и суммарного количества дней с грозами за 1971 – 2000 гг. на территории района г. Атырау, Арал и Семей, Капшагай.

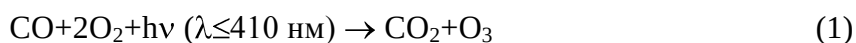
Резкое различие в повторяемости суммарного количества дней с грозами в районе Атырау, Арал от региона Семей, Капшагай указывает на то, что тропосферный озон в приземном слое воздуха внутри этих городов практически связан с антропогенным фактором.

На рисунке 6 замечен западный перенос на высотах вблизи 24 км. Климатические данные на рисунке свидетельствуют о том, что азимут воздушного потока на высоте 24 км устойчиво указывает на слой взаимодействия встречных воздушных потоков, ветропауза. В качестве восточных течений на высоте 24 км принимались ветры, направление которых заключено в интервале 45-135°. Появление восточного переноса в самом нижнем слое стратосферы (около 24 км) происходит в период с мая до сентября. Характер циркуляции в верхней тропосфере с июня по август в значительной степени определяется процессами в нижнем слое стратосферы. Нарушение западного потока на высотах 15-25 км подтверждает, что ветропауза располагается в области нисходящих потоков.

Циркумполярный антициклон (сопутствующий ему восточный перенос в период с мая по октябрь) приводят к уменьшению общего содержания озона над территорией региона, см. рисунок 2,6. Из хода азимута общей циркуляции ветра следует, что с июня по август наблюдается усиление восточной циркуляции. Устойчивость восточного потока от 93 до 105 градусов происходит в июне-июле. В указанные месяцы наблюдается проникновение нисходящих движений высотного антициклона по направлению к верхней тропосфере. Замена западного потока в слое 16 - 24 км на восточный происходит в период июнь-август. Распространение восточного переноса, начавшееся на верхних уровнях стратосферы и постепенно распространившееся вниз, достигает максимума в июле. Сезонные изменения в стратосфере можно объяснить годовым ходом притока солнечного тепла и окончательным оформлением стратосферного антициклона. Ослабление воздействия стратосферного циркумполярного антициклона и период интенсивного радиационного выхолаживания стратосферы отслеживается с октября по ноябрь над территорией Казахстана. Динамические условия опускания восточного потока в нижние слои стратосферы и постепенного распространения в тропосферу выражены в каждом конкретном году неоднозначно. Причем, нисходящие движения сопровождаются адиабатическим нагреванием воздуха, а восходящие – охлаждением. Сопоставление данных (см. рисунок 2,6) показывает, что изменение общего содержания озона в атмосфере и режим перестройки общей циркуляции наблюдается в мае и октябре. Это указывает на комбинированное действие в октябре восточного потока в нижних слоях стратосферы, которое способствует адиабатическому охлаждению тропосферы, а в мае - западного потока на уровне тропосферы и адиабатического нагревания в стратосфере. Принят во внимание тот факт, что в слое от 16 до 24 км средние горизонтальные градиенты температуры воздуха на два порядка меньше градиентов вертикальных температур воздуха.

Итак, о процессе нарастания общего содержания озона в вертикальном столбе: макромасштабные движения на уровне 24 км, приводящие к глобальному перераспределению непрерывно образующегося озона выше 35 км, переносят озон вниз и способствуют увеличению общего содержания озона в вертикальном столбе. К тому же, озон сравнительно пассивно переносится при вертикальных движениях воздуха. В средней стратосфере всегда озона больше и естественно нисходящие движения будут увеличивать концентрацию атмосферного озона в нижележащих слоях. При этом одновременно в слое фотохимического равновесия образуется новый озон. Общее содержание озона над данным пунктом будет возрастать.

Образование озона в нижних слоях атмосферы (приземный озон) может происходить и при загрязнении воздуха различными углеводородами. Известно, что озон играет важную роль в окислении ряда углеводорода и существует корреляция между загрязнением воздуха органическими соединениями и концентрациями озона, и мелкодисперсных аэрозолей. Согласно работе [9], суммарная реакция в присутствии H, OH, HO₂, NO_x имеет вид:



При этом обычно наблюдается возникновение мелкодисперсных аэрозолей. Приведенная цепочка реакций может идти с разной скоростью в зависимости от концентрации NO, так как конкурентом реакции для NO_x является реакция распада молекул озона:



Только при NO ≥ 1 млрд⁻¹ HO₂ преимущественно реагирует с NO, не с O₃. Реакция гибели озона в загрязненном воздухе в конечном виде будет:



Автор статьи /9/ приходит к выводу, что разные углеводороды по-разному взаимодействуют с реагентами в реакциях генерации и гибели озона. В процессах образования озона практически не участвуют предельные углеводороды. Приведенная информация подтверждает, что сток для атмосферного озона находится вблизи или на поверхности земли. Он обусловлен действием химических реакций, хотя в определенных ситуациях здесь могут быть большие локальные источники озона, образующиеся в результате химических реакций в загрязненном воздухе. Вариации приземного озона определяются действием местной циркуляции и фотохимическими процессами, разрушающими озон в условиях высокой солнечной освещенности в чистом воздухе свободной тропосферы и генерирующими озон в более загрязненном воздухе нижней тропосферы.

Сопоставление этих данных в контексте с ОСО показывает, что недостаток (относительно нормы) поступления ультрафиолетовой радиации для региона наблюдается с начала декабря по июнь, а с середины июня до конца ноября прослеживается избыток УФ радиации по отношению нормы. Причем, севернее 47,2 градус с.ш. пошаговый градиент ОСО с запада на восток составляет 5,88 е.Д. на один градус в.д., а южнее 47,2 градус с.ш. – (0,49 е.Д. на один градус в.д.). Увеличение средних годовых значений ОСО наблюдается вдоль широты восточнее 67,2 градус в.д. с шагом 2,11 е.Д. на один градус в.д. В регионе восточнее 67,2 градус в.д. и севернее 47,2 градус с. ш. биосфера не получает ультрафиолетовую радиацию, а район опустынивания (юго-восточный сектор Казахстана) испытывает воздействия ультрафиолетовой радиации.

Известно/1,4/, что вклад озона в парниковый эффект составляет около 10-25% парникового эффекта в атмосфере. Сам механизм парникового эффекта достаточно прост. Солнечное излучение при безоблачной погоде и чистой атмосфере сравнительно легко достигает поверхности Земли, поглощается поверхностью почвы, растительностью. Нагретые поверхности отдают тепловую энергию снова в атмосферу, но уже в виде длинноволнового излучения. Это тепло не рассеивается, а поглощается молекулами малых газов, вызывая интенсивное тепловое движение молекул и повышение температуры. Атмосферные газы (азот, кислород, водяные пары) не поглощают тепловое излучение, а рассеивают его. Озон – один наиболее опасных компонентов, загрязняющих воздух, который активно вовлекается в окислительные процессы и является сильным фитотоксином.

Приведем эмпирические формулы, отражающие нарушения теплового равновесия в регионе. Во внимание был принят факт (см. рисунок 6), что распространение восточного переноса, начавшееся на верхних уровнях стратосферы и постепенно распространившееся вниз, достигает максимума в июле над территорией Казахстана. Август и сентябрь – максимум притока УФ радиации на территории региона.

Таблица 2 – Распределение показателя $K_T = (t_7 - t_9)/t_6$, %, с учетом многолетнего периода наблюдения на территории Казахстана

Станция, период наблюдения до 2004 г.	Размах $K_T = (t_7 - t_9)/t_6$, %, с учетом всего периода наблюдения до 2004 г.
Семей, 122	19,1 71,1
Атырау, 124	16,9 56,2
Алматы, 90	1,9 46,8
Арал, 79	6,6 55,6

Для анализа климатической аномалии нами введен термический коэффициент (K_T), под которым понимают отношение притока тепла ($t_7 - t_9$), получаемой за время с июля по сентябрь, к среднемесячной температуре воздуха за июнь (t_6) месяц:

$$K_T = (t_7 - t_9)/t_6, \%. \quad (4)$$

Здесь

K_T – есть отношение притока тепла ($t_7 - t_9$), получаемой за время с июля по сентябрь, к среднемесячной температуре воздуха за июнь (t_6) месяц; t_7 , t_9 , t_6 – среднемесячная

температура воздуха соответственно за июль, сентябрь, июнь. В июле чаще отмечаются наибольшие значения радиационного баланса атмосферы, а в сентябре - максимум притока УФ радиации на территории региона. Июнь месяц отражает конец вегетационного сезона.

Формула (4) оценивает степень климатических отклонений внутри региона и нарушение зональной закономерности потока энергии между атмосферой и приповерхностным слоем земли. Согласно формуле (4): если $(t_7 - t_9) = 0$, а $t_6 \neq 0$, то реальный энергетический ресурс в атмосфере указывает на нарушение условия теплового равновесия окружающей среды в региональном масштабе. Другой вариант, при наличии $(t_7 - t_9) \neq 0$ и $t_6 \neq 0$ соблюдается эффективное преобразование теплоты в другие формы энергии (механическую, электрическую). В таблице 2 приведена оценка $[(t_7 - t_9)/t_6], \%$, показателя для метеорологических станций Семей, Атырау, Алматы и Арал за многолетний период (от 79 до 124 лет) наблюдения.

Из материала таблицы 2 следует, что тепловые процессы в тропосфере восточнее 67,2 градус в.д. и западнее этой меридианы контрастно различаются по территории региона. Например, показатель (K_T) севернее 47,2 градус с.ш. на территории региона колеблется от 16,9 до 71,1%, а южнее этой географической широты – от 1,9 до 55,6 %. Очевидно, в настоящее время на юго-востоке Казахстана наблюдается медленное региональное климатическое потепление. Параметр $K_T = (t_7 - t_9)/t_6$ в районе г. Алматы достигала минимального значения (1,9%), то есть среднемесячная температура воздуха в течение четырех месяцев с июня по сентябрь может быть постоянной величиной.

Как видим, что помимо негативного влияния на здоровье людей истощение озонового слоя не исключает усиление парникового эффекта. Учеными высказываются опасения, что повышение уровня ультрафиолетового излучения окажет губительное действие на водные экосистемы и приведет к уменьшению продуктивности фитопланктона—основного, а в большинстве случаев и единственного корма рыб и других морских организмов, включая млекопитающих. Эта проблема изучена очень слабо. Пока высказано предположение, что увеличение ультрафиолетового излучения при антропогенном уменьшении общего содержания озона может превысить защитное действие этих механизмов и привести к перестройке экологических систем. Другими словами, при изменении общего количества озона в атмосфере начинают действовать различные, механизмы обратной связи: изменение температуры стратосферы изменяет скорость фотохимических реакций, изменение температуры поверхности Земли изменяет альбедо поверхности, изменяются характеристики увлажненности.

Приведем зависимость испарения от показателя теплового эффекта в атмосфере над Балхашским регионом. Введем коэффициент полезного действия процесса испарения над ограниченной территорией в виде:

$$K_e = (e_7 - e_9)/e_6, \text{ в } \% \quad (5)$$

Здесь e_7, e_9, e_6 , – среднемесячная величина испарения (в мм) соответственно за июль, сентябрь и июнь. Для оценки испарения послужили данные акватории озера Балхаш, опубликованные в [10]. Данный параметр (K_e) служит для оценки эффекта испарения в регионе. Нами найдена связь параметра $(K_{e, \text{озеро}})$ в районе озера Балхаш от показателя теплового эффекта $(K_{T, \text{стан.}})$ с учетом длительности периода наблюдений. Получены численные значения оценочного коэффициента детерминации (R^2) для двух переменных $K_{T, \text{балхаш}}$ от $K_{T, \text{станция}}$:

$$\text{г. Капшагай: } K_{e, \text{озеро}} = (e_7 - e_9)/e_6]_{\text{озеро}} = 3,7 \cdot \{[(t_7 - t_9)/t_6]_{\text{капшагай}}\}^{0,60}, \quad (6)$$

здесь $(R^2) = 0,32$.

$$\text{г. Алматы: } K_{e, \text{озеро}} = (e_7 - e_9)/e_6]_{\text{озеро}} = 12,8 \cdot \{[(t_7 - t_9)/t_6]_{\text{алматы}}\}^{0,30}, \quad (7)$$

здесь $(R^2) = 0,31$.

Статистический коэффициент детерминации (R^2) для приведенных формул (6,7) составляет от 0,31 до 0,32. Эти данные показывают, что стимулирующий процесс испарения в регионе тесно связан с явлением опустынивания. Численные значения (R^2) отражают тот

факт, что для региона от акватории озера Балхаш до горных хребтов Заилийского Алатау функционирует одна тепловая экологическая машина.

Представленный материал для региона не претендует на охват всего многообразия атмосферных процессов, регулирующих равновесие озонового слоя в тропосфере. Озонное зондирование атмосферы в естественных условиях региона не проводится на сети РГП “Казгидромета” РК. Для описания региональных особенностей пространственно-временного распределения атмосферного озона многое зависит от накопления данных о структуре озоносферы и процессах в ней и получения необходимой информации о вертикальном распределении озона. Данная задача достаточно сложна в техническом исполнении. Следует учесть, что решение некорректных задач оптического зондирования во многом определяется качеством априорной информации решения, то есть тех же статистических данных озонного зондирования. Зарубежная сеть станций озонового зондирования, непосредственно измеряющих концентрацию озона на различных высотах, является единственным источником сведений о вертикальном распределении озона. Решение таких задач, как “стратосферный озон – региональное потепление”, “озон – кислотные дожди”- позволило бы значительно сократить потери сельскохозяйственной продукции, деградации почв. Очевидно, для территории Казахстана требуется дальнейшего расширения работ в этой области.

Литература

1. Кароль И.Л., Киселев А.А. Фотохимические модели атмосферы и их использование в исследованиях озоносферы и климата (обзор)//Известия РАН. Сер. Физика атмосферы и океана, 2006. Т.42. №1. С. 3-34.
2. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. - Л.: Гидрометеиздат, 1980. - 286 с.
3. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. - 292 с.
4. Кондратьев К.Я. Глобальная динамика озона// Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Геомагнетизм и высокие слои атмосферы. - М.: Наука. - 1989. - Т. 11. - 209 с.
5. Кенжибаев А.Т. О динамике озонового слоя в атмосфере над территорией Казахстана//Гидрометеорология и экология. - 1996. № 3. С. 54 - 69.
6. Кенжибаев А.Т. , Каипова З.К. О формировании фотохимического смога под инверсионным слоем средней тропосферы над г. Алматы // Известия Научно-Технического Общества “Кахак”, г. Алматы, 2005, №1(12). С. 125-135.
7. Кенжибаев А.Т., Каипова З.К. Экологические аспекты химико-теплового загрязнения атмосферы над территорией Казахстана и явление “Эль-Нинья” в экваториальной зоне// Известия Научно-Технического Общества “Кахак”, г. Алматы, 2006, №1(14). С. 118-128.
8. Куликов Ю.Ю., Маркина Н.Н., Наумов А.П., Рыскин В.Г., Сумин Ю.И. Восстановление высотного распределения озона из наземных измерений интегрального поглощения в миллиметровом диапазоне волн.//Изв. АН СССР. Сер. Физика атмосферы и океана. 1988. Том 24. №12. С.1282-1291.
9. Ивлев Л.С. О влиянии пылевых выносов на концентрацию атмосферного озона //Атмосферный озон. Сборник научных трудов (межвузовский). Л.: ЛГМИ.-1988. С.63-78.
10. Уточнить оценку водно-солевого баланса оз. Балхаш на перспективу и подготовить рекомендации по расчету текущих значений водного баланса озера: Отчет о НИР(промежуточный)/ КазНИИМОСК, отв. исп.,к.г.н. Скоцелас И.И. -ГР 01860039831.-Алматы, 1988. - 220 с.

Поступила 20 мая 2007 г.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗА В НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ

Унаспеков Б.А.

Казахский национальный технический университет им.К.И.Сатпаева

Проблемы ресурсо- и энергосбережения являются актуальными во многих отраслях промышленности. В машиностроении используют значительное количество нагревательных печей и устройств для нагрева изделий различного назначения. Однако существующие

конструкции тепловых агрегатов и устройств для сжигания газового топлива не позволяют в полной мере использовать преимущества природного и сжиженных газов.

Следует отметить, что качество плавки в электрических печах во многом определяется процессом подогрева металлической шихты. Анализ работы подогревателей металлической шихты показал, что не обеспечивается требуемого нагрева за счет конвективной отдачи теплоты. Это приводит к получению температур нагрева в пределах 200-400°C, неполноте сгорания топлива и образованию окислов азота, выделению масел и эмульсий, что ухудшает санитарно-гигиенические условия труда. Для теплового агрегата характерен низкий ресурс времени его работы.

Работы, направленные на совершенствование тепловой работы подогревателя, проведены с использованием в качестве топлива природных и сжиженных газов с теплотой сгорания 36-130 МДж/м³, что позволило повысить температуру подогрева шихты до 500-600°C. Одновременно произведено удаление влаги, масел, эмульсии и других органических включений. Наряду с этим, применительно к конструкции подогревателя, были выбраны оптимальные способы подвода смешения газового и воздушного потоков, а также сжигания топливозвоздушной смеси, обеспечивающей условия для получения теплоносителя с температурой 700-900°C в широком диапазоне регулирования тепловой мощности.

В результате выполненных работ был осуществлен интенсивный конвективный нагрев шихты, что позволило исключить активное образование окалин, увеличить производительность плавильных агрегатов при сокращении удельных расходов электроэнергии и газа, а также обеспечить высокую полноту сгорания при минимальном содержании окислов азота, уменьшить выбросы в окружающую среду.

Подогреватель шихты характеризуется следующими данными: номинальная тепловая мощность подогревателя составляет от 0,8 до 12 МВт; давление газа и воздуха, соответственно 10 и 5,5 КПа; коэффициент рабочего регулирования по избытку воздуха равен 2,5-3,0.

Для нагрева стальных заготовок в машиностроительной отрасли широко используют рекуперативные печи. Однако применение в них традиционных горелок типа «труба в трубе» для сжигания газового топлива не позволяет в полной мере обеспечить равномерный нагрев заготовок при малоокислительном нагреве под точную штамповку и ковку стальных заготовок.

Выполнены работы по повышению эффективности работы газовых горелок, в частности, на боковых стенах печи установлены современные конструкции скоростных горелок, обеспечивающие скорость истечения продуктов сгорания из камеры горения до 150 м/с.

Особенность работы горелок состоит в том, что горелки направлены на нагреваемые заготовки, которые проталкиваются вдоль печи по охлаждаемым направляющим, исключая неравномерность прогрева по сечению. Это позволило создать условия для малоокислительного нагрева, снизить удельные расходы топлива до 100 кг у.т./т нагреваемого металла. Отметим основные технические характеристики рекуперативной печи: производительность 1200 кг/ч; температура нагрева 1500 К; расходы газа при разогреве и рабочем режиме, соответственно 130 и 90 м³/ч; удельный расход топлива 100 кг у.т./т; К.П.Д 30-40%.

Наиболее эффективно для нагрева малогабаритных металлических изделий использование эжекционных турбулентных горелок, работающих на природном газе. Следует отметить, что данная горелка имеет специальное назначение, ее принцип действия и конструкция определяются типом теплового агрегата и особенностями технологического процесса [1].

Горелка состоит из следующих основных частей: центральной трубы с открытым в торце отверстием; штуцера для тангенциальной подачи газа. На наружной поверхности трубы выполнены лопатки под углом 30° к оси горелки для закрутки воздушного потока. При этом лопатки устанавливаются так, чтобы крутка воздушного потока осуществлялась в

противоположном направлении к закрученному потоку газовоздушной смеси, выходящей из центральной трубы. Центральная труба с лопатками установлена в воздушной трубе с диффузором, в которой просверлены отверстия.

Принцип работы газогорелочного устройства: природный газ подается через штуцер и образует закрученный газовый поток в центральной трубе. По оси трубы создается разрежение, за счет указанного разрежения и разрежения в рабочем пространстве теплового агрегата (20-100 Па) воздух из атмосферы засасывается через отверстие в торце центральной трубы внутрь ее. В трубе происходит первичное смешение газа с воздухом, с помощью перемешивающих лопаток газовоздушная смесь проходит вторичное смешение. Следует отметить, что крутка потоков в различных направлениях увеличивает турбулентность и способствует более тщательному перемешиванию газовоздушной смеси. В третий раз газовоздушная смесь перемешивается с воздухом, поступающим под действием разрежения в рабочем пространстве печи - в пространство между воздушной трубой и корпусом горелки, и истекающим через отверстие в диффузоре. Тройное смешение воздуха с газом и интенсивная турбулизация потоков обеспечивает полное выгорание горючего газа. Регулировка подачи воздуха в зазор между воздушной и центральной трубами осуществляется с помощью шайбы.

Использование эжекционных турбулентных горелок на нагревательных печах имеет следующие преимущества по сравнению с существующими:

- исключение подачи воздуха с помощью вентилятора (обеспечивается экономия электроэнергии);
- полнота сжигания природного газа (улучшение состояния производственных помещений).

В заключение следует отметить, что вопросы, связанные с эффективным использованием газового топлива в промышленных агрегатах, являются актуальными и многогранными, поэтому совместная работа вузовских кафедр, научно-исследовательских институтов и работников производства позволит повысить эффективность исследований и внедрение новой техники.

Литература

- [1]. А.С. 1815496. СССР. Способ сжигания газа и устройство для его осуществления / Утенков А.Ф., Курбанов А.З., Унаспеков Б.А. и др.; опубл.15.05.93. Бюлл. №8. - 4с:ил.

РЕФЕРАТЫ

МАТЕМАТИКА

Esimkhan E.B., Park I.T.

ANALYSIS OF PALAEOCLIMATIC DATA INTERRELATION BY GRANGER METHOD

In the article the existence of interrelation between two palaeoclimatic time series is investigated by nonlinear Granger causality test. These data are proxy characteristics of the climate of North Atlantic region during the last 7,5 thousand years. Nonlinear climatic interrelation between Greenland and Fennoscandia regions is revealed on the scales 1 and 5 years.

Есимхан Е.Б., Пак И.Т.

АНАЛИЗ СВЯЗИ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ДАННЫХ МЕТОДОМ ГРЕЙНДЖЕРА

Мақалада палеоклиматтық екі уақыттық қатар арасында байланыстың бар болу-болмауы Грейнджердің себептігінің бейсызық тестімен зерттеледі. Бұл мәліметтер Солтүстік-Атлантика аймағы ауа райының соңғы 7,5 мың жылдағы жанама сипаттамасы болып табылады. 1 және 5 жыл масштабында Гренландия мен Фенноскандия аймақтары арасындағы сызықсыз ауа райылық байланыс табылған.

Каримова Л.М.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ И ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УРОВНЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ И ЕГО ПРЕДСКАЗАНИЕ

В рамках топологической динамики анализируется поведение уровня Каспийского моря и связь с некоторыми геофизическими индексами. Определяются фрактальные и мультифрактальные свойства временных рядов изменчивости уровня моря. Временные ряды, полученные с помощью фрактальной аппроксимации исторических данных, позволили построить глобальный нелинейный прогноз, используя реконструкцию Такенса и искусственные нейронные сети (ИНС).

Каримова Л.М.

КАСПИЙ ӨЗЕННІҢ ДЕНГЕІНІҢ ТОПОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ФРАКТАЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ОНЫҢ БОЛЖАМАЛАРЫ

Топологиялық динамиканың көлемінде Каспий теңізінің шегінің өзгерісі және кейбір геофизикалық индекстермен байланысы зерттеледі. Теңіз шегінің өзгерістерінің уақытша қатарларының фракталды және мультифракталды қасиеттері анықталады. Тарихи деректердің фракталды аппроксимациясы арқылы алынған уақытша қатарлар Такенс қайта құрылуын және жасанды нейрондық торларды қолдану арқылы глобалды сызықты емес болжауды құруға мүмкіндік берді.

Kruglun O.A.

CLOT FORMATION DETECTION IN THE SYSTEM OF HEMOSTASIS IN VITRO

In statistics impaired coagulation is the one of a three the most widespread cause of death. Therefore the search of early precursors of the excess of fibrin levels in the blood is so important. In this paper we detect the dynamical regimes of the hemostasis model related to clot formation in vitro.

Круглун О.А.

ГЕМОСТАЗ ЖҮЙЕСІНДЕ IN VITRO ҰЙЫҒАН ҚАНДАРДЫҢ ПАЙДА БОЛУЫНЫҢ ДИАГНОСТИКАСЫ

Статистика бойынша қанның қоюлану жүйесіндегі бұзылыстар ең көп тараған өлім себептерінің үштігіне кіреді. Сондықтанда қандағы фибриндер денгейінің артуының алғашқы белгілерін іздестіру

маңызды болмақ. Осы жұмыста *in vitro* ұйыған қандардың пайда болуымен байланысты гемостаз модельдерінің динамикалық түзіледері диагноздалады.

Kruglun O.A., Park A.A.

POWER LAW IN STATISTICS OF SPACECRAFT FAILURES

The start and support of spacecrafts requires of many billion investments. So nowadays the task of spacecraft control is very important. In addition, the task of the prediction of possible spacecraft failures is important, too. In order, to estimate the loss and the risk of failures let's consider the statistics of the recurrence time of the extreme events. In this paper we consider such statistics by the example of the data base of spacecraft failures of NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).

Круглун О.А., Пак А.А.

ҒАРЫШТЫҚ АППАРАТТАРДЫҢ БАС ТАРТУЛАРЫНЫҢ СТАТИСТИКАСЫНЫҢ ДӘРЕЖЕЛІК ЗАҢЫ

Ғарыштық аппараттарының іске қосылуы және олардың үздіксіз жұмысын қамтама жасау көп миллиардты салымдарды қажет етеді. Сондықтан қазіргі уақытта өте маңызды болып спутникалық жүйелердің жұмысындағы ықтималдық қабыл алмау болжауының және бақылауының есептері табылады. Жойылуды және тәуекелді бағалау үшін шұғыл оқиғалардың рекурренттілігінің уақытының статистикасын қолдану ұсынылады. Мақалада NOAA негізінің ғарыштық аппараттарының қабыл алмау туралы мысалында сондай сондай статистика қарастырылады.

ХИМИЯ

Bayeshov A.B., Ivanov N.S.

BY THE METHOD OF REGISTRATIONS OF I/E CURVES, IS EXPLORED ANODE BEHAVIOUR OF PALLADIUM IN SOLUTION OF THE SALT ACID

By the method of registrations of I/E curves, is explored anode behaviour of palladium in solution of the salt acid. Explored influence to concentrations of the acid, the temperature of the solution, as well as preliminary cathode polarization on value of the maximum of the current of the oxidation palladium.

Баешов Ә.Б., Иванов Н.С.

ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАР ТҮСІРУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ТҰЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ПАЛЛАДИЙДІҢ АНОДТЫ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Потенциодинамикалық поляризациялық қысықтар түсіру әдісі арқылы, палладидің тұз қышқылы ерітіндісіндегі анодты қасиеті зерттелді. Қышқыл концентрациясының ерітінді температурасының және алдын – ала катодты поляризацияланған палладий электродының палладийдің тотығу максимумына әсері зерттелді.

Begenova B.E.

REDOXIONITES ON A BASE OF PYRIDINE CARBOXYLIC ACIDS DERIVATIVES

The ionites on a base of haloidanhydrites of pyridine carboxylic acids, polyamines and p-hydroxybenznonitrile had been synthesized. Their structure, physicochemical and sorption properties had been studied. The synthesized ionites could participate in ion-exchange reactions both in oxidation-reduction.

Бегенова Б.Е.

ПИРИДИНКАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ РЕДОКСИОНИТТЕР

Пиридинкарбон қышқылдарының галоидангидридтері, полиаминдер және п-оксибензонитрил негізінде иониттер синтезделді. Олардың құрылымы, негізгі физика-химиялық және сорбциялық

қасиеттері зерттелінді. Алынған иониттер тек ион алмасу реакцияларында ғана емес, сондай-ақ тотығу-тотықсыздану процестеріне де қатыса алады.

Bekturov E.A., Iskakov R.M., Suleimenov, I.E.

MACROMOLECULAR COMPLEXES OF HYDROGELS

Main types of macromolecular complexes of hydrogels briefly considered

Бектұров Е.Ә., Искаков Р.М., Сүлейменов И.Е.

ГИДРОГЕЛЬДЕРДІҢ МАКРОМОЛЕКУЛАЛЫҚ КОМПЛЕКСТЕРІ

Гидрогельдердің макромолекулалық комплекстерінің негізгі типтері қысқаша қарастырылған.

Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I., Kovrigina T.V., Rozhkova A.G., Khakimbolatova K.Kh.

STUDY OF THE EFFECT OF THE NATURE OF ANIONS UPON SORPTION PROPERTIES OF POLYFUNCTIONAL IONITES

By the method of classical polarography there has been studied sorption of the cations of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} from nitrate, chloride and sulphate solutions of complex composition by different polyfunctional ionites. It has been established that the degree of extraction of ions of transient metals depends upon the nature of anions.

Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В., Рожкова А.Г., Хакимболатова К.Х.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬДЫ ИОНИТТЕРДІҢ СОРБЦИЯЛАУ ҚАСИЕТТЕРІНЕ АНИОНДАР ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Әртүрлі полифункциональды иониттермен күрделі құрамды нитраттық, хлоридтік және сульфаттық ерітінділерінен Cu^{2+} , Ni^{2+} және Co^{2+} катиондарын сорбциялау классикалық полярография методы арқылы зерттелінді. Ауыспалы металдар иондарын бөліп алу дәрежесінің аниондардың табиғатына байланыстылығы анықталды.

Iskakova T.K.

METHODOLOGY APPROACH TO NEW POTENCIAL ANALGETICS CREATION

On the example of synthesis and properties studying of piperidinopyrazolines some opportunities of the developed methodology approach to creation of new potential analgetics are shown. Some correlation between chemical structure of the synthesized substances and their pharmacological action are revealed.

Ысқақова Т.Қ.

ЖАҢА ПОТЕНЦИАЛДЫ АНАЛЬГЕТИКТЕР СИНТЕЗІНЕ МЕТОДОЛОГИЯЛЫҚ КӨЗҚАРАС

Пиперидин қатары пиразолиндерінің синтезі мен қасиеттерін зерттеу мысалында жаңа потенциалды анальгетиктер жасау мүмкіндіктері көрсетілген. Синтезделінген заттардың химиялық құрылысы мен фармакологиялық әсерінің арасындағы кейбір байланыстылықтар анықталынды.

Kornaukhova N.A., Zakarina N.A., Komashko L.V.

INFLUENCE OF ZEOLITE TYPE AND HETEROPOLYACID ON ACID CHARACTERISTICS OF Ni/Ca(H)MM-CATALYSTS AND DIRECTION OF N-HEXANE TRANSFORMATION

Investigations of n-hexane hydroconversion on Ni/Ca(H)MM-catalysts, modified by different zeolites and heteropolyacids at temperature interval from 250 to 400⁰C. Studied the change of reaction direction in dependence on modified additions and acid properties of catalysts.

Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Комашко Л.В.

Ni/Ca(H)MM-КАТАЛИЗАТОЛАРРЫНЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫҚ СИПАТТАРЫНА ЖӘНЕ Н-ГЕКСАННЫҢ АЙНАЛУ БАҒЫТЫНА ЦЕОЛИТ ТҮРІНІҢ ЖӘНЕ ГЕТЕРОПОЛИҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ ӘСЕРІ

Әртүрлі цеолиттермен және гетерополиқышқылдармен модифицирленген Ni/Ca(H)MM-катализаторларында 250-400⁰C температура аралығында, атмосферлік қысым жағдайында н-гексанның гидроконверсиясы зерттелінді. Катализатордың қышқылдық қасиеттері мен модифицирленген қосымшаларға байланысты реакцияның өту бағытының өзгерісі анықталды.

Kurmankulov N.B.

PROTROPIC REARRANGEMENT OF PHENYL PROPARGYL SULFIDE UNDER CONDITIONS OF FAVORSKII REACTIONS

The interaction of phenyl propargyl sulfide with cyclohexanone was studied. Under conditions of Favorskii reactions (KOH, ether), phenyl 2-propynyl sulfide is converted into phenyl 1-propynyl sulfide.

Құрманқұлов Н.Б.

ФЕНИЛПРОПАРГИЛСУЛЬФИДТІҢ ФАВОРСКИЙ РЕАКЦИЯСЫ ЖАҒДАЙЫНДА ПРОТОТРОПТЫ ИЗОМЕРЛЕНУІ

Фенилпропаргилсульфидтің циклогексанонмен әрекеттесуі зерттелген және Фаворский реакциясы жағдайында (калий гидроксиді, диэтилді эфир) (2-пропинил)фенилсульфиді (1-пропинил)фенилсульфидіне прототропты изомерленуі анықталған.

Meiirova G., Birimzhanova Z.S., Zainullina A.Sh., Umerzakova M.B., Zhubanov B.A.

THE PHYSICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF INTERACTION OF DYE WITH NATURAL POLYSACCHARIDE

Interaction of malachite green and methylene blue was studied by different of methods physical-chemical analysis with alginate sodium. This component was developed of ointment for the photodynamic therapy. It was shown that dye formats with polysaccharide associate of ratio 1:1, conditioned reduce of effective concentration of activity substance in ointment.

Мейірова Г., Бірімжанова З.С., Зайнуллина А.Ш., Өмірзакова М.Б., Жұбанов Б.А.

БОЯУЛАРДЫҢ ТАБИГИ ПОЛИСАХАРИДПЕН ӘРЕКЕТТЕСУІН ФИЗИКАӨХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Әртүрлі физикаөхимиялық анализ әдістерімен фотодинамикалық терапияға арнап жасалған май компоненттері малахит жасыл және метилен көктің натрий альгинатымен әрекеттесуі зерттелген. Бояулар полисахаридпен май құрамындағы белсенді заттың жоғарғы әсерлі концентрациясын азайтуға әкелетін құрамы 1:1 ассоциат түзетіні көрсетілген.

МЕТАЛЛУРГИЯ

Suimenbaev B.T., Aubakirova R.K., Zhumakanova V.R.

MECHANISMS INVESTIGATION OF MACRO AND MICROINHOMOGENEITIES FORMATION OF METAL SYSTEM ALLOYS STRUCTURE AT THERMAL TREATMENT MODE CHANGE.

The formation mechanisms of macro-and- microinhomogeneities of eutectic alloys structure at thermal treatment mode change has been considered. Some generic elements of metal melts structure came forth after various thermal treatment modes. Testified that the thermal treatment of an aluminum-silicon eutectic at 625,

700 and 900⁰C result in an essential disintegration of structure after intensive crystallization, i.e. it gives the same results as modifying by the various additives (sodium etc.).

Сүйменбаев Б.Т., Әубәкірова Р.К., Жұмақанова В.Р.

ӘР ТҮРЛІ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ РЕЖИМІНДЕГІ МЕТАЛДЫҚ ЖҮЙЕСІНДЕГІ МАКРО ЖӘНЕ МИКРО ӘР ТЕКТІ ҚОСПАНЫҢ ҚҰРЫЛЫСЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУ МЕХАНИЗІМІ ЗЕРТТЕЛІНДІ

Әр түрлі термиялық өндеу режиміндегі эвтектикалық қоспаның макро және микро әр текті қоспаның құрылысының қалыптасу механизімі қарастырылды. Термиялық өндеу кезінде металдық қоспалардың бірнеше элемент ерекшелігі байқалынды. Термиялық өндеуде алюминий-кремний эвтектикасы 625, 700, 900 °C интенсивті кристаллизациядан кейін құрылысы ұсақталады және модификациялық қоспалар (натрий және байскалары) сияқты мәндер алынады.

СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

Ten V.B., Mustafin M.K., Abutalip A., Mikhalev A.N., Ospanov G.H., Daugalieva C.T., Shaimerdenov S.A.
THE BRUCELLOSIS PROBLEMS ACUITY AND PROSPECTIVE METHODS OF FIGHTING WITH IT

The brucellosis problems acuity and value of introduction in Republic of Kazakhstan the modern preparations and methods for fighting with that infection disease of people and animals are given in the article.

Тен В.Б., Мустафин М.К., Абуталип А., Михалев А.Н., Алпысбаева С.Е., Оспанов Г.Х., Даугалиева С.Т., Шаймерденов С.А.

БРУЦЕЛЛЕЗДЕН ТАЗА ЕМЕС ІРІ ҚАРА МАЛ ШАРУАШЫЛЫҚТАРЫН САУЫҚТЫРУ ҮШІН ТӘЖІРИБЕ ЖҮРГІЗУ

Мақалада, бруцеллезден таза емес ірі қара мал шаруашылықтарын бруцеллезге қарсы химиотерапевтік препарат көмегімен сауықтыру туралы келтірілген.

ЭКОЛОГИЯ

Базарбаева Ж.М.

МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧЕК BUFO VIRIDIS, ОБИТАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Проведенное комплексное морфологическое исследование земноводных из различных ареалов обитания позволило сделать заключение, что у жаб из относительно экологически чистого района Капчагайского водохранилища в почках появляются незначительные дистрофические изменения и отек. У земноводных Аральского региона к этим изменениям добавляются воспалительные процессы. У земноводных, обитающих в районе накопителя сточных вод Сорбулак, изменения почек носили более тяжелый характер. Наряду с дистрофией эпителия канальцев и выраженной воспалительной инфильтрацией почек выявлялись поля некроза. Таким образом, результаты наших исследований показали, что степень морфологических изменений почек напрямую связана со степенью загрязненности окружающей среды, и почки амфибий могут быть использованы для биоиндикации состояния окружающей природы.

Базарбаева Ж.М.

ӘР ТҮРЛІ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙЛАРДА МЕКЕНДЕЙТІН BUFO VIRIDIS БҮЙРЕГІНІҢ МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

Әр түрлі ареалдарда мекендейтін қосмекенділердің кешенді морфологиялық зерттеулері мынадай қорытындыға келді: Қапшағай су қоймасының экологиялық таза аймағындағы бақалардың бүйрегінде аз да болса да дистрофиялық өзгерістер және ісік байқалады. Арал аймағындағы қосмекенділерде осы өзгерістермен қатар қабыну процесі де жүреді. Сорбулак жинақтаушы қоры аймағында мекендейтін қосмекенділердің бүйректерінде ауыр сипатты өзгерістер байқалды.

Каналшаларының эпителиясының дистрофиясы және бүйректің айқын қабыну инфильтрациясы мен қатар некроз аймақтары анықталды. Сонымен біздің зерттеулердің нәтижесі бойынша бүйректің морфологиялық өзгерістерінің дәрежесі қоршаған ортаның ластану дәрежесіне тікелей байланысты және амфибияның бүйрегін қоршаған ортаның жағдайының биоиндикациясы ретінде пайдалануға болады.

Ilderbayev O.Z., Zhetpysbayev B.A., Raspopina N.I., Ermenbay O.T.

EXAMINATION OF SOME IMMUNE INDICATORS OF AN ORGANISM IN COMBINE INFLUENCE OF GAMMA-RADIATION WITH DOSE 0,2GR AND CHRYSOTILE-ASBEST DUST IN EXPERIMENT

In the experiment we investigated the basic immune dates at asbestosis and gamma-radiation. At the experimental there were found activation of the functional activeness of the T-system of immunity. Proved, increase of nonspecific resistance of organism, stimulation of compensatory-adaptive mechanisms under action of asbestos dust and radiation.

Ілдербаев О.З., Жетпісбаев Б.А., Распопина Н.И., Ерменбай О.Т.

ТӘЖІРИБЕ ЖҮЗІНДЕ ИОНДАҒЫШ 0,2 Гр ГАММА-СӘУЛЕНІҢ АЛШАҚ КЕЗІНІҢ ЖӘНЕ ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТ ШАҢЫ ҚОСАР ӘСЕРІНІҢ ИММУНДЫҚ ЖҮЙЕНІҢ КӨРСЕТКІШТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Тәжірибе жүзінде асбест шаңы мен радиация әсерінің иммунитеттің негізгі көрсеткіштеріне әсері зерттелді. Тәжірибелі жануарларда иммунитеттің Т-жүйесінің белсенділігінің біршама артқандығы анықталды. Зерттеу нәтижесінде ағзаның бейарнамалы резистенттілігінің және компенсаторлы-бейімделу механизмінің жоғарлағандығы белгілі болды.

Kenzhibaev A.T., Kaipova Z.K.

THE PRELIMINARY DATA ON VERTICAL DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC OZONE INSIDE THE OZONOSPHERE WITH REFERENCE TO TERRITORY OF KAZAKHSTAN

The submitted material shows, that the account of distribution on height of atmospheric ozone is necessary for development of the approach to studying desertification in territory of Kazakhstan.

Unaspekov B.A.

THE EFFICIENCY OF USING GAS IN HEATING FURNACE

It is necessary to point out that the quantity of melting in electric furnaces in most cases is defined by the process of metal burden heating. The analysis of heater work shows that the required burden heating due to convective output of heat isn't provided. It leads to heating temperature 200-400°C, a low degree of complete fuel combustion with content of nitric oxides, oils, that worsen medical-hygienic conditions of labor. A low resource of operating is typical for heating unit.

The works directed to the perfecting burden heating has been done with the use of natural liquefied gases with heating value from 36-130 MJ/m³ as a fuel that led the temperature of burden heating increase up to 500-600°C, where moisture, oils, emulsion and other organic inclusions have been removed simultaneously. Realized in a heater design modes of feeding and mixing gas and air flows together with fuel air mixture burning ensure the conditions to get heat-transport medium with the temperature 700-900 °C in a wide range of heat power adjustment.

The results of done work allowed to fulfill the intensive convective heating of burden in conditions excluding active scaling, increase melting units output with reduction of specific consumption of electric power and gas, ensure a high degree of complete combustion with minimum content of nitric oxides, reduce noxious emissions into environment.

The heater for furnace burden is characterized by nominal heat power which is from 8, 8 up to 12 MW, pressure before a heater: gas-10 kPa; air-5,5 kPa, coefficient of working adjustment-2,5; excess air coefficient-3,0.

Recuperative furnaces for high velocity heating of metal are widely used in machine building branch. However, the use of traditional burners like “chimney in chimney” for fuel air burning doesn’t allow to provide equal heating of billets at low- oxydizing heating for accurate stamping and forging of steel billets in complete measure.

The efficient work of perfecting gas burners have been done, mostly at the side walls of the furnace there are high velocity burners with outflow velocity of combustion products from combustion chamber is up to 150 m/s.

The burners are directed to the heated billets pushed through the furnace on the cooled slides, excluding the non-uniformity of the warm-up along the cross-section. It provides a low-oxydizing heating not exceeding 0, 5% and specific fuel consumption up to 100 kg of equivalent fuel per 1 tonne of the heated metal. Technical characteristics: output-1200 kg/h, heating temperature-1500 K, gas flow rate in warm up and operating condition-130-90 m/h, specific fuel consumption-100 kg e. f./ tonne, efficiency-30-40%.

Ejection turbulent burners working on natural gas are effectively used for small metal heating units. Given burner has special principle of operating and the design is defined by the type of heating unit and particularities of technological process.

A burner consists of central chimney with open hole of connecting pipe for tangential gas feeding. On the external surface of chimney there are blades at an angle 30° to the axis of burner for twisting air flow. Blades are fixed in order to twist air flow in opposite direction to the gas air flow, coming from central chimney. Central chimney with blades is fixed in air chimney with diffuser.

The principle of gas burning unit’s work is as follows: natural gas is given through the connecting pipe and forms a twisted gas flow in a central chimney. The discharging is formed on the chimney axis, due to this discharging and discharging in operating space of heating unit (20-100 Pa) the air from atmosphere is absorbed through the hole in central chimney inside it. It gives the first gas air mixing, where gas air mixture with blades passes the second mixing. The flow twisting in different directions increases turbulence and promotes gas air mixing. At the third time gas air mixture is mixed with air, coming under the discharging in working condition of furnace. A triple gas air mixing and intensive turbulence of flows provide the complete burning of combustible gas. The regulation of air feeding into the gap between air and central chimneys is implemented by washer.

Ejection turbulent burner has the following advantages:

- exception of air feeding by ventilator;
- complete burning of natural gas.

In conclusion it is necessary to point out that all questions connected with effective use of gas fuel in industrial units are actual that’s why a combined work of chairs, science-research institutions and industrial workers will increase the efficiency of research and using a new technology.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

1. Журнал «Известия НТО «Кахак» публикует написанные на русском, казахском, английском, корейском языках оригинальные статьи, обзоры. Журнал дает информацию, связанную с деятельностью общества под рубрикой «ХРОНИКА НТО «Кахак».
2. В оригинальных статьях могут рассматриваться результаты как теоретических, так и прикладных НИР.
3. Авторы, желающие опубликовать обзорную статью, должны предварительно согласовать ее тематику, представив аннотацию на 1-2 стр. В обзорах следует освещать темы, представляющие достаточно общий интерес по выбранной тематике или отражающие какой-либо важный аспект применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Допускается обобщение результатов многолетних исследований научных коллективов.
4. Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4. Статья должна начинаться с введения. В нем должны быть даны: содержательная постановка рассматриваемого в статье вопроса, краткие сведения по его истории, отличие предлагаемой задачи от уже известных, или преимущество излагаемого метода по сравнению с существующим. Основная часть статьи должна содержать формулировку задачи и предлагаемый метод ее решения, заключительная часть – краткое обсуждение полученных результатов и, если возможно, пример, иллюстрирующий их эффективность и способы применения.
5. К статье прилагается АННОТАЦИЯ с названием статьи, ФИО авторов, названием организации на русском, казахском и английском языках.

Требования к оформлению рукописей

Статьи представляются в электронном виде (в текстовом редакторе MS WinWord 97 (95), формулы набираются с помощью редактора MS Equation 3.0 (2.0) или Chem.Draw.

Шрифт Times New Roman (Cyr) 12 pt. Интервал 1. Поля: верхнее - 2.0 см, нижнее - 2.0 см, левое – 1.9 см, правое – 2.0 см. Абзац – красная строка – 1 см.

В начале статьи слева следует указать индекс УДК.

Статья представляется в двух экземплярах и подписывается авторами с указанием сведений об авторах: имени, отчества, почтового домашнего и служебного адресов, места работы и телефонов.

Образец оформления статьи:

СЕТЬ ЦИФРОВЫХ СЕЙСМИЧЕСКИХ СТАНЦИЙ В КАЗАХСТАНЕ

Ли А.Н., Бейсенбаев Р.Т., Панин В. И.

*Сейсмологическая опытно-методическая экспедиция Министерства образования и науки Республики Казахстан
E-mail: svodka@mail.kz.*

Основная цель внедрения цифровых сейсмических станций на территории Казахстана – это замена аппаратуры с аналоговой записью на цифровые системы регистрации и оснащение ими вновь открываемых пунктов регистрации.

Қазақстан территориясында сандық бекеттерді енгізу себептерінің негізгі мақсаттары:
- көрнекі жазатын қондырғыларды сандық жүйеде тіркейтін қондырғыларға алмастыру және олармен жаңадан ашылатын тіркеу бекеттерін қамтамасыз ету.

The major purpose of introduction of digital seismic stations on territory of Kazakhstan is a replacement of the apparatus with analog record for digital systems of registration and equipment with them (apparatuses) newly opened station of registration.

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Подписано в печать 08.10.2007 г.
Печать трафаретная. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Тираж 500 экз.