

**Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической
сфере**

Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского

Министерство образования и науки Республики Татарстан

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Академия наук Республики Татарстан

Казанский научный центр РАН

**КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
“Молодежь и инновации Татарстана”**

13-14 ноября 2014 года

сборник материалов

Казань - 2014

УДК 544 (047.3)
ББК 24.3
К 65

Конференция организована при поддержке дирекции КФТИ КазНЦ
РАН

Печатается в авторской редакции
Технический редактор: И.В. Яцык

К 65 Конференция молодых ученых «Молодежь и инновации Татарстана», КФТИ КазНЦ РАН, 13-14 ноября 2014 года. // Сборник материалов конференции. – Казань: 2014. – 123 с.

В данном сборнике содержатся материалы, представленные на конференцию молодых ученых «Молодежь и инновации Татарстана», проходившую 13-14 ноября 2014 года. Тематика публикуемых работ охватывает широкий круг научных и прикладных проблем, которые исследуются в республике Татарстан.

Адресуется специалистам в области физики конденсированных состояний, радиоспектроскопии, молекулярной фотохимии, оптики кристаллов, медикам и биологам, а также аспирантам, магистрантам и студентам естественно - научных специальностей университетов.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Салихов К.М., академик РАН

Самарцев В.В., академик РАЕН

Гусев С.Н., начальник отдела науки и инновационной деятельности

Министерства образования и науки

Республики Татарстан, к.э.н.

Баскевич П.П., региональный представитель Фонда содействия

развитию малых форм предприятий в научно-

технической сфере, к.т.н.

Арсланов В.А., начальник научно-инновационного

отдела АН РТ, к.т.н.

Фаттахов Я.В., к.ф.-м.н.

Воронкова В.К., д.ф.-м.н.

Петрушкин С.В., к.ф.-м.н.

Савостина Л.И., к.ф.-м.н.

Шапошникова Т.С., к.ф.-м.н.

Яцык И.В., к.ф.-м.н.

ББК 24.3
© Авторы, 2014

Содержание

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	5
В.В. Воробьев <i>Формирование пористого кремния при ионной имплантации и его структурный анализ методом дифракции отраженных электронов</i>	7
Р.В. Шистеров <i>Имитационное моделирование процесса биологической анаэробной очистки сточных вод</i>	11
А.А. Шухин <i>Разработка однофотонного источника на основе нелинейных явлений в оптических волокнах</i>	15
МЕДИЦИНА БУДУЩЕГО	19
Г.Ф. Абзалова <i>Применение нового метода диагностики для оценки сердечно-сосудистой гемодинамики у больных с ишемической болезнью сердца после операции коронарного шунтирования</i>	21
И.А. Архарова <i>Выявление биологических рисков применения новых противопаркинсонических веществ - диола и диола диацетата</i>	23
М.М. Бакиров <i>Разработка метода эпр оксиметрии в растворах</i>	25
Р.Р. Зиннуров <i>Разработка метода тканевой инженерии для стимуляции посттравматической регенерации костной ткани</i>	27
М.М. Резяпов <i>Формирование костного ложа под дентальный имплантат при помощи устройства с «памятью» формы</i>	31
СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ СОЗДАНИЯ	37
А.Ф. Абдуллин <i>Мёссбауэровское исследование поверхности наночастиц core-shell типа</i>	39
А.А. Валиуллин <i>Исследования свойств магнитных тонких пленок для устройств хранения информации</i>	43
В.Е. Воробьева <i>ЭПР исследование сосуществования спинов кроссовер поведения и магнитного упорядочения в дендримерном комплексе Fe(III)</i>	46
Б.М. Габидуллин <i>Разработка состава и технологии производства высокопрочного керамического заполнителя на основе легкоплавких глин, модифицированных наночастицами и отходами алюмохромового катализатора</i>	51
А.П. Герасимов <i>Разработка инновационной кормовой добавки наноразмерного фосфорита, определение показателей ее безопасности</i>	54

Д.В. Ежкова Перспективность изготовления и эффективность действия кормовой добавки наноразмерного сапропеля.....	59
А.Г. Иванова Синергия между спиновым переходом и магнитным взаимодействием в дендримерных комплексах железа (III) со смешанной спиновой структурой	63
С.А. Коннова Адсорбент на основе нанотрубок галлуазита	67
О.М. Корнетова Нейтрализаторы сероводорода и меркаптанов в нефти и газоконденсате	71
Ф.А. Низамов Исследование соединения $Na_3V_2(PO_4)_3$ как катодного материала натрий-ионных аккумуляторов методом ЭПР	75
И.Ф. Сайфутдинова Способ самодегазации энергосберегающего покрытия на основе акриловой дисперсии с микросферами	79
НОВЫЕ ПРИБОРЫ И АППАРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ	83
И.Р. Ситдиков Разработка аппаратно-программного комплекса для коммутации датчиков измерения однородности магнитного поля магнитно-резонансного томографа	85
Б.Ф. Фаррахов Диагностика твердофазной рекристаллизации и нагрева имплантированных полупроводников при облучении световыми импульсами.....	88
БИОТЕХНОЛОГИИ	91
А.Ф. Гатиятуллина Новые методы мониторинга экологического состояния окружающей среды городских территорий	93
С.С. Горина Подбор системы экспрессии для получения целевых белков	97
В.С. Ермилова Направленные изменения основных каталитических свойств ферментов путем реконструкции функционально значимых доменов	101
Г.Г. Казарян Дизайн микобактериальных синтетических пептидов и их диагностическая эффективность	105
А.З. Каримов Биотехнологические аспекты воздействия микробной протеиназы на основные белковые компоненты мясного сырья.....	109
К.Б. Конов Исследование влияния сахарозы и трегалозы на подвижность липидного бислоя	114
Е.О. Шнип Обоснование технологии использования стартовых культур при производстве мясных продуктов.....	116
Г.М. Юмангулова Молекулярно-биологическая индикация грибковых заболеваний пчел	120

Информационные технологии

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ЕГО СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В.В. Воробьев^{1,2}, Ю.Н. Осин^{1,2}, М.А. Ермаков^{2,3}, В.И. Нуждин²,
В.Ф. Валеев², Д.А. Таюрский¹, А.Л. Степанов²

¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

²*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

³*Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия*

e-mail: VyVVorobev@kpfu.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (PSi) впервые был получен и описан в работе А. Улира в 1956 г., как результат электрохимического травления Si. Основными областями PSi применения являются микроэлектроника, оптические волноводы, фотодетекторы, солнечные батареи и др.

В настоящее время широко распространен и детально изучен химический электролитический способ получения PSi. В 2013 году был предложен новый технологический подход получения PSi с использованием низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами металла [1]. Ионная имплантация широко применяется в современной промышленной полупроводниковой микроэлектронике. Поэтому предлагаемый новый физический метод ионного синтеза PSi, в отличие от химического подхода, может быть интегрирован в современный индустриальный процесс.

Одним из вопросов разработки технологий создания наноматериалов для промышленного применения является контроль кристаллической структуры будущего изделия. Для этих целей на практике применяются методы электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновского анализа. Каждый из указанных методов обладает определенными преимуществами, но и имеет определённые ограничения.

Задача настоящей работы заключается в формировании новых типов тонких полупроводниковых слоев PSi на поверхности монокристаллического c-Si при помощи ионной имплантации с последующей термической обработкой, а также исследование структуры полученных материалов методом дифракции отраженных электронов.

2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для получения слоя PSi методом ионной имплантации была использована подложка монокристаллического c-Si с кристаллографической ориентацией (100). Облучение проводилась ионами серебра Ag^+ с энергией 30 кэВ при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 [1]. Термический отжиг проводился при 600°C в течении 30 минут на ВУП-5М. Локальный структурный микроанализ и наблюдения морфологии проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss), оснащенный детектором дифракции отраженных электронов NordLys HKL (Oxford Instruments).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

Дифракция отраженных электронов применяется на практике для контроля структурных параметров различных материалов [2]. В процессе зондирования поверхности образца электронным лучом интенсивность отраженных электронов снижается по глубине образца, что определяет конечную толщину поверхностного слоя образца, участвующего в образовании дифракционной картины. Поэтому было проведено моделирование профиля распределения интенсивности отраженных электронов в Si при ускоряющем напряжении 20 кэВ и угле наклона образца 70° относительно горизонтального положения. Расчет производился методом Монте-Карло в программе Casino 2.48. Установлено, что зондируемая толщина образца составляет около 300 нм (рис.1).

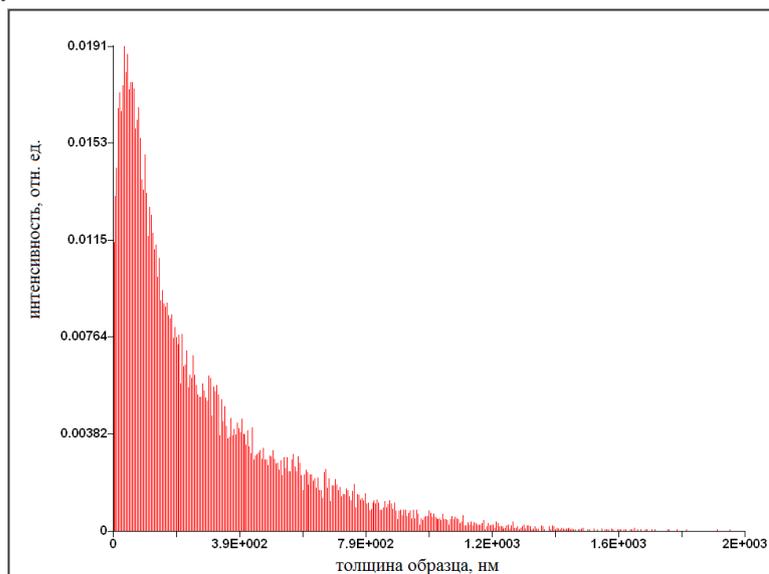


Рис. 1. Профиль распределения интенсивности отраженных электронов в кремнии при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

На рис. 2а приведено СЭМ-изображение поверхности исходного монокристаллического Si, который использовался в качестве исходной подложки для создания пористой структуры по технологии ионной имплантации. Как видно из рисунка, исходная подложка гладкая и однородная.

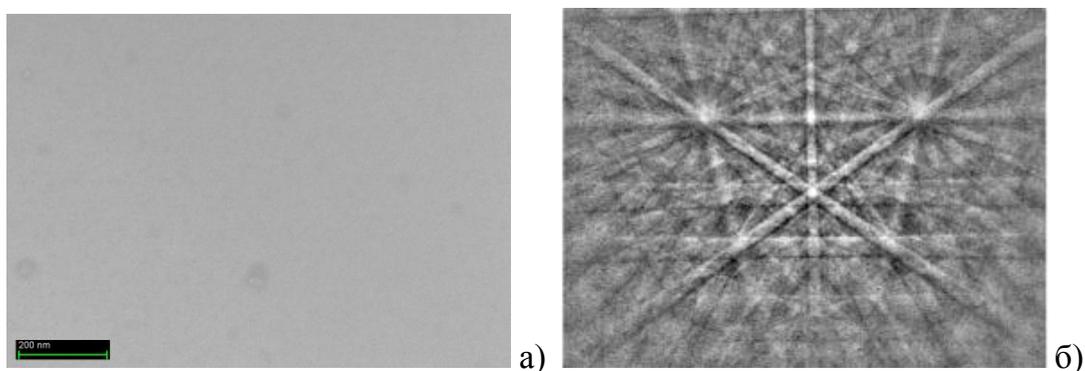


Рис. 2. а) СЭМ-изображение поверхности исходной подложки Si, б) экспериментальная дифракционная картина от монокристалла Si.

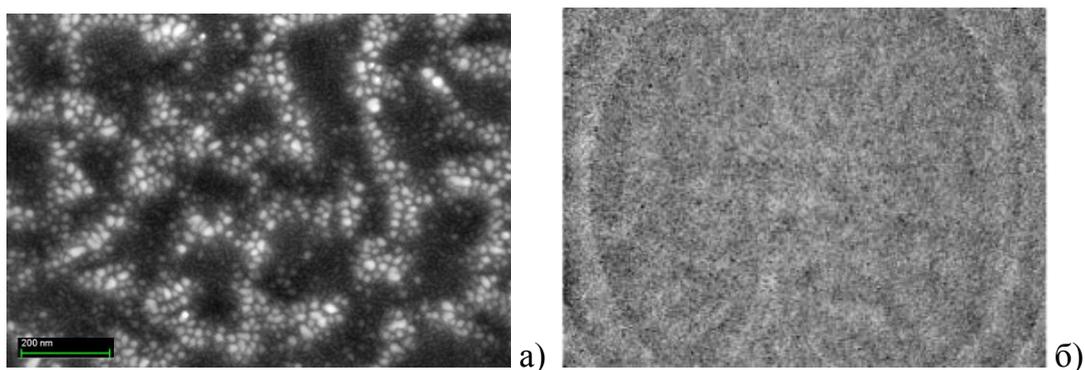


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности (а) и экспериментальная дифракционная картина (б) облученного Si при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см².

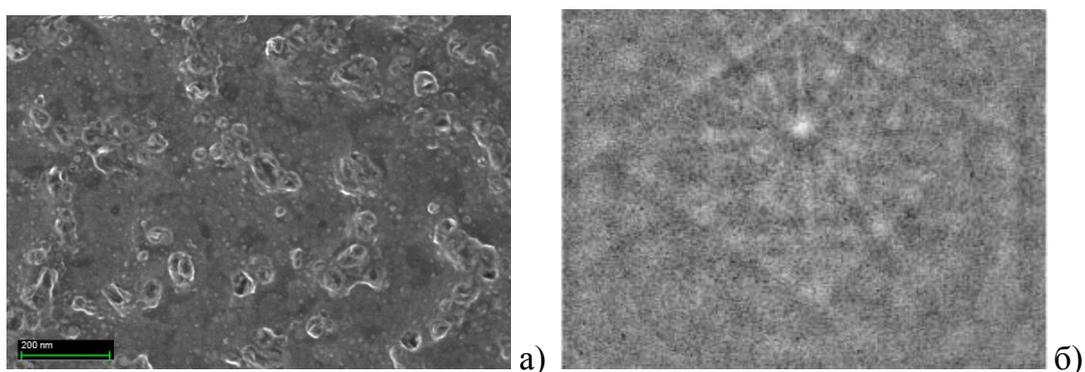


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности (а) и экспериментальная дифракционная картина (б) облученного P-Si подвергнутого постимплантационному отжигу при 600°C.

Экспериментально наблюдаемая дифракционная картина с-Si (рис. 2б), полученная по методу дифракции отраженных электронов, демонстрирует монокристаллическую структуру образца. При

автоматической идентификации линий Кикучи в программе Aztec 2.1 установлено, что кристаллографическая ориентация используемой подложки (100). На рис. 3а приведено СЭМ-изображение поверхности PSi, имплантированного ионами серебра при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Как следует из рисунка, морфология облученного PSi, в отличие от исходной полированной подложки, характеризуется наличием ярко выраженной пористой структуры на поверхности образца. На дифракционной картине (рис. 3б) наблюдаются суперпозиция слабоинтенсивной дифракции от кристаллической подложки c-Si и диффузных колец от аморфного облученного PSi-слоя.

Для восстановления кристаллической структуры Si проводился термический отжиг образца PSi в вакууме при 600°C. В процессе постимплантационного отжига формируется модифицированная структура поверхности, сохраняющая неоднородную морфологию (рис. 4а). На дифракционной картине (рис. 4б) наблюдается восстановление ряда линий Кикучи, указывающих на частичную кристаллизацию структуры PSi до кубической сингонии. Идентификация Кикучи полос PSi, свидетельствует о кристаллографической ориентации отличающейся от (100).

2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе синтезирован слой PSi при облучении c-Si ионами серебра, а также впервые методом дифракции отраженных электронов проведен структурный анализ приповерхностного слоя PSi модифицированного при ионной имплантации и термическом отжиге. Установлено, что во время низкоэнергетической имплантации c-Si ионами серебра на поверхности образуется PSi-слой и происходит аморфизация Si, а в процессе термического отжига наблюдается частичная рекристаллизация PSi при сохранении некоторой пористой структуры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A.L. Stepanov, A.A. Trifonov, Y.N. Osin, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin. *New way for synthesis of porous silicon using ion implantation*. Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 2013, V. 7, № 9-10, P. 692-697.
- [2] Schwartz Adam J., Kumar Mukul, Adams Brent L., Field David P, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, – 2nd ed. – Springer, 2009.

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОЛОГИЧЕСКОЙ АНАЭРОБНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Р.В. Шистеров, Пономарев В.Я., Юнусов Э.Ш., Ежкова Г.О.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
e-mail: v.y.ponomarev@gmail.com*

Очистка сточных вод от органических загрязнений является одной из важнейших проблем современной цивилизации. Биологические методы удаления загрязнений общепризнанно считаются наиболее экономически эффективными и экологически приемлемыми. Для очистки сточных вод широко используются два типа биологических процессов:

- аэробные процессы, в которых микроорганизмы используют кислород, растворенный в сточных водах;
- анаэробные процессы, в которых микроорганизмы не имеют доступа ни к свободному растворенному кислороду, ни к другим, предпочтительным в энергетическом отношении акцепторам электронов. В этих условиях микроорганизмы могут использовать углерод входящий в состав органических молекул в качестве акцептора электронов.

В настоящее время наиболее широкое применение получила очистка с помощью аэробных микроорганизмов. Однако, существенным недостатком аэробных технологий, особенно при обработке концентрированных сточных вод, являются высокие энергозатраты на аэрацию и проблемы связанные с обработкой и утилизацией больших количеств образующегося активного ила, имеющего очень низкую водоотдающую способность [1].

Исключить указанные недостатки аэробных технологий может предварительная анаэробная обработка сточных вод методом метанового сбраживания, которая естественно не требует затрат на аэрацию и более того сопряжена с образованием ценного энергоносителя - метана. Таким образом, значительно более низкий в анаэробном процессе прирост биомассы микроорганизмов, с хорошими водоотдающими свойствами, сводит практически на нет проблему обработки и утилизации ила. Главный недостаток анаэробных систем меньшая скорость реакции по сравнению с аэробными процессами,

поэтому требуются установки больших размеров. К тому же сказывается недостаток фундаментальных научных знаний об этих процессах, а также опыта и данных по их крупномасштабной эксплуатации [2].

Анаэробный процесс очистки сточных вод осуществляется в реакторе, представляющем собой перемешиваемую герметичную емкость, в которую непрерывно или периодически загружается сбрасываемая масса (рис. 1). Наиболее известная конструкция реактора такого типа – традиционный метантенк, который в настоящее время широко применяется для сбрасывания отходов сельского хозяйства, осадков сточных вод, а также в ряде случаев для очистки сверхконцентрированных стоков. Эти реакторы иногда имеют две и более секции, где осуществляется частичное разделение стадий анаэробного брожения – преацидификация.

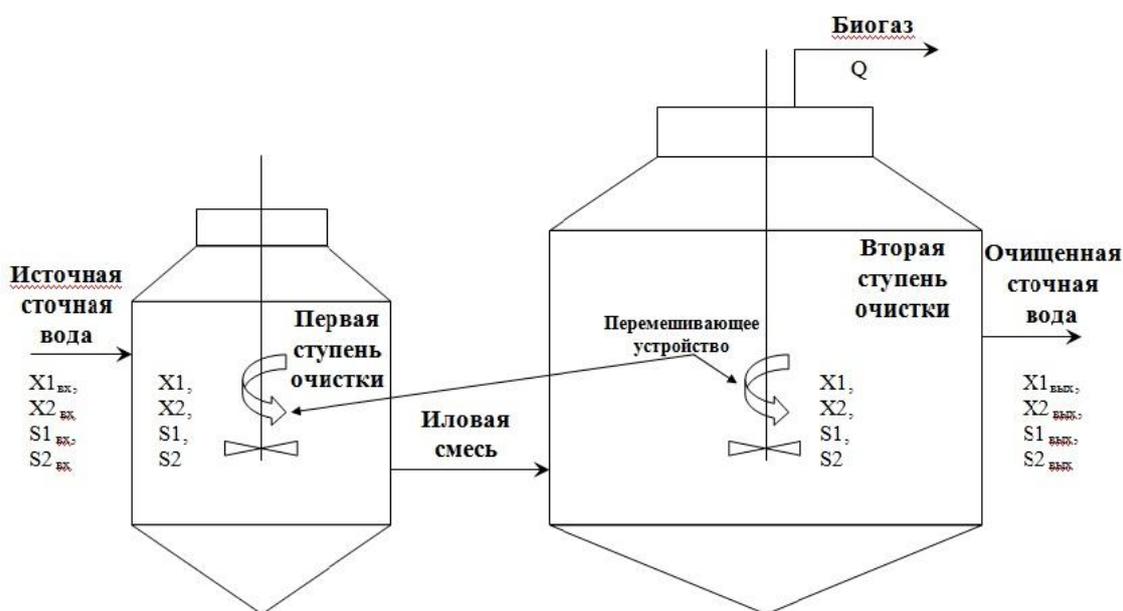


Рис. 1. Схема двухступенчатой анаэробной очистки сточных вод.

$X1_{вх}$, $X2_{вх}$, $S1_{вх}$, $S2_{вх}$ – начальная концентрация кислотогенной и метаногенной биомассы и субстрата, $X1, X2, S1, S2$ – текущая концентрация кислотогенной и метаногенной биомассы и субстрата, $X1_{вых}$, $X2_{вых}$, $S1_{вых}$, $S2_{вых}$ – выходная концентрация кислотогенной и метаногенной биомассы и субстрата.

Теория фазового разделения основывается на различии требований, предъявляемых кислото- и метанобразующими микроорганизмами к условиям среды и их различных физиологических характеристиках. Разделение стадий осуществляется с помощью так называемого кинетического контроля: поддержание скорости разбавления на первой стадии выше скорости роста метановых бактерий [3].

Целью работы является разработка программного комплекса, математически описывающего динамику накопления метаногенной и кислотогенной биомасс, потребления соответствующих субстратов и выделения биогаза на примере реакторов традиционного типа (обыкновенный метантенк) и реакторов, в которых осуществляется пространственное разделение стадий кислого и метанового брожения.

Для описания анаэробного микробного сообщества дифференцированного по микроорганизмам нами была модифицирована модель Эндрюса-Граефа, в которой динамика накопления кислотогенной биомассы описывается дифференциальными уравнениями математической модели Моно, а для описания метаногенной биомассы используется модель Эндрюса.

Схема математической модели анаэробной переработки стоков для биомассы, дифференцированной по микроорганизмам, представлена на рисунке 2.

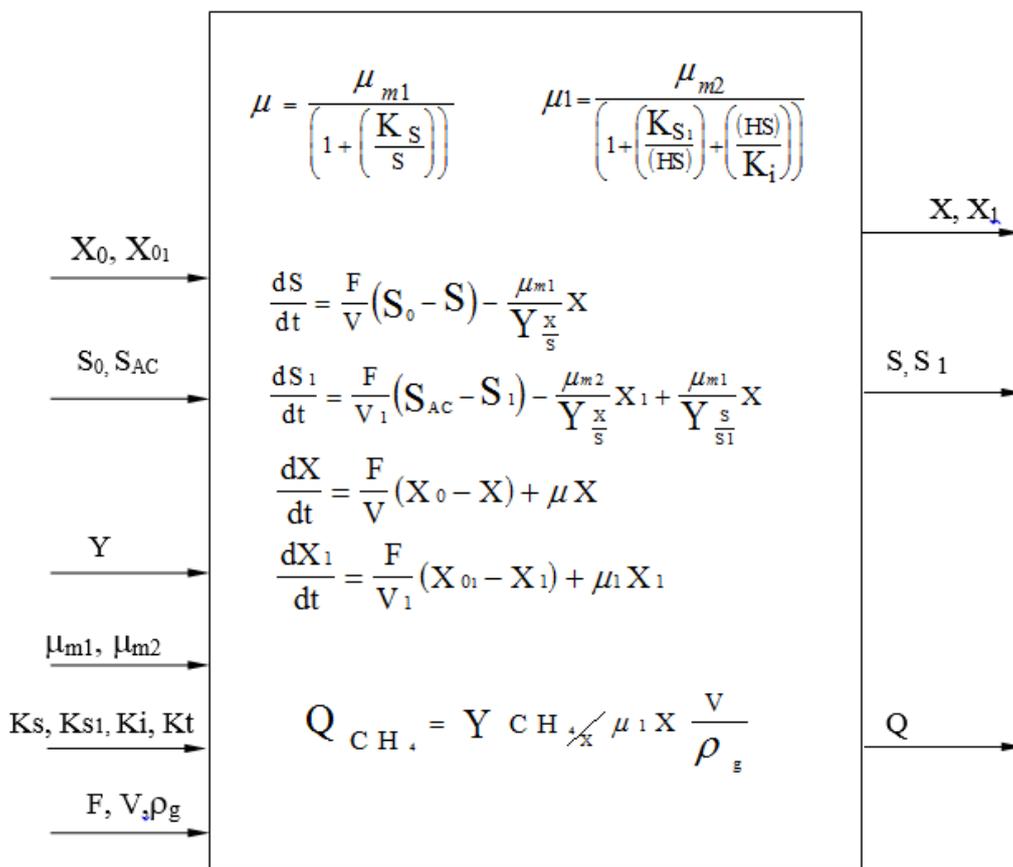


Рис. 3 - Математическая модель анаэробной переработки сточных вод с разделением стадий брожения

На основании представленной математической модели нами был разработан программный продукт, позволяющий описывать частные аспекты динамики процесса анаэробной переработки сточных вод.

Модель позволяет рассмотреть два типа нарушения режима работы метантенков: органическую и гидравлическую перегрузки. Если величина возмущения достаточно мала, то система вскоре переходит в новое устойчивое стационарное состояние, параметры которого близки к параметрам начального стационарного состояния. Более глубокие изменения состава или количества поступающего в систему субстрата вызывают серьезные нарушения хода процесса, а также резкое повышение концентрации летучих кислот в конечном продукте.

Согласно используемой модели в процессе анаэробной очистки сточных вод с пространственным разделением стадий на первой стадии (первая ступень очистки) происходит быстрое накопление кислотогенной биомассы и вымывание метаногенной биомассы, что соответствует принципу кинетического контроля. Начальный субстрат потребляется кислотогенной биомассой и накапливается продукт жизнедеятельности кислотогенной биомассы – ацетат. На второй стадии, благодаря поддержанию в системе скорости разбавления, не превышающей скорость роста метанобразующих бактерий, происходит прирост метаногенной биомассы. Кислотогенная биомасса на второй стадии прирастает не так интенсивно, что связано с изменениями факторов среды и потреблением кислотогенного субстрата на первой стадии. На второй стадии происходит резкий первоначальный скачок концентрации метаногенного субстрата, соответствующий его накоплению в системе, а затем его потребление развивающейся метаногенной биомассой, а также продуцирование биогаза метанобразующими бактериями. Активное продуцирование биогаза происходит только на второй стадии, что хорошо согласовывается с теорией фазового разделения.

Таким образом, можно сделать вывод, что рассматриваемые модели качественно вполне удовлетворительно описывают некоторые стороны динамики процесса анаэробной переработки сточных вод

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сироткин А.С., Понкратова С.А., Шулаев М.В. *Современные технологические концепции аэробной биологической очистки сточных вод.* - Казань: КГТУ (2002)
- [2] Барнас Д., Фитцджеральд Л.А. *Анаэробные процессы очистки сточных вод* Л.: Химия, (1990)
- [3] Калюжный С.В., Данилович Д.А., Ножевникова А.М. *Анаэробная биологическая очистка сточных вод: Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология.* ВИНТИ, Москва (1991)

РАЗРАБОТКА ОДНОФОТОННОГО ИСТОЧНИКА НА ОСНОВЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ

А.А.Шухин¹, И.З.Латыпов¹, А.В.Шкаликов¹, А.А.Калачев^{1,2}

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук
РФ, РТ, 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7*

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
институт физики*

*РФ, РТ, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18
e-mail: Spaun73@mail.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современной квантовой оптики и информатики, решение которой необходимо для широкого внедрения квантовых криптографических сетей, реализации оптических квантовых компьютеров, а также для проведения поисковых исследований, является проблема создания эффективных источников однофотонных состояний света [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к таким источникам, являются: возможность генерации фотонов в определённые моменты времени (детерминированность источника), высокое качество генерируемого состояния (отсутствие примеси многофотонных состояний, стабильность несущей частоты, поляризации, временной формы и т.д.). Ещё одним важным параметром является форма однофотонных импульсов. Однофотонные состояния, генерируемые в процессе спонтанного излучения одиночных оптических центров (атомов, ионов, квантовых точек и т.п.), имеют вид затухающих экспоненциальных импульсов. Такая форма не является оптимальной ни для взаимодействия фотонов с резонансными средами, ни для проведения линейных оптических квантовых вычислений. Таким образом, актуальной является задача создания эффективного однофотонного источника, способного генерировать однофотонные волновые пакеты с симметричной (возможно контролируемой) временной формой. С этой точки зрения наиболее перспективными считаются источники на основе спонтанного параметрического рассеяния (СПР) и спонтанного четырёхволнового смешения (СЧВС). Основными достоинствами источников на основе указанных эффектов являются возможность генерации фотонов в широком диапазоне частот и

возможность генерации спектрально ограниченных импульсов при комнатных температурах. Устранить проблему детерминированности источника и одновременно понизить вклад многофотонных состояний можно за счёт использования схемы с оповещением.

На рис.1 приведена схема условного приготовления однофотонных состояний в режиме СПР на основе источника с оповещением. В основе работы однофотонного источника на основе СПР лежит корреляция чисел фотонов в модах рассеянного поля. Детектирование одного из фотонов в паре (скажем, холостого) однозначно говорит о наличии второго фотона (сигнального), поэтому такие источники называются источниками с оповещением. Поскольку эффективность оповещающего детектора меньше 100%, отсутствие фотоотсчета не означает отсутствия сигнального фотона. Чтобы избавиться от таких неконтролируемых вкладов в выходное поле источника, на пути сигнального фотона можно поставить затвор, который будет открываться только по сигналу детектора [2]. Идея такого условного приготовления однофотонных состояний была впервые предложена Д.Н.Клышко в 1977 году [3], а первый эксперимент был поставлен Хонгом и Манделем в 1986 году [4]

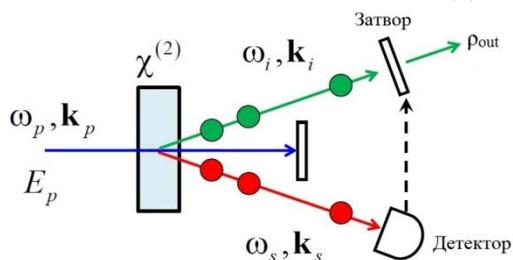


Рис.1. Схема источника на основе СПР

Если говорить о современном состоянии исследований в данной области науки, то в настоящее время проблема создания эффективного однофотонного источника разрабатывается по двум направлениям: создание источника на основе спонтанного излучения одиночной квантовой системы (квантовые точки, центры окраски, атомы или ионы в оптической ловушке) и создание источника на основе нелинейных оптических явлений (спонтанное параметрическое рассеяние, четырёхволновое смешение) в протяжённых средах (кристаллы, волноводы, волокна). По сравнению с первым, второй подход имеет следующие преимущества: возможность перестройки длины волны генерации в широких пределах и возможность генерации спектрально ограниченных импульсов (чистых однофотонных состояний) при комнатной температуре. Поскольку практическое использование однофотонных источников во многих случаях требует подключения их к оптическим каналам связи, представляется целесообразным, с точки зрения согласования мод, использовать в качестве нелинейных сред оптические волокна, а в перспективе и нановолокна. Среди результатов, полученных в последнее время и наиболее близко относящихся к теме проекта, можно выделить следующие: осуществлена генерация второй и

третьей оптических гармоник [5, 6], экспериментально реализована генерация коррелированных пар фотонов в режиме спонтанного четырёхволнового смешения [7], развита теория трёхфотонного спонтанного параметрического рассеяния в нановолокне [8, 9].

2. КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРЕДПОЛАГАЕМЫХ РАБОТ

Конкретной научно-практической задачей проекта, является теоретическая и экспериментальная разработка эффективных источников однофотонных и двухфотонных состояний света на основе спонтанного четырёхволнового смешения и спонтанного параметрического рассеяния в оптических волокнах на основе схемы с оповещением. Данную задачу планируется решать в несколько этапов: 1) исследование спонтанного четырёхволнового смешения и спонтанного параметрического рассеяния в оптическом волокне, а в перспективе и в нановолокне, с целью создания узкополосных источников однофотонных состояний, совместимых с интегральной и нанопотонной оптикой;

2) теоретическое моделирование в системе COMSOL Multiphysics, которое будет включать расчет мод волокна и оптимизацию оптической схемы источника;

3) постановка экспериментов по спонтанному четырёхволновому смешению в оптическом волокне;

4) постановка экспериментов по спонтанному параметрическому рассеянию на основе схемы с оповещением.

Ожидаемые результаты отличаются научной новизной и соответствуют мировому уровню исследований и разработок в области создания однофотонных источников, которые находятся на стыке нелинейной, интегральной и квантовой оптики, нанопотоники и квантовых информационных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M.D. Eisaman, et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 82, 071101 (2011)
- [2] Калачев А.А. // *Спонтанное параметрическое рассеяние и задачи квантовой информатики: учеб.-метод. пос. / А.А. Калачев. _Казань: Казан. ун-т, 2012. С.28–29.*
- [3] Бауместр, Д. *Физика квантовой информации / Д. Бауместр, А. Экерт, А. Цайлингер. _ М.: Постмаркет, 2002.*
- [4] Клышко, Д.Н. *Когерентный распад фотонов в нелинейной среде / Д.Н. Клышко // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 6. С. 490–492.*
- [5] S. Richard // *J. Opt. Soc. Am.* В 27, 1504 (2010)
- [6] A. Couillet, Ph. Grelu // *Opt. Commun.* 285, 3493 (2012)
- [7] L. Cui, et al. // *Optics Lett.* 38, 5063 (2013)
- [8] M. Corona, K. Garay-Palmett, A. U'Ren // *Phys. Rev. A* 84, 033823 (2011)
- [9] M. Corona, K. Garay-Palmett, A. U'Ren // *Opt. Lett.* 36, 190 (2011)

Медицина будущего

ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО МЕТОДА ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ГЕМОДИНАМИКИ У БОЛЬНЫХ С ИШЕМИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНЬЮ СЕРДЦА ПОСЛЕ ОПЕРАЦИИ КОРОНАРНОГО ШУНТИРОВАНИЯ

Г. Ф. Абзалова, С. Д. Маянская

*Кафедра госпитальной терапии с курсом эндокринологии ГБОУ
ВПО «Казанский государственный медицинский университет»
Минздрава России, Казань, Россия
e-mail: guzelka88@bk.ru*

1. ЦЕЛЬ

Изучить и сравнить изменения показателей сердечно-сосудистой гемодинамики у больных с ишемической болезнью сердца (ИБС) после коронарного шунтирования (КШ) в раннем послеоперационном периоде и через 4 месяца после операции.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Было обследовано 55 человек (25 женщин и 30 мужчин), страдающих ИБС от 39 до 76 лет, имеющих поражение 2-х (5 чел.) и 3-х (15 чел.), более 4-х (35 чел.) коронарных артерий (КА). У всех больных выявлены гемодинамически значимые стенозы артерий, причем у 37 б-х - окклюзия сосудов различной локализации, у 8-х - стеноз ствола левой КА более 80%, 53% пациента перенесли инфаркт миокарда. Всем больным проводилась операция аорто-коронарное (АКШ) или маммаро-коронарное шунтирование (МКШ) с наложением 2-х (9 чел.), 3-х (21 чел.) и более 4-х шунтов (25 чел.). Под нашим наблюдением на протяжении 4 месяцев находилось 55 больных с ИБС, которым была проведена операция коронарного шунтирования (КШ). Пациенты были распределены на две группы: в 1-ю группу вошли 25 человек с ИБС, не имевшие в анамнезе инфаркт миокарда (ИМ), во 2-ю – 30 больных с постинфарктным кардиосклерозом (ПИКС). Группы были сопоставимы по полу и возрасту. Всем пациентам до, через 7 дней и 4 месяца после КШ были исследованы параметры сердечно-сосудистой гемодинамики методом объемной компрессионной осциллометрии (ОКО) анализатором параметров кровообращения АПКО-8-РИЦ (фирма «Сетал», г. Казань).

Результаты. Анализ гемодинамических параметров показал, что в 1-ой группе через 4 месяца после операции: сердечный выброс (СВ) возрастал на 13,6 %, сердечный индекс (СИ) - на 13,1%, ударный объем (УО) – на 8,5%, ударный индекс (УИ) – на 8,6%, объемная скорость выброса (ОСВ) –на 4,5%, мощность сокращения ЛЖ – на 12%. Во 2-ой группе, через 4 месяца после операции, наоборот, наблюдалось снижение СВ на 5,2%, СИ - на 5,32%, УО – на 10,7%, ОСВ - на 22,6%, мощности сокращения ЛЖ - на 22,1%.

Выводы. Таким образом, анализ сердечно-сосудистых гемодинамических параметров, полученных методом ОКО показал, что проведение операции КШ у больных без ИМ в анамнезе, ведет к улучшению сократительной функции миокарда уже через 4 месяца после операции. Тогда как в группе больных с ПИКС даже после успешного проведения хирургической реваскуляризации миокарда в первые 4 месяца имело место ухудшение гемодинамических показателей, обусловленных более выраженным изначально отрицательным ремоделированием сердца и проявлениями сердечной недостаточности, что подтверждалось снижением практически всех показателей по данным АПКО-8-РИЦ.

3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Метод ОКО является объективным методом диагностики, позволяющий правильно оценить состояние сердечно-сосудистой системы. Изучение показателей гемодинамики до и после операции коронарного шунтирования позволит выявить особенности течения послеоперационного периода у разных групп больных (в зависимости от метода оперативного лечения – на бьющемся сердце или в условиях искусственного кровообращения и кардиopleгии, наличия ИМ в анамнезе и т.д.), что даст возможность разработать способы реабилитации больных и методы профилактики осложнений.

ВЫЯВЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ПРОТИВОПАРКИНСОНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ - ДИОЛА И ДИИЛА ДИАЦЕТАТА

И.А. Архарова

*Казанский (Приволжский) федеральный университет (ул.
Кремлевская 18, 420008 Казань, РФ)
ircha-@mail.ru*

Сегодня в РФ насчитывается около 200 тыс. людей, страдающих болезнью Паркинсона. Отсутствие патогенетической терапии и рост заболеваемости делает актуальным поиск и исследование биологических свойств новых противопаркинсонических веществ. Целью данной работы явилось исследование токсичности двух новых веществ с потенциальным противопаркинсоническим действием.

В связи с поставленной целью были определены следующие задачи: освоить методику культивирования клеточных культур и MTS-теста; определить возможные генетические нарушения на модели аллиум-теста и выявить влияние веществ на клетки MCF-7 и фибробласты с использованием MTS-теста. Исследовали субстанции с противопаркинсонической активностью [(1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диола] и [(1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-1,2- диол диацетат]. В качестве тест-объектов использовали лук (*Allium cepa*), клетки MCF-7, фибробласты. Приготовление материала проводили согласно общепринятым методикам. Ранее в нашей работе были исследованы генотоксические эффекты (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диола и не было обнаружено негативных эффектов.

В настоящей работе было определено, что (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-1,2- диол диацетат проявил слабый митотоксический эффект. Были обнаружены некоторые хромосомные и ядерные дефекты, однако их количество было незначительным. Результаты MTS-теста показали неоднозначное влияние веществ на разные типы клеток. Как видно из представленных данных, [(1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диола] в целом оказывает стимулирующее действие на дыхание исследуемых клеток (MCF-7 и фибробластов кожи человека, первичная культура). Однако характер стимуляции различен – у раковых клеток он повышается с уменьшением концентрации, а у фибробластов наоборот – снижение концентрации

вещества приводит к уменьшению стимулирующего эффекта. В отношении эффекта (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-1,2- диил диацетата можно отметить, что терапевтические концентрации вещества – 1% - у раковых клеток практически не оказывают эффекта; у фибробластов при этом отмечается легкое подавление дыхания. Пониженная концентрация вещества у обоих типов клеток привела к легкому ингибированию дыхательных процессов. На основании полученных данных были сделаны следующие выводы. 1. (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-1,2- диил диацетат оказывает несущественное митотоксическое действие. 2. (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-1,2- диил диацетат не приводит к повышенному риску появления хромосомных нарушений. 3. (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диол стимулирует дыхательную активность клеток MCF-7 и фибробластов. 4. (1R,2R,6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-1,2- диил диацетат в терапевтической концентрации не влияет на дыхание клеток MCF-7, при этом приблизительно на 30% снижает дыхательную активность в фибробластах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.Н. Амосов, *Болезнь Паркинсона: Лучшие методы поддержки*, Санкт-Петербург: Изд-во Вектор (2010).
- [2] V. Cifrec, M. Pavlica, R.D. Pape, *Cytogenic damage in Shallot (*Allium cepa*) root meristems by oil industry high-density brines*, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. – **43** (2002) 284-291.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЭПР ОКСИМЕТРИИ В РАСТВОРАХ

Бакиров М.М., Салихов К.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук (КФТИ
КазНЦ РАН), Российская Федерация, Республика Татарстан, 420029, г.
Казань, ул. Сибирский тракт д.10/7
e-mail:pinas1@yandex.ru*

1. АКТУАЛЬНОСТЬ

Кислород является третьим по распространенности элементом во Вселенной после водорода и гелия. Кислород составляет 20% содержания в воздухе. Содержание кислорода — это важнейший компонент во многих физиологических, терапевтических процессах, имеет важное значение в метаболизме клеток живых организмов. Создание методов определения содержания кислорода важно для диагностики таких заболеваний, как образование раковых опухолей, ишемической болезни сердца.

Существуют различные методы определения содержания кислорода [2], которые имеют свои достоинства и ограничения в конкретном случае: химические (электрод Кларка), оптические (флуоресценция и фосфоресценция, ближний ИК спектроскопия), ЯМР методы (PET, ^{19}F), ЭПР оксиметрия. Особенность метода ЭПР оксиметрии в том, что это безвредный, малоинвазивный метод определения распределения содержания кислорода в живой ткани в режиме реального времени. Метод ЭПР оксиметрии основан на прямом взаимодействии между молекулами кислорода и спиновой меткой, введенной в систему. Такое взаимодействие называется обменным взаимодействием. Кислород является парамагнитной молекулой, но его времена релаксации настолько короткие, что не позволяют регистрировать спектр ЭПР на молекуле кислорода. Но, бимолекулярные столкновения молекул кислорода со спиновой меткой приводят к уширению линий спектра ЭПР метки. Из эксперимента определяется частота этих столкновений, а значит и концентрация кислорода.

Однако, влияние кислорода не единственный механизм влияния на спектр ЭПР. При описании ЭПР нитроксильных радикалов часто используют упрощенные алгоритмы, не учитывающие все процессы обусловленные обменным и диполь-дипольным взаимодействиями. В [1] был предложен алгоритм разделения вкладов обменного и диполь-

дипольного взаимодействий из анализа формы линии ЭПР свободных нитроксильных радикалов в растворах.

Для апробирования предложенного алгоритма разделения вкладов в трансформацию спектра ЭПР мы исследовали методом ЭПР 4-охо-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (Темпон, $C_9H_{16}NO_2$) при температурах 283-328К в 60% водно-глицериновом растворе. Вязкость раствора в эксперименте изменяется от 3,7 до 17,4 мПа·с. В концентрационное уширение и сдвиг линий вносят вклад два взаимодействия - гейзенбергское обменное взаимодействие и диполь-дипольное взаимодействие. Только вклад обменного взаимодействия непосредственно связан с интересующими нас столкновениями спиновых меток. Поэтому, для того, чтобы понимать взаимодействие между молекулами кислорода и радикала, необходимо понимать взаимодействие между радикалами и очень важно разделять вклады этих взаимодействий в концентрационное уширение линий ЭПР.

Другим механизмом уширения линии является СТВ с протонами метильных групп. Установлено, что зависимость ширины линии ЭПР радикала от концентрации имеет нелинейность при малых концентрациях, она связана с неоднородным уширением линии ЭПР. Ожидается, что при определенном значении концентрации радикалов обменное взаимодействие усредняет неоднородность компонент спектра ЭПР. Они становятся однородно уширенными. Эти обстоятельства не учитывались в работе [1]. Поэтому, необходимо модифицировать алгоритм, предложенный в [1].

2. ЗАДАЧИ ПРОЕКТА

Исходя из современного состояния интерпретации ЭПР радикалов задачи проекта формулируются следующим образом:

1. Провести систематические исследования методом ЭПР растворов протонированных и дейтерированных нитроксильных радикалов в зависимости от концентрации, температуры, вязкости. (1 год)
2. Разделение вкладов, обусловленных гейзенбергским обменным и диполь-дипольным взаимодействиями (1 год)
3. Разработка алгоритма нахождения частот столкновений между радикалом и молекулой кислорода (2 год)
4. Дальнейшее тестирование метода (2 год)

Перспективным развитием данного проекта является внедрение данной методики для определения кислорода в ЭПР томографе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] K.Salikhov , Appl Magn Reson.38 (2010) 237.
[2] R.Ahmad and P.Kuppusamy, Chem.Rev. 110 (2010) 3212.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ ПОСТТРАВМАТИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Р. Р. Зиннуров, И. С Рагинов.

*Казанский государственный медицинский университет
(420012, Казань, ул. Бутлерова 49)
rail.zinnurov.94@mail.ru*

1. АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Переломы, являясь результатом наиболее тяжелых травм, составляют одну из самых серьезных проблем травматологии. По статистике, в Республике Татарстан ежегодно в клиники обращаются по поводу переломов более 800000 пациентов и около 27000 тыс. больных нуждаются в длительном стационарном лечении. Восстановление целостности поврежденных длинных трубчатых костей со значительными дефектами остается одной из сложных и до конца не решенных проблем в травматологии и ортопедии. Дефекты длинных трубчатых костей могут быть следствием как непосредственно травмы (дорожно-транспортные происшествия, промышленный травматизм, травмы у спортсменов и т.п.), так и результатом осложнений, возникающих в процессе лечения (ложные суставы, длительно не срастающиеся переломы, онкологические заболевания, остеомиелит). Сложность данной патологии заключается, с одной стороны, в полиморфности патологических состояний, приводящих к появлению дефектов длинных трубчатых костей, с другой стороны, в ограниченном количестве методов лечения, способных в короткие сроки полноценно восстановить поврежденную кость. Травма или патологический процесс в длинных трубчатых костях, сопровождающиеся потерей значительного количества костной ткани, как правило, завершается формированием дефекта или ложного сустава, что, вероятно, связано с ограниченностью потенциалов естественной репаративной регенерации. Очевидно, что эта причина является основой неудачных исходов, встречающихся при оперативном лечении поврежденных трубчатых костей со значительными дефектами (Онопrienko Г.А., 1995; Барабаш Ю.А., 1997). Сложность некоторых методов лечения, таких как компрессионно-дистракционный остеосинтез или аутотрансплантация на сосудистой ножке, не позволяет широко использовать их в клинической практике.

Ещё один аспект — это длительные сроки восстановления, так перелом бедренной кости лечится 5-6 месяцев, предплечья 2,5 – 3 месяцев.

2. СУЩЕСТВУЮЩИЕ МЕТОДЫ ЛЕЧЕНИЯ ПЕРЕЛОМОВ

В ортопедо-травматологической практике применяются как консервативные, так и оперативные методы. Каждый из ниже перечисленных методов по показаниям применяется во всех клиниках. При этом, предпочтение отдают тем методам, которые в данной конкретной ситуации наиболее рациональны. Выбор метода лечения зависит, прежде всего, от научного направления школы данного лечебного учреждения.

Фиксационный метод лечения предполагает применение гипса и других материалов для создания покоя поврежденного сегмента конечности. При этом повязка не оказывает никакого влияния на костные отломки, а только фиксирует поврежденный сегмент или часть конечности. При этом костная ткань может как угодно регенерировать и не правильно восстанавливать свою нормальную анатомическую целостность.

Например гипсовые повязки противопоказаны в следующих случаях: при значительном отеке поврежденного сегмента, обусловленной повреждением магистральных сосудов, при обширных повреждениях мягких тканей, т.е нам придется ждать, время ухода отеков и потерять драгоценное время.

Экстензионный метод лечения. При травматических повреждениях конечностей в нашей стране широко применяется метод постоянного скелетного вытяжения. Манжетное, клеевое и другие способы вытяжения применяются как вспомогательные. При этом происходит постепенное вправление отломков с помощью грузов и удержание их в правильном положении до образования первичной костной мозоли. Метод применяется в тех случаях, когда одномоментную ручную репозицию провести не удастся. Длительный постельный режим является неотъемлемой частью этого метода лечения переломов, что не позволяет его широко применять у лиц пожилого и старческого возраста. У детей из-за имеющихся зон эпифизарного роста в трубчатых костях, применение скелетного вытяжения с большими грузами весьма ограничено. Некоторые детские травматологи рекомендуют применять этот метод, начиная только с подросткового возраста.

Многолетний опыт отечественных хирургов показал, что метод несвободной костной пластики по Илизарову высокоэффективен при лечении больных с дефектами большеберцовой кости. По данным А.В.Шумило, изолированное применение аппаратов внешней фиксации у пациентов с остеомиелитами и дефектами большеберцовой кости позволило добиться удлинения костных отломков и их сращения в 97% случаев. Остеомиелит был устранен в 92% наблюдений. В то же время неполное удлинение костных отломков было достигнуто в 42% случаев.

По данным ряда хирургов, метод несвободной костной пластики по Илизарову имеет следующие специфические недостатки, ограничивающие его применение:

- метод требует специальной подготовки хирурга и трудоемок, хирург должен уделять много времени поддержанию аппарата в правильном и безопасном для больного состоянии;

- в течение всего периода пребывания в аппарате больной должен находиться под наблюдением оперировавшего или другого хирурга, подготовленного в этой области и информированного об истории болезни пациента, предшествующих этапах его лечения и планах на будущее (рентгенограммы и пр.);

- длительное использование аппаратов внешней фиксации ведет к возникновению специфических осложнений, связанных с нахождением в тканях конечности металлических спиц (осложнения воспалительного характера, развитие контрактур суставов, деформации регенерата, отеки и пр.); их развитие становится особенно вероятным (а в некоторых группах больных доходит до 100%) при дистракционном удлинении костных отломков, требующем перемещения спиц в тканях конечности;

- с учетом того обстоятельства, что лечение пациентов с использованием аппаратов внешней фиксации часто длится 8—12 мес и более, все вышеперечисленные факторы оказывают на психику больного значительное неблагоприятное воздействие, что часто ведет к преждевременному снятию аппарата;

- возможности изолированного использования метода чрескостного остеосинтеза резко уменьшаются при сочетании дефекта большеберцовой кости с дефектом или обширными рубцовыми изменениями мягких тканей в зоне поражения; при циркулярных дефектах большеберцовой кости, превышающих 8—10 см, использование данного метода сопровождается развитием разнообразных местных осложнений у 100% пациентов;

- метод Илизарова неэффективен при сочетании дефектов большеберцовой кости со значительными (особенно превышающими размеры дефекта кости) дефектами мягких тканей на уровне очага поражения; возможности метода резко повышаются при использовании аппаратов внешней фиксации в комбинации с современными методами пересадки кровоснабжаемых комплексов тканей (островковые и свободные мягкотканые и костные лоскуты)

Клеточные технологии. Трансплантация аутологичных остеобластов считается одним из наиболее перспективных и малоинвазивных методов лечения. Учитывая, что трансплантация собственной клетки пациента никаких этических проблем с использованием этого метода не возникает.

Недавно опубликованной работе описывается результат лечения Южно Корейской клиники 64 пациентов с переломами. Применение

методики трансплантации аутологичных остеобластов сократило время выздоровления на несколько месяцев.

Мы предполагаем окончательно модифицировать эту методику за счет использования 3-х мерного матрикса, которая обеспечит наиболее оптимальные условия для выживания и дифференцировки трансплантированных остеобластов, как и вследствие значительное ускорение формирования полноценной костной ткани.

3. МЕТОДИКА

Основываясь на вышеуказанных данных мы предполагаем использовать методы тканевой инженерии для стимуляции посттравматической регенерации костной ткани. Для этого во время операции у больного выделять из надкостницы отломков остеобласты, и их трансплантировать на деминерализованный костный матрикс (ДКТ). Через некоторое время под действием ДКТ будет происходить пролиферация остеобластов с образованием незрелой костной ткани, которая и будет обратно пересажена в область перелома, т.е. будет произведена аутологичная трансплантация костной ткани. При данном виде трансплантации донором и реципиентом костного мозга является один человек – сам пациент. У аутологической пересадки есть точно такое же положительное свойство, как и у сингенной – отсутствие риска проявления болезни "трансплантат против хозяина". Также, угроза возникновения инфекции в данном случае значительно меньше, так как не требуются лекарства-иммуносупрессоры (которые необходимо принимать при аллогенной пересадке во избежание реакции отторжения GVHD). А иммунная система пациента обычно сама справляется с инфекцией. Исключение составляют лишь пациенты страдающие аутоиммунными заболеваниями, например сахарным диабетом первого типа. В этих случаях препараты используются для предотвращения иммунологического отторжения и для поддержания лечебного эффекта. И следовательно регенерация костной ткани пойдет быстрее и эффективно, как таковых при аутологичной трансплантации отторжения не происходит, т.к. вводятся собственные клетки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Оноприенко Г.А., 1995; Барабаш Ю.А., 1997.
- [2] Wang JS, Aspenberg P, 1994; Lind M, 1996
- [3] Савельев В.И., 1996; Solheim E, 1998; Russell JL, Block JE, 1999
- [4] Urist MR, 1965; Urist MR et al, 1967; Harakas NK, 1984; Sampath TK et al, 1984; Савельев В.И., 1996
- [5] Schwarz N et al, 1991; Rosen PS et al, 2000; Goldberg VM, 2000).

ФОРМИРОВАНИЕ КОСТНОГО ЛОЖА ПОД ДЕНТАЛЬНЫЙ ИМПЛАНТАТ ПРИ ПОМОЩИ УСТРОЙСТВА С «ПАМЯТЬЮ» ФОРМЫ

М.М.Резяпов

Стоматологический центр «Имплантстом»

(г.Казань ул. Гаврилова д. 40 420137)

Mapat777@yahoo.com

Кортикальная пластинка удаленного зуба очень важна при дентальной имплантации. Однако некоторые специалисты не придают ей никакого значения и разрушают при формировании костного ложа, устанавливая имплантат в губчатое вещество, в то время как признано, что интеграция с губчатым веществом менее эффективна, чем имплантация с кортикальной пластинкой (например, бикорти-кальные имплантаты, которые считаются наиболее эффективными). Мы также считаем, что интеграция с кортикальной костью более эффективна, чем с губчатой тканью. Только пришеечная область и апикальная часть могут иметь контакт с кортикальной пластинкой, а в большинстве случаев апикальный край остается в пределах губчатого вещества. Кортикальная интеграция наиболее выражена при использовании трансмандибулярных имплантатов, которые контактируют с мощной кортикальной пластинкой нижней челюсти по его нижнему краю и частично альвеолярного гребня по выходу имплантата в полость рта.

Различные системы имплантатов в зависимости от их контакта с кортикальной пластинкой, можно ранжировать по следующей схеме:

1. Максимальный — 100 %-й контакт поверхности имплантата с кортикальной костью имеет непосредственный имплантат, установленный без повреждения кортикальной пластинки лунки удаленного зуба.

2. Большая поверхность контакта с кортикальной костью (50 % и более) у трансмандибулярного имплантата.

3. Двухполюсный контакт незначительной величины у внутрикостных имплантатов (10 % и более): а) контакт имплантата с кортикальной пластинкой альвеолярного гребня нижней челюсти и с кортикальной пластинкой верхнего края нижнечелюстного канала; б) контакт имплантата с кортикальной пластинкой альвеолярного отростка верхней челюсти и с кортикальной пластинкой дна гайморовой пазухи; в) контакт имплантата с кортикальной пластинкой альвеолярного отростка нижней челюсти и с кортикальной пластинкой нижнего края нижней челюсти.

4. Однополюсный контакт поверхности имплантата с кортикальной костью у внут-рикостных имплантатов (5% и более) [1].

Главным требованием при установке дентального имплантата является достаточность толщины стенок костного ложа, от которой зависят свойства костного окружения имплантата, определяющие его жизнеспособность. Известно, что для обеспечения надежной долговременной связи костной ткани с имплантатом толщина костного окружения должна быть не менее 1,5 мм. Это требование трудно или вовсе невозможно выполнить при резко выраженной атрофии альвеолярной кости, когда ее ширина составляет не более 2,5 мм, поскольку даже для самого минимального диаметра стандартного имплантата (3 мм) необходимо иметь ширину кости в зоне имплантации около 6,0 мм.

Наиболее часто используют внутрикостные имплантаты. Они имеют незначительный контакт с кортикальной пластинкой. Придавая большое значение кортикальной пластинке в остеоинтеграционных процессах, мы поставили задачу изучить возможность создания костного ложа в губчатом веществе со структурой стенок, сходной с таковой в кортикальной пластинке зуба.

Целью нашей работы является создание костного ложа в губчатом веществе со структурой стенок сходной с кортикальной пластинкой естественного зуба.

Цель достигают тем, что было разработано устройство для создания кортикальной пластинки в костном ложе. Устройство для создания кортикальной пластинки в костном ложе, изготовленное из NiTi сплава с «памятью формы», состоящее из основания и двух лепестков толщиной 0,5 мм, способствует созданию искусственной лунки с уплотненными стенками под дентальные имплантаты за счёт дозированного усилия ($0,03 \text{ Н/мм}^2$).

Создание устройства.

Для создания устройства (Рис.1) – формирователя кортикальной пластинки искусственно создаваемой лунки для установки имплантата используют никелид-титановую пластину, например толщиной 0,4 мм. Вырезают из него (пластины) полоску шириной 6,0 мм, длиной 20,0 мм. Далее из этой полоски пластины создают заготовку (Рис.2). В дальнейшем заготовке путём нагрева например – до 400°C , иковки придают форму, где устройству придают форму естественной лунки зуба в кости челюсти (Рис.3).

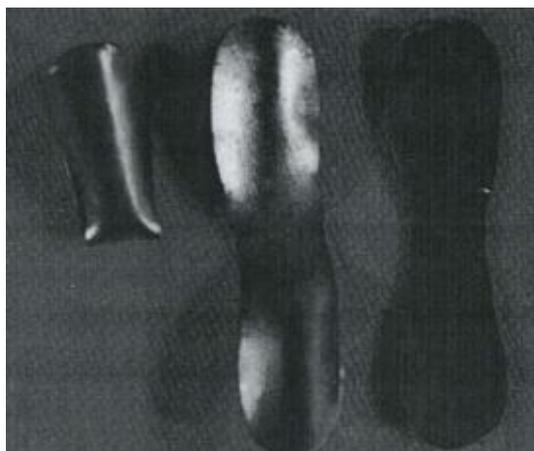


Рис.1 Устройство для создания кортикальной пластинки из NiTi сплава

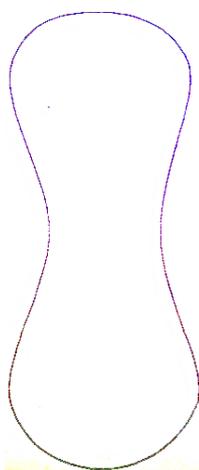


Рис.2 Создание устройства формирователя кортикальной пластинки (заготовка в виде пластины).

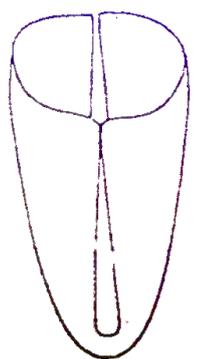


Рис.3 Создание устройства формирователя кортикальной пластинки (заданная форма устройства)

Работает устройство следующим образом:

В альвеолярном отростке челюсти, например – нижней, создают продольное щелевидное отверстие – длиной 6,0 мм, шириной 1,5 мм, глубиной 10,0 мм. В эту щель в последующем установят заявляемое

устройство для формирования кортикальной пластинки.

Предварительно формирователь кортикальной пластинки охлаждают, деформируют и устанавливают в искусственно созданное костное ложе. Под воздействием температуры тела устройство (формирователь кортикальной пластинки) нагревается, восстанавливает заданную форму естественной лунки зуба в кости челюсти. При этом лепестки раскрываются (Рис.3), и устройство приобретает форму естественной лунки, тем самым оказывая дозированное усилие на окружающие структуры костной ткани. Экспериментальные исследования были проведены на кроликах и собаках. Операцию проводили под кетаминным и тиопенталовым наркозом. Иссекали мягкие ткани на нижней челюсти, доходили до кости, создавали искусственное ложе, устанавливали заранее подготовленные формирователи лунки и рану ушивали. Через 6 месяцев извлекали костный материал с формирователем кортикальной пластинки (Рис.4). При исследовании микропрепаратов выявлено образование компактной костной ткани на стороне давления формирователя кортикальной пластинки (Рис.5).

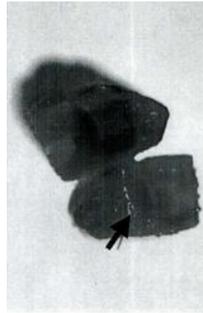


Рис.4 Формирователь кортикальной пластинки замурованный в костной ткани. Видна сформированная кортикальная пластинка (стрелка).

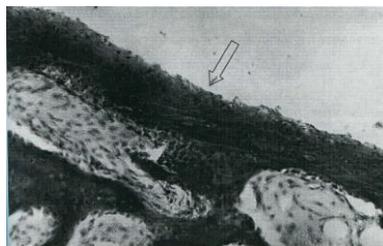


Рис.5 Образование компактной костной ткани в зоне давления формирователя кортикальной пластинки. Ув.200

Проведённые исследования воздействия формирователя лунки на костную ткань при восстановлении своей исходной формы показывает, что с использованием изготовленного из материала с эффектом памяти формы конструкции формирователя лунки можно за счёт создания дозированного усилия (примерно $0,03\text{Н/мм}^2$) на кость формировать

искусственную лунку с уплотнёнными стенками – кортикальной пластинкой.

В результате, при использовании предложенной модели достигаются следующие преимущества:

- устройство из NiTi сплава с «памятью формы» обладает биомеханической и биохимической совместимостью с тканями организма;
- устройство фиксируется и сохраняет заданную форму искусственно созданного костного ложа за счет эффекта памяти;
- создаётся костное ложе со стенками, имеющими структуру, сходную с кортикальной пластинкой лунки естественного зуба [2].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хафизов Р.Г. *Экспериментально-морфологическое обоснование применения сверхэластичных механически активных денальных имплантатов с «памятью» формы.* Казань (2001).
- [2] Хафизов Р.Г. *Формирование ложа для денальной имплантации* “Казанский медицинский журнал”, Казань №3/83 (2002).

Современные материалы и технологии их создания

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ CORE-SHELL ТИПА

А.Ф. Абдуллин

*ФГАОУ ВПО Казанский Федеральный Университет, Институт
физики, Кафедра Физики твёрдого тела, 420008 Республика
Татарстан, г. Казань, ул. Кремлёвская 18
e-mail: ayazik@bk.ru*

Научный руководитель асс. каф. ФТТ Пятаев А.В.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы (НЧ) core-shell типа применяются в различных областях науки и техники [1]. В частности известны применения магнитных флуоресцирующих НЧ для транспорта лекарственных средств [2-4]; биметаллических Au/Ag НЧ core-shell типа для обнаружения рака и опухолевых клеток в теле [5]. Железосодержащие частицы Fe/Fe₂O₃ использовались для обнаружения повреждённой ДНК [6]. НЧ с ядром или оболочкой, из полупроводников и металлов, находят применения в современной микроэлектронике [7].

Для синтеза и транспортировки НЧ широкое применение получил метод инкапсуляции их в макромолекулы дендримеров [8]. Одними из распространённых систем, используемых для доставки лекарственных средств и в качестве контрастных веществ в магнитной томографии, являются системы на базе макромолекул (пропилен) имина [9-11]. Модификация свойств таких макромолекул посредством комплексообразования с атомами металлов и инкапсуляцией НЧ является актуальной задачей [12]. Магнитные и оптические свойства комплексов и НЧ со средним диаметром 2,5 нм были изучены в работах [13, 14]. В настоящее время представляют интерес свойства поверхностного слоя core-shell НЧ, с которым, прежде всего, происходят различные взаимодействия. Наряду с этим в настоящее время активно изучается влияние размерных эффектов в НЧ на особенности термостимулированного изменения спинового состояния атомов переходных металлов [15, 16]. В частности, авторами работы [17] для спин-кроссовер материала Fe(pyrazine){Pt(CN)₄} обнаружена существенная зависимость температуры спинового равновесия от размера наночастиц. Теоретически такая зависимость была объяснена core-shell организацией НЧ и отрицательным вкладом в давление от

поверхностных атомов, сдвигающего температуру спинового равновесия вниз с уменьшением размера НЧ [18]. Core-shell организация в наномасштабе «ухудшает» условия наблюдения спинового равновесия в НЧ системах. Такое влияние отрицательного вклада в давление будет иметь место в наномасштабе и для материалов, не испытывающих термостимулированных спиновых переходов. Однако при построении на их основе нанообъектов с core-shell структурой обнаруживаются доля атомов претерпевших HS-LS переход [14]. Влияние отрицательного вклада в давление от поверхностных атомов на спиновые состояния в различных core-shell системах требует дальнейшего изучения.

Целью настоящей работы является определение механизма, температурных особенностей и роли атомов поверхности при возникновении низкоспинового состояния в наночастицах core(α -Fe)-shell(γ -Fe₂O₃) типа.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения свойств НЧ созданных в макромолекулах поли(пропилен имина) были проведены низкотемпературные мёссбауэровские измерения со сканированием по температуре. Первые результаты по исследованию этой системы опубликованы в работе [14], авторами этой статьи обнаружена core(α -Fe)-shell(γ -Fe₂O₃) организация НЧ с изотропными суперпарамагнитными свойствами в широком диапазоне температур.

В случае малых размеров НЧ ($D \sim 2.5$ нм, т.е. ~ 1000 атомов) [14] вклад от поверхностного слоя атомов становится заметным на уровне парциальной компоненты объёмной части в спектрах пропускания.

Полученное значение квадрупольного расщепления дублета, соответствующего атомам поверхности НЧ, $Q_s = 2.93$ мм/с свидетельствует о низкоспиновом состоянии парамагнитных ионов Fe³⁺, формирующих слой атомов поверхности, контактирующих с дендримером. Аппроксимация экспериментальной зависимости логарифма парциальной площади этой компоненты от температуры в приближении модели Дебая твёрдого тела дает значение температуры Дебая $\theta_D = 56 \pm 5$ К. Эта величина значительно ниже соответствующей величины как для объемного γ -Fe₂O₃ так и для shell(γ -Fe₂O₃) части НЧ ($\theta_D = 74 \pm 5$ К), что хорошо согласуется с результатами полученными методом рентгеновской дифракции для наночастиц α -Fe₂O₃ [19]. Авторами этой работы показано уменьшение температуры Дебая для α -Fe₂O₃ более чем в два с половиной раза до $\theta_D = 107(4)$ К при уменьшении среднего размера частиц с 154.30 до 48.26 нм.

Механизм возникновения низкоспинового состояния атомов поверхности становится понятен при сравнении полученных результатов с результатами работ [20, 21]. Авторами этих публикаций

были изучены свойства атомов поверхности на мёссбауэровских переходах в модельных объектах [20] и в монокристаллических образцах с использованием синхротронного излучения [21].

Опираясь на результаты работы [20] можно сделать вывод, что в нашем случае большая величина квадрупольного расщепления для максимума распределения обусловлена искажением (сжатием) кислородного октаэдра атомов железа на поверхности со значительным увеличением величины расщепления $\Delta 3d$ —оболочки иона железа в таком кристаллическом поле. В отличие от случая, описанного в [20], величина Δ становится больше энергии спаривания спинов, что приводит к реализации низкоспинового состояния с неполным заселением T_{2g} подоболочки. В свою очередь, такая электронная конфигурация вносит значительный вклад в градиент электрического поля на ядрах, обусловленный асимметрией собственной электронной оболочки атомов поверхности, что в итоге приводит к наблюдаемому значению $Q_s = 2.93$ мм/с.

Опираясь на результаты работ [19-21] и полученное значение температуры Дебая $\theta_D = 56 \pm 5$ К для дублета с квадрупольным расщеплением $Q_s = 2.93$ мм/с, можно сделать вывод об отличном от [22] механизме формирования низкоспиновой компоненты в системе. В отличие от материалов, в которых спиновый переход происходит в объеме материала, в нашем случае низкоспиновые свойства обусловлены только атомами поверхности, вероятно только первым монослоем. Схожая температурная динамика площади под спектром низкоспиновой компоненты с типичными спинкроссовер системами наблюдалась в работе [22], в нашем случае такая динамика обусловлена меньшей вероятностью бесфононных процессов при эффекте Мёссбауэра для атомов поверхности, аналогично работе [21].

Отличие температурной зависимости парциальной площади под спектром низкоспиновой компоненты обусловлено более низкой температурой Дебая и особенностями колебательного спектра системы низкоспиновых центров. По-видимому, доля атомов, находящихся в низкоспиновом состоянии, остаётся примерно одинаковой и слабо зависит от температуры в отличие от классических спинпеременных систем.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано проявление низкоспиновых свойств в поверхностном моноатомном слое высокоспиновых материалов. Механизм возникновения низкоспиновых центров — «поверхностный», а не «объемный» как для традиционных спинкроссовер материалов. Доля атомов в низкоспиновом состоянии слабо зависит от температуры и обусловлена только относительным количеством атомов поверхности, которые обладают отличными свойствами фононного спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФАНО 24П "Железосодержащие магнитные наноструктуры с термо- и фотоуправляемыми свойствами на основе самоорганизующихся дендримеров", авторы выражают благодарность Груздеву М.С. за предоставленный образец.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R.Chaudhuri, S.Paria, *Chem. Rev.* **112** (2012) 2373.
- [2] Y.Lien, T.Wu, *Colloid Interface Sci.* **326** (2008) 517.
- [3] S.Santra, R.Таpec, *Langmuir* **17** (2001) 2900.
- [4] W.Lee, M.Kim, J.Choi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 16090.
- [5] J.Lee, Y.Lee, J.Youn, et al., *Small* **4** (2008) 143.
- [6] X.Wang, T.Yang, K.Jiao, *Biosensors and Bioelectronics* **25** (2009) 668.
- [7] M.White, A.Maliakal, N.Turro, J.Koberstein, *Macromol. Rapid Commun.* **29** (2008) 1544.
- [8] K.Vassilev, S.Turmanova, M.Dimitrova, S.Boneva, *European Polymer Journal* **45** (2009) 2269.
- [9] T.Dutta, H.Agashe, M.Garg, et al., *J. Drug Targ.* **15** (2007) 89.
- [10] M.Daniel, M.Grow, H.Pan, et al., *New J. Chem.* **35** (2011) 2366.
- [11] S.Langereis, A.Dirksen, T.Hackeng, et al., *New J. Chem.* **31** (2007) 1152.
- [12] R.Scott, O.Wilson, R.Crooks, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 692.
- [13] N.Domracheva, A.Pyataev, R.Manapov, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011** (2011) 1219.
- [14] N.Domracheva, A.Pyataev, R.Manapov, M.Gruzdev, *ChemPhysChem.* **12** (2011) 3009.
- [15] V.Martinez, I.Boldog, A.Gaspar, et al., *Chem. Mat.* **22** (2010) 4271.
- [16] J.Larionova, L.Salmon, Y.Guari, et al., *Angew. Chem.* **120** (2008) 8360.
- [17] F.Volatron, L.Catala, E.Riviere, et al., *Inorg. Chem.* **47** (2008) 6584.
- [18] A.Muraoka, K.Boukheddaden, J.Linares, F.Varret, et al., *Physical Review B* **84** (2011) 054119.
- [19] C.Wivel, S.Morup, *J. Phys. E: Scientific Instrument* **14** (1981) 605.
- [20] L.Jithender, N.Krishna, *International Journal of Engineering Science & Technology* **4** (2012) 2861.
- [21] W.Karas, B.Handke, K.Krop, et al., *Phys. stat. sol. (a)* **189** (2002) 287.
- [22] P.Gütlich, A.Hauser, H.Spiering, *Angew. Chem.* **33** (1994) 2024.

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ УСТРОЙСТВ ХРАНЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ

А.А. Валиуллин

*Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 г. Казань, ул. Кремлевская 18
e-mail: fess98@rambler.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные многослойные структуры (ММС), важные как с точки зрения теоретических исследований, так и для практического применения, интенсивно исследуются в последние годы. Интерес к ММС вызван тем, что они сочетают свойства магнитомягких (большую остаточную намагниченность) и магнитотвердых материалов (высокую коэрцитивность), что открывает возможность самых разнообразных приложений.

ММС используются в качестве носителей для сверх высокоплотной записи информации (СВПЗИ). Для СВПЗИ требуются магнитные пленки, обладающие высокой коэрцитивностью H_c , перпендикулярной магнитной анизотропией, малым размером гранул и слабой энергией обменного взаимодействия между частицами. Одним из условий повышения плотности записи информации является уменьшение гранул в пленке, на которые записывается информация. Однако при уменьшении размера частицы возникает состояние, когда ее намагниченность становится нестабильной, т. е. происходит переход в суперпарамагнитную фазу.

Таким образом, желательно найти способ создания пленки с хорошими свойствами, как высокой H_c , хорошей перпендикулярной магнитной анизотропией и малыми размерами зерен путем объединения выгодных факторов этих подходов. Управление ориентацией легкой оси и межкристаллитными взаимодействиями и понимание того, как они зависят от реальной структуры пленки.

2. ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Выбор для исследования пленок систем FePt обусловлен тем, что в пленках сплавов этих систем можно ожидать образование метастабильных фаз и кристаллических структур, обладающих

уникальными физическими свойствами, в частности магнитными характеристиками, удовлетворяющими требованиям сверхвысокоплотной записи информации (СВПЗИ). С этой точки зрения, актуальна задача исследования пленочных материалов для создания носителей вертикальной магнитной записи нового поколения с увеличенной плотностью записи информации.

2.1. Исследования многослойных структур $[\text{FePt}]_n$

В последнее десятилетие, пленки FePt фазы $L1_0$ привлекают пристальное внимание исследователей потому, что они обладают большой энергией магнитокристаллической анизотропии ($K_u \sim 7 \times 10^7 \text{ ergs/cm}^3$), что делает их очень перспективными в плане применения в качестве носителей информации со сверхвысокоплотной (или перпендикулярной) магнитной записью СВМЗ.

Пленки FePt в виде многослойных структур $[\text{Pt/Fe}]_n$ пленки были получены методом магнетронного последовательного распыления пластин Fe и Pt и осаждением Fe и Pt слоев на предварительно нагретую стеклянную подложку. Общая толщина каждого образца составляла 40 nm и периодичность двух слоев (повторяющееся число двух слоев) была $n = 4, 8, 16, 20$ и 32.

Результаты мессбауэровских исследований и измерений магнитных петель гистерезиса (МН) показали, что структура $[\text{Fe/Pt}]_n$ при $n = 16$ обладает перпендикулярной плоскости пленок анизотропией. На основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) было установлено, что в многослойных структурах $[\text{Fe/Pt}]_n$ существует промежуточный слой между подложкой и многослойной структурой. Микромагнитное моделирование позволило сделать вывод, что наведение магнитной анизотропии, перпендикулярной плоскости пленок $[\text{Fe/Pt}]_n$ (при $n = 16$) происходит вследствие формирования анизотропного промежуточного слоя [1].

2.2. Изучение магнитных свойств тонких пленок $\text{FePt}_{1-x}\text{Rh}_x$

Одним из методов решения проблемы возникновения суперпарамагнитного эффекта является использование структурированного носителя информации. В обычном магнитном носителе записывающий слой состоит из беспорядочно расположенных зерен ферромагнитного сплава. Для записи бита информации требуются сотни таких зерен, и хотя размер каждого из них достаточно мал, сверхвысокая плотность магнитной записи (СВПМЗ) не может быть достигнута. В то же время, в структурированном носителе информации ферромагнитные наноточки (nanodots) имеют одинаковые размеры и расположены упорядоченно [2,3]. В этом случае каждая из точек может выступать в роли бита информации.

Были изучены магнитные свойства тонких пленок $\text{FePt}_{1-x}\text{Rh}_x$ фазы $L1_0$ и переход ферромагнетик - парамагнетик в зависимости от различного содержания Rh ($0 < x < 0,40$) в образце. Тонкие пленки $\text{FePt}_{1-x}\text{Rh}_x$, были получены методом магнетронного распыления на монокристаллическую подложку MgO (100). Толщина синтезированных пленок равнялась 20 нм. Магнитные свойства были измерены с использованием сверхпроводящего квантового интерферометра (SQUID). Кристаллическая структура пленок была определена рентгеновской дифракцией методом θ - 2θ сканирования Cu K α излучения. Состав пленок был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Магнитная структура синтезированных пленок, а именно, ориентация остаточной намагниченности исследовалась с использованием конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии.

Выявлено, что при комнатной температуре тонкие пленки $\text{FePt}_{1-x}\text{Rh}_x$ находятся в ферромагнитном состоянии с большой энергией магнитокристаллической анизотропии при $0 < x < 0,34$ и в парамагнитном состоянии при $0,34 < x < 0,4$. Намагниченность насыщения для $0 < x < 0,34$ составляла соответственно $1000 > M_s > 500$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.С. Камзин, Fulin Wei, В.Р. Ганеев, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, *ФТТ*. **55** (2013) 1743
- [2] Т. Hasegawa, J. Miyahara, Т. Narisawa, S. Ishio, Н. Yamane, Y. Kondo, J. Ariake, S. Mitani, Y. Sakuraba, and K. Takanashi, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 103928.
- [3] S. Yuasa, Н. Miyajima, and Y. Otani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 3129.

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ СПИН КРОССОВЕР ПОВЕДЕНИЯ И МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ДЕНДРИМЕРНОМ КОМПЛЕКСЕ Fe(III)

В.Е. Воробьева

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук (КФТИ
КазНЦ РАН), Российская Федерация, Республика Татарстан, 420029, г.
Казань, ул. Сибирский тракт д.10/7
e-mail: vvalerika@gmail.com*

1. ВВЕДЕНИЕ

Конструирование магнитных материалов, обладающих двумя и более физическими свойствами – одно из приоритетных направлений в химии координационных соединений и материаловедении [1]. Широкий выбор комбинируемых молекул в таком материале может обеспечить появление необычной комбинации физических свойств. Наиболее удобным подходом для создания таких мультифункциональных материалов является гибридный подход, в котором структура материала конструируется посредством самосборки двух молекулярных фрагментов, имеющих различные физические свойства. Известно, что ионы железа(III) обладают двумя различными спиновыми состояниями: низкоспиновым (НС, $S = 1/2$) и высокоспиновым (ВС, $S = 5/2$), которые взаимопревращаются под действием внешних воздействий (спин-кроссовер) [2]. Спин-кроссовер легко контролируется температурой, давлением, светом или вариацией растворителя. Эти спин-кроссовер свойства могут сочетаться с другими характеристиками, демонстрируя необычные бифункциональные особенности. К настоящему моменту известно лишь ограниченное число таких примеров, где спин-кроссовер эффект сочетается со свойствами спинового стекла [3], хиральностью [4], проводимостью [5] и дальним порядком [6].

Мотивация данной работы заключалась в том, чтобы создать новый мультифункциональный материал, где кооперативные магнитные свойства (ферро-, ферри- или антиферромагнетизм) сочетались бы со спин-кроссовер эффектом. Ионы железа(III), демонстрирующие спин-кроссовер, хорошо подходят для создания таких многофункциональных

магнитных материалов, благодаря молекулярной бистабильности. Предлагаемая стратегия может открыть путь к созданию переключаемых магнетиков, в которых магнитным порядком системы можно будет управлять за счет индуцирования явления спин-кроссовера посредством внешнего воздействия, такого, например, как свет или давление. Однако эта сложная задача требует, прежде всего, создания такого материала, который способен продемонстрировать сосуществование спин-кроссовера с магнитным упорядочением.

Мы предлагаем «вставлять» спин-кроссовер комплекс железа(III) в ядро дендримерной макромолекулы. Известно, что дендримерные молекулы и дендроны обладают способностью самоорганизовываться в упорядоченные супрамолекулярные структуры [7].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

ЭПР измерения проводились на поликристаллическом соединении. Исследуемое вещество $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{PF}_6^-$.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре CW-EPR EMXplus Bruker в X-диапазоне (9.41 ГГц) с гелиевой приставкой ER 4112HV и системой контроля температуры ER 4131VT.

В спектре ЭПР наблюдаются три вида сигналов. Теоретические расчёты показывают, что сигнал ЭПР с $g_{\text{eff}} = 4.2$ принадлежит ВС ионам Fe(III) с большой величиной параметра тонкой структуры ($D > h\nu = 0.3 \text{ см}^{-1}$) и сильным ромбическим искажением ($E/D \sim 1/3$) (I-тип ВС центров), в то время как широкий сигнал с $g_{\text{eff}} = 2$ обусловлен ВС центрами Fe(III) с высокой симметрией ($D \ll 0.3 \text{ см}^{-1}$, $E = 0$) кристаллического поля на ионе (II-тип ВС центров). Аксиальный спектр с $g_{\perp} = 2.208$ и $g_{\parallel} = 1.933$ соответствует НС центрам железа ($S = 1/2$) с основным состоянием ${}^2T_{2g}$. Нагрев образца сопровождается уменьшением числа НС центров и переходом НС центров в ВС центры II-типа. Такая конверсия спиновых центров свидетельствует о существовании спинового перехода ($S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$) между основными термами ${}^2T_{2g}$ и ${}^6A_{1g}$.

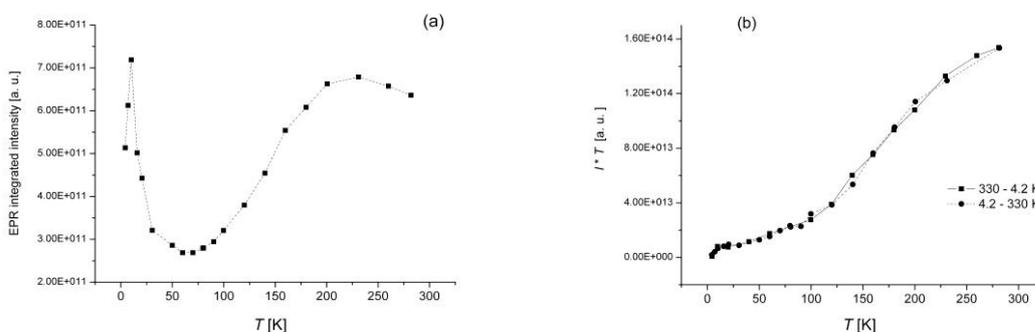


Рис. 1. (а) Температурная зависимость интегральной интенсивности (I) всего спектра ЭПР. (б) Температурная зависимость произведения $I \cdot T$.

Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (I) является одним из источников информации о спиновом переходе. Магнитное поведение для исследуемого соединения, представленное температурной зависимостью I показано на Рисунке 1. Видно, что зависимость I от T достигает максимума при 10 К, затем спадает до минимального значения около 70 К и далее начинает постепенно расти (Рис. 1а). Температурный ход зависимости произведения $I \cdot T$ свидетельствует о том, что в исследуемом соединении наблюдается постепенный спиновый переход (Рис. 1б), при котором прямой (4.2 – 300 К) и обратный (300 – 4.2 К) температурные циклы практически совпадают.

Чтобы понять природу наблюдаемого аномального поведения, были рассчитаны температурные зависимости линий ЭПР для каждого типа магнитных центров отдельно. Анализ сигналов ЭПР для каждого типа центров железа(III) производился на основе моделирования спектров с помощью программы EasySpin.

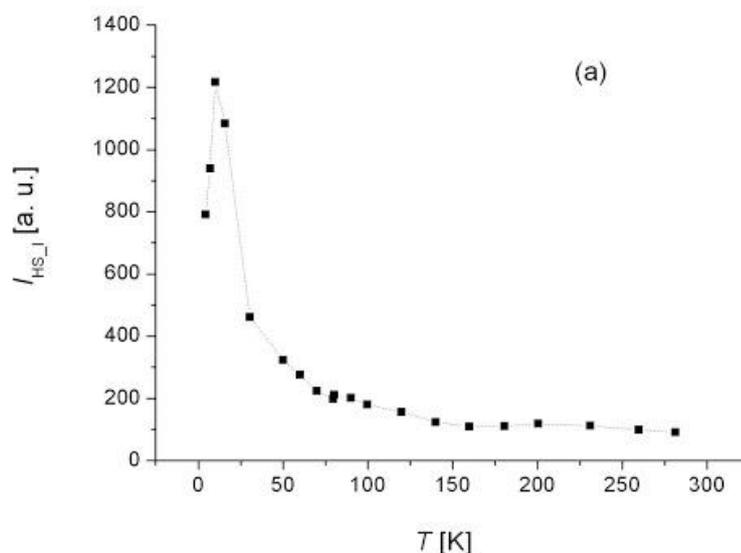


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР ВС центров I-го типа

Интегральная интенсивность линий ЭПР (I) для каждого из трех типов магнитных центров железа(III) демонстрирует наличие максимума при $T_c = 10$ К в первом температурном интервале (Рис. 2-4), что свидетельствует о том, что НС-НС, НС-ВС и ВС-ВС центры железа связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [8] для комплекса Fe(III) без дендримерного окружения, между ионами Fe(III) образуются сильные водородные связи, посредством мостиковых структур, формируемых за счет взаимодействия амминных водородов лиганда с противоионами.

Существование обменных взаимодействий так же подтверждают данные Мёссбауэровской спектроскопии – наличие магнитной сверхтонкой структуры при температуре $T = 5$ К.

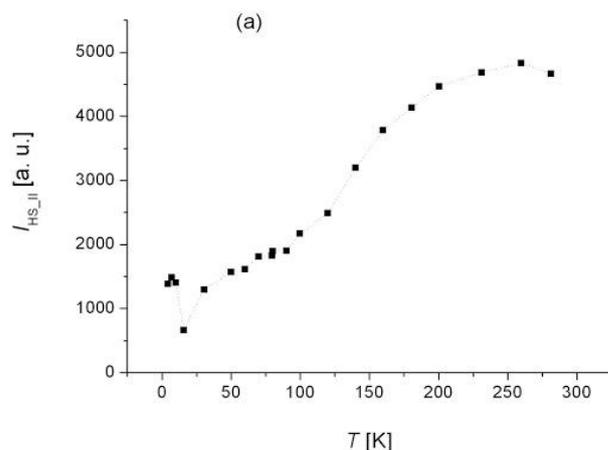


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР ВС центров II-го типа

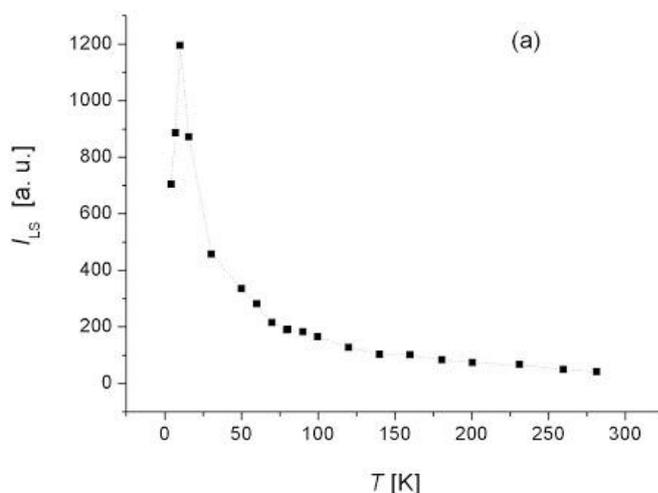


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР NS центров

Температурная зависимость I для ВС центров I-типа (Рис. 2), свидетельствует о том, что число данных центров монотонно уменьшается выше 10 К с ростом температуры. Отсюда следует, что ВС центры I-типа в спиновом переходе участия не принимают.

Таким образом, можно заключить, что в исследуемом соединении антиферромагнитные обменные взаимодействия преобладают в первом (4.2 – 70 К) температурном интервале, в то время как спиновый переход между NS и ВС центрами II-типа доминирует во втором (70 – 300 К) температурном интервале

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* **408**, 447 (2000); J.S. Miller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 27 (2003).
- [2] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 2606 (2007).
- [3] A.I.S. Neves, J.C. Dias, B.J.C. Vieira, I.C. Santos, M.B.C.L. Branco, C.J. Pereira, J.C. Waerenborgh, M. Almeida, D. Belo, V. Gama, *CrystEngComm.* **11**, 2160 (2009).
- [4] Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J.P. Tuchagues, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1614 (2003).
- [5] K. Takahashi, H.B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6688 (2008).
- [6] M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. Ohkoshi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 6885 (2008).
- [7] J.I. Paez, M. Martinelli, V. Brunetti, M.C. Strumia, *Polymers* **4**, 355 (2012).
- [8] A.P. Summerton, A.A. Diamantis, M.R. Snow, *Inorg.Chim.Acta* **27**, 123 (1978).

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПРОЧНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ И ОТХОДАМИ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Б.М. Габидуллин, А.А.Сафиуллина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук (420088, г.
Казань, ул. Арбузова, дом 8)
e-mail: gabidullin@iopc.ru*

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Разработка оптимальных составов и технологических режимов производства высокопрочного керамического щебня марок М1000 - М1400 на основе типовых широко распространенных кирпично-черепичных легкоплавких глин, модифицированных отходами алюмохромового катализатора, для использования в качестве крупного заполнителя высокопрочных (более В45), морозостойких (более F200) и водонепроницаемых бетонов (более W12).

2. АКТУАЛЬНОСТЬ

В условиях расширения географии и увеличения объемов современного строительства, в котором все больший объем занимают конструкций из высокопрочного бетона, одной из проблем является дефицит высокопрочного гранитного щебня марок М1000-М1400. Сегодня многие районы РФ (Поволжье, Республика Татарстан и др.), в которых отсутствуют карьеры высокопрочного щебня, применяемого для производства ответственных конструкций из высокопрочного бетона (фундаментные работы; заливка мостовых конструкций и полотна; дорожных и аэродромных покрытий оснований дороги; конструкции метро; транспортные развязки; высотные здания; гидротехнические сооружения; стадионы; для уплотнения смесей, изготавливаемых на основе щебня более крупных фракций; при строительстве дорожного полотна для приготовления асфальтобетонной смеси; в качестве капилляр-прерывающей прослойки, для приготовления оптимальной гравийной смеси непосредственно на месте; как декоративная отсыпка;

материал для декора поверхностей фундаментов, бетонных заборов; аквапарки; ландшафтный дизайн и прочие объекты, длительное время находящиеся под воздействием значительных физических нагрузок и неблагоприятных погодных условий) завозят заполнитель с Урала, Алтая, Ленинградской области, из Белоруссии, Украины. Но это связано со значительными транспортными затратами, что способствует резкому удорожанию заполнителя и способствует повышению себестоимости производства 1 м³ бетона. В связи с этим, в особенности в период весна-осень, когда наступает пик строительного бума, многие заводы ЖБИ, КЖД и строительные организации ощущают острый дефицит в высокопрочном щебне и простаивают из-за его отсутствия или невозможности своевременной оплаты по причине высокой стоимости. Сегодня интервал стоимости гранитного щебня составляет от 1200 до 2000 рублей за тонну, т.е. составляет примерно половину цены 1 м³ высокопрочного бетона. Поэтому в последние годы идут поиски альтернативного заполнителя, например, искусственного керамического заполнителя в виде "термолита", "керамического заполнителя", "керамдора", "дор-сила" и др.

3. НАУКОЕМКОСТЬ

Будут проведены комплексные исследования изменения структуры контрольных образцов разработанного высокопрочного керамического заполнителя и цементных композитов на их основе от уровня дозировки в шихте отходов алюмохромового катализатора, порошков и нановолокон алюминиевых наночастиц. Для этого будут использованы современные приборы: дисперсионный лазерный анализатор Horiba Analyzer LA-950; измеритель-регистратор температуры Термохрон DS1921G-F5; рентгеновский микротомограф Phoenix V|tome|X S 240; автоматический рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance и программное обеспечение ПК «Структура».

4. НОВИЗНА

Впервые будет оценена возможность получения высокопрочного керамического заполнителя (марок М1000 и более) на основе дешевых местных легкоплавких глин, путем ее модификации отходами алюмохромового катализатора;

Впервые будут разработаны оптимальные составы шихт, в которых основным ингредиентом является легкоплавкая Сарай-Чекурчинская глина. В виде наполнителя используется отход алюмохромового катализатора (Республика Татарстан), в виде активного регулятора физико-механических свойств - порошки и волокна алюминиевых наночастиц (ООО «Новосибирские наноматериалы»);

Впервые на основе полученного высокопрочного керамического заполнителя марок (М1000-М1400) будет оценена возможность

разработки состава и получения образцов высокопрочного бетона класса В45 (марки 600), отличающегося высокой морозостойкостью и водонепроницаемостью.

5. ПЕРСПЕКТИВЫ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИОКР

Планируется:

- разработка бизнес-плана;
- представление результатов НИОКР на Венчурных ярмарках (РФ и РТ);
- поиск спонсоров-инвесторов для создания пилотной мини-линии по производству керамического заполнителя;
- опытно-промышленная апробация получения керамического заполнителя на базе керамзитового завода, а высокопрочных бетонов на керамическом заполнителе на базе ЖБИ с выпуском серийных изделий.

6. ЗАЩИТА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Планируется подача двух-трех заявок на получение патента РФ:

- патент №1 - на состав сырьевой смеси для получения высокопрочного керамического заполнителя (новизна состава и соотношения ингредиентов);
- патент №2 – на способ получения высокопрочного керамического заполнителя (новизна – последовательность дозирования ингредиентов, режимы перемешивания, сушки и обжига);
- патент №3 – бетонная смесь на керамическом высокопрочном заполнителе (новизна – состав и соотношение ингредиентов).

7. ПЛАН РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА

1. Отбор и обоснование выбора исходного сырья, определение его основных характеристик

2. Разработка оптимальных составов шихт и отработка технологии получения керамического заполнителя

3. Получение контрольных образцов керамического заполнителя и испытание его свойств

4. Разработка оптимальных составов и технологии получения высокопрочного бетона на керамическом заполнителе, испытание свойств бетона

5. Написание отчета по НИОКР, разработка бизнес-плана, участие в Венчурных ярмарках (выставках) для поиска потенциальных инвесторов. Опытно-промышленная апробация результатов НИОКР.

РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННОЙ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ НАНОРАЗМЕРНОГО ФОСФОРИТА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЕЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Герасимов А.П., Ежков Д.В., Ежков В.О.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

420015, Казань, ул. К.Маркса, 68

e-mail: andris.gera@mail.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из уникальных природных минералов, обладающих высокими ионообменными свойствами и широким спектром микро- и макроэлементов является фосфорит, что позволяет использовать его сельскохозяйственным животным в виде кормовой добавки [1].

На современном этапе пятая часть мировых запасов фосфора ($P_2O_5 > 2$ млрд. т) сосредоточена в Каратауском и Актюбинском фосфоритоносных бассейнах, которые принадлежат Казахстану. Запасы фосфоритов по территории Российской Федерации составляют 22 млн. т., поэтому проблема дефицита этого сырья в России стала весьма актуальной. В настоящее время в Республике Татарстан (РТ) имеются шесть фосфоритовых залежей с запасами более 2 млн т [2].

Перспективным направлением является использование фосфоритов местных месторождений в качестве кормовых добавок сельскохозяйственным животным, которые могут стать основными источниками обеспечения потребности животных в исключительно важном для них элементе - фосфоре, а также являются природными веществами, что более доступно организму животных.

В последние годы учеными ведутся поиски новых методов и средств, позволяющих повысить активность природных фосфоритов, с целью более полного извлечения их полезных свойств. Одним из перспективных направлений является преобразование породы в наноразмерные материалы с целью повышения их химической активности, улучшения физических свойств, и при этом они становятся более доступными для организма животных.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав фосфорита определяли методом количественного спектрального анализа на спектрометре ЭС-1 на базе дифракционного спектрографа ДФС-458С и фотоэлектронного регистрирующего устройства типа ФП-4.

Наноразмерный фосфорит изготавливали в научно-исследовательском инновационно-прикладном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО КНИТУ методом ультразвукового воздействия на минерал при частоте 18,5 кГц ($\pm 10\%$). Выходная мощность прибора УЗУ-0,25 составляла 80 Вт, амплитуда колебаний ультразвукового волновода – 5 мкм, длительность воздействия – 20 минут. Структуру изучали в лаборатории «Спектроскопия, микроскопия и термический анализ» на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco (США).

Изучение показателей биологической безопасности наноразмерного фосфорита осуществляли на лабораторных животных и утках-бройлерах по Методическим указаниям МУ 1.2.2520-09 по оценке безопасности наноматериалов [3].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав фосфорита представлен, в %: P_2O_5 – 10,0-12,0; CaO – 32,8; MgO – 1,4; Fe_2O_3 – до 8,0; Al_2O_3 – 2,4; F – 2,3; CO_2 – 4,0; K_2O – 1,0; Na_2O – 1,0; SiO_2 – 18,0; SO_2 – 3,8. Минералогический состав: фторкарбонатапатит – 30,0-35,0%, глауконит – 15,0-30,0%, кальцит – 20,0-40,0%, кварц – 10,0%, глинистые минералы – 10,0-20,0%.

При исследовании фосфорита на сканирующем зондовом микроскопе установлено, что его структура представлена частицами вытянутой капсулообразной формы шириной 320,0-400,0 нм и длиной 0,8-1,2 мкм, частицы располагались хаотично. В структуре наноразмерного фосфорита наблюдали частицы продолговатой и сферической форм с размерами от 60,0 до 120,0 нм. Отмечали отсутствие четкой организации вещества. Уменьшение размеров и изменение формы частиц наноразмерного фосфорита с капсулообразной до продолговатой дает основание предполагать об изменении свойств вещества в фазе нанодисперсии и создает предпосылку для исследования его безопасности.

При изучении острой оральной токсичности на белых мышах установлено, что однократное внутрижелудочное введение наноразмерного фосфорита в дозах 0,02 и 0,04 г/кг живой массы не повлияло на общее состояние животных. Введение наноразмерного фосфорита в дозе 0,06 г/кг живой массы способствовало изменению

общего состояния животных с угнетением жизненно важных функций. Дозы, превышающие 0,08 и 0,1 г/кг живой массы, обусловили летальность 10% животных с преимущественным поражением органов желудочно-кишечного тракта.

Изучение кумулятивных свойств проводили на белых мышах. Наноразмерный фосфорит в нарастающих дозах ежедневно в течение 24 суток вводили внутривентрикулярно, первоначальная доза составила 0,01 г/кг. Первые клинические признаки отравления появились на 11 сутки, при суточной дозе введения 0,022 г/кг и суммарной дозе – 0,188 г/кг. На 23 сутки регистрировали гибель 10% мышей (LD_{10}) при суточной дозе введения 0,076 г/кг и суммарной дозе – 0,832 г/кг. Значение коэффициента кумуляции ($K_{кум}$) превышало 5, что согласно классификации Л.И. Медведя и соавторов (1968) указывает на слабо выраженные кумулятивные свойства вещества.

Для изучения кожно-раздражающего действия и раздражающего действия на слизистую оболочку глаза использовали кроликов. При однократной аппликации на кожу наноразмерного фосфорита в количествах от 2 до 6 мг/см² не установлено раздражающего действия. В количестве 8 мг/см² отмечали незначительную гиперемию. При аппликации наноразмерного фосфорита в количестве 10 мг/см² установлена гиперемия кожи с корочками подсыхания. Однократное нанесение наноразмерного фосфорита на слизистую оболочку глаза в количестве 0,01-0,02 мг обусловило незначительную гиперимию и отек слизистой, что к концу первых суток носило обратимый характер. При накожной аппликации и нанесении на слизистую оболочку глаза наноразмерного фосфорита гибели кроликов не наблюдали, что указывало на отсутствие в этих дозах его токсичности.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что наноразмерный фосфорит не обладает острой оральной токсичностью, имеет слабо выраженные кумулятивные свойства, не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз животного. Согласно ГОСТу 12.1.007.76 по степени опасности относится к 4 классу химических веществ, а по гигиенической классификации – к малотоксичным соединениям.

Производственные испытания наноразмерного фосфорита в виде кормовой добавки уткам-бройлерам провели в фермерском хозяйстве «Рамаевское» Лаишевского района Республики Татарстан. Применение его в дозах 0,2-1,0% к сухому веществу рациона способствовало повышению живой массы птиц на 7,8-34,6%, масса тушек опытных уток была на 120,0-512,0 г больше контрольных аналогов (таблица 1).

Таблица 1 - Динамика живой массы уток-бройлеров, г

Возраст, сутки	Группы (n=10)				
	контроль	ОР + 1,0% фосфорит	ОР + 1,0% НФ	ОР + 0,6% НФ	ОР + 0,2% НФ
15	586,7±15,6	589,3±17,2	590,2±11,3	591,0±18,9	587,3±16,4
25	1122,4± 21,7	1194,4± 19,3	1230± 21,4	1415,0± 47,1	1336,8± 27,3
35	2300,0± 44,7	2438,1± 46,2	2472,5± 51,3	2720,0± 41,6	2740,3± 39,8
45	2800,0± 57,7	2970,0± 55,4	3020,0± 61,2	3770,0± 42,3*	3340,0± 48,4
К контролю, %	100,0	106,1	107,8	134,6	119,3

После убоя уток-бройлеров провели исследования грудных и бедренных мышц на содержание солей кадмия и свинца (таблица 2).

Таблица 2 - Содержание солей тяжелых металлов в мясе уток-бройлеров, мг/кг

Показатели	Норматив#	Группы (n=10)				
		контроль	ОР + 1,0% фосфорит	ОР + 1,0% НФ	ОР + 0,6% НФ	ОР + 0,2% НФ
Грудные мышцы						
Кадмий	не более 0,05	0,018± 0,003	0,017± 0,002	0,012± 0,001*	0,014± 0,003	0,017± 0,002
Свинец	не более 0,5	0,28±0,02	0,26±0,01	0,21±0,01*	0,23±0,02	0,25±0,03
Бедренные мышцы						
Кадмий	не более 0,05	0,019± 0,002	0,017± 0,001	0,013± 0,002*	0,015± 0,001*	0,017± 0,004
Свинец	не более 0,5	0,22±0,03	0,20±0,03	0,18±0,03	0,20±0,02	0,21±0,02

СанПиН 2.3.2.2340-08 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.

Содержание солей кадмия и свинца в мясе уток получавших наноразмерный фосфорит снизилось на 4,5-33,3%, мясо соответствовало СанПиН 2.3.2.2340-08 по содержанию в нем солей кадмия и свинца.

Дальнейшие исследования необходимо направить на получение промышленного образца наноразмерного фосфорита и широкое использование в животноводстве.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.П. Герасимов, В.О. Ежков, А.М. Ежкова, И.А. Яппаров, Влияние наноразмерного фосфорита на метаболизм и росто-весовые показатели птицы мясной продуктивности. – *Вестник Казанского технологического университета*, 2014. – Т. **17**, № 7. – С. 213-217.
- [2] *Агроминеральные ресурсы Татарстана и перспективы их использования*. /Под ред. А.В. Якимова. – Казань: ФЭН, 2002. – 272 с.
- [3] МУ 1.2.2520-09. Гигиена, токсикология, санитария. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов. Методические указания. М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. – 36 с.

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ НАНОРАЗМЕРНОГО САПРОПЕЛЯ

Ежкова Д.В., Ежкова А.М., Нефедьев Е.С.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»*
420015, Казань, ул. К.Маркса, 68
e-mail: er_rer@mail.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в сельскохозяйственном производстве широко используются природные нерудные минералы и их активированные аналоги. Применение их обусловлено тем, что они обладают биоактивными свойствами, способными оказывать регулирующее влияние на интенсивность обменных процессов животных, усиливать функциональную активность, повышать уровень их естественной резистентности к неблагоприятным факторам окружающей среды [1, 2].

Нанотехнологии позволяют изменять структуру и свойства веществ и создавать новые наноразмерные аналоги с высокой степенью активности, изучать влияние их на организм сельскохозяйственных животных и птиц и качество получаемой продукции [3].

Республика Татарстан обладает большими по емкости и разнообразными по качественному составу сырьевыми ресурсами, в том числе и сапропелями, запасы которых составляют около 100 млн т [4].

Уникальные свойства сапропелям обеспечивают сложные органические и минеральные комплексы веществ, формирующиеся в результате биохимических, микробиологических механических процессов из остатков отмирающих растительных и животных организмов. Важной особенностью органической части сапропеля является высокое содержание (до 50%) гуминовых соединений, витаминов группы В (В₁, В₁₂, В₃, В₆), Е, С, D, Р, аминокислот, каротиноидов, ряда ферментов, таких как, каталаза, пероксидаза, редуктаза, протеаза и др., являющихся необходимыми компонентами нормальной жизнедеятельности организма. Химический состав сапропеля месторождения оз. Белое Республики Татарстан представлен, (в %): SiO₂ – 11,0-12,4; Al₂O₃ – 4,32-5,91; Fe₂O₃ – 0,89-7,78; CaO – 11,74-26,01; P₂O₅ – 0,47-0,72; S_{общий} – 1,2-1,3; N_{общий} – 0,9 – 1,2. Минеральная часть сапропелей содержит большое количество биогенных элементов в

составе каолинита, монтмориллонита, гиббсита, вермикулита, сапонита, аморфного кремнезема, галлуазита [5].

Разработка технологии изготовления наноразмерных кормовых добавок на основе татарстанских сапропелей с уникальными питательными компонентами органоминеральной природы способствовала бы расширению ассортимента эффективной отечественной конкурентоспособной продукции для сельскохозяйственных животных.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерный сапропель изготавливали в научно-исследовательском инновационно-прикладном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» КНИТУ-КХТИ методом ультразвукового воздействия на активированный сапропель, который подвергали термообработке и механическому размалыванию до 0,18 мм. Активированный сапропель добавляли в деионизированную воду. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в приборе УЗУ-0,25 при частоте 18,5 кГц ($\pm 10\%$), удельная мощность – 80 Вт/л, амплитуда колебаний ультразвукового волновода 5 мкм, длительность воздействия – 20 минут.

Структуру сапропеля и некоторые физические свойства (форма, размер частиц, распределение их по размерам) в фазе нано- и макроскопических дисперсий изучали в лаборатории «Спектроскопия, микроскопия и термический анализ» научно-исследовательского инновационно-прикладного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» КНИТУ-КХТИ на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco.

Содержание и кормление лабораторных животных осуществляли согласно руководству «Ветеринарная лабораторная практика» (1963) [6]. Изучение показателей биологической безопасности наноразмерного сапропеля осуществляли на лабораторных животных по Методическим рекомендациям по изучению общетоксического действия фармакологических средств и с учетом Методических указаний МУ 1.2.2520-09 по оценке безопасности наноматериалов [7, 8].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении сканированной поверхности сапропеля обнаружены частицы различной формы и величины, размеры которых составили от 405,0 нм до 3,9 мкм, средний размер частиц составил 1340,0 нм (рис. 1 а). Отмечали, что некоторые частицы имели характерную форму в виде сдвоенных округлых конусов больших размеров, а некоторые частицы сравнительно меньших размеров состояли из трех округлых конусов,

кроме этого присутствовали и меньшие по размеру хаотично разбросанные частицы, повторяющие вышеописанные формы. При сканировании поверхности наноразмерного сапропеля обнаружены частицы различной формы, размеры которых были от 45,0 до 180,0 нм, средний размер – 90,0 нм (рис. 1 б). Следует отметить, что частицы у наноструктурного сапропеля напоминали по форме частицы макроаналога, но в отличие от него наблюдали организацию структуры в группы по три частицы на равноудаленных расстояниях.

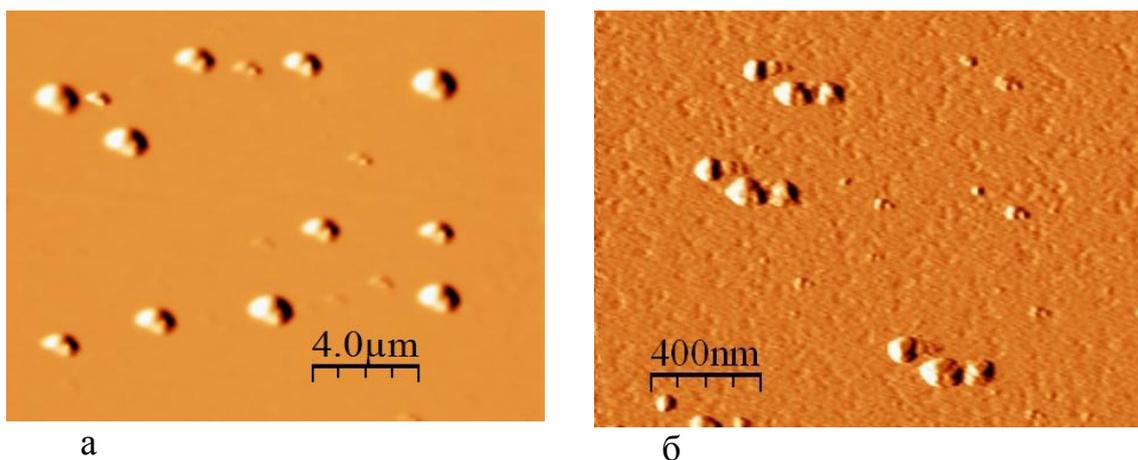


Рис. 1. Атомно-силовая микроскопия, изображение топографии поверхности: а – сапропеля (размер частиц 405,0 нм - 3,9 мкм); б – наноразмерного сапропеля (размер частиц 45,0-180,0 нм).

В экспериментах по изучению длительного воздействия (90 суток) наноразмерного сапропеля на организм животных использовали белых мышей. Наноразмерный сапропель применяли в виде кормовой добавки в количестве 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0% к сухому веществу корма. Установлено повышение в сравнении с контрольными мышами живой массы опытных мышей на 7,7-22,3%, при показателе использования сапропеля – 7,3% (таблица 1).

Таблица 1 – Живая масса белых мышей при длительном применении в их кормлении наноразмерной сапропели

Показатели на 90 суток	Группы животных (n=12)						
	I контр. ОР	II опыт ОР + 5,0% сапропель	III опыт ОР + 5,0% НС	IV опыт ОР + 4,0% НС	V опыт ОР + 3,0% НС	VI опыт ОР + 2,0% НС	VII опыт ОР + 1,0% НС
Живая масса	22,0±0,2	23,6±0,1	23,7±0,3	24,2±0,1	25,8±0,4	26,9±0,3*	26,4±0,2
% к контр.	100	107,3	107,7	110,0	117,3	122,3	120,0

Увеличение живой массы обусловило увеличение массы внутренних органов: печени на 5,2-19,7%, почек – на 9,4-21,2%, селезенки – на 7,0-24,1, сердца – на 7,0-16,2, желудка – на 5,3-27,8 и кишечника – на 9,1-24,1%, в сравнении с контрольными аналогами. Наибольшее увеличение живой массы и массы органов белых мышей отмечали при использовании 1,0 и 2,0% наноразмерной сапропели к сухому веществу корма. В период опыта не погибло ни одно животное.

В этой работе показана возможность изготовления эффективной, конкурентоспособной органоминеральной кормовой добавки на основе наноразмерного сапропеля, представлена перспективность его дальнейшего применения с целью повышения продуктивности сельскохозяйственных животных и птицы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.О. Ежков, А.Х. Яппаров, А.В. Жаров, *Клинико-морфологические особенности нарушения метаболизма и коррекция его агроминералами у кур мясного направления продуктивности*. – Казань: Центр инновационных технологий, 2009. – 221 с.
- [2] А.Х. Яппаров, А.М. Ежкова, Р.Ф. Набиев, *Коррекция содержания тяжелых металлов в системе «почва-растение-животное»*. – *Агрехимический вестник*, 2003. – № 4. – С. 39.
- [3] В.И. Фисинин, И. Егоров, Н. Мухина, З. Черкай, *Нанотехнологии в борьбе с микотоксиколами в птицеводстве*. – *Птицеводство*, 2011. – №8. – С. 11-13.
- [4] *Нанотехнологии в сельском хозяйстве: научное обоснование получения и технологии использования наноструктурных и нанокompозитных материалов* / под общ. ред. А.Х. Яппарова. – Казань: Центр инновационных технологий, 2013. – 253 с.
- [5] *Агроминеральные ресурсы Татарстана и перспективы их использования*. /Под ред. А.В. Якимова. – Казань: ФЭН, 2002. – 272 с.
- [6] *Ветеринарная лабораторная практика*. – Т. II. М.: Сельхозиздат. 1963. – С. 601-609.
- [7] Е.В. Арзамасцев, *Методические рекомендации по изучению общетоксического действия фармакологических средств* Утверждены Управлением государственного контроля лекарственных средств и медицинской техники Минздрава России 29 декабря 1997 г. М. 1997.
- [8] МУ 1.2.2520-09. Гигиена, токсикология, санитария. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов. Методические указания. М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2009. – 36 с.

СИНЕРГИЯ МЕЖДУ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ И МАГНИТНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В ДЕНДРИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА (III) СО СМЕШАННОЙ СПИНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

А.Г. Иванова

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская 18, Россия
e-mail: 19ivanova91@gmail.com

Научный руководитель: Пятаев А.В., асс. каф. ФТТ КФУ

1. АКТУАЛЬНОСТЬ

Уникальные особенности комплексных соединений, включающих атомы переходных металлов, стимулировали идею объединения целевых функциональных и многофункциональных свойств на базе спин переменных систем: как потенциальной основы для создания из них датчиков, преобразователей, устройств переключения базирующихся, в перспективе, на одной молекуле.

2. ЦЕЛЬ

Задача настоящего проекта заключается в обнаружении новых полезных свойств как эффекта взаимодействия спинового перехода и магнитных свойств материала. Объекты исследования проекта - это системы железо(III) содержащих комплексов с лабильными дендримерными лигандами разных степеней генерации с различными внешнесферными анионами. Структура, спиновые, магнитные свойства их вариативность в таких системах являются предметом исследования настоящего проекта. Упор в исследовании будет сделан на изучение динамики спинового и магнитного переходов в температурной области их совместного проявления. Развитие модельных представлений для описания магнитных (суперпарамагнитных) свойств таких объектов также является целью проекта.

Данный проект направлен на изучение свойств новых примеров железо(III) содержащих комплексов с лабильными дендримерными лигандами разных степеней генерации с различными внешнесферными анионами, на экспериментальное определение и дальнейшее развитие

моделей поведения спиновой подсистемы для таких сложных локально структурно- и магнитно-неоднородных систем. Предполагаем, что совместное проявление в одном объекте и в одной температурной области спинового перехода и магнитного взаимодействия позволит выявить их новые функциональные свойства.

3. ОЖИДАЕМЫ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате выполнения проекта будут:

- 1) определены спиновые состояния и характер магнитного упорядочения для пяти новых примеров дендримерных комплексов;
- 2) на основе полученных экспериментальных данных будет определено взаимное влияние спинового перехода и магнитного взаимодействия при различных величинах внешнего магнитного поля и при различных температурах;
- 3) на примере комплекса с одним из внешнесферных анионов будет продемонстрировано влияние порядка ветвления дендримерного лиганда на спиновые и магнитные (суперпарамагнитные) свойства в температурном диапазоне их совместного проявления;
- 4) для одной из генераций дендримерного лиганда будет продемонстрирована зависимость искомых целевых функциональных свойств от типа внешнесферного аниона (NO_3 , VF_4 , PF_6 , CNS) в широком диапазоне внешних условий.

4. ПЕРЕЧЕНЬ ОБОРУДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА

- 1) Мёссбауэровский спектрометр MS 1104 Em для измерений в диапазоне температур 90-750 K;
- 2) установка для селективной по энергии двойной мёссбауэровской спектроскопии SM 2201 DR с криостатом с замкнутым криоциклом REF-1663 OEG (Cryo Industries, 10-300 K);
- 3) сверхпроводящий соленоид в гелиевом криостате с индукцией поля в области образца до 4 T;
- 4) стандартный мёссбауэровский спектрометр NP-255 с заливаемым криостатом (T = 80K, 5K);
- 5) проточные детекторы конверсионных электронов;
- 6) рентгеновские дифрактометры ДРОН-3М, ДРОН-2.0;
- 7) лабораторный электромагнит с индукцией до 2 T;
- 8) источники $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ – активностью ~6 mKu, $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ – активностью ~5 mKu.

5. ПЛАН РАБОТЫ НА ВЕСЬ СРОК ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА

В ходе выполнения проекта с целью обнаружения *взаимного влияния спинового перехода и магнитного взаимодействия в температурной области их совместного проявления* для дендримерного комплекса первой генерации с противоионом NO_3 в котором такая ситуация обнаруживается [5,6] будут выполнены детальные исследования свойств в диапазоне температур 80-5 К. Будет определена температурная динамика относительных долей центров в различных спиновых состояниях ($S = 5/2, 1/2$) в зависимости от особенностей магнитного упорядочения и суперпарамагнитного поведения в подсистеме высокоспиновых центров. Интерпретация полученных данных позволит определить направление, скорость протекания, модель, определить возможные гистерезисные свойства спинкроссовер перехода. Также для выяснения зависимости спиновых свойств от лабильных свойств лигандов будет поставлена серия низкотемпературных экспериментов для комплексов с дендримерным ветвлением 1,2,3, генераций с одинаковым внешнесферным анионом PF_6 . Совместная эволюция и взаимное влияние спинового перехода и магнитных свойств комплекса при изменении поколения дендримерной генерации является задачей исследований настоящего проекта. Для одной из генераций дендримерного лиганда будет продемонстрирована зависимость искомым целевых функциональных свойств от типа внешнесферного аниона ($\text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{CNS}$) в широком диапазоне внешних условий.

6. СОСТОЯНИЕ РАБОТ НА МОМЕНТ ПОДАЧИ ЗАЯВКИ. ИМЕЮЩИЙСЯ НАУЧНЫЙ ЗАДЕЛ ПО ПРОЕКТУ

Совместное проявление двух или более свойств, наряду с проявлением спинового равновесия в мономолекулярных системах, стимулировало идею модификации лигандов с целью поиска систем интересных с точки зрения практического применения. В настоящее время изучены комплексные системы, проявляющие различные сочетания свойств наряду со спиновым равновесием [1-6]. В качестве задела настоящего проекта был обнаружен класс объектов проявляющих в одном температурном диапазоне спинпеременные и антиферромагнитные свойства. Такую комбинацию удалось реализовать посредством дендримерной модификации лигандов, лабильное поведение которых играет существенную роль в формировании межмолекулярных взаимодействий. На примере дендримерного комплекса первой генерации с внешнесферным анионом NO_3 в работах [5,6] ниже температуры Нееля было обнаружено необычное

температурное поведение низкоспиновой и высокоспиновой подсистем. Изучение особенностей совместного протекания спинового и магнитного фазового переходов в этом классе объектов являются задачей настоящего проекта.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Galyametdinov, Y. First Example of Coexistence of Thermal Spin Transition and Liquid – Crystal Properties [Text] / Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gütlich, W. Haase // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2001. -**V. 40**, No 22. -P. 4269-4271.
- [2] Fukuroi K. Synergistic Spin Transition between Spin Crossover and Spin-Peierls-like Singlet Formation in the Halogen-Bonded Molecular Hybrid System:[Fe(Iqsal)₂][Ni(dmit)₂] \cdot CH₃CN \cdot H₂O [Text] /K.Fukuroi, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. –**V. 126**, –No 7.
- [3] Wu D. Y. A Spin-Crossover Cluster of Iron (II) Exhibiting a Mixed-Spin Structure and Synergy between Spin Transition and Magnetic Interaction [Text] / D. Y. Wu, O. Sato, Y. Einaga, C. Y. Duan // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. –**V. 121**. –No 8. –P. 1503-1506.
- [4] Domracheva, N. E. Detailed EPR Study of Spin Crossover Dendrimeric Iron (III) Complex [Text] / N. E. Domracheva, A. V. Pyataev, V. E. Vorobeva, E. M. Zueva // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. - **V. 117** (25). – P. 7833–7842.
- [5] Пятаев, А. В. Спиновые свойства нового комплекса железа с основанием Шиффа [Текст] / А. В. Пятаев, Р. А. Манапов, Н. Е. Домрачева, М. С. Груздев, У. В. Червонова, А. Г. Иванова // *Ученые записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки.* – 2012. – **Т. 154**, № 3. – С. 26-33.
- [6] Иванова, А.Г. Мёссбауэровское исследование дендримерного желез(III)-содержащего комплекса с внешнесферным анионом NO₃ / А.Г. Иванова, А.В. Пятаев, Р.А. Манапов, Н.Е. Домрачева, М.С. Груздев, У.В. Червонова // Сборник материалов XIII Международной конференции “Мёссбауэровская спектроскопия и её применения”. - М: ИМЕТ РАН, 2014. – С.110.

АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА

С.А. Коннова

*Казанский Приволжский федеральный университет (г. Казань, ул.
Парижской коммуны, 9)
svetaka14@gmail.com*

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время происходит развитие новой области исследования – бионанотехнологии, ее нестандартные методы позволяют решить ранее существовавшие задачи и проблемы всей биологии.

Предлагаемый в данной работе метод магнитной модификации в бионанотехнологии является простым и качественным методом для придания различным материалам магнитных свойств для дальнейшего манипулирования и управления магнитно модифицированным материалом. Так, например, магнитно модифицированные частицы легко и целенаправленно доставляются к цели.

Нанотрубки галлуазит - природный материал, которые представляют собой полые трубки размером 1000x50 нм без магнитных свойств.

В данной работе мы предлагаем использование магнитно модифицированных («магнитных») нанотрубок галлуазита в качестве адсорбента. Магнитная модификация позволит эффективно и удобно использовать нанотрубки в процессе адсорбции.

(До внедрения в производство) разрабатываемый сорбент должен соответствовать следующим важным требованиям:

1. Негорючий
2. Стабильность
3. Нетоксичный
4. Стоимость
5. Дальнейшая утилизация

Так, например, сорбент мазута, дизтоплива, масла не должен гореть сам по себе, понижая тем самым температуру воспламенения, поэтому применение сорбента на основе мха, опилок, синтепона, пенопласта, резины создает пожароопасную ситуацию.

Проведены исследования, показывающие, что нанотрубки галлуазита является негорючим материалом, а также сокращает в несколько раз время горения при добавлении нанотрубок в состав (1).

В третьих, уже проведены исследования токсичности нанотрубок галлуазита для использования в медицине (2). Промежуточные данные показывают, что нанотрубки галлуазита не являются токсичными по отношению к клеткам человека, но для полного и твердого утверждения, что нанотрубки не токсичны необходимо провести обширные исследования на различных живых моделях.

Для дальнейшего своего применения в различных отраслях и получения большого количества магнитно модифицированных нанотрубок самое большое преимущество-это стоимость продукта или затраченных ресурсов на изготовление. Стоимость самих трубок не превышает 1000 долларов за тонну и для изготовления магнитно модифицированных нанотрубок необходимы только несколько реагентов, находящихся не в таком закрытом доступе, их возможно приобрести в любой компании, распространяющей химические вещества.

В пятых, некоторые токсичные жидкости начинают разъедать структуру сорбента, что так же не допустимо. Немаловажным свойством сорбента, является его дальнейшая утилизация.

Как правило, утилизация производится через захоронение, сжигание или размещение на специальных полигонах. Сжигание возможно только для сорбентов, которые, впитав в себя нефтепродукты, остались рассыпчатыми и не образовали сгустков. Такими свойствами сорбенты на основе полимерных, синтетических, угольных волокон, полипропилена, пенопласта не обладают. При нагревании они плавятся, забивают систему подачи сжигающей установки, образуют сгустки, что делает невозможным их утилизацию. Нанотрубки галлуазита являются природным материалом, что немаловажно для применения в качестве адсорбента.

Цель данной работы: магнитно-модифицировать нанотрубки галлуазита.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ:

Магнитно-модифицированные нанотрубки галлуазита получали смешиванием при нагревании нескольких веществ (реагентов): нанотрубок галлуазита и солей железа (FeCl_3 и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Рис. 1).

Метод синтеза магнитно-модифицированных нанотрубок галлуазита достаточно прост. Для синтеза необходимо смешать нанотрубки галлуазита, соли железа, все нагреть. И в результате получатся необходимые

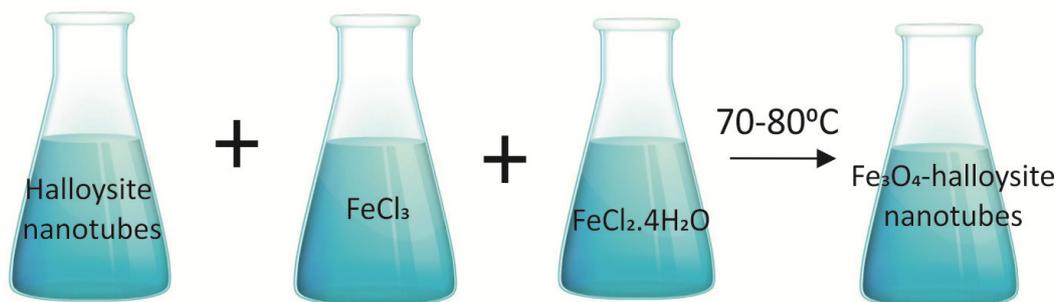


Рис. 1. Краткая схема получения магнитно модифицированных нанотрубок галлуазита

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтез

Токсичность-тесты

SEM

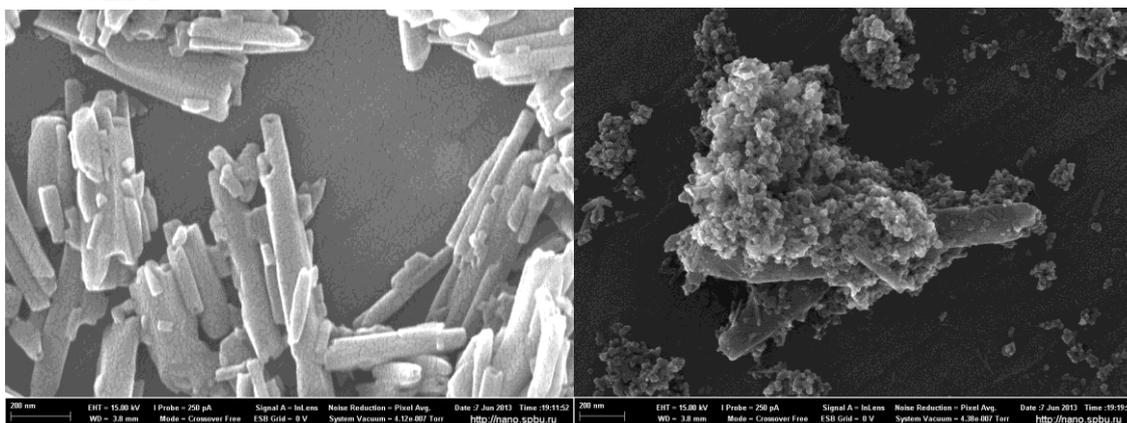


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия intactных нанотрубок галлуазита и полученных магнитно модифицированных

Показано, что после магнитной стабилизации нанотрубки галлуазита адсорбируют вещества эффективнее, чем не магнетно модифицированные нанотрубки, например, краситель нейтральный красный (Рис. 3).

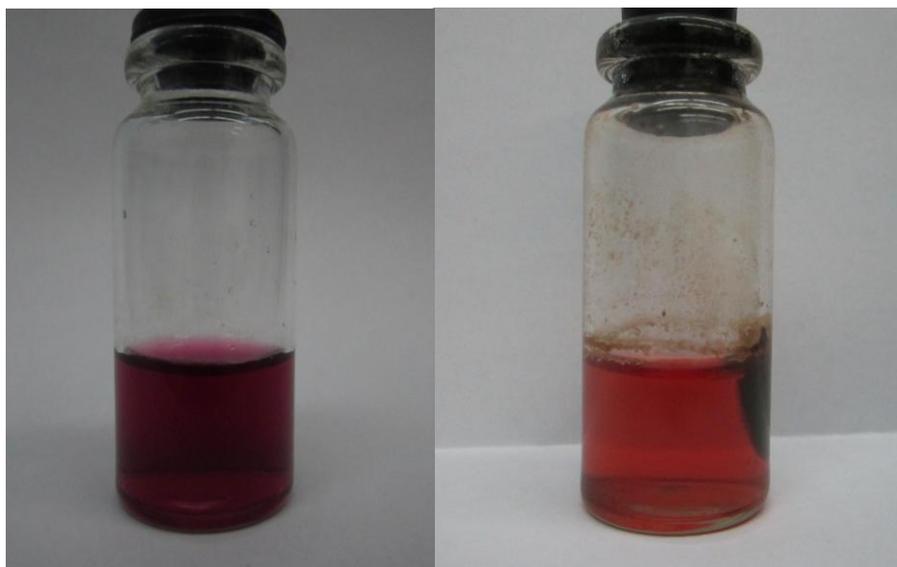


Рис. 3 Фотографии, демонстрирующие наличие магнитных свойств у нанотрубок: А. и В. Смесь нанотрубок галлуазита с красителем нейтральным красным

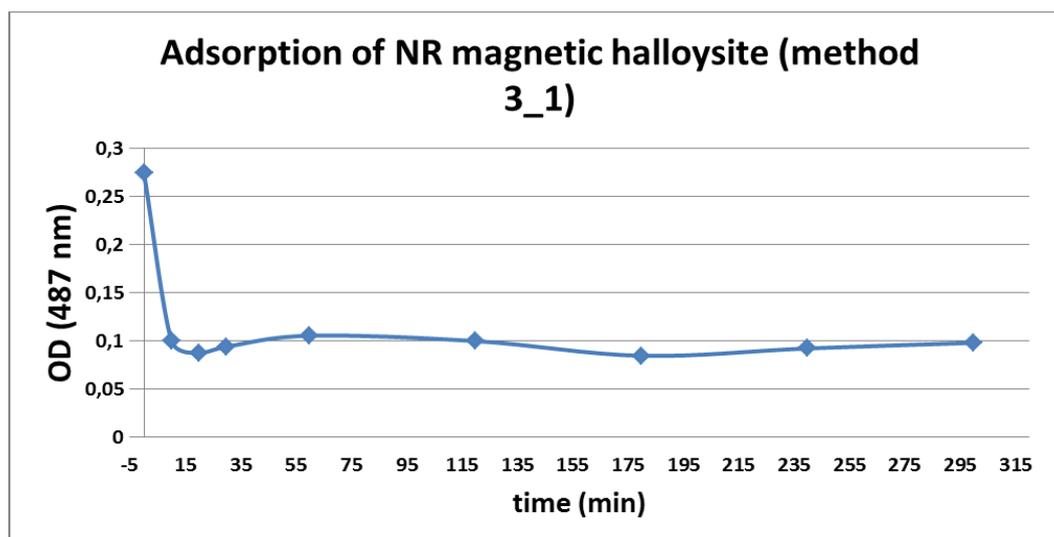


Рис. 4. График адсорбции красителя нейтрального красного магнитно модифицированными нанотрубками галлуазита в течение длительного времени

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, *Polymer Degradation and Stability* **93** (2008), 1971.
- [2] Viviana Vergaro, Elshad Abdullayev, Yuri M. Lvov, Andre Zeitoun, Roberto Cingolani, Ross Rinaldi, and Stefano Leporatti, *Biomacromolecules* **11** (2010), 820.

НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ В НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТЕ

Корнетова О.М., Хрущева И.К., Аюпова Н.Р.

*ОАО «Волжский научно-исследовательский институт
углеводородного сырья» (420061, Российская Федерация, Республика
Татарстан, г. Казань, ул. Н. Ершова, д. 35-А)
e-mail: vniius@mail.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Возрастание объемов добычи и переработки сернистых нефтей и газоконденсатов во всем мире, их большое разнообразие как по составу сероорганических соединений, так и по углеводородному составу, а также современные жесткие требования к безопасной транспортировке и хранению нефтяного сырья и к экологическим характеристикам нефтепродуктов заставляют разрабатывать и внедрять новые, современные технологии, направленные на снижение содержания токсичных и коррозионно-активных сернистых соединений нефти.

Из сернистых соединений, содержащихся в углеводородном сырье, главную опасность представляют так называемые «активные» сернистые соединения, такие как сероводород, меркаптаны, которые снижают потребительские свойства конечных продуктов, придавая им неприятный запах, коррозионную активность, являются ядами для вторичных нефтехимических процессов.

Сероводород и меркаптаны C_1-C_2 являются легколетучими и для экологически безопасной транспортировки и хранения нефти должны быть наиболее полно удалены из нее. Нормы по содержанию сероводорода и метил-, этилмеркаптанов в нефтях для поставки транспортным организациям, предприятиям Российской Федерации и для экспорта регламентированы в ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» и ограничивают массовую долю сероводорода в пределах 20–100 ppm и суммы метил-, этилмеркаптанов в пределах 40–100 ppm в зависимости от вида нефти.

2. НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ И ИСПЫТАННЫЕ В ОАО «ВНИИУС»

Для быстрого решения проблемы дезодорирующей очистки нефтей и газоконденсатов с небольшим содержанием сероводорода и легких меркаптанов в условиях удаленных промыслов и малого объема сырья

целесообразно использовать не капиталоемкие технологические установки, а реагенты-нейтрализаторы или поглотители (скавенджеры)[1-7]. Эти вещества представляют собой химически активные реагенты, образующие с сероводородом и (или) с меркаптанами инертные малотоксичные соединения. При этом ни сам реагент, ни продукты реакции не должны быть коррозионноактивными и ухудшать качество сырья. Реагенты-нейтрализаторы вводят в сырье в небольших количествах (1–3 кг/т).

В лаборатории сероочистки углеводородного сырья ОАО «ВНИИУС» проведены испытания нейтрализаторов НСМ, которые представляют собой смесь формальдегида и моноэтаноламина в разных соотношениях или раствор элементной серы в моноэтанолаmine. Разработаны рекомендуемые составы и необходимые дозировки НСМ для очистки тяжелых карбоновых нефтей с различным содержанием сероводорода (табл.1) и раствора элементной серы в моноэтанолаmine для очистки меркаптансодержащих нефтей (табл. 2).

Таблица 1 – Рекомендуемые составы и необходимое количество НСМ (кг/т) для очистки тяжелых карбоновых нефтей с различным содержанием H₂S. Время контакта 1-2 часа, температура 35-45°С [7]

Состав НСМ, %		Количество НСМ, кг/т			
Формалин	МЭА	H ₂ S=300ppm	H ₂ S=400ppm	H ₂ S=500ppm	H ₂ S=600ppm
70	30	1,90	2,30	2,90	3,5
75	25	1,85	2,25	2,85	3,4
80	20	1,80	2,20	2,80	3,4
83	17	1,80	2,20	2,80	3,4

При приведенных соотношениях и дозировке НСМ, содержание H₂S через 1 час составляет менее 100 ppm, через 2 часа – менее 10 ppm.

Практический интерес представляет способ одновременного окисления содержащихся в нефти или газоконденсате сероводорода кислородом воздуха и меркаптанов элементной серой в присутствии моноэтаноламина. Для этого в нефть или газоконденсат при перемешивании вводят 0,1 - 20%-ный раствор серы в 20 - 99%-ном водном растворе моноэтаноламина в количестве 0,02 - 25% масс. и воздух в количестве 0,08 - 0,15 нм³ на один моль сероводородной и на два моля меркаптановой серы и смесь выдерживают при температуре 10 - 65°С и давлении 0,2-3,5 МПа не менее 5 мин. Для ускорения реакции окисления дополнительно вводят фталоцианиновый катализатор ИВКАЗ из расчета 0,1 - 2,0 г на одну тонну сырья.

Таблица 2 – Результаты лабораторных испытаний по очистке нефти Республики Казахстан от сероводорода и меркаптанов нейтрализатором (раствор серы в моноэтанолаmine) при 50°C в присутствии кислорода [8-9]

№	Нейтрализатор	Расход нейтрализатора, г/т	Исходная нефть		Нефть через 4 ч	
			H ₂ S, ppm	C ₁ -C ₂ - меркап., ppm	H ₂ S, ppm	C ₁ -C ₂ - меркап., ppm
1	МЭА + 0,2 % Kt S _{эл} (порошок)	500 500	355	200	отс.	10
2	Раствор МЭА + 20% S + 0,2 % Kt	750	180	200	отс.	8
3	Раствор МЭА + 20% S + 0,2 % Kt	750	115	300	отс.	20

На рис.1 представлена общая схема ввода нейтрализаторов в нефть для очистки от сероводорода и меркаптанов.

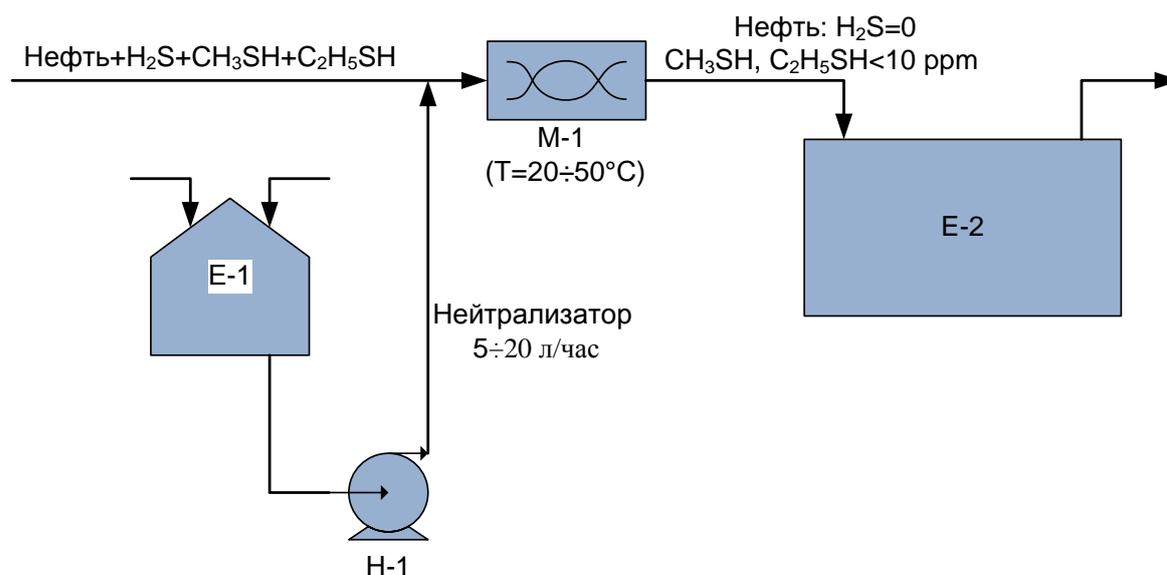


Рис.1. Принципиальная технологическая схема узла нейтрализации сероводорода и легких меркаптанов в нефти: E-1 – емкость с нейтрализатором; E-2 – емкость с очищенной нефтью; Н-1 – насос дозировочный; М-1 – смеситель статический

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нейтрализаторы целесообразно использовать для очистки нефтей и газоконденсатов с небольшим содержанием сероводорода и легких меркаптанов в условиях удаленных промыслов и малого объема

добычи. Главным препятствием широкого распространения применения нейтрализаторов является их высокая стоимость. Поэтому актуальным является подбор высокоэффективных, малотоксичных, дешевых и стабильных при хранении реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Патент РФ. № 2107086. *Способ очистки нефти, газоконденсата и их фракций от сероводорода* / Фахриев А.М., Фахриев Р.А., Белкина М.М. // Заявл. 24.04.1996. Оpubл. 1998. БИ. № 8. С. 402.
- [2] Патент РФ. № 2118649. *Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода* / Фахриев А.М., Фахриев Р.А. // Заявл. 20.03.1997. Оpubл. 1998. БИ. № 25. С. 272.
- [3] Саппаева А.М. *Жидкофазная демеркаптанализация нефти и нефтепродуктов*. Дисс. канд. техн. наук. М. 1999. 136 с.
- [4] Патент РФ. № 2177494 *Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов* / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. // Заявл. 19.09.2000. Оpubл. 2001. БИ. № 36.
- [5] Фахриев Р.А. *Промысловая очистка углеводородного сырья (нефтей и газоконденсатов) от низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода* / Дисс. канд. техн. наук. Казань. 1999. 141 с.
- [6] Шипилов Д.Д. *Совершенствование технологий очистки нефти от сероводорода на промысловых объектах*. Дисс. канд. техн. наук. Бугульма 2011. 160 с.
- [7] Патент РФ. № 2160761 *Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов* / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. // Заявл. 24.11.1999. Оpubл. 2000. БИ. № 35.
- [8] Патент РФ. № 2140960 *Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов* / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Хрущева И.К. // Заявл. 16.01.1997. Оpubл. 1999.
- [9] Патент РФ. № 2114896 *Способ дезодорирующей очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и легких меркаптанов* / Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Шакиров Ф.Г., Хрущева И.К. // Заявл. 14.12.1995. Оpubл. 1998.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДОМ ЭПР

**Ф.А. Низамов, Н.М. Сулейманов, П.Н. Тогулев, С.М.
Хантимеров**

КФТИ КазНЦ РАН (420029, г.Казань, ул.Сибирский тракт, 10/7)
e-mail: farkhad90@mail.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Кратко об аккумуляторных технологиях

На сегодняшний день разработка новых технологий хранения электроэнергии является одной из наиболее актуальных задач в области мировой энергетики. Технология литий-ионных аккумуляторов практически не изменилась с момента её создания в 1991 году и остается наиболее востребованной и широко применяемой. Однако предъявление более высоких требований к аккумуляторам, а также проблема дороговизны лития заставляют исследователей искать новые материалы и технологии в данной области.

В основе работы любых аккумуляторов лежат обратимые окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах. В частности, в литий-ионных аккумуляторах данные процессы связаны с интеркаляцией и деинтеркаляцией ионов лития (Li^+) в структуру электродов. При протекании процессов заряда/разряда «рабочие» ионы Li^+ перемещаются между электродами по электролиту, а компенсирующие заряд электроны перетекают по внешней цепи. Из сказанного следует, что большинство рабочих характеристик литий-ионных аккумуляторных ячеек (напряжение, удельная емкость, мощность, циклируемость и т.д.) определяются структурными и электронными свойствами используемых материалов.

Сегодня наибольшее внимание приковано к исследованию и поиску новых катодных материалов, так как именно они накладывают серьезные ограничения на дальнейшее развитие характеристик аккумуляторов. Исследование катодных материалов реализуется различными физическими методами: рентгеноструктурный анализ, методы электронной микроскопии, магнитостатические исследования, методы оптической спектроскопии, нейтронография, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия и другие. Применение метода ЭПР обусловлено двумя

причинами: использованием в катодных материалах ионов переходных элементов группы железа (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) и тем, что этот метод позволяет с высокой точностью определять валентное состояние и локальное окружение данных ионов в кристаллической структуре катодных материалов [1].

1.2. Некоторые данные о соединении $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Соединение $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ относится к т.н. структурному семейству NASICON и в последнее время весьма активно исследуется в качестве возможного катодного материала. Отличительной чертой данного материала является использование в нем иона Na^+ в качестве «рабочего» взамен дорогостоящего лития. Кристаллическая структура этого соединения относится к кристаллографической группе $R\bar{3}c$ тригональной кристаллической системы [2]. Данная кристаллическая структура сформирована из VO_6 октаэдров и PO_4 тетраэдров таким образом, что VO_6 октаэдры соединены через общий ион кислорода с шестью PO_4 тетраэдрами, а PO_4 тетраэдры – с четырьмя VO_6 октаэдрами [2,3]. Ионы Na^+ занимают междуузельные позиции двух типов: с шестеричным или с восьмеричным окружением из ионов кислорода [3]. При использовании в качестве катода в процессе полного заряда из соединения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть обратимо деинтеркалировано около 2/3 всех ионов натрия, что переводит соединение в фазу $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$. Удельная емкость такой ячейки составляет около 107 мАч/г, напряжение около 3.4 В [3,4]. На рисунке 1 изображена типичная зарядно-разрядная характеристика данного катодного материала.

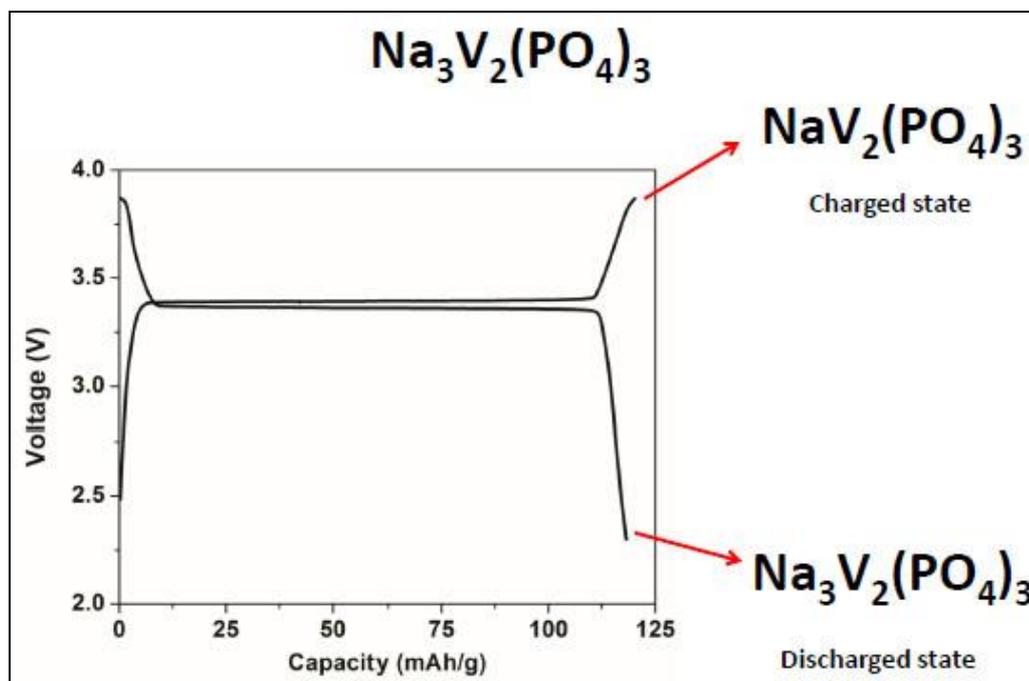


Рисунок 1 – Зарядно-разрядная характеристика ячейки с использованием в качестве катода соединения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Целью нашего исследования являлось проведение измерений ЭПР соединения $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($1 \leq x \leq 3$) в широком температурном диапазоне (10-300 К). При приготовлении образцов концентрация ионов натрия x изменялась электрохимическим путем, а именно – непосредственным помещением материала исследуемого соединения в рабочую аккумуляторную ячейку и её дальнейшим зарядом/разрядом.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектами нашего исследования являлись три образца: *initial* – начальное соединение $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, синтезированное химически; *charged* – соединение $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, полученное путем полного заряда; *discharged* – соединение $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, полученное циклом полного заряда/разряда. Результаты измерений сигналов ЭПР (X-диапазон) данных образцов при $T = 10$ К приведены на рис.2 и в табл.1.

Интенсивный сигнал ЭПР от образца *ch.* был интерпретирован как сигнал от центров V^{4+} , при этом компоненты g-тензора указывают на сильное тетрагональное искажение VO_6 октаэдров [5]. Подчеркнем, что в этот сигнал дают вклад 100% ионов ванадия в образце. Интерпретация же спектров ЭПР образцов *init.* и *disch.* затруднена в силу следующей причины. Ион V^{3+} (конф. d^2) является некрамерсовым и характеризуется большим значением расщепления в нулевом магнитном поле между синглетом $M_S = 0$ и вышележащим дублетом $M_S = \pm 1$. Это делает невозможным наблюдение сигнала ЭПР от данных ионов в X-диапазоне [6]. Далее, можно уверенно утверждать, что сигналы ЭПР, наблюдаемые в образцах *init.* и *disch.* обусловлены идентичными типами центров, т.к. компоненты g-тензоров этих образцов практически совпадают (табл.1). В то же самое время данные g-тензора не столь сильно отличаются от g-тензора иона V^{4+} в образце *ch.* Следовательно, сигналы ЭПР от образцов *init.* и *disch.* могут быть обусловлены наличием некоторого количества центров V^{4+} . Это, в свою очередь, может быть вызвано одной из двух возможных причин: либо нарушением стехиометрии, либо антиструктурными дефектами, когда ионы ванадия могут находиться на междоузельных позициях ионов натрия. Анализ полученных данных показывает, что после первого цикла заряда/разряда наблюдается уменьшение интенсивности сигнала ЭПР в образце *disch.* по сравнению с исходным образцом. В случае, если наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен антиструктурными дефектами, это может означать что в процессе заряда/разряда аккумулятора часть антиструктурных дефектов исчезает. Это может быть вызвано миграцией ионов переходного элемента из антиструктурных позиций в равновесные кристаллографические позиции под действием приложенного потенциала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Академии наук Республики Татарстан в рамках проекта 12-08-97064_p_поволжье.

Таблица 1 – Сравнительные данные спектров ЭПР образцов (ΔH_{pp} – пиковая ширина линии, “peak-to-peak”)

	g_{\perp}	g_{\parallel}	ΔH_{pp} , мТл	Форма линии	Интегральная интенсивность, отн.ед.
<i>init.</i>	1.967	1.944	6.4	лоренц	90.6
<i>ch.</i>	1.976	1.933	4.7	лоренц	100
<i>disch.</i>	1.968	1.943	3.6	лоренц	5.9

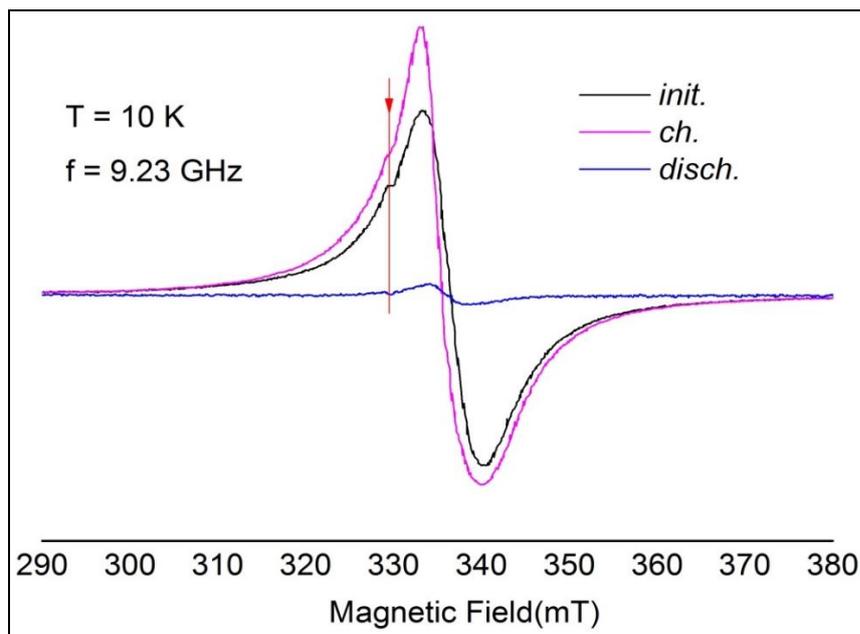


Рисунок 2 – Спектры ЭПР образцов с учетом нормировки на чувствительность детектора и на массы образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Stoyanova, A.-L. Barra, M. Yoncheva, E. Zhecheva, E. Shinova, P. Tzvetkova, S. Simova, *Inorganic Chemistry* **49** (2010) 1932-1941.
- [2] I.V. Zatovsky, *Acta Crystallographica. Section E: Structure Reports* **66** (2010) i12.
- [3] Z. Jian, C. Yen, W. Han, X. Lu, L. Gu, X. Xi, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, D. Chen, Y. Ikuhara, L. Chen, *Advanced Functional Materials* **24** (2014) 4265-4272.
- [4] Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen, *Electrochemistry Communications* **14** (2012) 86-89.
- [5] Дж. Вертц, Дж. Болтон, *Теория и практические приложения метода ЭПР*, Мир, Москва (1975).
- [6] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsner, *Coordination Chemistry Reviews* **250** (2006) 2308-2324.

СПОСОБ САМОДЕГАЗАЦИИ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ ДИСПЕРСИИ С МИКРОСФЕРАМИ

И.Ф. Сайфутдинова, Н.Н. Жданов

*420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68 ФГБОУ «Казанский научный
исследовательский технологический университет»
e-mail: isayfutdinova@mail.ru*

В связи с удорожанием и временами возникающим дефицитом традиционных энергоносителей, во всем мире возрос интерес к энергосберегающим технологиям, в частности, к применению теплоизолирующих и теплозащитных покрытий.

В 1995 году Госстрой России выпустил постановление № 18-81, согласно которому с 1 января 2000 года показатели расчетного сопротивления теплопередачи ограждений увеличены в среднем в 3,5 раза. Соответственно выросло значение теплоизоляционных материалов (ТИМ) и увеличился рыночный спрос на них.

Традиционные теплоизолирующие материалы не обеспечивают надёжной долговременной теплоизоляции из-за чувствительности их к увлажнению, подслоной коррозии, деструкции под влиянием тепла и светопогоды. Недостатки, присущие традиционным ТИМ, могут быть устранены только с применением принципиально новых теплоизолирующих материалов. Комплексные исследования проблемы создания и применения теплоизоляционных покрытий для снижения потерь тепловой энергии позволили разработать жидкий энергосберегающий состав на основе полимерной композиции, полых стеклянных или керамических микросфер и функциональных наноразмерных наполнителей, устраняющий недостатки присущие традиционным теплоизоляторам [1].

Такой материал образует при высыхании антикоррозионное теплозащитное покрытие с высокими теплозащитными и адгезионными свойствами.

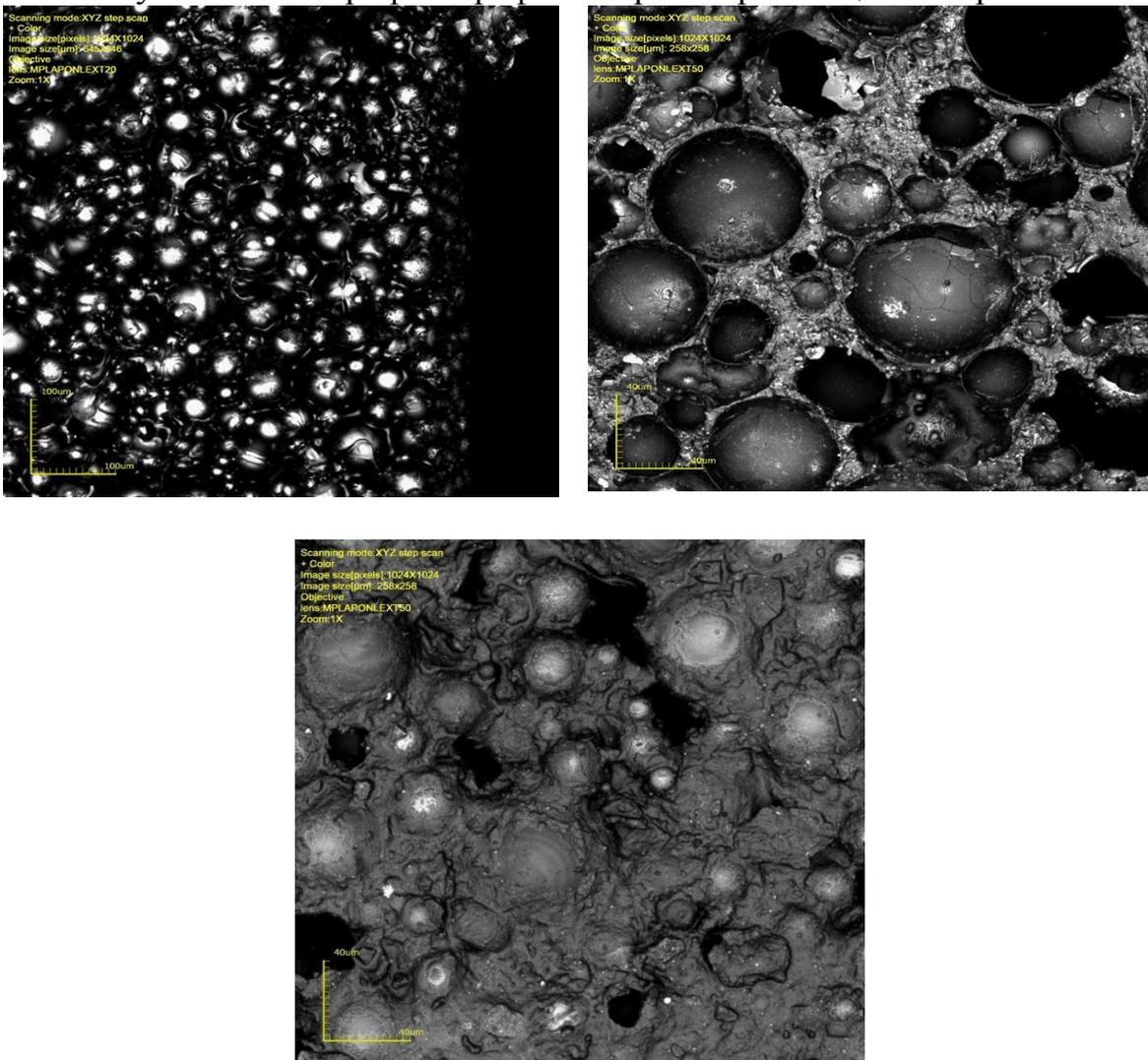
Полые стеклянные микросферы, образуют замкнутые наполненные разреженным газом поры и обеспечивают высокие теплозащитные характеристики теплозащитного покрытия. Полые стеклянные микросферы размером от 10 до 100 мкм с насыпной плотностью 0,18-0,35 г/см³ непроницаемы для паров и конденсированной влаги, благодаря чему покрытие имеет низкую водопроницаемость, которая не зависит от срока эксплуатации. Малая чувствительность теплозащитного состава к воздействию воды делает незаменимым этот вид теплоизоляции при

защите теплопроводов в затопляемых местах, например, в подвалах домов [2].

Форма частиц микросфер и подобранное распределение частиц по дисперсности позволяют изменять вязкость композиции в зависимости от ее назначения, с получением покрытия, обладающего высокими эксплуатационными характеристиками.

Полые частицы микросфер имеют толщину оболочки сферы - 10% от диаметра. Состав газовой фазы внутри сфер: CO_2 - 70%, N_2 - 30%. Микросферы не теряют свойств до температур, превышающих 680 °С. Температура их плавления не ниже 800 °С. Микросферы в составе теплозащитного покрытия действуют как микротермосы. Луч от нагретой стенки микросферы, многократно отражаясь от внутренней поверхности стенок, рассеивается, в результате чего излучение всех частот не выходит обратно, почти полностью поглощаясь. В этом случае основной тепловой поток идет по материалу связки. На рисунке 1 представлены микрофотографии энергосберегающего покрытия.

Рисунок 1 – Микрофотографии энергосберегающего покрытия



На рисунке 1 отчетливо видно распределение в покрытии микросфер размером от 10 до 100 мкм.

Для теплоизоляции фасадов жилых домов разработан энергосберегающий состав, содержащий наноразмерный фотокаталитический диоксид титана, который является очень эффективным неорганическим фотокатализатором. Покрытие становится невосприимчивым к разрушающему действию солнечного света и ультрафиолетовому излучению, в результате чего продлевается жизненный цикл покрытия.

Диоксид титана существует в виде трех полимерных форм: брукита, рутила и анатаза. Наибольшую активность в фотокаталитических реакциях проявляет диоксид титана, находящийся в анатазной модификации. По литературным данным, усиление фотоактивности объясняется более высоким положением уровня Ферми у анатаза (3,3-3,4 эВ) по сравнению с рутилом (3,1-3,2 эВ) [3].

Наноразмерная фотокаталитическая двуокись титана, содержащаяся как в составе теплозащитного покрытия на основе полых стеклянных микросфер, так и на его поверхности, применяемого для внутренних и наружных работ, способствует активной адсорбции и последующему разложению токсичных газов (аммиака, сероводорода и т.д.) на поверхности теплозащитного покрытия. Кроме этого выявлен эффект самоочистки теплозащитного покрытия. В частности, устранение плесени различного типа, грибков, избавления от запаха [4]. Основные характеристики покрытия представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики энергосберегающего покрытия

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Плотность в жидком состоянии, г/м ³	0,50
2	Плотность отвердевшего покрытия, г/м ³	0,35
3	Содержание сухого остатка, %	63,6
4	Водопоглощение за 24 часа по объему, %	4,1-5,7
5	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К	0,041-0,065
6	Прочность сцепления с металлом, кг/см ² (отрыв когезионный по теплозащитному покрытию)	6,4
7	Прочность сцепления с бетоном, кг/см ² (отрыв когезионный по теплозащитному покрытию)	7,7
8	Условная прочность при растяжении, кгс/см ²	7,1
9	Относительное удлинение при разрыве, %	14,4

Благодаря своим свойствам, энергосберегающее покрытие с использованием наноразмерных компонентов сочетает в себе как

свойства энергосберегающего покрытия, так и нейтрализатора токсичных газов. Покрытие применимо в различных областях, и прежде всего, в строительстве и на объектах жилищно-коммунального хозяйства. Оно может быть нанесено на различные поверхности - металлические, бетонные, кирпичные при различных условиях эксплуатации.

Энергосберегающее покрытие может применяться:

- в химической промышленности для теплоизоляции реакторов, работающих с нагревом или охлаждением, что позволит снизить энергозатраты на разогрев или охлаждение реакционных масс;

- для наружной теплоизоляции зданий и сооружений и внутренней обработки помещений с целью предотвращения обмерзания и сырости стен, что значительно упростит и снизит стоимость и сроки проведения работ, улучшит микроклимат в помещениях;

- в жилищно-коммунальном хозяйстве для антикоррозионной и тепловой защиты трубопроводов горячего водоснабжения и отопления;

- в пищевой промышленности для защиты от обмерзания криогенных аппаратов и коммуникаций;

- в энергетике для термоизоляции парогенераторов, паропроводов, водонагревателей и теплотрасс горячего отопления и водоснабжения; для покрытия оборудования с целью защиты персонала от контактных ожогов горячими металлическими поверхностями (до плюс 230 °С). Улучшатся условия труда и климатические условия в производственных помещениях;

- для антиконденсатного и антикоррозионного покрытия трубопроводов холодного водоснабжения, эксплуатируемого в помещениях с неблагоприятным влажностно-температурным режимом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ю.Л. Бобров, *Теплоизоляционные материалы и конструкции*, Инфра-М, Москва (2003).
- [2] Р.М. Гарипов, Н.Н. Жданов, *Теплофизические характеристики увлажненных теплозащитных материалов*, Вестник КНИТУ, Казань (2013).
- [3] http://www.nanometer.ru/2008/04/22/konkurs_statej_46690.html
- [4] Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук, *Введение в гетерогенный фотокатализ*, С.-Петербург. ун-т, СПб (1999).

**Новые приборы
и аппаратные комплексы**

РАЗРАБОТКА АППАРАТНО-ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ КОММУТАЦИИ ДАТЧИКОВ ИЗМЕРЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОГО ТОМОГРАФА

Ситдииков И. Р

*Казанский Физико-Технический Институт им Е. К. Завойского
КазНЦ РАН (420029, РТ, г. Казань, ул. Сибирский тракт 10/7)*

iskandersit@gmail.com

Качество томографических изображений зависит от многих факторов: аппаратного и программного обеспечения, физических процессов, участвующих в сборе данных, свойств исследуемого объекта и окружающей среды. Самыми главными факторами, которые ключевым образом влияют на качество изображений, получаемых на томографическом оборудовании - являются стабильность и однородность постоянного магнитного поля. Неоднородность магнитного поля в магнитно-резонансной томографии приводит к появлению геометрических искажений, появлению шумов, а также ухудшению разрешения изображения [1]. При больших неоднородностях магнитного поля приходится работать с большими градиентами.

Ни один магнит не создает идеальное однородное магнитное поле. При эксплуатации магнитно-резонансных томографов необходимо создать в исследуемой области постоянное магнитное поле с неоднородностью в порядке 10^{-5} .

Существует множество методов получения данных об однородности магнитного поля и составления карты распределения основного магнитного поля. В датчиках однородности, как правило, все измерения проводятся одним сенсором, который пошагово перемещают внутри рабочей области и регистрируют частоту сигнала в определенных местах. У данного метода есть большой недостаток: длительность измерения.

Сократить время измерения однородности можно, используя датчик с несколько десятками сенсоров и переключения между сенсорами.

Именно, для решения этой проблемы было предложено разработать устройство коммутации для подключения в определенный момент времени нужного сенсора в датчике. Плата коммутации или мультиплексорная плата необходима для подключения в определённый момент времени нужного сенсора в датчике. Мультиплексорная плата позволяет передавать сигнал с одного из входов на выход, при этом выбор желаемого входа осуществляется подачей соответствующей комбинации управляющих сигналов. Для решения этой проблемы был разработан

механизм коммутации. Он заключается в использовании мультиплексоров для поочередного переключения между сенсорами.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Разработать и изготовить плату коммутации и плату управления;
- Написать программу, управляющую работой датчика.

Был проведен поиск устройств, удовлетворяющих требованиям. В итоге, планируется использовать мультиплексоры ADG728 компании Analog Devices[2]. Они содержат 8 входных каналов и один выходной. Также, важными достоинствами являются минимальное сопротивление замкнутого ключа, низкий уровень искажений и низкое значение входной емкости 3 пФ.

В дальнейшем планируется разработка и отладка программного кода для микропроцессорной платы STM32 семейства ARM Cortex фирмы ST, которая позволяет управлять мультиплексорами, переключая сенсоры однородности магнитного поля. STM32 – это малопотребляющий, но в то же время высокопроизводительный микроконтроллер, обладающий стандартизированной архитектурой для решения широкого круга технологических задач. Он может работать от источника напряжения 2 В с тактовой частотой 72 МГц с включенными всеми периферийными устройствами и потреблять только 36 мА. Плюсом семейства STM32 является наличие библиотеки встроенной периферии, которая позволяет быстро писать пользовательские библиотеки и утилиты с минимальными трудозатратами. Данная плата идеально подходит для решения сложных задач [3].

Для обеспечения полной функциональности платы планируется связать микропроцессорную плату с компьютером.

Для этого необходимо реализовать программное обеспечение.

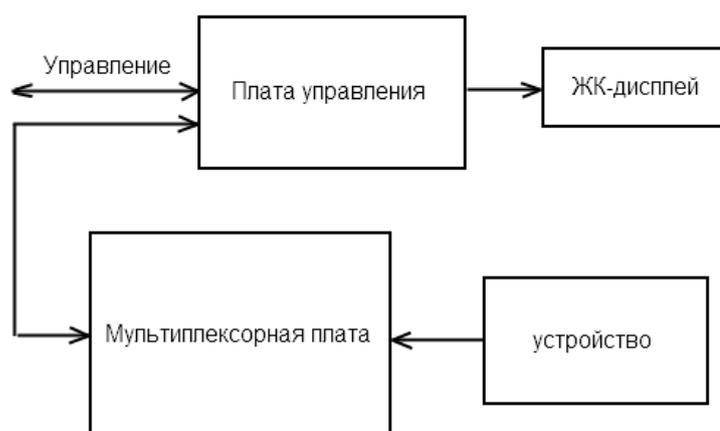


Рис. 1. Структурная схема автоматизированного комплекса измерения однородности

Планируется использовать демонстрационную версию компилятора языка C для этих микропроцессорных плат – Keil uVision 4.0. Компилятор Keil uVision 4.0 представляет собой интегрированную среду для

программирования на языке С, обладающая следующими важными характеристиками:

- Интегрированный компилятор С/С++;
- Интегрированный симулятор;

ЛИТЕРАТУРА

- [1]Ринк, П.А. *Магнитный резонанс в медицине* / П.А. Ринк,Р. А. Джонс, Й. Квернесс. – Backwellscientificpublications, 1993. – 247 с.
- [2]*AD731 Datasheet*, Analog Devices Inc. (2003). Режим доступа: http://www.analog.com/UploadedFiles/Data_Sheets/38931112587709ADG725_31_a.pdf
- [3]STM32 Datasheet (PDF) - List of Unclassified Manufacturers. (2001). Режим доступа: <http://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/560960/ETC2/STM32.html>

ДИАГНОСТИКА ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И НАГРЕВА ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СВЕТОВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Б.Ф. Фаррахов, Я.В. Фаттахов, М.Ф. Галяутдинов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им Е.К. Завойского (г.Казань,
ул. Сибирский тракт, д. 10/7)
e-mail: bulat_f@mail.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

В данной работе предложен и реализован бесконтактный метод исследования динамики нагрева и твердофазной рекристаллизации имплантированных полупроводников непосредственно во время проведения быстрого термического отжига. Данная методика, основанная на регистрации оптических дифракционных сигналов от специальных периодических структур, позволяет с высоким временным разрешением определять такие характеристики, как температуру и длительность процесса твердофазной рекристаллизации, время начала плавления ионно-легированного слоя полупроводника.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В наших экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния р-типа проводимости с ориентацией поверхности (100). На поверхности образцов методом ионной имплантации и фотолитографии формировалась пара симметрично расположенных дифракционных решеток: амплитудная и фазовая решетки с периодами 50 мкм и 4 мкм, соответственно. Одновременное зондирование этих решеток проводилось пучком He-Ne лазера. Образцы кремния имплантировались ионами фосфора с энергией 40 кэВ и дозами в диапазоне $6.3 \times 10^{14} \div 1.9 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Быстрый термический отжиг (БТО) образцов производился на установке УОЛ.П-1 излучением трех ксеноновых ламп-вспышек.

Дифракционная эффективность исходной амплитудной решетки, состоящей из аморфных и кристаллических зон, определялась соотношением коэффициентов отражения соответствующих областей $R_a=0.45$ и $R_k=0.37$, на длине волны излучения He-Ne лазера $\lambda=0.6328$ мкм.

При БТО дифракционная эффективность уменьшалась вследствие рекристаллизации аморфных участков. Это позволяло проследить динамику рекристаллизации имплантированного слоя.

Для регистрации температуры отжига использовалась фазовая решетка. В процессе импульсного нагрева кремния наблюдалось изменение угла дифракции зондирующего лазерного луча. Эти изменения вызваны увеличением периода дифракционной решетки вследствие теплового расширения кристалла. С целью увеличения чувствительности метода измеряемый сигнал регистрировался в паре симметричных дифракционных максимумов пятого порядка.

На рис. 1 представлен график зависимости температуры образца в течение времени воздействия светового импульса плотностью мощности $140 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ и длительностью 1550 мс. Зависимость получена путем регистрации углового смещения дифракционных максимумов пятого порядка для фазовой решетки. Пунктирной линией схематично изображено характерное поведение сигнала дифракции от амплитудной решетки, по которому определялись времена рекристаллизации и начала локального плавления поверхности имплантированного кремния. Во временном интервале от 0 до 570 мс интенсивность дифракционной картины падает до полного исчезновения. Это свидетельствует о завершении процесса твердофазной рекристаллизации аморфных участков решетки.

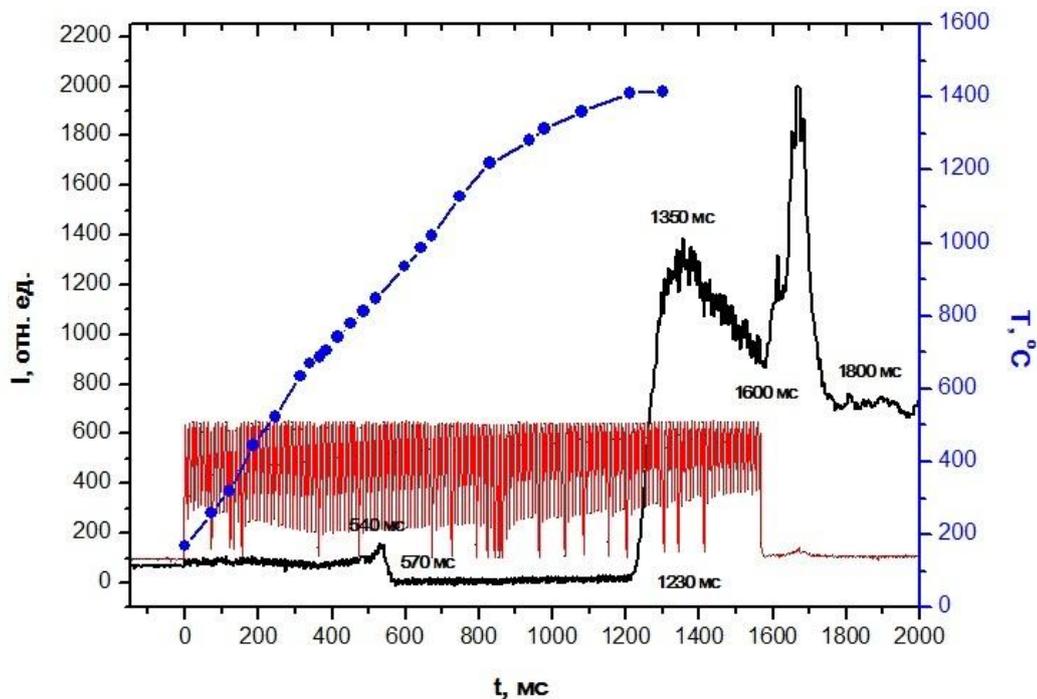


Рис. 1. Сигнал интенсивности для импульса с плотностью мощности $140 \text{ Вт}/\text{см}^2$ и длительностью 1550 мс. Во время действия импульса идет процесс рекристаллизации и плавления

Повторное появление дифракционного сигнала в момент времени 1230 мс вызвано началом плавления рекристаллизованных имплантированных областей поверхности образца, температура плавления которых ($T \approx 1400$ °С). При этом на поверхности образуется периодическая структура из локальных областей плавления. С дальнейшим ростом температуры образца локальные области плавления быстро сливаются и интенсивность дифракционного сигнала падает. Время 1800 мс соответствует затвердения локальных областей плавления.

Проведенные исследования показали возможность измерения температуры структурно фазовых переходов в полупроводниках методом оптической дифракции в процессе импульсного светового облучения. Полученные результаты свидетельствуют, что разработанная методика позволяет регистрировать температуру образца непосредственно во время его импульсного нагрева, длительность теплового импульса и динамику рекристаллизации в случае решетки, изготовленной методом ионной имплантации на поверхности полупроводника.

Биотехнологии

НОВЫЕ МЕТОДЫ МОНИТОРИНГА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ГОРОДСКИХ ТЕРРИТОРИЙ

А.Ф.Гатиятуллина

*ФГБУ «Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности»
(420075, г.Казань, ул. Научный городок, д.2)
e-mail: naf9212@mal.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Распространение в объектах окружающей среды загрязнителей различного происхождения становится все интенсивным в связи с высокой агротехногенной деятельностью человечества. Бесконтрольные выбросы производственных предприятий и отсутствие эффективных методов контроля над состоянием окружающей среды приводят к накоплению экотоксикантов в объектах окружающей среды (в воздухе, воде, почве, растениях, пищевых продуктах, сельскохозяйственной продукции, кормах для животных). В связи с этим необходимо создавать новые методы мониторинга окружающей среды, которые будут направлены на получение объективной информации о содержании в ней вредных компонентов.

Город Казань является крупным промышленным и административным центром, в связи с чем, его почва подвергается сильному антропогенному воздействию. Обращение к почвам лесопарковых зон, как объекту исследования, особенно важно в связи с интенсивным преобразованием естественных экосистем человеком.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Отбор проб

Материалами для исследования были пробы отобранные с поверхностного горизонта почвы (0-5 см). Почвы отбирались из лесопарковых зон города Казань в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 [1]. Пробы для мониторинга загрязнения отбирались каждый квартал, начиная с осени 2013 года было отобрано 36 проб в 8 точках в направлении с Юго-запада на Северо-восток. Точки отбора проб: сквер у

железнодорожного вокзала (1), перекресток улиц Правобулачная и К.Наджми (2), Ленинский сад (3), Лядский сад (4), Парк им.Горького (5), лесонасаждения на улице 8 марта (6), возле компании «КАН авто» (7), в пос. Нагорный (8).

2.2 Определение нитратов

Определение нитрат-ионов проводили ионометрически по ГОСТ 26951-86 модифицированный (Егоровым В.И. 2009). В баночки к 20 г почвы добавляли 50 мл алюмокалиевых квасцов и выдерживали 1 сутки. Для измерения нитрат ионов использовали рН-метр. После того как откалибровали прибор используя стандартные растворы, приступили к измерению pC_{NO_3} . Перед измерением нитратный ионоселективный электрод тщательно поласкали дистиллированной водой и выдержали его в дистиллированной воде в течение 10 мин. Электродную пару погрузили в растворы сравнения, начиная с меньшей концентрации и определили ЭДС. После градуировки прибора электроды, тщательно поласкали дистиллированной водой, промокли фильтровальной бумагой и приступают к определению нитратов в суспензиях. Перед измерениями суспензии взболтали. Электродную пару погрузили в суспензию и сняли показания прибора через 1 минуту после прекращения заметного дрейфа показаний прибора. Массовую долю азота нитратов в почве определяли по таблице пересчета pC_{NO_3} в массовую долю азота нитратов в почве [2].

2.3.Определение микромицетов.

Выделение микроскопических грибов проводили модифицированным методом посева разведенных до концентрации 5×10^3 мг/л и 5×10^4 мг/л образцов (в объеме 0,3 мл) на питательные среды Чапека и Сусло-агар в чашках Петри. Анализ проводили в трех повторностях. Общее число колониеобразующих единиц подсчитывали по формуле:

$$КОЕ = (a+a') * b/c$$

где, $a+a'$ – сумма колоний с каждой чашки Петри;

b – разведение образца;

c – сумма нанесенного инокулята во всех повторностях.

Для идентификации грибов использовали традиционные определители [3].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Результаты исследования содержания нитратов

В ходе работы нами было установлено, что среднее значение содержания нитратов в почве составляет 14,76 мг на кг почвы. При этом минимальное значение – 3,3 мг на кг почвы, максимальное – 34,7 мг на кг почвы. Эти значения не превышают ПДК равную 130 мг на кг почвы [4].

3.2 Результаты исследования почвенных микромицетов

В результате исследования выявлены небольшие различия по общему содержанию колониеобразующих единиц (КОЕ) микромицет в восьми взятых образцах почв. Численность КОЕ грибов во всех образцах составляет 7×10^3 - $12,5 \times 10^4$ на среде Чапека, и $3,3 \times 10^3$ - $23,7 \times 10^4$ – на среде Сусло-агар. Наибольшее количество КОЕ/г наблюдалось в образце 4 на двух питательных средах.

Из восьми образцов почв, взятых в различных районах города, выделено и идентифицировано до рода 7 родов микроскопических грибов. Самыми распространенными в исследуемых почвенных образцах являются представители рода *Penicillium*, составляющие 33,3% от общего числа выделенных изолятов. В то время как представители родов *Trichoderma* и *Gliocladium* в сумме составляют 33,3% от общего числа выделенных изолятов, 25% выделенных изолятов приходится на роды *Aspergillus* и *Alternaria*, оставшиеся 8,4 % приходятся на *Rizopus* и *Fusarium*.

Сопоставляя результаты двух исследований можно заметить, что содержание нитратов и количество КОЕ микромицетов, имеют определенную взаимосвязь. Проведение корреляционного анализа показывает, что эти значения имеют положительную зависимость друг от друга (коэффициент корреляции для КОЕ на среде Чапека составляет 0,54; КОЕ на среде Сусло-агар – 0,79). В пробе почвы отобранной из Лядского сада, где содержание азота в форме нитратов наибольшее, число КОЕ максимально; в пробе отобранной возле компании «КАН авто» наоборот, наблюдается минимальное содержание азота, и КОЕ. Проводя сравнительный анализ КОЕ микромицетов проб взятых в разное время года, можно сделать о том, что весной количество спор микромицетов на порядок увеличивается. Вероятно, это связано с улучшением условий для роста и размножения микромицетов т.е. потеплением, увеличением длины светового дня. Основываясь на предыдущее исследования, также можно предположить, что количество нитратов в почве, также увеличивается, но это нужно проверить с помощью соответствующих исследований.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые было изучено загрязненность микромицетами и азотосодержащими соединениями почв лесопарковых зон города Казань.

2. Было выявлено присутствие в пробах почв токсинообразующих микроскопических грибов: *Alternaria* sp., *Gliocladium* sp., *Penicillium* sp., *Aspergillus* sp., *Rizopus* sp., *Fusarium* sp., *Trichoderma* sp.

3. Максимальная обсемененность микромицетами в осенний период установлена в Лядском саде ($12,5 \times 10^4$ на среде Чапека и $23,7 \times 10^4$ на среде Сусло-агар), минимальное – возле компании «КАН

авто» ($7,0 \times 10^3$ на среде Чапека и $3,3 \times 10^3$ на среде Сусло-агар). В весенний период максимальные и минимальные значения практически соответствуют на те же точки пробоотбора.

4. Максимальное количество азота в форме нитратов в осенний период обнаружено в Лядском саде ($34,7 \pm 0,8$ мг на кг почвы) и минимальное – возле компании «КАН авто» ($3,3 \pm 0,3$). По определению в почвах весны 2014 года и лета 2014 года анализы не закончены.

5. Была выявлена прямая зависимость содержания микромицет в почве от уровня азота в форме нитратов (данные за осень-2014) (коэффициент корреляции для нитратов и КОЕ на среде Чапека составляет 0,54; КОЕ на среде Сусло-агар – 0,79).

В заключении можно сказать, что при усовершенствовании данных исследования, при дальнейшем изучении, можно будет определять уровень обсемененности почв токсинообразующих микромицетов при помощи анализов на нитраты. Так как, исследование на содержание нитрат ионов, является менее трудоемким и более быстрым процессом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]ГОСТ 17.4.3.01-83 *Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб*
- [2]ГОСТ 26951-86. *Почвы. определение нитратов ионометрическим методом. // Нормативные документы. - М.: Изд-во Стандартов, 1986.- 8 с.*
- [3]Литвинов М.А. *Определитель микроскопических почвенных грибов / Л.: Изд-во «Наука», Ленингр. отд.,1967. - 303 с.*
- [4]ГН 2.1.7.2041-06 *«Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве»*

ПОДБОР СИСТЕМЫ ЭКСПРЕССИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ БЕЛКОВ

С.С. Горина, Я.Ю. Топоркова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский институт биохимии и биофизики Казанского научного
центра Российской академии наук (420111 г.Казань ул. Лобачевского
д.2/31 а/я 30)

e-mail: gsvetlana87@gmail.com

1. ВВЕДЕНИЕ

При получении рекомбинантных белков исследователи зачастую сталкиваются с трудностями по подбору и оптимизации гетерологической системы экспрессии. Главными критериями в выборе являются эффективная наработка целевого белка, а также получение его в функционально активном состоянии и стабильность в выбранной системе. Немаловажным критерием также является дешевизна компонентов системы. В связи с этим, задачей данного исследования является сравнительная характеристика бактериальной и растительной систем экспрессии гетерологичных генов с целью выявления наиболее оптимальной для соответствующих целевых белков.

В качестве модельных объектов нами были выбраны растительные цитохромы P450 семейства CYP74 занимающие ключевое место в липоксигеназном сигнальном каскаде – источнике биологически активных соединений – оксипинов, интерес к которым обусловлен высокой практической значимостью веществ этого класса. Оксипины ответственны за многие свойства растений (технологические, органолептические и лечебные), характеризующие их в качестве сырья для медицинской, пищевой и парфюмерной промышленности.

В настоящее время для наработки белков, вакцин, используемых в терапии, и моноклональных антител используются разнообразные системы экспрессии, каждая из которых имеет свои недостатки, связанные с посттрансляционными модификациями (гликозилирование, фосфорилирование и др.), скоростью и продолжительностью наработки продукта, высокой стоимостью и т.д.

В качестве систем экспрессии в бактериях нами были выбраны штаммы *Escherichia coli* (Tuner(DE3)pLysS, Rosetta-gami(DE3)pLysS В (Novagen, США)) с соответствующими векторами pET-32Ek/LIC и pET23a. Растительная система экспрессии включает клетки *Agrobacterium*

tumefaciens, с помощью которых трансформировали растения семейства пасленовых и крестоцветных векторами, сконструированными на основе Ti-плазмиды. Обе системы являются экономически выгодными, поэтому могут быть использованы в промышленных масштабах. Однако необходимо правильно выбирать подходящую систему из двух.

2. ОПИСАНИЕ СИСТЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ БЕЛКОВ

2.1 Бактериальная система

Выбор гетерологической системы экспрессии на основе штаммов *Escherichia coli* связан с легкостью культивирования и быстрой скоростью роста данного организма, а также небольшими экономическими затратами. При этом нами была выбрана наиболее мощная в настоящее время система клонирования и экспрессии рекомбинантных белков в *E. coli* – система pET (рис. 1) (Novagen, США).

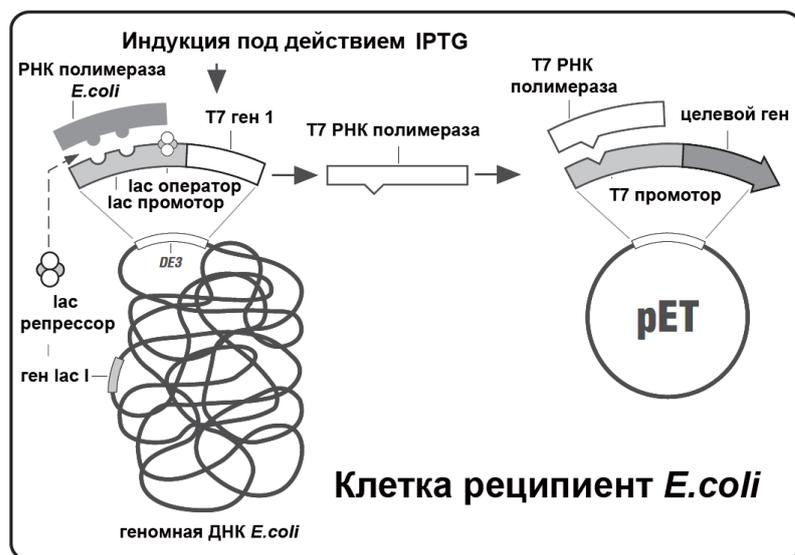


Рис. 1. Система экспрессии в клетках *E. coli* на основе векторов pET.

Целевые гены клонируют в векторах pET под контролем сильных сигналов начала транскрипции и трансляции бактериофага T7; экспрессия индуцируется обеспечением источника T7 РНК-полимеразы в клетке-реципиенте. T7 РНК-полимераза настолько активна, что при полной индукции практически все ресурсы клетки тратятся на экспрессию целевого гена; желаемый продукт может составлять более 50% общего клеточного белка через несколько часов после индукции. Хотя эта система очень мощная, можно снизить уровень экспрессии снижением концентрации индуктора, что может улучшить растворимость некоторых целевых белков. Другим важным преимуществом этой системы является возможность в отсутствие индукции поддерживать целевые гены в молчащем (нетранскрибируемом) состоянии.

В качестве экспрессирующих были выбраны векторы рЕТ-32Ек/ЛІС и рЕТ-23а, содержащие последовательность, кодирующую несколько дополнительных гистидиновых остатков для очистки с помощью нативной или денатурирующей металлоаффинной хроматографии. Кроме того, в состав вектора рЕТ-32Ек/ЛІС дополнительно входит последовательность, присоединяющая тиоредоксин к N-концу целевого белка, что способствует увеличению гидрофильности белка и образованию дисульфидных связей.

С помощью системы рЕТ были получены и охарактеризованы следующие ферменты СУР74: алленоксидсинтаза LeAOS3 томата, гидропероксидлиаза MtHPL люцерны, дивинилэфирсинтазы LuDES льна [1], NtDES табака [5], RaDES лютика [2], SM1 и SM3 селлагинеллы. Однако для отдельной группы белков этого семейства – эпоксиалкогольсинтаз – данная система оказалась неподходящей вследствие необходимости посттрансляционной модификации.

2.2 Растительная система

Быстрое развитие методов молекулярной биологии и генной инженерии, включающих манипуляции с ДНК и РНК *in vitro* и методики, позволяющие получать культуры клеток растений, из которых с помощью фитогормонов можно получить полноценное растение, привело к появлению нового направления в биологии – генной инженерии растений.

В настоящее время трансгенные растения широко используются для создания устойчивых форм ценных сельскохозяйственных культур. Кроме того, трансгенные растения используются для выполнения биотехнологических целей, в частности получения рекомбинантных белков, например, медицинского назначения. В первую очередь, трансгенные растения, как и другие эукариоты, характеризуются корректной посттрансляционной модификацией, сборкой и сворачиванием [6]. Кроме того, по сравнению с клетками насекомых и животных трансгенные растения являются более дешевой и безопасной системой получения рекомбинантных белков медицинского назначения, поскольку в растительных тканях отсутствуют патогены животных – вирусы и прионы.

В последнее время наиболее распространенными являются экспрессионные векторы для трансформации растений на основе бинарных Ti-плазмид *Agrobacterium tumefaciens* [3-4]. В настоящей работе используется система двух векторов, один из которых является промежуточным носителем целевого гена, тогда как второй является окончательным носителем целевого гена. Им трансформируют клетки *A. tumefaciens*, которые выращивают в большом объеме и полученной культурой инъецируют растение, в котором предполагается получение белка. Через несколько суток из тканей растений, в которых произошла

трансформация, экстрагируют растворимые белки. Из полученного экстракта целевой белок выделяют методом металлоаффинной хроматографии, для чего в конструкцию вектора введена последовательность, кодирующая несколько гистидиновых остатков на одном из концов целевого белка. Выбор растения обуславливается, в первую очередь, отсутствием белков, сходных по физико-химическим свойствам с целевым (рис. 3). Данная система экспрессии позволила получить значительное количество активного препарата эпоксиалкогольсинтазы GmEAS сои.

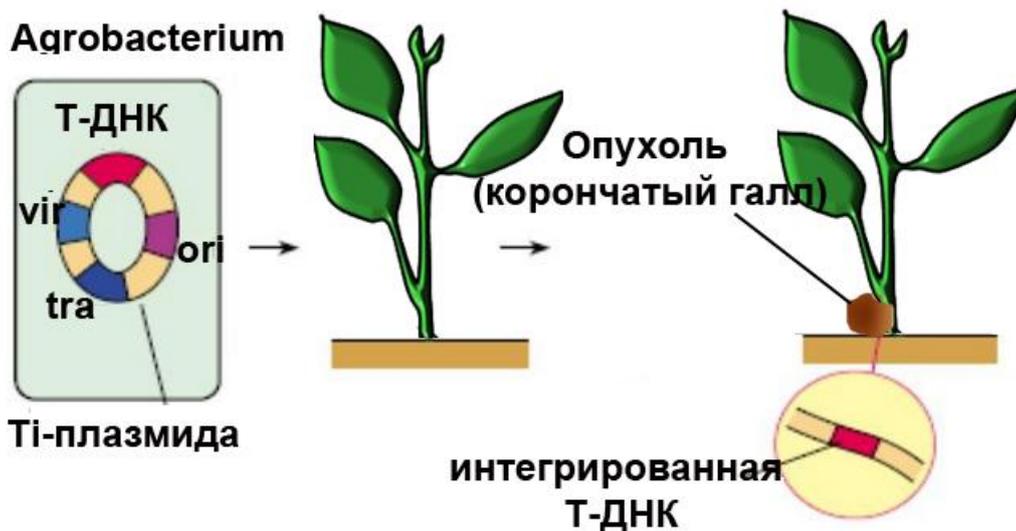


Рис. 2. Схема системы экспрессии на основе агробактериальной трансформации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Y.V. Gogolev, S.S. Gorina, N.E. Gogoleva, Y.Y. Toporkova, I.R. Chechetkin, A.N. Grechkin // *BBA – Molecular and Cell Biology of Lipids*. – 2012. – V.1821. – P.287-294.
- [2] S.S. Gorina, Y.Y. Toporkova, L.S. Mukhtarova, I.R. Chechetkin, F.K. Mukhitova, Y.V. Gogolev, A.N. Grechkin // *BBA – Molecular and Cell Biology of Lipids*. – 2014. – 1841(9) – P. 1227-1233.
- [3] Hellens R., Mullineaux P., Klee H. // *Trends Plant Sci*. 2000. V. 5. P. 446–451.
- [4] Nakagawa T., Suzuki T., Murata S. et al. // *Biosci. Biotechnol. Biochem*. 2007. V. 71. №8. P. 2095-2100.
- [5] Y.Y. Toporkova, V.S. Ermilova, S.S. Gorina, L.S. Mukhtarova, Y.V. Gogolev, A.N. Grechkin // *FEBS Letters*. – 2013. – V. 587. – P. 2552-2558.
- [6] Fischer R., Schilberg S., Helliwig S. et al. GMP issues for recombinant plant-derived pharmaceutical sd proteins // *Biotechnology Advances*. 2012. Vol. 30. P. 434-439.

НАПРАВЛЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОСНОВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРМЕНТОВ ПУТЕМ РЕКОНСТРУКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗНАЧИМЫХ ДОМЕНОВ

В.С. Ермилова, Я.Ю. Топоркова

*Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН (420111 г.
Казань ул. Лобачевского д. 2/31)
e-mail:ntdes@mail.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Липоксигеназный каскад является источником физиологически активных окисленных производных жирных кислот – оксилипинов. У высших растений оксилипины отвечают за морфогенез, регуляцию роста, а также участвуют в формировании системной устойчивости к биотическим и абиотическим стрессовым факторам [1]. Кроме высших растений эти соединения и ферменты их биосинтеза обнаружены у бурых и красных водорослей, бактерий, пластинчатых, кораллов и хордовых [2].

В экономическом аспекте актуальными являются исследования липоксигеназного каскада масличных, зерновых и технических культур, а также лекарственных растений. Оксилипины во многом определяют ценные технологические, органолептические и лечебные свойства этих растений, которые могут быть востребованы в медицинской, пищевой и парфюмерной промышленности. Они являются сигнальными соединениями, обеспечивающими защитный ответ растений на клеточном, организменном, популяционном и межвидовом уровне, что может быть использовано в агропромышленном производстве и биотехнологии.

Ключевыми ферментами липоксигеназного каскада являются липоксигеназы и цитохромы семейства CYP74 суперсемейства P450. Продукты липоксигеназной реакции – гидроперекиси жирных кислот – преобразуются при участии ферментов CYP74: алленоксидсинтаз (АОС), гидропероксидлиаз (ГПЛ), дивинилэфирсинтаз (ДЭС). Алленоксидсинтазы и дивинилэфирсинтазы являются дегидразами, в то время как гидропероксидлиазы – изомеразы.

2. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ФЕРМЕНТОВ МЕТОДОМ САЙТ-НАПРАВЛЕННОГО МУТАГЕНЕЗА

Объем экспериментальных и теоретических данных, накопленный в разных лабораториях мира, существенно расширил представления о механизмах ферментативного катализа. В то же время, недостаточное исследование фермент-субстратных комплексов для ферментов CYP74 не позволяют проводить высокоточное моделирование взаимодействия субстрата и активного центра, а также проводить поиск ингибиторов липоксигеназного каскада. Однако такие данные являются крайне необходимыми для поиска лекарственных средств-ингибиторов ферментов липоксигеназного каскада млекопитающих, участвующих в процессах воспаления и развития опухолей [3]. За последнее десятилетие изучена первичная структура нескольких десятков ферментов CYP74. Несмотря на вариабельность аминокислотных последовательностей, пространственная структура этих ферментов оказалась высоко консервативна. В этой связи особенно актуальной представляется задача по идентификации первичных детерминант катализа CYP74. Их идентификация откроет возможности для целенаправленного изменения характера катализа CYP74 и других ферментов и создания технологии управления реакциями превращения липидов путем реконструкции функционально значимых белковых доменов, в результате чего будут получены новые ферменты с заданными изменениями основных каталитических свойств.

К настоящему времени нами проведены сравнительные исследования первичной структуры различных белков CYP74 и анализ трехмерных моделей *in silico*, которые позволили выявить ключевые особенности их структур. На основании полученных данных была сформирована теоретическая модель механизма катализа CYP74 (рис. 1) и сделаны предположения относительно возможных результативных модификаций функционально значимых доменов. Выполненные в соответствии с ними реконструкции этих доменов методами сайт-направленного мутагенеза привели к направленным модификациям активных центров ферментов CYP74. В результате единичных аминокислотных замен алленоксидсинтаза томата LeAOS3 частично, либо полностью была превращена в гидропероксидлиазу [4]; гидропероксидлиаза MtHPL люцерны – в эпоксиалкогольсинтазу [5]; дивинилэфирсинтаза LuDES льна – в алленоксидсинтазу [5] или эпоксиалкогольсинтазу; дивинилэфирсинтаза NtDES табака – в алленоксидсинтазу [6], гидропероксидлиазу или эпоксиалкогольсинтазу (рис. 1).

Разработаны системы получения и препаративной очистки липоксигеназ и цитохромов растений, способные найти применение в промышленности. Ферменты с измененными каталитическими свойствами будут использованы для создания генетически

модифицированных растений, удовлетворяющих требованиям современного сельскохозяйственного производства, и станут основой инновационных технологий переработки сырья с использованием биокатализаторов, в том числе иммобилизованных ферментов.

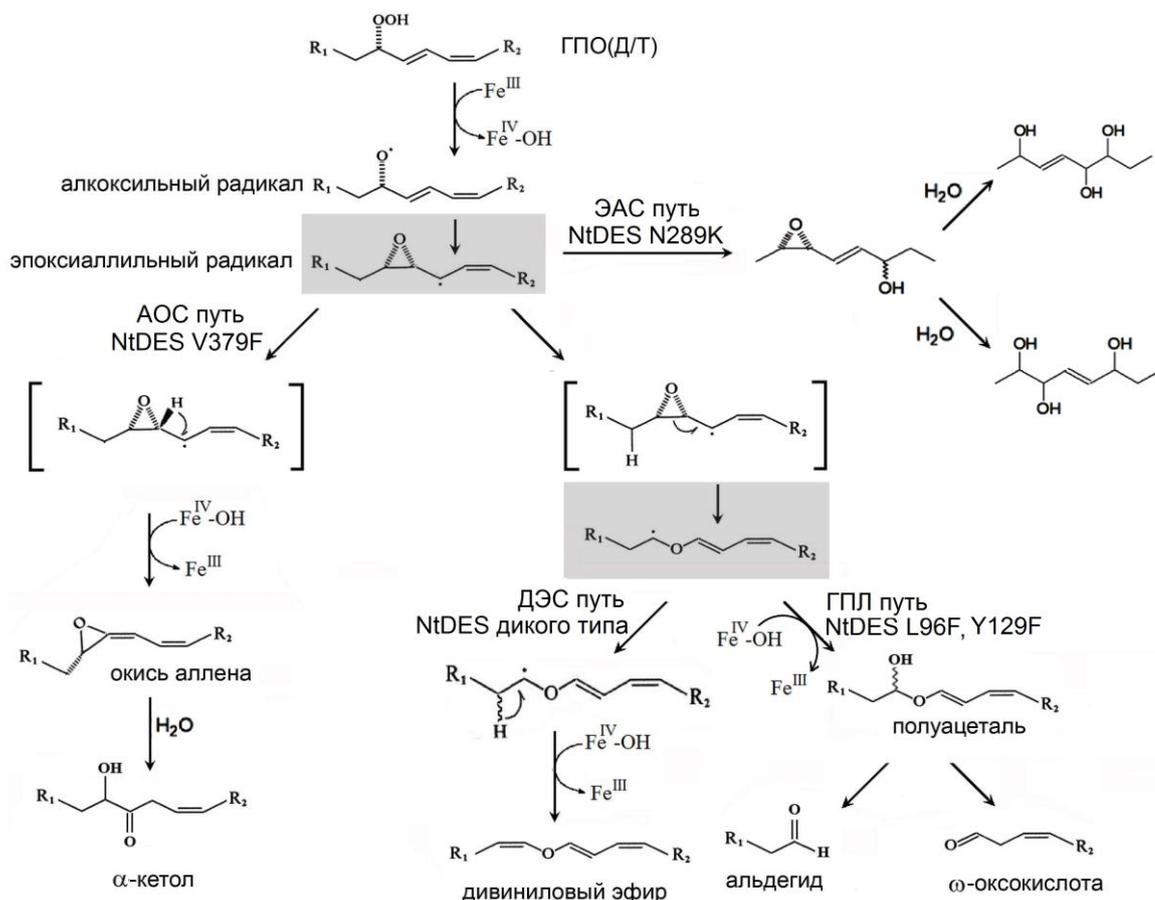


Рис. 1. Общая схема реакций, катализируемых ферментами CYP74 и их мутантными формами. Выделены стадии реакций, в которых происходит переключение типа катализа в результате единичных аминокислотных замен. LeAOS3 и ее мутантные формы инкубировали с (9S)-ГПОД; R₁ = -(CH₂)₆COOH, R₂ = -(CH₂)₄CH₃. LuDES и MtHPL и их мутантные формы инкубировали с (13S)-ГПОТ; R₁ = -CH=CHCH₂CH₃, R₂ = -(CH₂)₇COOH.

Качественное изменение ферментативного катализа при сайт-направленном мутагенезе представляет потенциальный интерес для практического использования в биоинженерии. Результаты работы способствуют разработке алгоритмов направленной модификации белков с целью получения ферментов с заданными свойствами.

В рамках приоритетных направлений выявление первичных детерминант катализа ферментов липидного метаболизма растений для создания новых ферментов с заданными изменениями ферментативных свойств представляется несомненно актуальным исследованием, в соответствии с современными тенденциями развития науки. Это

впервые позволит решить фундаментальные и прикладные проблемы, связанные с механизмами ферментативного катализа, продукцией физиологически активных соединений, разработкой новых технологических подходов и станет шагом на пути создания искусственных ферментов с заданными свойствами катализа, что значительно усилит мировые позиции в соответствующих областях отечественной науки и производства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И.А. Тарчевский, *Сигнальные системы клеток растений*, Наука, Москва (2002).
- [2] D.S. Lee, P. Nioche, M. Hamberg, C. S. Raman, *Nature* **455** (2008) 363–370.
- [3] Kawakami Y, Kubota N, Ekuni N, Suzuki-Yamamoto T, Kimoto M, Yamashita H, Tsuji H, Yoshimoto T, Jisaka M, Tanaka J, *Biotechnol Biochem Biosci* **73** (2009) 1811- 1817.
- [4] Y.Y. Toporkova, Y.V. Gogolev, L.S. Mukhtarova, A.N. Grechkin, *FEBS Letters*. **582** (2008) 3423-3428.
- [5] Я.Ю. Топоркова, Е.В. Осипова, Л.Ш. Мухтарова, Ю.В. Гоголев, А.Н. Гречкин. Доклады Академии наук **435** (2010) 117-120.
- [6] Y.Y. Toporkova, V.S. Ermilova, S.S. Gorina, L.S. Mukhtarova, Y.V. Gogolev, A.N. Grechkin, *FEBS Letters*. **587** (2013) 2552-2558.

ДИЗАЙН МИКОБАКТЕРИАЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ И ИХ ДИАГНОСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Г.Г. Казарян

*Казанская государственная академия ветеринарной медицины
им. Н.Э.Баумана (420029, г.Казань, ул. Сибирский тракт, д.35)
e-mail: gevorg.kazarian@mail.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых и совершенствование внедряемых средств и методов диагностики является одним из приоритетных инновационных направлений биотехнологии. Особое место в этом занимают иммуноаналитические методы с применением мультиплексных технологий, позволяющие проводить ускоренные серологические исследования к нескольким антигенам и быстро выявить заболевание человека или животного.

Одной из серьезных проблем как в России, так и во всем мире, остается туберкулез [1]. Своевременное выявление инфицированных и больных на ранних стадиях заболевания, скрытых (латентных) форм, остается актуальной задачей современной медицины и ветеринарии, а наслаивание присутствующих в организме других патологических процессов (например, при ВИЧ-инфекции) [2], циркуляция генетически разнообразных патогенных штаммов микобактерий, включая антибиотикоустойчивые, негативно воздействуют на эффективность классических приемов диагностики туберкулеза, таких как, например, туберкулинизация (Манту).

Несмотря на то, что разработкой серологической диагностики туберкулеза занимаются ученые разных стран, этот метод все еще остается несовершенным. Сложность заключается в том, что нет уникального антигена, который позволял бы выявлять инфицированных людей или животных на любой стадии заболевания. А разнообразие микобактериальных антигенов (секретируемых и клеточной стенки) [3], которые могут быть использованы для создания диагностикумов, имеют свои сложности: с одной стороны это работа с живым опасным возбудителем, с другой - экстракция и очистка, так как это довольно сложный, трудоемкий процесс, зачастую заканчивающийся неудачами (слишком малая концентрация, загрязненность более мелкими белками и полисахаридами и т.д.). Использование генно-инженерных технологий позволило создать рекомбинантные белки, обладающие

антигенными свойствами. Они широко внедряются в биотехнологию создания диагностикумов и вакцин. Менее популярным является одно из новых направлений – использование синтетических пептидов микобактериальных антигенов. Несмотря на то, что это наиболее простой, менее трудоемкий, безопасный подход в создании диагностикумов, он тоже имеет свои недостатки: изыскание коротких аминокислотных последовательностей антигена, которые бы являлись его иммуногенным эпитопом, соотношение гидрофобных и гидрофильных участков пептида, стойкость, растворимость в стандартных растворах, возможность прикрепляться к поверхности лунки планшеты для иммуноферментного анализа, и т.д.

Вышесказанное стало основанием цели наших исследований, которая заключалась в изыскании пептидных антигенов для диагностики туберкулеза.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На первом этапе (дизайн пептидов), используя методы биоинформатики, провели селекцию различных участков аминокислотных последовательностей четырех микобактериальных антигенов: секретируемых (ESAT-6 и CFP-10) и клеточной стенки (MPB70 и MPB83). Эти антигены были отобраны в связи с их высокими иммуногенными свойствами.

В поисковой системе базы данных «Standard Protein BLAST» NCBI [4] выискивали иммуногенные участки указанных антигенов, после чего проверяли их соответствие антигенам *Mycobacterium tuberculosis* и *M.bovis*, для чего проводили анализ в этой же системе, с использованием биоинформационной программы «BLASTP 2.2.30+» [5]. При этом учитывали максимальное совпадение участков аминокислотных последовательностей с искомыми и минимальное – с другими микроорганизмами, которые могли бы давать кросс реакции при проведении иммуноанализа.

Далее проводили анализ физико-химических свойств пептидов, для чего использовали программу «Peptide Calculator», Vachem [6]. Учитывали молекулярный вес, изоэлектрическую точку, конечный электрический заряд при нейтральной pH, среднюю гидрофильность, соотношение гидрофильных остатков к общему числу остатков, а также анализировали графики гидрофобности пептида.

Синтез сконструированных пептидов проводили во внешней организации.

Второй этап проводили в Научно-инновационном центре ФЦТРБ-ВНИВИ (г.Казань), суть которого заключалась в оценке диагностической эффективности разработанных пептидов. Для этого ставили мультиплексный иммуноанализ по ранее описанной процедуре

[7] с заведомо положительными и отрицательными сыворотками крови. Учитывали не только уровень выявляемости инфицированных, но и процент ложноположительных и ложноотрицательных результатов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Нами были выявлены иммуногенные участки аминокислотных последовательностей всех микобактериальных антигенов (ESAT-6, CFP-10, MPB70 и MPB83). Для дальнейших исследований были отобраны участки длиной 12-30 аа, которые не давали большой вероятности совпадений с участками других микроорганизмов. В некоторых случаях при дизайне пептидов, последовательности модернизировали, добавляя к N-концу определенные аминокислоты. В частности, для понижения гидрофобности встраивали K (Lys), D (Asp), R (Arg) и/или E (Glu). Сконструированные таким образом пептиды были направлены в стороннюю организацию для проведения синтеза.

Синтезированные пептиды растворяли в дистиллированной воде с конечной концентрацией 2мг/мл. В случаях, когда это было невозможно, использовали ДМСО. Подготовленные таким образом синтетические пептиды хранили при температуре -20°C.

Перед проведением мультиплексного иммуноанализа пептиды размораживали, смешивали с буферным раствором для антигенов (рН 9,5) до конечной концентрации 5мкг/мл. Готовые рабочие разведения наносили в микропланшеты в виде точек в объеме 10нл, используя прибор BioDot1500.

При постановке мультиплексного анализа было выявлено, что с одним вариантом пептида антигена MPB70 реагировало более 90% заведомо положительных сывороток. При этом уровень антител варьировал от 3000 до 65000 относительных световых единиц (ОСЕ). Однако с этим пептидом обнаруживались и ложноположительные результаты – примерно в 4% заведомо отрицательных сывороток наблюдалась неспецифическая реакция, хоть она и не превышала уровень 16000 ОСЕ. Второй пептидный вариант этого антигена был менее активным – 88% ложноотрицательных.

Пептиды антигенов ESAT-6 и CFP-10 хоть и проявили высокую активность (уровень антител 20000-65000 ОСЕ), но процент выявляемости инфицированных был не так высок – 6-22%. Вероятно это связано со спецификой самих антигенов, так как они по своей природе являются секретлируемыми на ранних стадиях развития туберкулеза [8] и, зачастую, антитела к ним на более поздних стадиях заболевания и при латентных формах уже не обнаруживаются. Однако эффективность их использования также может быть основанной, так как выявление заболевания на ранней стадии позволит провести своевременное лечение больного, а

прослеживание динамики развития антителогенеза к этим антигенам – устанавливать эффективность назначенных антитуберкулезных процедур.

MPB83, равно как и MPB70, является антигеном клеточной стенки микобактерий. Его особенностью является высокая специфичность к *M.tuberculosis* и *M.bovis* [8]. В наших исследованиях синтетические пептиды MPB83 также не дали ложноположительных результатов. Уровень антител в сыворотках крови к одному из вариантов пептидов варьировал в пределах 6000-48000 ОСЕ. Процент выявляемости больных составил 81%. Вторым вариантом не показал никаких реакций. Вероятно это связано с тем, что сконструированный участок последовательностей аминокислот был недостаточным, чтоб покрыть всю зону иммуногенного эпитопа, или же эти последовательности не позволяют пептиду прикрепиться на поверхности лунок микропланшет.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение синтетических пептидов в диагностических целях – высокоэффективный, безопасный и малотрудоемкий способ. Ниши исследования подтвердили возможность диагностики туберкулеза с использованием пептидов таких антигенов как ESAT-6, CFP-10, MPB70 и MPB83. Мультиплексный иммуноанализ увеличивает вероятность выявления инфицированных и больных и снижает возможность проявления ложноположительных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н.М.Колычев, *Вестник ветеринарии*, **61** (2012) 70-74
- [2] P.Mo, Q.Zhu, C.Teter, R.Yang, L.Deng, Y.Yan, J.Chen, J.Zeng, XE.Gui, *Int J Infect Dis.*, **28** (2014) 95-100.
- [3] A.Wadhwa, R.E.Johnson, C.G.Mackintosh, J.F.Griffin, W.R.Waters, J.P.Bannantine, S.Eda, *BMC Vet Res.*, **9** (2013) 256.
- [4] *Standard Protein BLAST*, The National Center for Biotechnology Information [Электронный ресурс]. URL: <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>.
- [5] S.F.Altschul, T.L.Madden, A.A.Schäffer, J.Zhang, Z.Zhang, W.Miller, D.J.Lipman, *Nucleic Acids Res.*, **25** (1997) 3389-3402.
- [6] *Peptide Calculator*, Bachem [Электронный ресурс]. URL: <http://www.bachem.com>
- [7] Э.А.Шуралев, *Ветеринарный врач*, **5** (2012) 30-33.
- [8] Э.А.Шуралев, М.Н.Мукминов, К.Велан, Д.Кларк, *Ветеринария*, **8** (2013) 54-57.

БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОБНОЙ ПРОТЕИНАЗЫ НА ОСНОВНЫЕ БЕЛКОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ МЯСНОГО СЫРЬЯ

А.З. Каримов, В.Я. Пономарев, Э.Ш. Юнусов, М.Р. Шарипова

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, Казанский федеральный университет, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
e-mail: v.y.ponomarev@gmail.com*

Рост производства и потребления мясопродуктов в нашей стране вызывает необходимость изыскания новых путей повышения технико-экономической эффективности производства и улучшения качества готовой продукции. В успешном решении этих задач большая роль принадлежит интенсификации технологических процессов, использованию современных достижений технической биохимии и, в частности, применению протеолитических ферментных препаратов для обработки мяса.

За последние годы значительно расширились знания о свойствах и механизме действия протеолитических ферментов, а также о функциях протеаз у животных, растений и микроорганизмов. Установлено, что протеолиз играет не только ключевую роль в белковом обмене живых организмов, но и принимает активное участие в формировании и распаде биологически активных белков и пептидов – ферментов, гормонов, токсинов, нейропептидов и т.д. Особое значение приобретает изучение протеолитических ферментов микроорганизмов. Поиски и сравнительное изучение новых ферментов из различных источников важны в теоретическом аспекте, позволяют определить функционально важные элементы и структуры, а также способствуют развитию эволюционных представлений. Опыт практического применения ферментов для обработки мяса, накопленный в нашей стране и ряде зарубежных стран (США, Канада, Франция и др.), свидетельствует что этот способ обработки весьма эффективен для размягчения жесткого мяса [1]. Поэтому выделение и исследование протеиназ микроорганизмов, в частности, их каталитических свойств и субстратной специфичности, представляет значительный практический интерес.

Среди прокариот наиболее удобными объектами для изучения и промышленного использования являются представители рода *Bacillus*. Бациллы привлекают внимание исследователей как непатогенные, легко культивируемые промышленные продуценты внеклеточных ферментов, в том числе и чужеродных мутантных белков [2].

Сотрудниками Казанского (Приволжского) федерального университета (А. М. Марданова, Л. А. Маликова, Н. П. Балабан, Н. М. Замалютдинова, М. Р. Шарипова) выделена протеиназа, секретируемая бациллами в среду на разных фазах роста. По характеру гидролиза специфических хромогенных субстратов и типу ингибирования фермент относится к субтилизиноподобным сериновым протеиназам.

Представлялось интересным изучить этот фермент и оценить возможность его применения в технологии мясных продуктов для производства соленых деликатесных изделий. Наряду с этим изучение данного препарата пополнит сведения о протеазах, в частности, о сериновых протеиназах, отдельные представители которых изучены еще недостаточно.

Применение протеолитических ферментных препаратов при обработке мяса с низкими функционально-технологическими свойствами позволит скорректировать его качественные характеристики и увеличить выход готовой продукции за счет целенаправленного воздействия на белковые комплексы.

Мясное сырье с повышенным содержанием соединительной ткани обрабатывали ферментным препаратом в дозировке 0,1% (при протеолитической активности на стандартном белковом субстрате казеине по Гаммерстену – 400 ед/г), что обусловлено ранее проведенными исследованиями о влиянии протеаз на свойства мясного сырья и руководствуясь имеющимися литературными данными. В процессе проведения эксперимента изучали влияние ферментативной обработки на степень гидролиза белков, процессы убыли субстрата и накопления высоко и низкомолекулярных продуктов (поли-, олигопептиды, аминокислоты). Анализ вели используя белковые фракции водорастворимых (представители: миоглобин, оксимиоглобин, миоальбумин, кельмодулин и др.) и солерастворимых белков мяса (представители: миозин, актин, актомиозин, тропонин, тропомиозин и др.), которые представляю особенный интерес для технологов мясной отрасли, так как отвечают за создание стабильной эмульсии и проявление основных функционально-технологических свойств фарша (влагосвязывание и влагоудержание), что в свою очередь влияет на такой важнейший технологический и экономический показатель процесса приготовления эмульгированных мясопродуктов как выход.

Оценку вели при методами спектрометрии оценивая состояние основных хромофоров мясного сырья. В биологии хромофорами называют молекулярные группы, поглощающие свет. Спектры поглощения света веществом определяются разностью энергий между энергетическими уровнями при переходе электрона с нижнего уровня на верхний. В случае молекулярного состава вещества эти уровни зависят от свойств входящих в него молекул, а также вероятностями перехода между уровнями. Разность энергий определяет длину волны,

на которой происходит поглощение света, вероятность перехода - коэффициент поглощения вещества. Для биологически важных молекул характерны широкие полосы поглощения, обусловленные электронными, колебательными и вращательными уровнями [3].

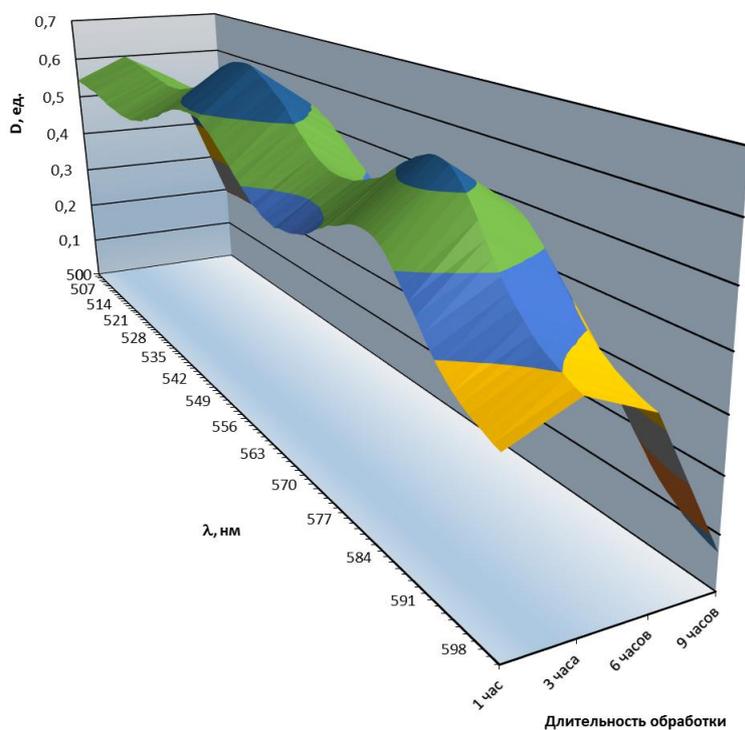


Рис. 1 - Динамика изменения количества хромофоров мяса в процессе ферментативной обработки

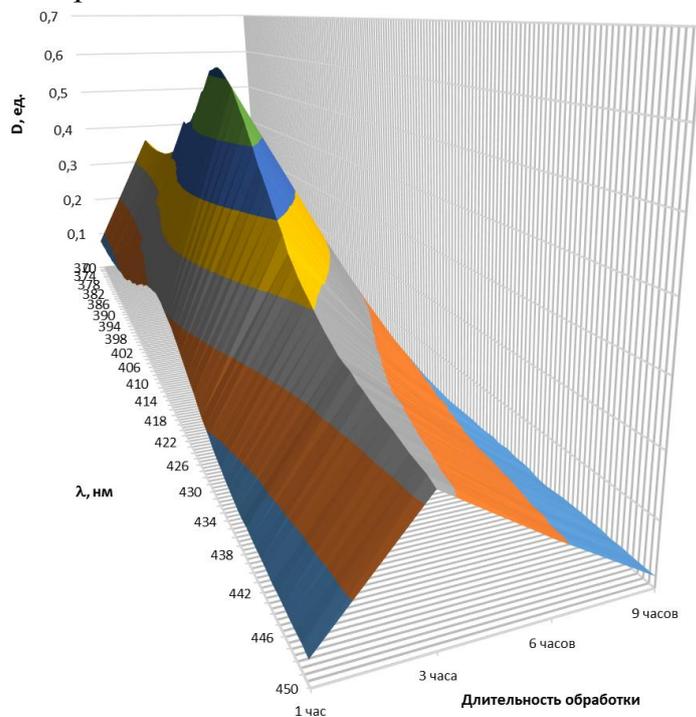


Рис. 2 - Влияние ферментативной обработки на накопление низкомолекулярных продуктов гидролиза в белковых фракциях

В исследуемых образцах, отмечены пики при длине волны 420 нм, характеризующей наличие в системе соединений имеющих в составе порфириновое кольцо, наблюдающееся у белков имеющих в своем составе железопорфирин, или гем. Интенсивность данного пика напрямую связана с количеством пигментов в мясе ответственных за формирование цветности мышечных волокон. Наличие высокоинтенсивного пика в области Соре (420 нм) свидетельствует о наличии более темной окраски мяса первого сорта. Спектрофотометрия образцов мяса показала хромофоры при длине волн 540-580 нм, на которых регистрируются соединения окси- и миоглобина. Более темная окраска мяса обуславливается большим количеством в нем пигментирующих белков миоплазмы, таких как миоген и миоглобин, окси- и метмиоглобин по сравнению с мясом второго сорта, содержащим большее количество белков стромы представленным эластином и коллагеном. Также регистрировались соединения гемовой группы, оксимиоглобин, метмиоглобин, а спектры свободных аминокислот триптофан, тирозин, фенилаланин и ряд серосодержащих аминокислот цистин, цистеин и метионин.

На рисунках 1-2 представлена трехмерная графическая интерпретация результатов определения воздействия сериновой протеиназой на основные белковые компоненты мясного сырья.

Ферментативная обработка рассматриваемых фракций привела к значительным количественным и качественным изменениям белковых компонентов

Внесение протеиназы привело к снижению интенсивности спектров поглощения всех рассматриваемых белковых фракций. Независимо от сорта в мясе уменьшается полоса Соре характеризующая наличие в системе соединений мио- и гемоглобина, снижается общий белковый фон, наблюдаемый при длинах волн 200-300 нм, характерных для соединений имеющих в своем составе пептидную группу, происходит гидролиз оксиглобина. Также нами было установлено накопление в системе свободных аминокислот регистрируемых в диапазоне длин волн 210-280 нм во всех исследуемых фракциях. Следует отметить, что наиболее интенсивно процесс накопления аминокислот протекал в солерастворимых белковых фракциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Я. Пономарев, Э.Ш. Юнусов, Г.О. Ежкова, О.А. Решетник. *Биотехнологические основы применения препаратов микробиологического синтеза для обработки мясного сырья с пониженными функционально-технологическими свойствами*/ Казань: КГТУ, (2009)
2. В.Я. Пономарев, Э.Ш. Юнусов, Э.Ш. Шайхиева, Г.О. Ежкова, В.П. Коростелева, О.А. Решетник *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 93-98, (2011)
3. В.И. Кочубей. *Определение концентрации веществ при помощи спектрофотометрии*, Саратов (2008)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ САХАРОЗЫ И ТРЕГАЛОЗЫ НА ПОДВИЖНОСТЬ ЛИПИДНОГО БИСЛОЯ

Конов К.Б.¹, Исаев Н.П.², Дзюба С.А.^{2,3}

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук
РФ, РТ, 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7*

²*Институт химической кинетики и горения,
630090, Новосибирск, Институтская, 3.*

³*Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2.*

kostyakov@yandex.ru

Сахароза и трегалоза являются наиболее распространенными природными криопротекторами. Небольшая концентрация сахарозы и трегалозы в тканях животных и растений защищает клетки от повреждающего действия замораживания. Известно, что сахара не проникают внутрь клетки и, вероятно, их криозащитное действие заключается в стабилизации липидного бислоя путем взаимодействия с полярной частью мембраны. Это взаимодействие заключается в образовании множества водородных связей с полярными головками липидов. Подобное взаимодействие должно оказывать существенное влияние на подвижность липидного бислоя.

Спектроскопия импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) совместно с методом спиновых меток способна давать информацию о динамических характеристиках биологических молекул. В отличие от Мессбауэровской спектроскопии и малоуглового нейтронного рассеивания импульсный ЭПР предоставляет информацию о подвижности различных частей биологической молекулы.

В проведенных экспериментах к молекулам фосфолипидов прицеплялась спиновая метка в двух положениях вдоль ацильной цепи – к пятому атому углерода (наиболее близко к полярной части липида) и к шестнадцатому атому углерода (неполярная часть липида).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что поверхность липидного бислоя обладает теми же самыми динамическими характеристиками, что и окружающая мембрану жидкость. В то время

как глубинные слои липидного бислоя практически не подвержены влиянию жидкости.

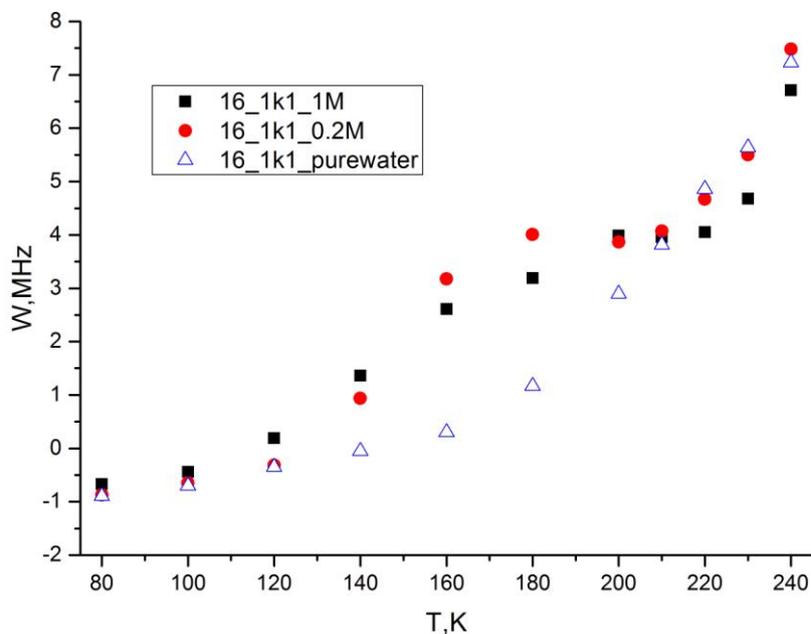


Рис. 1 Влияние сахарозы на скорость анизотропной релаксации спиновой метки в присутствии (круги, квадраты) и в отсутствие (треугольники) сахарозы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R.B. Gennis, Biomembranes (Springer, New York, 1989).
- [2] W.D. Stein and W.R. Lieb, Transport and Diffusion Across Cell Membranes (Academic, New York, 1986).
- [3] A. Schweiger and G. Jeschke, Principles of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance (Oxford University Press, Oxford, 2001).

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАРТОВЫХ КУЛЬТУР ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЯСНЫХ ПРОДУКТОВ

В.Я. Пономарев, С.В. Китаевская, Е.О. Шнип

ФГБОУ ВПО КНИТУ 420015, ул. К. Маркса, д. 68

e-mail: eshnip@mail.ru

В настоящее время часть сырья, поступающего на предприятия мясной промышленности, производится в условиях крупных животноводческих комплексов, где не всегда удается успешно сочетать увеличение объема производства мяса с сохранением его традиционных характеристик качества. [1, 2].

Длительная селекционная работа в скотоводстве и свиноводстве направлена на повышение скороспелости и мясности животных. Однако недостатки кормления и условий содержания животных в промышленных комплексах приводят к снижению сопротивляемости организма стрессам и в результате этого – изменению качества мяса, появлению свойств PSE и DFD [3].

Использование стартовых культур и биологически активных веществ (БАВ) микробного синтеза, является одним из путей решения этой проблемы [1]. Технологическое действие микроорганизмов связано с образованием специфических биологически активных компонентов: органических кислот, ферментов, витаминов и других, что способствует улучшению санитарно-микробиологических, органолептических показателей готового продукта, а также позволяет интенсифицировать производственный процесс [4]. Несмотря на достаточно обширный теоретический и экспериментальный материал, применение стартовых культур при производстве мясопродуктов, представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы являлась разработка перспективных направлений применения стартовых культур микроорганизмов для повышения качества мяса с признаками DFD и изготовленных из него мясопродуктов.

Для исследований было выбрано три вида молочнокислых заквасок – *Lactobacillus plantarum* (опыт 1), закваски на основе штаммов микроорганизмов *Bifidobacterium bifidum* (опыт 2), *Lactobacillus casei* (опыт 3). Определение содержания общего количества пигментов и технотехимические исследования вели согласно методике [5]

В работе нами были исследованы основные технологические показатели, к которым для сыровяленых изделий относятся в первую

очередь показатели выхода, а также оценен показатель, характеризующий цветность колбасных изделий по содержанию нитрозопигментов в готовом продукте

Результаты по изучению выхода готовых изделий представлены на рис. 1. В результате исследований было установлено, что при сушке-созревании колбасных батонов выход продукции уменьшался. Полученные данные хорошо согласовываются с данными по изменению содержания влаги. Для мяса NOR все рассматриваемые образцы показали тенденцию к снижению выхода, что хорошо согласуется с предыдущими экспериментальными исследованиями по изучению функционально-технологических свойств мясного сырья.

Для мяса с признаками DFD наиболее интенсивное снижение выхода на ранних этапах созревания колбас отмечено в образцах продукции, полученных с применением коммерческого препарата стартовых культур, а также штаммов *Lactobacillus casei*. Эксперименты показали, что при внесении закваски на основе *Lactobacillus casei* процессы сушки протекают более интенсивно на завершающих этапах.

Наблюдаемые явления свидетельствуют об ускоренном процессе влагоотдачи в данных образцах, а, следовательно, об интенсификации процесса уплотнения структуры колбасного батона. Выход образцов, содержащих закваски №1 (штамм *Lactobacillus plantarum*) и №2 (штамм *Bifidobacterium bifidum*) был значительно больше, что является следствием недостаточно интенсивной сушки колбасных изделий. Вероятно, это связано с особенностями мясного сырья с признаками DFD, его большей жесткости, плотности и высоким уровнем связи волокон такого мяса с внутриклеточной влагой, а также изначально высокими уровнями рН такого вида сырья.

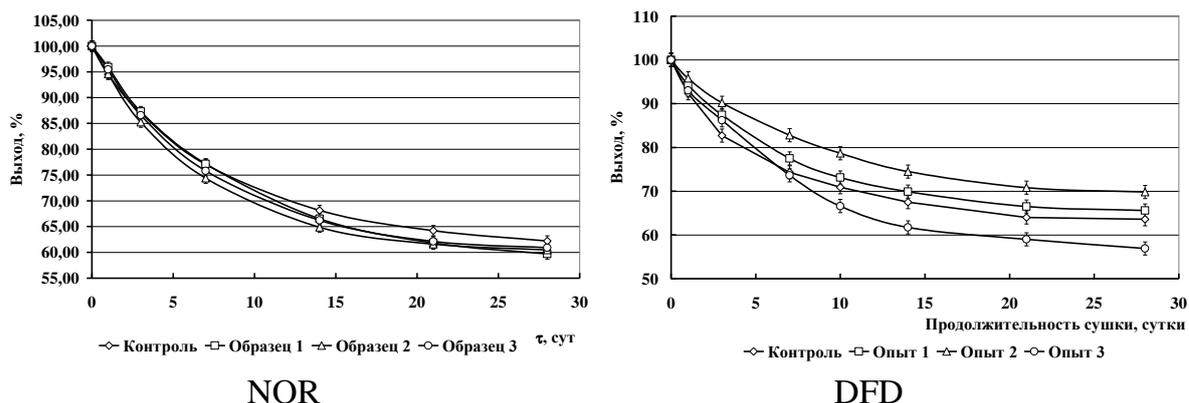


Рис. 1 – Изменение выхода сыровяленых колбасных изделий в процессе созревания и сушки

Образец, содержащий *Bifidobacterium bifidum* (образец № 2) по показателю снижения выхода показал наихудшие результаты, уступая всем опытным изделиям, т.е. процесс усушки проходил недостаточно интенсивно. Явление недостаточной усушки при производстве

сыровяленной колбасы может привести к преждевременному развитию нежелательной микрофлоры, формированию нехарактерной для сыровяленной колбасы консистенции, что было подтверждено дальнейшими органолептическими исследованиями.

Окраска продукта - важный показатель, отражающий степень привлекательности продукта для потребителя, предпочитающего продукты с характерной окраской, соответствующие сложившимся представлениям рядового покупателя. Основным показателем, влияющим на цветность изделия, – содержание в нем пигментов, в частности нитрозопигментов, ответственных за формирование окраски изделия, а следовательно, и привлекательной органолептики.

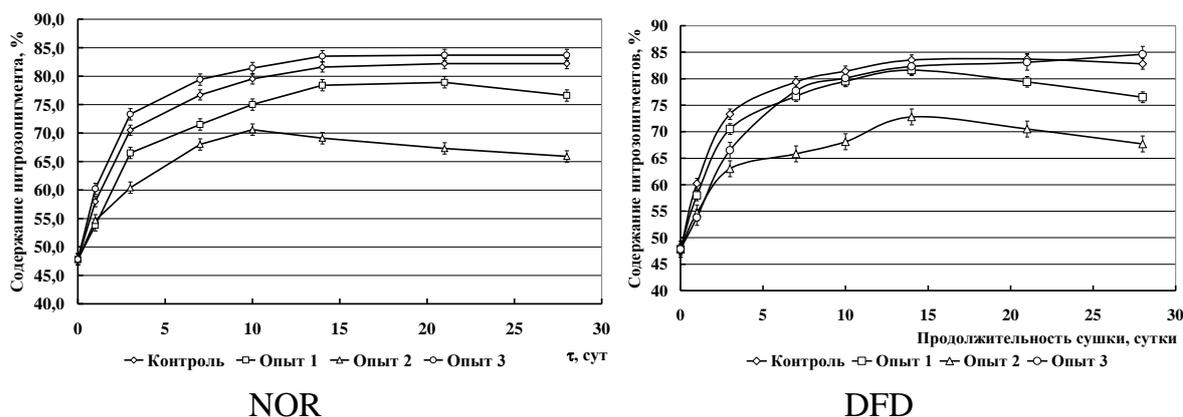


Рис. 2 – Изменение содержания нитрозопигментов в колбасных изделиях в процессе созревания и сушки

Данные о содержании пигментов отражены на рисунке 2. Количество нитрозопигментов определяли в процентном соотношении к общему количеству пигментов, с использованием фотоколориметрических методов исследования.

По показателю цветности наилучшие результаты показали опытный образец 3, полученный на основе закваски молочнокислых бактерий вида *Lactobacillus casei*, и контрольный образец, содержащий коммерческий препарат стартовых культур.

Данный препарат показал эффективность своего действия как на мясе с нормальным ходом автолиза, так и на мясном сырье с признаками DFD. Содержание нитрозопигментов в данных продуктах было значительно больше, чем в остальных образцах, и приближалось к 85 %, что соответствует норме. Удовлетворительные результаты показал образец №1 (штамм *Lactobacillus plantarum*). Уже на этапе осадки батон приобрел характерный розовый цвет, однако на дальнейших этапах созревания процесс цветообразования шел не столь интенсивно, что видно из данных на графике. Следует отметить, что наихудшие результаты показал образец № 2 содержащий закваски *Bifidobacterium bifidum*, независимо от первоначального состояния автолитических изменений в мясе. Если на 1-14 сутки эксперимента

наблюдался рост содержания пигментов в колбасах, то на 14-28 сутки этот показатель резко снизился, что можно наблюдать визуально, фарш колбас приобрел неприятный серо-коричневый оттенок.

В целом процесс цветообразования в опытных образцах с внесением бактериальных препаратов шел интенсивнее, чем в контрольном образце. Данное явление можно объяснить стимулирующим влиянием кислой среды, вырабатываемой молочнокислыми бактериями, поскольку только при низких значениях рН идет образование нитрозомиоглобина в присутствии нитрита.

Подводя итог представленным выше данным, следует отметить, что большинство исследуемых бакпрепаратов при введении их в рецептуру сыровяленых мясных изделий дали положительное эффективное влияние на технологические и органолептические характеристики готового продукта. Наилучшим образом показала себя закваска молочнокислых микроорганизмов *Lactobacillus casei*. Показано, что внесение данной закваски значительно интенсифицирует процесс сушки, что немаловажно для процесса созревания сыровяленых колбас и благоприятно сказывается на качестве готовой продукции. Следует отметить, что для мяса DFD этот штамм микроорганизмов показал наилучшие результаты, что позволяет использовать его при выработке сыровяленой продукции из мясного сырья с изначально высокими значениями рН. Данные результаты представляют особенную ценность, учитывая то, что мясное сырье с признаками DFD в настоящее время не рассматривается как сырье для ферментированных мясопродуктов, так как его использование не гарантирует высокого качества готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пономарев В.Я. // *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 601-608, (2010)
- [2] Пономарев В.Я., Э.Ш. Юнусов, Г.О. Ежкова, О.А. Решетник // *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 103-108, (2006)
- [3] Пономарев В.Я., Юнусов Э.Ш., Шайхиева Э.Ш., Ежкова Г.О., Коростелева В.П., Решетник О.А. // *Вестник Казанского технологического университета*, **22**, 93-98, (2011)
- [4] Jatupornpipat M., Keatikumjorn P. *The effect of kefir starter on Thai fermented sausage product // published in Songklanakarinn J. Sci. Technol.* - 2007. - Vol. 29 - №04 - Jul.-Aug. - p. 1145-1152.
- [5] Антипова Л.В. и др. *Методы исследования мяса и мясных продуктов*. М.: Колос Год: 2001, 376 с.

МОЛЕКУЛЯРНО-БИОЛОГИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ГРИБКОВЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ ПЧЕЛ

Г.М. Юмангулова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
(420018, г.Казань, ул. Кремлевская, д.18)
e-mail: yougelnur@mail.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

В условиях сложного климата средней полосы России (продолжительность зимы до 6 месяцев) серьезный ущерб пчеловодству наносят микозы медоносных пчел, из которых наиболее часто регистрируются аспергиллез и аскосфероз. Первичные признаки этих заболеваний, которыми нередко руководствуются пчеловоды, чрезвычайно схожи (твердые мумифицированные личинки). Однако устойчивость возбудителей данных заболеваний к фунгицидным препаратам, применяемых в пчеловодстве различна. Данное обстоятельство значительно усложняет выбор средств и способов лечения и профилактики микозов пчел. Основными этиологическими агентами каменного расплода являются грибы *Aspergillus flavus*, *A. fumigatus* и *A. niger* [1,2]. Другие представители рода *Aspergillus* могут также способствовать возникновению заболевания, кроме того, все они обладают выраженной инвазивностью и токсическими свойствами, представляя опасность для людей с пониженным иммунитетом [3].

Вышеизложенное обуславливает необходимость разработки новых подходов к индикации возбудителей аспергиллеза, на основе метода полимеразной цепной реакции с использованием специфичных праймеров.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследованиях нами были использованы патогенные изоляты *A. flavus*, полученные с неблагополучной по аспергиллезу пасеки Республики Татарстан (рис.1 и 2) и музейные штаммы грибов рода *Aspergillus*: *A. flavus* (Link.), *A. fumigatus* (Fres.), *A. niger* (v. Tiegh). Выделение ДНК из культур грибов и исследуемого патологического материала (пораженным расплодом) проводили методом аффинной сорбции на силикагеле с предшествующим лизированием пробы в гуанидинтиоционате [4] с использованием набора "ДНК-сорб" производства ЦНИИ Эпидемиологии

Минздрава РФ. Параллельно проводились исследования патологического материала принятыми микробиологическими методами (рис.3).



Рис. 1. Отбор проб – погибшие личинки.

Выбор и компьютерный дизайн праймеров осуществляли на основе данных о нуклеотидных последовательностях внутренних транскрибирующих спейсворных регионов и рибосомальных генов микроскопических грибов в международном банке генов и литературе [5].



Рис. 2. Погибшие от аспергиллеза личинки – «каменный расплод».



Рис. 3. Рост гриба рода *Aspergillus* на чашке Петри.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенные исследования позволили отобрать две пары специфических праймеров, при этом, с использованием одной из них оказалось возможным проводить экспресс-обнаружение микроскопического гриба *Aspergillus flavus* в культурах и в патологическом материале методом ПЦР (рис.4), а другая пара оказалась специфичной в отношении генома штамма *Aspergillus fumigatus* (Fres.).

Пара праймеров AFL1-AFL2 специфически выявляла ДНК гриба *A. flavus* как из музейной культуры так и в материале, полученном с пасеки. Диагноз «Аспергиллез, вызванный *A. flavus*» на который был в последующем установлен микробиологическим методом. В результате ПЦР в реакционной смеси, где присутствовала ДНК *A. flavus*, выделенная из патматериала, из чистой или из смешанной грибной культуры образовывался специфический фрагмент длиной 250 пар оснований, при этом в пробах, полученных из чистых культур других грибов рода *Aspergillus* синтез каких-либо фрагментов не наблюдался.

Вторая пара праймеров, условно названная нами AFU1-AFU2 специфически выявляла ДНК гриба *A. fumigatus* (Fres.) с образованием фрагмента длиной 380 пар оснований.

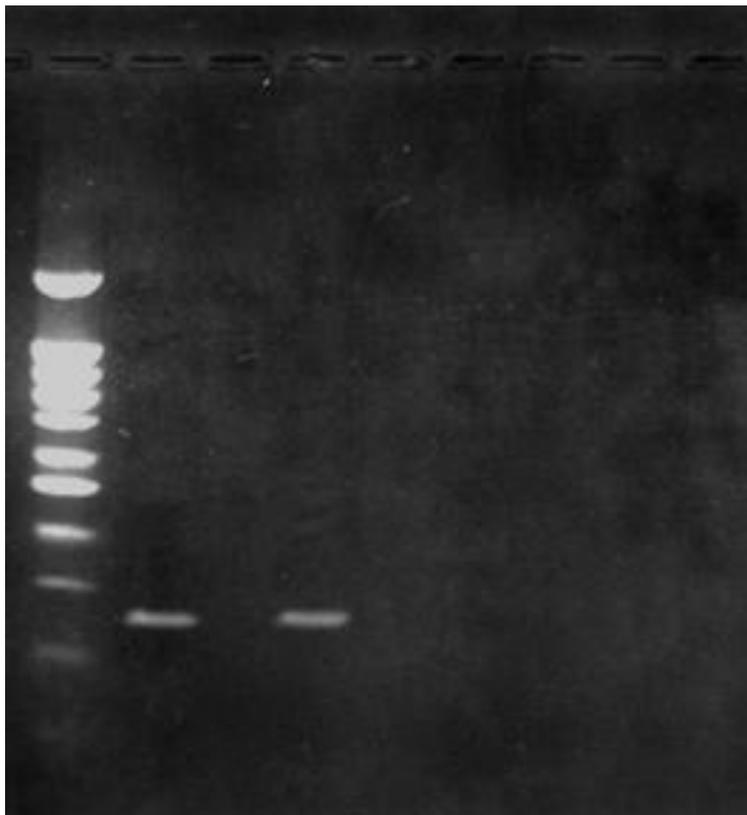


Рис. 4. Электрофореграмма продуктов ПЦР с праймерами AFL1-AFL2.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты дают основания считать, что ПЦР с праймерами AFL1-AFL2 и AFU1-AFU2 является эффективным средством индикации основных возбудителей аспергиллеза пчел (*A. flavus*, *A. fumigatus*), позволяя в короткие сроки установить этиологию микоза, с идентификацией его возбудителя.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Н.Мачнев, Н.А.Яременко, *Пчеловодство*, **1** (2000) 5.
- [2] А.М.Смирнов, М.Н.Мукминов, *Вестник РАСХН*, **2** (2008) 74-76.
- [3] H.Skladny, D.Buchheidt, C.Baust et al., *Clin. Microbiol.*, **37** (1999) 3865-3871.
- [4] R.Boom, C.Sol, M.Salimans, *Clin. Microbiol.*, **28** (1990) 495-503.
- [5] *Standard Nucleotide BLAST*, The National Center for Biotechnology Information [Электронный ресурс]. URL: <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>