

RBE DER
EUROPÄISCHEN
WISSENSCHAFT

HERITAGE OF EUROPEAN
SCIENCE '2020

MONOGRAPH
PART 4





Barashkov N., Hnativ R.M., Irgibaeva I., Khirivskiy P.R., Lyakh Yu.Ye. et al.

ERBE DER EUROPÄISCHEN WISSENSCHAFT
MEDIZIN, CHEMIE, BIOLOGIE, ÖKOLOGIE, LANDWIRTSCHAFT
HERITAGE OF EUROPEAN SCIENCE
MEDICINE, CHEMISTRY, BIOLOGY, ECOLOGY, AGRICULTURE

Monographic series «European Science»
Book 2. Part 4.

In internationalen wissenschaftlich-geometrischen Datenbanken enthalten
Included in International scientometric databases

MONOGRAPHIE
MONOGRAPH

Authors:

Barashkov N. (4), Bosak M.P. (10), Davydova I.V. (7), Dikhtiaruk E. (5), Fishchuk O.S. (8),
Grebenyuk A. (5), Hnativ I.R. (9), Hnativ R.M. (9), Irgibaeva I. (4),
Kharkovliuk-Balakina N. (3), Khirivskiy P.R. (9), Kulesha N.P. (1), Lyakh M.V. (2),
Lyakh Y.Y. (2), Maksimchuk R.A. (2), Matkovsky A. (5), Medvydchuk K.V. (3),
Melnychuk V.O. (2), Mendigaliyeva S. (4), Paientko V. (5), Pasichnikov V.E. (6),
Pitsyshyn B.S. (10), Sakhno T. (4), Snitynskyi V.V. (9), Vdovychuk S.M. (10),
Yakhno O.M. (9)

Erbe der europäischen wissenschaft: medizin, chemie, biologie, ökologie, landwirtschaft. Monografische Reihe «Europäische Wissenschaft». Buch 2. Teil 4. 2020.

Heritage of european science: medicine, chemistry, biology, ecology, agriculture. Monographic series «European Science». Book 2. Part 4. 2020.

ISBN 978-3-9821783-6-3
DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04

Published by:

ScientificWorld-NetAkhatAV

Lußstr. 13

76227 Karlsruhe, Germany

in conjunction with Institute «SE&E»

e-mail: orgcom@sworld.education

site: www.sworld.education

Copyright © Authors, 2020
Copyright © Drawing up & Design. SWorld-NetAkhatAV, 2020

ÜBER DIE AUTOREN / ABOUT THE AUTHORS

1. *Barashkov Nikolay*, Micro-Tracers, Inc, 1370 Van Dyke Ave., San Francisco, Ukraine, Doctor of Chemical Sciences, Professor - *Chapter 4 (co-authored)*
2. *Bosak Mykola Panasovych*, NU Lviv Polytechnic, Ukraine, PhD in technical sciences, docent - *Chapter 10 (co-authored)*
3. *Davydova Iryna Volodymyrivna*, State University "Zhytomyr Polytechnic", Ukraine, PhD in agricultural sciences, docent - *Chapter 7*
4. *Dikhtiaruk Eugen*, Institute of Surface Chemistry A.A. Chuiko of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, graduate student - *Chapter 5 (co-authored)*
5. *Fishchuk Oksana Sergiivna*, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Ukraine, PhD in biological sciences, Senior Lecturer - *Chapter 8*
6. *Grebenyuk Anatoliy*, Ukraine, PhD in Chemistry - *Chapter 5 (co-authored)*
7. *Hnativ Ihor Romanovich*, Lviv National Agrarian University, Ukraine, graduate student - *Chapter 9 (co-authored)*
8. *Hnativ Roman Marianovich*, National University "Lviv Polytechnic", Ukraine, Doctor of Technical Sciences, docent - *Chapter 9 (co-authored)*
9. *Irgibaeva Irina*, EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY NAMED AFTER L.N. GUMILEVA, Ukraine, Doctor of Chemical Sciences, Professor - *Chapter 4 (co-authored)*
10. *Kharkovliuk-Balakina Natalia*, State Institution "Institute of Gerontology of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Ukraine, PhD in biological sciences - *Chapter 3 (co-authored)*
11. *Khirivskyi Petro Romanovich*, Lviv National Agrarian University, Ukraine, Doctor of Biological Sciences, docent - *Chapter 9 (co-authored)*
12. *Kulesha Nataliia Petrovna*, National University "Ostrog Academy", Ukraine, PhD in Psychology, Senior Lecturer - *Chapter 1*
13. *Lyakh Maryna Vladimirovna*, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Ukraine, graduate student - *Chapter 2 (co-authored)*
14. *Lyakh Yuriy Yeremeyevich*, National University "Ostrog Academy", Ukraine, Doctor of Biological Sciences, Professor - *Chapter 2 (co-authored)*
15. *Maksimchuk Rostislav Anatolevich*, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Ukraine, graduate student - *Chapter 2 (co-authored)*
16. *Matkovsky Alexander*, Ukraine, PhD in Chemistry - *Chapter 5 (co-authored)*
17. *Medvydchuk Katerina Vasilivna*, State Institution "Institute of Gerontology of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Ukraine - *Chapter 3 (co-authored)*



18. *Melnychuk Viktoriia Olehivna*, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Ukraine, graduate student - *Chapter 2 (co-authored)*
19. *Mendigaliyeva Svetlana*, Eurasian national university named after L.N. Gumileva, Ukraine, graduate student - *Chapter 4 (co-authored)*
20. *Paientko Viktoria*, Ukraine, applicant, - *Chapter 5 (co-authored)*
21. *Pasichnikov Vadim Eduardovich*, Pacific National University, Russia, graduate student - *Chapter 6*
22. *Pitsyshyn Bohdan Stepanovych*, NU Lviv Polytechnic, Ukraine, applicant, Senior Lecturer - *Chapter 10 (co-authored)*
23. *Sakhno Tamara*, Poltava State Agrarian Academy, Ukraine, Doctor of Chemical Sciences, Professor - *Chapter 4 (co-authored)*
24. *Snitynskyi Volodymyr Vasilievich*, Lviv National Agrarian University, Ukraine, Doctor of Biological Sciences, Professor - *Chapter 9 (co-authored)*
25. *Vdovychuk Serhii Mykolaiovych*, PJSC Lviv ORGRES, Ukraine, specialist - *Chapter 10 (co-authored)*
26. *Yakhno Oleg Mikhailovich*, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor - *Chapter 9 (co-authored)*

*Inhalt / Content***CHAPTER 1. PECULIARITIES OF THE ORGANIZATIONAL MECHANISM OF PUBLIC MANAGEMENT OF PALLIATIVE AND HOSPITAL CARE IN UKRAINE**

Introduction	8
1.1. History of development and current state of palliative and hospice care in Ukraine	9
1.2. The state of development and problems of implementation of the organizational mechanism of state management of palliative and hospice care in Ukraine	13
1.3. Optimization of the organizational mechanism of state management of palliative and hospice care in Ukraine	16
Conclusions	18

CHAPTER 2. ASSESSMENT OF INFLUENCE OF INVERSION AND DECOMPRESSION REHABILITATION METHODS ON THE STATE OF FUNCTIONAL SYSTEMS OF THE HUMAN BODY

Introduction	19
2.1. General aspects of the use of suspension therapy in the process of rehabilitation. Universal physiotherapeutic complex	20
2.2. Research methodology	22
2.3. Justification of the purpose of the study	23
2.4. Assessment of the functional status of patients due to the implementation of ICU	23
Conclusions	28

CHAPTER 3. ADVANTAGES OF SYSTEMATIC PHYSICAL ACTIVITY FOR PRESERVATION OF EMPLOYMENT POTENTIAL OF WORKING AGE

Introduction	29
3.1. The influence of the age factor on the physiological and ergometric parameters of human labor activity	30
3.2. Prevention of accelerated professional aging by means of systematic physical activity	34
Conclusions	37

CHAPTER 4. PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS AND THEIR USE AS MEDIA FOR HYDROGEN STORAGE AND OTHER APPLICATIONS

Introduction	39
4.1. Basics of ionic liquids (ILS)	39
4.1.1. Basics of ionic liquids	39

4.1.2. Low-temperature eutectic solvents: versatile alternatives to ionic liquids.....	43
4.1.3. Dissolution of keratin and other biopolymers in ILs and DES.....	45
4.2. Ionic liquids as a potential media for hydrogen storage	45
4.2.1. Guanidinium and methyl guanidinium borohydride.....	48
4.2.2. Guanidinium octahydrotriborate	50
4.2.3. Patent literature on using ionic liquids in hydrogen storage	55
4.3. Polymers with guanidine and guanidinium fragments in the chain.....	60
4.4. Ionic liquids and deep eutectic solvents and their use for dissolving animal hair	65
4.5. Positive and negative thermochromism of triphenylmethanes dyes in solutions of ionic liquids.....	72
4.5.1. Ionic Liquids as Green Solvents.....	72
4.5.2. Experimental data on positive and negative thermochromism.....	73
4.5.3. Specific properties of deep eutectic solvents	74
4.5.4. Thermochromism in ionic liquids	75
4.6. Investigation of thermochromic fatigue of triphenylmethane dyes in solutions of ionic liquids	80
Conclusions	86

CHAPTER 5. POLYMER-BASED CRYOGELS: METHODS OF SYNTHESIS, PROPERTIES AND FIELDS OF APPLICATION

Introduction	87
5.1. Methods of forming polymer gels.....	87
5.2. Requirements for medical polymers	89
5.3. Properties of polymer components of gels - polyvinyl alcohol and chitosan.....	90
5.4. Synthesis of cryogels at atmospheric and elevated pressure	91
Conclusions	93

CHAPTER 6. ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THE IMPLEMENTATION OF THE NATIONAL PROJECT "HOUSING AND URBAN ENVIRONMENT"

Introduction	94
6.1. Calculation of the volume of waste generation.....	97
6.2. Characteristics of the generated waste, as well as available technologies and methods of processing.....	99
6.3. Measures to create a system of HRV circulation in the territory of Khabarovsk	103
Conclusions	104

CHAPTER 7. INFLUENCE OF FOREST FIRE ON THE VERTICAL DISTRIBUTION OF ¹³⁷CS IN THE SOIL PROFILE

Introduction	106
7.1. Current studying state of the issue	108

7.2. Characteristics of the study area	109
7.3. Specific activity of ¹³⁷ Cs in soil layers on test areas, plantations of which were affected by forest fires.....	112
7.4. Distribution of ¹³⁷ Cs content by soil profile layers at different times after fires.....	112
7.5. Forecast of restoration of vertical distribution of ¹³⁷ Cs in soils of forest ecosystems after fires.....	116
Conclusions	119

CHAPTER 8. HISTORY OF STUDY AND PHYLOGENY OF THE FAMILY AMARYLLIDACEAE J.ST.-HIL.

Introduction	121
8.1. Place of the family Amaryllidaceae J.St.-Hil. in the system of monocotyledons	121
8.2. History of the study of the family Amaryllidaceae J.St.-Hil	122
8.3. Modern phylogenetic system of the family Amaryllidaceae	125
8.4. Characteristics of the family Amaryllidaceae J.St.-Hil	126
8.5. Flower morphology of some members of the family Amaryllidaceae J.St.-Hil.....	127
Conclusions	130

CHAPTER 9. THE IMPORTANCE OF PROTECTING THE AREA FROM FLOODING AND FLOODS IN THE FOOTHILLS OF THE CARPATHIAN RIVERS.....131

CHAPTER 10. ANALYSIS OF HYDRAULIC REGIME OF CIRCULATING WATER SUPPLY AND COOLING WATER SYSTEMS OF THERMAL POWER PLANT WITH DRY COOLERS

Introduction	138
8.1. Analysis of recent research and publications.....	138
8.2. Characteristics of the studied system	140
8.3. Research results.....	141
Conclusions	146
References	147

KAPITEL 1 / CHAPTER 1.**PECULIARITIES OF THE ORGANIZATIONAL MECHANISM OF PUBLIC MANAGEMENT OF PALLIATIVE AND HOSPITAL CARE IN UKRAINE**

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИОННОГО МЕХАНИЗМА ГОСУДАРСТВЕННОГО УПРАВЛЕНИЯ ПАЛЛИАТИВНОЙ И ХОСПИСНОЙ ПОМОЩИ В УКРАИНЕ
ОСОБЛИВОСТІ ОРГАНІЗАЦІЙНОГО МЕХАНІЗМУ ДЕРЖАВНОГО УПРАВЛІННЯ ПАЛІАТИВНОЮ ТА ХОСПІСНОЮ ДОПОМОГОЮ В УКРАЇНІ

DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-010**Вступ**

Реформування в галузі охорони здоров'я на сьогоднішній день актуалізує проблему організаційного механізму державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні, а особливо організація державного управління надання паліативно-хоспісної допомоги інкуберально хворим. Зміни в науково-технічному, соціально-економічному житті а також аналізуючи нормативно-правову базу України, міжнародно нормативні документи із зазначеної теми можна виробити певні заходи, щодо покращення в організаційному механізмі державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні.

Вагомий внесок у визначення та дослідження паліативної та хоспісної допомоги зробили відомі вітчизняні та зарубіжні вчені (К. Дубич, М. Білінською, М. Головатим, В. Піччею, та інші). Не залишили поза увагою цього напрямку і зарубіжні науковці серед яких: К. Центоно, Д. Кларк, Т. Лінч, М. Бевір, Р. Стівен, Л. Радбрюх, Ш. Пейн та інших. Утім, такий складний та проблемний напрям як надання паліативної та хоспісної допомоги потребує подальших наукових досліджень, особливо в розрізі науки державного управління.

Актуальність, а також недостатнє теоретичне й експериментальне вивчення означеної проблеми зумовило вибір теми статті «Стан наукового розроблення та проблеми реалізації організаційного механізму державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні».

Паліативна допомога забезпечує безцінне клінічне ведення та підтримку пацієнтів та їх сімей. Для більшості людей паліативну допомогу надають не фахівці хоспісу та паліативної медицини, а їхні первинні медичні працівники. у У 2006 році актуалізувалося проблема паліативної допомоги у медицині, проте багато медичних працівників мають помилкові уявлення про паліативну допомогу, що може бути перешкодою для забезпечення потреб паліативної допомоги. Коли медики активно обговорюють проблеми, пов'язані із закінченням життя, багато пацієнтів вибирають більш орієнтовану на комфорт

допомогу та отримують догляд більш узгоджений зі своїми цінностями та цілями.

1.1. Історія розвитку та сучасний стан паліативної та хоспісної допомоги в Україні

Перед нашою країною вже давно постали актуальні питання щодо впровадження у медико-соціальну галузь паліативно-хоспісної допомоги, фактично з перших днів отримання Україною своєї незалежності. В державі діє застаріла модель пострадянського опікування людьми похилого віку та інкуберальними пацієнтами. Для людей похилого віку, які з часом свого віку вже мали цілий «букет» хвороб, і які з них були хронічними, було обладнано та функціонували спеціальні інтернатні заклади та так звані «будинки престарілих», в яких вони доживали до кінця життя та помирали під наглядом обслуговуючого персоналу, соціальних та медичних працівників [9;12].

З історії розвитку паліативної та хоспісної допомоги зазначемо, що одними із перших хоспісів вважаються монастирі, які з'являлися в епоху хрестових походів. Дані хоспіси пропонували притулок паломникам, людям, які мандрували по світу. Серед цих людей була значна кількість хворих, поранених, а також вмираючих. У Європі в XIX ст. утворені перші заклади, основною метою яких було надання допомоги вмираючим людям. Перший хоспіс було утворено 1842 року. Даний заклад започаткувала мадам Жіан Гарньє у французькому місті Ліоні. У хоспісі надавали догляд за людьми, які помирали від раку. У Росії першою общиною сестер милосердя була Петербурзька Свято-Троїцька обитель (1844), де крім інших відділень улаштовувалась також богадільня на 6 ліжок для людей, які були невиліковно-хворими. У церковних общинах інших Європейських країн (Франція, Польща тощо) надавались аналогічні послуги. Ірландськими сестрами-благодійницями у 1879 році було відкрито притулок Святого Христофора в Лондоні, в якому основну увагу приділяли допомозі вмираючим пацієнтам [10].

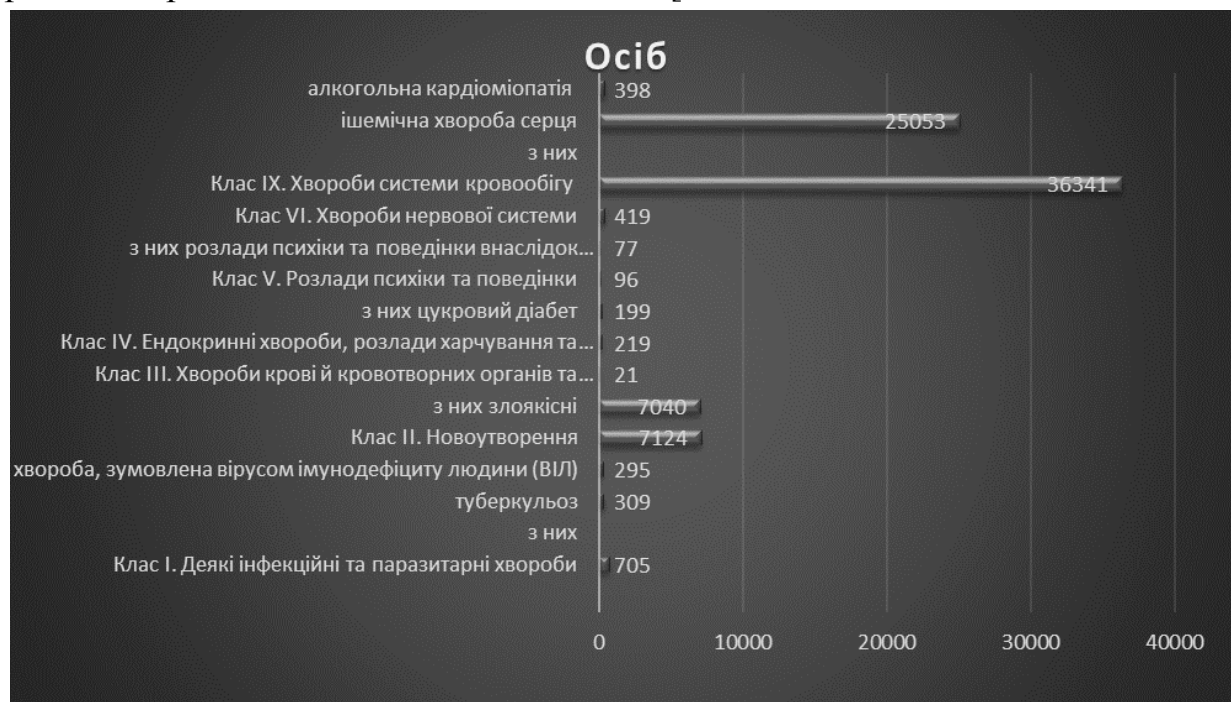
Після Другої світової війни завзято почали появлятися хоспіси сучасного типу. Перший хоспіс сучасності (названо ім'ям на честь Святого Крістофера) був заснований в Лондоні у 1967 році Сесілією Сандерс. На початку 70-х, завдячуючи Елізабет Кюблер-Росс, хоспісний рух почав свій розвиток і в США. У Польщі в кінці 80-х років XX ст. виникнули перші хоспіси. У Росії перший хоспіс для онкологічних хворих було відкрито у Санкт-Петербурзі в 1990 році,



ініціатором відкриття якого був Віктор Зорза. У Словаччині хоспіси організовано у 1995 році [10].

Станом на сьогодні хоспіси є невіддільною складовою частини системи охорони здоров'я в усіх цивілізованих країнах світу. Великій кількості, а саме, тисячам тяжкохворих людей хоспіси надають підтримку на останньому етапі їхнього життя, при цьому даючи їм можливість відійти з гідністю, безпечністю та у доброзичливій обстановці [11].

У 1982 році Всесвітня організація охорони здоров'я виділила паліативну допомогу в медицину, як в окремий напрямок. Паліативна медицина – є галузь охорони здоров'я, яка повинна вдосконалити якість життя пацієнтів, в яких викрито різні форми хронічних захворювань безпосередньо в термінальній стадії розвитку та ситуації, коли можливості спеціалізованого лікування обмежені або вже вичерпані. Паліативна допомога хворим не ставить завданням досягнення та забезпечення тривалої ремісії захворювання і продовження життя (але й не скорочує її). Полегшення страждань хворим - це етичний обов'язок медичних фахівців. Кожен пацієнт, у якого є активне прогресуюче захворювання, що наближається до смертельного результату, має право на отримання паліативної допомоги [4].



*без урахування тимчасово окупованої території Автономної Республіки Крим, м. Севастополя та частини тимчасово окупованих територій у Донецькій та Луганській областях.

Рис 1. Кількість померлих за окремими причинами смерті станом на 1 січня 2020 року

Джерело [3].

Соціально-фізіологічний обставина сучасного українського суспільства знаходиться в критичному стані із-за економічної кризи та її наслідків, а саме неможливістю забезпечити громадян гідним соціально-медичним обслуговуванням та неспроможністю його оплатити, а також підтримувати людьми себе в достатній фізіологічній формі. У цій ситуації найважче тим, в кого в родині є паліативні або хоспісні хворі, близькі. Як показав проведений нами аналіз за часів знаходження України в складі Радянського Союзу система паліативної та хоспісної допомоги не була відокремлена окремо і облік статистичних даних щодо таких громадян не вівся.

З часом отриманням незалежності та орієнтиром на сучасні та кращі зарубіжні моделі соціально-медичного обслуговування громадян в Україні, перші заклади хоспісного зразка в Україні було відкрито (за підтримкою міжнародних організацій) у м. Львові (1996 р.), м. Івано-Франківську (1997 р.), м. Коростені (1998 р.), що надають паліативну і хоспісну допомогу стаціонарно та амбулаторно. За період 1999 р. організовано Асоціацію малоінвазивної та паліативної терапії, якою було і підготовлено Маніфест хоспісного руху в Україні. За 2001 рік Всеукраїнською благодійною установою «Рада захисту прав і безпеки пацієнтів», яку було утворено за підтримки Міжнародного фонду «Відродження», в Україні було вперше прикуто особливу увагу всієї громадськості до завдань надання прав невиліковно хворих пацієнтів, які були актуальними. У Міжгалузевій комплексній програмі “Здоров’я нації” на 2002-2011 рр. затвердженій Постановою Кабінету Міністрів України № 14 від 10.01.2002 р. також було визначено організацію мереж хоспісів для проведення симптоматичного лікування онкологічних хворих у термінальній стадії, розширення мережі щодо денних і стаціонарів вдома, закладів (відділень) медико-соціальної допомоги та хоспісів [2].

Одними з зачинателів швидкого запровадження паліативно-хоспісної допомоги в Україні були такі вчені та лікарі української держави, як В. М. Князевич (міністр охорони України 2007–2010 рр.), Ю. В. Вороненко (ректор НМАПО імені П. Л. Шупика), Ю. І. Губський, А. В. Царенко, О. О. Вольф, Н. Г. Гойда. В. М. Князевич - перший із міністрів охорони здоров’я України, який пріоритетний напрямок у своїй діяльності на займаній ним посаді надав особливу увагу на розвиток паліативної допомоги в Україні [1;6;12].

На основі охарактеризованого вище, зауважуємо, що завдяки визначним науковцям та лікарям завдання забезпечення паліативно-хоспісної допомоги невиліковно хворим в Україні, а також почалося запровадження нормативно-правових актів та подальший розвиток паліативної та хоспісної допомоги.

Із закладів паліативно-хоспісної допомоги в Україні є, Волинська обласна лікарня «Хоспіс» у м. Луцьк; Херсонська обласна лікарня «Хоспіс» у м. Херсон; Івано-Франківська обласна лікарня «Хоспіс» у м. Івано-Франківськ; «Хоспіс Святої Олени» у м. Коростень; Харківський обласний центр паліативної медицини «Хоспіс» у м. Харків; Львівська міська лікарня «Хоспіс» у м. Львів; Благодійний заклад Хоспіс «Архангела Михаїла» у м. Запоріжжя; відділення паліативної допомоги (на базі міської лікарні № 4) у м. Львів; відділення паліативної допомоги (на базі обласної психоневрологічної лікарні) у м. Чернігів; відділення паліативної допомоги (на базі обласного туберкульозного диспансеру) у Миколаївській області, с. Надбугське-2; відділення паліативної допомоги (на базі центральної районної лікарні) у м. Мукачево, Закарпатська область; паліативне відділення на базі Шпиталю імені Митрополита Шептицького у м. Львів; відділення паліативної допомоги (при Київському міському онкоцентрі) у м. Київ; відділення паліативної допомоги (при Київській міській клінічній лікарні № 2) у м. Київ; відділення паліативної допомоги (при Київській міській клінічній лікарні № 10) у м. Київ; Харківський міський «Хоспіс» у м. Харків; відділення паліативної допомоги (на базі районної Виноградівської лікарні) у Закарпатській області; відділення паліативного і медсестринського догляду (на базі міської лікарні № 10) у м. Маріуполь, Донецька область; Дубенський хоспіс (на базі Дубенського міжрайонного онкодиспансеру) у м. Дубно; геронто-психіатричне відділення, що надає паліативну допомогу, Полтавської обласної клінічної психіатричної лікарні ім. О. Ф. Мальцева у м. Полтава та ряд інших медичних закладів у інших областях України [1;6;8].

Практично в кожній області України заплановано відкриття хоспісів або центрів із забезпечення надання паліативно-хоспісної допомоги інкубаторально хворим громадянам країни.

За експертними оцінками Всесвітньої організації охорони здоров'я в Україні необхідно мати наявне не менше 3 тис. стаціонарних ліжок для надання паліативної і хоспісної допомоги. За результатами, які здійснили експерти Всесвітньої організації охорони здоров'я потреба в паліативній допомозі становить на 100 тис. населення в середньому 7 ліжок у стаціонарах і 10 хворих, які потребують паліативної допомоги у себе вдома. Отже, в Україні повинно бути наявні не менше 3,7 тис. паліативних ліжок. Крім цього, близько 85 тис. паліативних хворих повсякденно потребують паліативної допомоги вдома [1;5;8].

Отже, за результатами аналізу історії розвитку паліативної та хоспісної



допомоги на даний час в Україні значно покращилася робота у напрямку надання паліативної та хоспісної допомоги хворим, а саме: на сьогоднішній день майже в кожній області України відкриті відділення паліативно-хоспісної допомоги, хоспіси, інкубаторіальним хворим надається відповідна допомога щодо покращення їх стану. Також постійно проводяться наукові конференції та конгреси різного рівня як міжнародні, так і національні, всеукраїнські на яких піднімаються питання паліативно-хоспісної допомоги.

1.2. Стан розроблення та проблеми реалізації організаційного механізму державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні

Розглядом завдань щодо формування, виконання і визначення шляхів оптимізації механізмів державного управління у системі охорони здоров'я в Україні займалися такі вчені: В. М. Безпрощанна - питання механізму щодо державного регулювання прав медичних працівників; М. М. Білинська - питання щодо державного управління галузевою стандартизацією в умовах проведення реформування вищої медичної освіти; Л. О. Буравльов - питання механізму державного регулювання приватного сектора у цій галузі; Н. О. Васюк - питання механізму державного управління при підготовці керівних кадрів для забезпечення системи охорони здоров'я; О. В. Виноградов - питання механізмів щодо державного управління багатоканальним фінансуванням у системі охорони здоров'я; П. Й. Кузьмінський - питання щодо механізмів державного управління системою розвитку і реформування медсестринства; І. М. Парасич - питання державних механізмів забезпечення і захисту прав пацієнтів; Н. П. Ярош - питання державних соціальні стандартів у вище зазначеній сфері та ін [2].

Розглянувши роботи авторів нами констатовано, що для існуючої в державі Україна системи охорони здоров'я є значні недоліки, а саме: в нормативно-правовій базі, в механізмі державного управління при підготовці керівних кадрів, в механізмах фінансування та медикаментозного забезпечення системи охорони здоров'я, неефективна структура медичного обслуговування та низька якість надання медичної допомоги.

Постачати ефективне функціонування системи паліативної та хоспісної допомоги доцільно шляхом інтеграції та взаємодії її підсистем. На нашу думку незважаючи на те, що в галузі науки державного управління України, а саме в

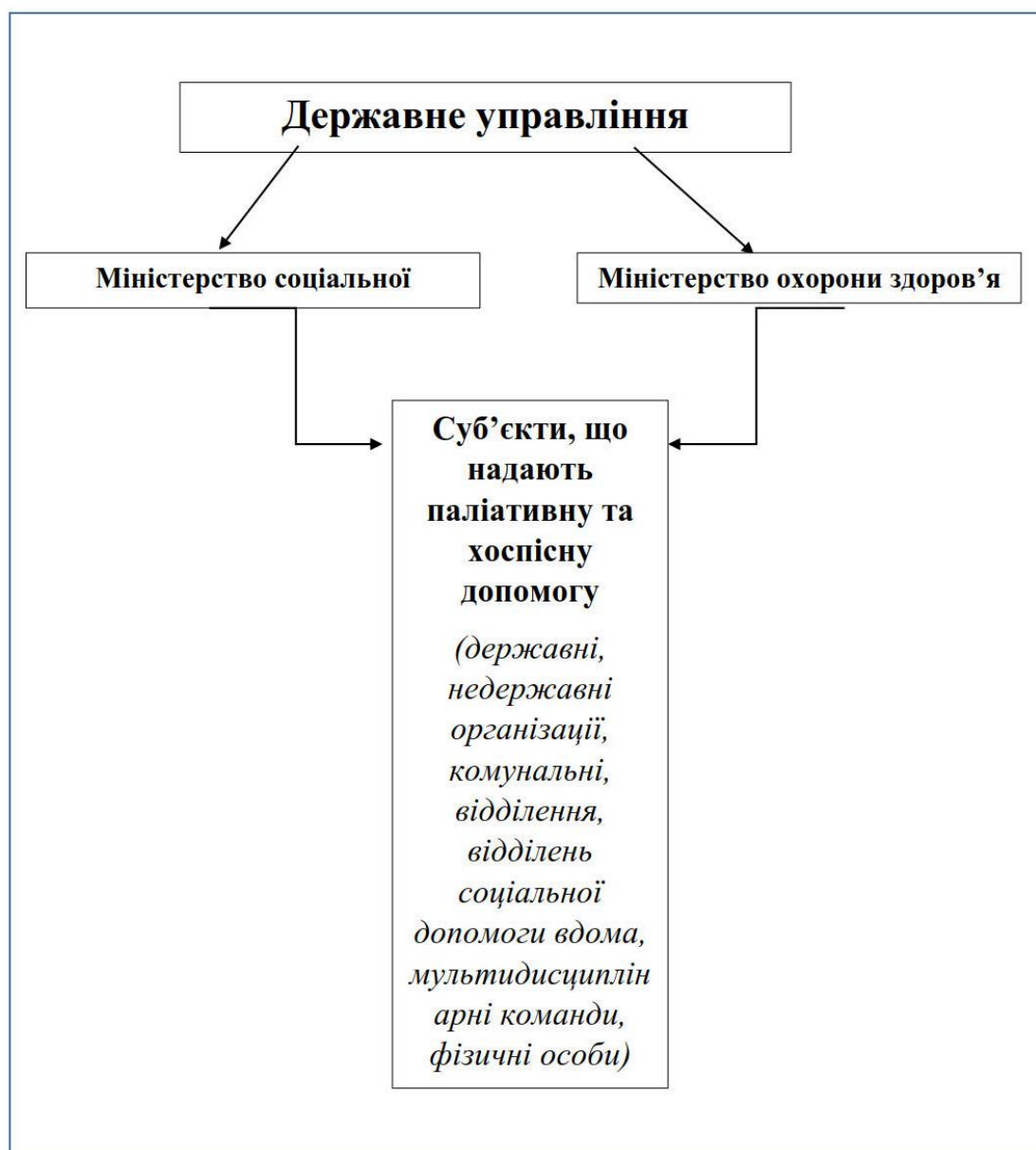


Рис. 2. Схема організаційного механізму державного управління паліативною та хоспісною допомогою

системі механізмів державного управління в галузі охорони здоров'я є багато програм, стратегій, в той же час тема механізмів щодо державного управління паліативною і хоспісною допомогою залишається до сьогоднішнього дня актуальною.

Управління паліативною і хоспісною допомогою на рівні держави - це цілеспрямована, управлінська діяльність державних та недержавних суб'єктів господарювання по наданню такої допомоги [7].

Для ефективного виконання та проведення вичерпного та ґрунтовного аналізу застосовується PESTL-аналіз. Метою PESTL-аналізу є встановлення

проблем в широких масштабах, проведення вивчення, оцінки і узагальнення зовнішнього середовища, який вплив на явище, що досліджується, а також процес або політику. До цієї категорії, щодо наявних проблем, можна віднести проблеми державного управління паліативною і хоспісною допомогою в Україні, важливістю вирішення яких мають значення на рівні держави [2;14]

Відповідно до PESTL-аналізу встановлені фактори, які впливають на здійснення державного управління цією системою в Україні, основними з яких є: політичний; економічний; соціально-демографічний; технологічно-інноваційний; нормативно-правове та організаційно-інституційне забезпечення [2].

Таблиця 1

Характеристика факторів відповідно до PESTL-аналізу за підходом

К. В. Данилюк

Фактор	Характеристика
<i>Політичний</i>	виконавча влада, державні програми, виконання, контроль;
<i>Економічний</i>	економічний розвиток держави, фінансування з державного, місцевого бюджетів, залежно від їх галузевої приналежності чи форми власності, у бюджетному законодавстві не передбачено можливості отримання бюджетних коштів недержавними суб'єктами;
<i>Соціально-демографічний</i>	видатки на соціальне забезпечення, процеси маргіналізації, демографічна криза;
<i>Технологічно-інноваційний</i>	матеріально-технічне, інформаційне, кадрове забезпечення, матеріально-технічна база;
<i>Нормативно-правовий</i>	відповідних положень статей Конституції України; чинних законодавчих, підзаконних нормативно-правових актів (Постанови Кабінету Міністрів України, Накази МОЗ України та ін.), які забезпечують суспільні відносини, діяльність державних та недержавних суб'єктів в системі паліативної та хоспісної допомоги;
<i>Організаційно-інституціональне</i>	зкладам, на які безпосередньо покладається виконання функцій щодо надання паліативної та хоспісної допомоги (хоспіси, спеціалізовані відділення лікарень, амбулаторії тощо) та зв'язки між ними.

Джерело: систематизовано автором за джерелом [2, с.97-106].

Отже, тематика щодо механізмів державного управління у системі охорони здоров'я постійно розглядається в багатьох наукових роботах

українських учених, дослідників, а аспекти паліативної та хоспісної допомоги в Україні досліджувалися переважно крізь призму медичної науки. За результатами, які отримано в ході PESTL-аналізу сучасного стану державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні дають нам підстави зробити такі висновки, що кожен з визначених факторів макросередовища, а саме: політичний; економічний; соціально-демографічний; технологічно-інноваційний; нормативно-правове та організаційно-інституційне забезпечення має ряд недоліків, які потрібно дослідити та науково обґрунтувати шляхи їх усунення та удосконалення. Також необхідно розробити програми профілактики хворобам, що ведуть людей до захворювань на невиліковні хвороби.

1.3. Оптимізація організаційного механізму державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні

На основі результатів теоретичного дослідження було розроблено програму оптимізації організаційного механізму державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні.

Програма містить три напрями:

–напрямок 1 «Робота щодо розвитку кадрових ресурсів для роботи стаціонарних та мобільних сервісів паліативної допомоги для пацієнтів усіх вікових категорій»;

–напрямок 2 «Робота щодо нормативно-правового регулювання сфери паліативної допомоги»;

–напрямок 3 «Робота щодо поінформованості громадянського суспільства щодо питань паліативної допомоги» (рис. 4).

Для надання паліативної допомоги важливі не стільки лікарі, а, передусім, кваліфікований середній та молодший медичний персонал, який знаходиться з пацієнтами цілодобово. Повідомила, що вже створені перші осередки підготовки спеціалістів із паліативної допомоги та післядипломних рівнях освіти. Розпочали роботу і волонтерські об'єднання, що постійно допомагають у відділеннях паліативної допомоги. Кваліфіковане надання паліативної і хоспісної допомоги не є можливим без відповідної фахової підготовки кадрів.

На сьогоднішній день у системі паліативної і хоспісної допомоги в Україні: не проводиться кадрова політика на рівні держави; недостатня кількість фахівців із паліативної та хоспісної допомоги, а також персоналу із

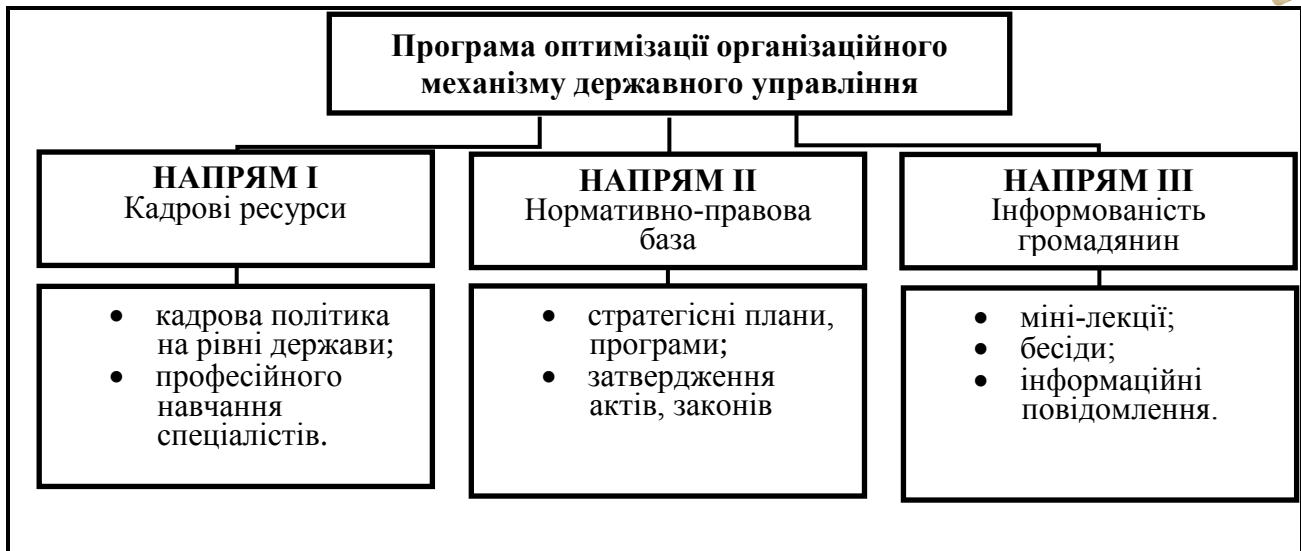


Рис. 4. Структура програми оптимізації організаційного механізму державного управління паліативною та хоспісною допомогою в Україні

спеціальною кваліфікацією і відповідною підготовкою; відсутня належна система безперервного професійного навчання спеціалістів, низький рівень їх кваліфікації; відсутня уніфікована модель по професійній підготовці соціальних, медичних та інших працівників; значна плінність кадрів через незначну зарплату, соціальні гарантії та велике морально-психологічне навантаження, відтік кваліфікованих кадрів в інші країни [13;14].

Нормативно-правове забезпечення є одним із основних недоліків аналізованого механізму державного управління паліативною і хоспісною допомогою. Запевнитися у цьому можна, якщо звернутися до дефініції [15], яка означає організаційний механізм як сукупність: правил, законів та процедур, що проводять регламентну взаємодію учасників самої організаційної системи; процедур по ухваленню управлінських рішень. Ефективність по оптимізації нормативно-правового забезпечення системи паліативної і хоспісної допомоги залежить від адекватного усвідомлення його структурно-функціональних рівнів, а також врахування їх особливостей, що є специфічними.

Інформованість громадян щодо надання паліативної та хоспісної допомоги є досить актуальним завданням, а саме: запровадити збір і ведення статистичних даних щодо паліативної та хоспісної допомоги на центральному, регіональному та місцевому рівнях; розробити та здійснювати інформаційні кампанії з метою привернення уваги органів влади та суспільства до актуальних проблем системи, здійснювати моніторинг, вивчати реальні потреби в такій допомозі на рівні територіальних громад, регіонів і держави в цілому; відзначати в Україні Всесвітній день паліативної та паліативної допомоги,



проводячи благодійні акції, які спрямовані на привернення уваги громадськості до потреб паліативних пацієнтів і підтримку діяльності хоспісів, закладів і установ паліативної допомоги [2].

Висновки.

Отже, державне управління паліативною і хоспісною допомогою є процесом комплексним та багатовимірним, на який в сучасних умовах чинять вплив різні фактори. Тож висловлюємо своє сподівання, що фахівцями України будуть розроблені, оптимізовані та впроваджені такі механізми державного управління паліативною та хоспісною допомогою, які дадуть змогу ефективно розв'язати нагальні завдання.

KAPITEL 2 / CHAPTER 2.**ASSESSMENT OF INFLUENCE OF INVERSION AND DECOMPRESSION
REHABILITATION METHODS ON THE STATE OF FUNCTIONAL
SYSTEMS OF THE HUMAN BODY***ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИНВЕРСИОННЫХ И ДЕКОМПРЕССИОННЫХ
РЕАБИЛИТАЦИОННЫХ МЕТОДОВ НА СОСТОЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
СИСТЕМ ОРГАНИЗМА**ОЦІНКА ВПЛИВУ ІНВЕРСІЙНИХ ТА ДЕКОМПРЕСІЙНИХ РЕАБІЛІТАЦІЙНИХ
МЕТОДІВ НА СТАН ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СИСТЕМ ОРГАНІЗМУ***DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-014****Вступ**

Інверсійно-декомпресійні вправи (ІДВ) – це новий ефективний метод у фізичній терапії. Як і більшість методів відновного лікування, метод ІДВ заснований на комплексності і періодичності процедур. Методика виконання ІДВ поєднує в собі загальні принципи кінезотерапії (лікування рухом) та класичні принципи фізичної реабілітації (індивідуалізація програми реабілітації, поетапність, комплексність використання відомих терапевтичних методів) [2, 14, 15].

Основна мета інверсійно-декомпресійних вправ - досягнення постізометричної релаксації для відновлення нормального тонуусу напруженого м'яза за допомогою особливих способів його розслаблення. Як різновид підвісної терапії, метод ІДВ містить ті ж принципи лікування: релаксацію, тренування різних груп м'язів у закритому кінематичному ланцюгу, фітнес тренування. Важливим елементом методу є пропріорецепція, оскільки підтримка нормального функціонування організму ґрунтується на сприйнятті людиною рухів і положення частин власного тіла. Тренування на нестійкій поверхні призводить до рівномірного розподілу тонуусу м'язів, стимуляції координації балансу та збільшення сенсорного зворотного зв'язку шляхом активації нервово-м'язового зв'язку [10, 13, 19, 20]. Ефективність застосування підвісної терапії у лікуванні захворювань опорно-рухового апарату неодноразово була доведена результатами великої кількості наукових досліджень. Але, незважаючи на широке застосування підвісної терапії у реабілітаційному процесі, в літературних джерелах недостатньо інформації про те, якими змінами супроводжується функціональний стан людини внаслідок виконання ІДВ. Тому, враховуючи великий досвід реабілітації пацієнтів на підвісних системах, методика потребує додаткового дослідження впливу тренування та лікування підвісами на функціональний стан пацієнтів.

2.1. Загальні аспекти застосування підвісної терапії у процесі відновного лікування. Універсальний фізіотерапевтичний комплекс.

Підвісна терапія – це концепція активного лікування та тренування, мета якої - відновити порушені функції опорно-рухового апарату, сприяти довготривалому покращенню функціональних станів організму. На сьогодні метод широко використовується у відновному лікуванні та в тренувальному процесі як ефективна стратегія лікування захворювань та деформацій опорно-рухового апарату [18].

Нами був розроблений універсальний фізіотерапевтичний комплекс (УФК) для тренування пацієнтів, який об'єднав відомі методики інверсійних та декомпресійних вправ та включає контроль функціонального стану пацієнта під час тренування [11]. Крім того, УФК значно розширив можливості використання підвісної терапії у реабілітаційному процесі, впровадивши в практику комплексне виконання інверсійних та декомпресійних вправ на підвісних системах. Особливу увагу методиці ІДВ приділяють фізичні терапевти, адже застосування інверсії та декомпресії у відновному лікуванні захворювань опорно-рухового апарату у коротший термін часу дає більш позитивний ефект у порівнянні із класичними методами ЛФК та масажу. Конструкція тренажера розширює можливості його використання у трьох аспектах – діагностика, відновне лікування та тренування. УФК включає в себе систему підвісів для тренування та обладнання для оцінки функціонального стану пацієнта. Головний принцип виконання ІДВ на даній підвісній системі полягає у взаємодії тіла з гравітацією. В процесі тренувань лінії тіла природньо розправляються і витягуються, без зайвих навантажень [6]. Застосовують подібні тренування для зміцнення опорно-рухового апарату [2], для відновлення рухливості після травм; для покращення циркуляції крові, адаптації серцево-судинної системи; стимуляції роботи головного мозку; зняття розумового та емоційного напруження. Тренування на УФК призначається особам, які ведуть малорухливий спосіб життя, а також тим, хто стежить за масою тіла. Ефективність від виконання інверсійних вправ підтверджена рядом досліджень. Так, дослідники зазначають, що при регулярних інверсійних тренуваннях за рахунок посиленого надходження кисню в мозок відмінно відбувається стимулювання розумової діяльності [6]. Покращується самопочуття та значно зменшується відчуття стресу. У здорових людей відбувається профілактика гриж міжхребцевих дисків та остеохондрозу.

Внаслідок використання інверсійних фізичних вправ, активує своє функціонування лімфатична система, яка має важливе значення у здоров'ї людини. Використання комплексу інверсійних фізичних вправ допомагає відчувати баланс і координацію тіла. Також використання комплексу інверсійних вправ забезпечує перерозподіл крові з нижньої частини тулуба. Це полегшує процес циркуляції крові в нижніх кінцівках, що в свою чергу, допомагає боротися не тільки з набряками, але й з варикозним розширенням вен [6].

Універсальний фізіотерапевтичний комплекс – це універсальна модульна конструкція, набір спеціалізованого спорядження та обладнання для оцінки функціонального стану людини (Рис. 1). Спорядження фіксується на трубах модульної конструкції в потрібних точках за допомогою системи блоків з одного боку, а з другого кріпиться на кінцівках пацієнта таким чином, щоб його тіло знаходилося в горизонтальній площині без стабільної опори. Верхні кінцівки кріпляться до тяги за допомогою спеціалізованих пальцепів, нижні кінцівки – за допомогою гравітаційного взуття – гравіботів. Кожна тяга споряджена засобом варіативної зміни її довжини, що дозволяє в широкому діапазоні моделювати тренувальні навантаження навіть зі зміною положення тіла людини під час тренування, а також якісно складати програму заняття, враховуючи індивідуальні особливості кожного пацієнта (ріст, маса та ін.). Крім того, наявність в тренажері тяги з засобом фіксації тіла людини за поперек дозволяє забезпечити можливість компенсації під час тренування збиткових чи невідповідних стану хребта статичних і динамічних навантажень на нього, спричинених дією власної ваги людини, що тренується. За рахунок підвісу в горизонтальній площині, навантаження рівномірно розподіляється по всьому тілу пацієнта, досягаючи м'язової релаксації, яка дає позитивний ефект при тренуванні слабких ланок та позитивно відображається на відпрацюванні складно-координованих рухів під час тренування.

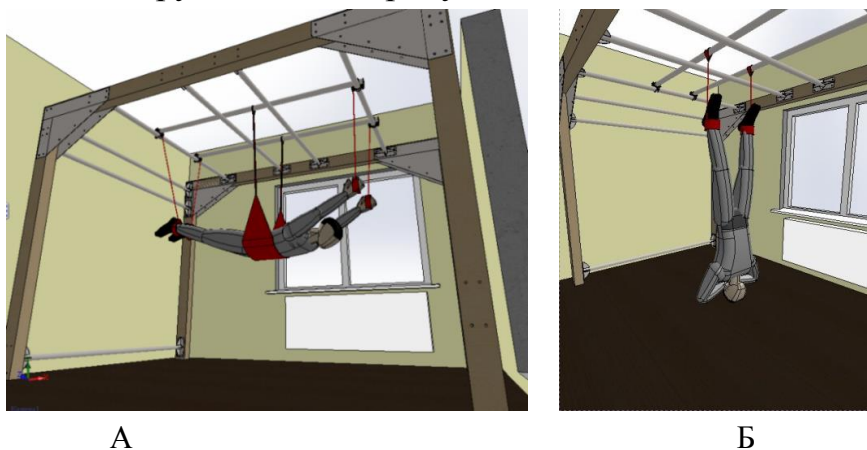


Рис.1. А) Тренажер універсального фізіотерапевтичного комплексу, Б) Інверсійне тренування пацієнта на УФК

Таким чином, за допомогою інверсії, досягається тракція всіх суглобів, відбувається тренування і поверхневих м'язів, і м'язів стабілізаторів. Такі заняття є ефективними при формуванні функціонального рухового стереотипу, покращуючи координацію, кінестетичне відчуття та рівновагу [6].

2.2. Методика дослідження

У дослідженні застосовувалися антропометричні, фізіологічні, психологічні, математичні, статистичні методи та методики. Це дозволяло провести оцінку впливу тренування на підвісних системах на функціональний стан людини [4]. Вибір методик обумовлений метою дослідження та вимогами доказової медицини.

Дослідження проводилося за участі 36 осіб віком від 17 до 18 років, з них 13 жінок (56%) і 10 чоловіків (44%). Від усіх обстежуваних була отримана добровільна інформована згода на інверсійно-декомпресійний вплив (ІДВ) та обстеження в процесі даного виду впливу. Усі досліджувані були здоровими за самооцінкою та детально ознайомлені із метою та протоколом експерименту.

Перед початком занять проводили антропометричні заміри на основі яких розраховували індекс маси тіла (ІМТ, $\text{кг}/\text{м}^2$), масо-ростовий коефіцієнт (МРК, $\text{кг} \times \text{см}^{-1}$) та площу поверхні тіла (ППТ, м^2). До та після заняття виконували динамометрію для визначення м'язової сили правої та лівої кисті та силової витривалості. Перед кожним заняттям після опитування, зовнішнього огляду та після заняття проводилося визначення артеріального тиску (АТ) та частоти серцевих скорочень (ЧСС). За отриманими значеннями рахували: середній артеріальний тиск ($\text{АТ}_{\text{сер.}}$, мм рт.ст.), пульсовий артеріальний тиск (ПАТ, мм рт.ст.), індекс функціональних змін (адаптаційний потенціал) (ІФЗ, у. о.), рівень функціонального стану (РФС, у. о.) (оцінка значення ІФЗ, РФС та формування висновку проводилося за Баєвським) [7]. В процесі заняття проводилася безперервна телеметрична реєстрація ЧСС.

Термометром TermoScan Braun (Німеччина) вимірювали температуру середнього вуха в правому і лівому слуховому проході. До та після заняття проводили запис варіабельності серцевого ритму (ВСР), показники якого мають високий ступінь інформативності для оцінки функціонального стану організму. Математичний аналіз ВСР, який містив дослідження загальної варіабельності (статистичний аналіз, варіаційна пульсометрія за Р.М. Баєвським) та дослідження періодичних складових ВСР (спектральний аналіз) здійснювали

апаратним способом. У процесі апаратного аналізу визначалась низка статистичних показників для кількісної оцінки ВСР. [7].

2.3. Обґрунтування мети дослідження

На нашу думку, основним недоліком відомих підвісних систем є відсутність лікарського контролю під час виконання вправ, що є важливим і може бути критичним для пацієнта. Тому нашою задачею було створити якісну діагностику пацієнтів, яка б дозволила оцінювати стан пацієнта та спостерігати за функціональними змінами внаслідок впливу інверсії та декомпресії на організм. Такий підхід дозволив нам вирішити ще одну проблему, яка існує у методиці підвісної терапії. Зазначаючи про ефективність лікування підвісними системами, фахівці не наводять кількісної порівняльної характеристики основних змін, які призводять до покращення функціонального стану людини. Запропонована нами система діагностики дозволяє вирішувати дану проблему. Вона включає опитувальник та об'єктивні характеристики, які є загальноприйнятими у медичній галузі. Оскільки, згідно проведеного дослідження, фізіологічні показники не виходять за рамки фізіологічних норм, це доводить ефективність розробленого комплексу.

Основний механізм дії підвісних систем полягає у зміні гравітаційних умов в антигравітаційних м'язах (які забезпечують вертикальне положення тіла людини в просторі). Відбувається зниження тонічних (позних) рефлексів, м'язи розслабляються, а навантаження за рахунок активації нових нервово-м'язових рефлекторних зв'язків і «перепрограмування» первинних рухових реакцій стає більш ефективним. Більшість авторів називають цей метод гравітаційна нервово-м'язова активація [2, 9, 10].

2.4. Оцінка функціонального стану пацієнтів внаслідок виконання ІДВ

З метою визначення характеру змін функціонального стану організму людини при дії фізичного навантаження внаслідок виконання ІДВ було досліджено особливості антропометричних та фізіологічних показників [4].

При аналізі показників довжини тіла серед досліджуваних було виявлено, що зріст у обстежених першої групи (чоловіки) був більшим, ніж у обстежених 2-ї групи (жінки) ($p < 0,05$). За показниками маси тіла (МТ) у обстежених обох



груп не було виявлено статистично значущої відмінності ($p > 0,05$). Серед досліджуваних першої групи МТ була більше ніж у другій групі на 18,8% ($p < 0,05$). Інтегральні антропометричні показники, такі як, індекс маси тіла, площа поверхні тіла, залежать від статі та віку людини [4]. Індекс маси тіла (ІМТ) є одним з головних показників, що характеризує енергетичний статус організму людини. Статистично значущих відмінностей у показниках між першою та другою групами не виявлено. Максимальне та мінімальне значення ІМТ було в групі серед юнаків $19,2 \pm 0,064$ кг/м² та $24,65 \pm 0,1176$ кг/м² при ($p < 0,05$) відповідно. За рекомендаціями ВООЗ, нормальному енергетичному статусу людини відповідає наступний діапазон коливань значень ІМТ: від 20,1 до 24,99 кг/м² – у чоловіків і від 18,5 до 23,8 кг/м² – у жінок [4]. Аналіз індексу маси тіла в групах юнаків та дівчат показав, що обстежені згідно норм відповідали нормальному енергетичному статусу, перевищення вікової «норми» серед юнаків та дівчат не спостерігалось.

Площа поверхні тіла залежить від маси і довжини тіла людини [4]. Показник ППТ у досліджених чоловіків становив 1.85 (1.8; 1.9) м² ($p < 0,05$). У жінок показник ППТ був меншим на 13,5 % у порівнянні з першою групою та становив 1.6 (1.5; 1.65) м² ($p < 0,05$). Середнє значення показників динамометрії правої і лівої кисті відрізнявся в обох групах в межах допустимих норм. Дослідниками зазначається, що середні показники сили правої кисті для чоловіків складають 45-50 кг, для жінок - відповідно до 35-40 кг, лівої - на 5–7 кг менше. Сила правої та лівої кисті у досліджуваних юнаків відрізнялась в середньому на два кг і становила 46.75 (45.1; 49.9) кг та 44.9 (42.3; 48.6) кг відповідно. Серед досліджуваних дівчат різниця в силових показниках між правою та лівою кистями була ж такою як і в першій групі, показники відповідали нормі. Права кисть 29 (25.6; 33.15) кг, ліва 27.2 (25.35; 31.95) кг.

Серед багатьох антропометричних показників найбільш інформативним вважається ІМТ, який відображає відповідність маси і зросту людини. При проведенні аналізу ІМТ в дослідних групах було виявлено, що як хлопці, так і дівчата віком 18 – 20 років мали нормальну масу тіла ($p < 0,05$). За літературними даними [4] норма ППТ для чоловіків становить 1.9 м², для жінок 1.6 м². Аналіз ППТ організму досліджуваних дозволив встановити відповідність між показниками ППТ, віковими категоріями та гендерними відмінностями.

Для об'єктивного лікарського контролю функціонального стану пацієнта, перед заняттям вимірювалась температура правого та лівого середнього вуха. Внаслідок статистичної обробки отриманих значень, було виявлено, що різниця між значеннями температури правого і лівого середнього вуха у групі серед

хлопців не була статистично значимою ($p > 0,05$) і, в середньому, значення були на рівні $35,2$ (95% ВІ $35,02 - 35,38$) °C. В групі серед дівчат до заняття значення температури правого середнього вуха коливались в межах $35,5$ (95% ВІ $35,4 - 35,8$) °C, лівого – дещо відрізнялись і були в межах $35,25$ (95% ВІ $35,1 - 35,5$) °C. У другій досліджуваній групі було виявлено кореляційний зв'язок між значеннями температури правого і лівого середнього вуха ($p < 0,05$). Для перевірки безпечності виконання інверсійно-декомпресійних вправ температура середнього вуха вимірювалась після заняття. Між значеннями правого та лівого вуха було виявлено кореляційний зв'язок. Після заняття значення не мали статистично значимої різниці у двох групах. В першій групі показник приймав значення на рівні $35,7$ (95% ВІ $35,4 - 35,8$) та $35,4$ (95% ВІ $35,1 - 35,6$) °C, праве і ліве вуха відповідно. В другій групі цей показник становив $35,8$ (95% ВІ $35,5 - 35,9$) та $35,6$ (95% ВІ $35,4 - 35,9$) °C, праве і ліве вуха відповідно. Різниця температури між правим та лівим середнім вухом до та після заняття не була статистично значимою і це говорить про те, що показники температури середнього вуха протягом десяти занять залишались в межах індивідуальної норми пацієнта. Поряд із відомими діагностичними методами, значення температури середнього вуха є важливим показником у лікарському контролі при виконанні ІДВ.

Відомо, що найбільш помітними і швидкими реакціями на фізичне навантаження є реакції серцево-судинної системи, які проявляються, в першу чергу, змінами значення основних показників гемодинаміки [5]. Було досліджено, що деякі гемодинамічні показники мали гендерні відмінності: значення показників ПАТ до занять у першій групі були більшими на 21%, а після занять на 19,5%. Значення показників ЧСС до та після заняття було більшим в першій групі в середньому на $8 \pm 2,3\%$ у порівнянні з другою групою. Первинні показники АТ (САТ, ДАТ) не мали гендерних відмінностей. При порівнянні гемодинамічних показників окремо в кожній групі до та після виконання ІДВ не було виявлено статистично значущих відмінностей, що говорить про безпечність виконання ІДВ та правильну дозованість навантаження. Значення показників САТ, ДАТ, ПАТ, АД_{сер} і ЧСС після десяти занять змінювались, але перебували в нормі відповідно до рекомендацій Європейського товариства кардіологів (2007) [5].

Для інтегральної оцінки функціонального стану серцево-судинної системи було розраховано індекс функціональних змін (ІФЗ) та рівень функціонального стану (РФС), які в сукупності забезпечують системний підхід до вирішення завдання кількісної оцінки стану організму. Це пояснюється тим, що показники

відображають складну структуру функціональних взаємозв'язків, які характеризують рівень функціонування серцево-судинної системи [16]. Адаптаційний потенціал і індекс функціональних змін є показниками, які зумовлюють взаємозв'язок двох протилежних понять: «здоров'я» та «хвороба». Здорова людина має бути максимально адаптована до навколишнього середовища і навпаки, конкретним вираженням морфофункціональних змін при хворобі буде дезадаптація. Висновок про те, що адаптаційні можливості організму визначають міру індивідуального здоров'я, є загальновизнаним. За величиною індексу функціональних змін оцінюється рівень напруги регуляторних систем. Чим вище адаптаційні можливості системи кровообігу, тим менше значення адаптаційного потенціалу та індексу функціональних змін [17, 16].

Таким чином, рівень функціонального стану після занять в першій дослідній групі відрізнявся від показників в другій дослідній групі нижчими значеннями ($p < 0,05$). В 1-й та 2-й групах функціональний стан системи кровообігу за РФС до проведення занять характеризувався «середнім» рівнем. Вплив занять на підвисній системі в усіх групах викликав статистично значущі зміни показників РФС після окремого сеансу. В першій групі РФС після занять підвищився до «вище середнього», а у другій групі РФС змінився до «високого». Таким чином, в обох групах значення ІФС до та після занять відповідали рівню нормальної (задовільної) адаптації ($p < 0,05$). (Рис. 4.1, 4.2)

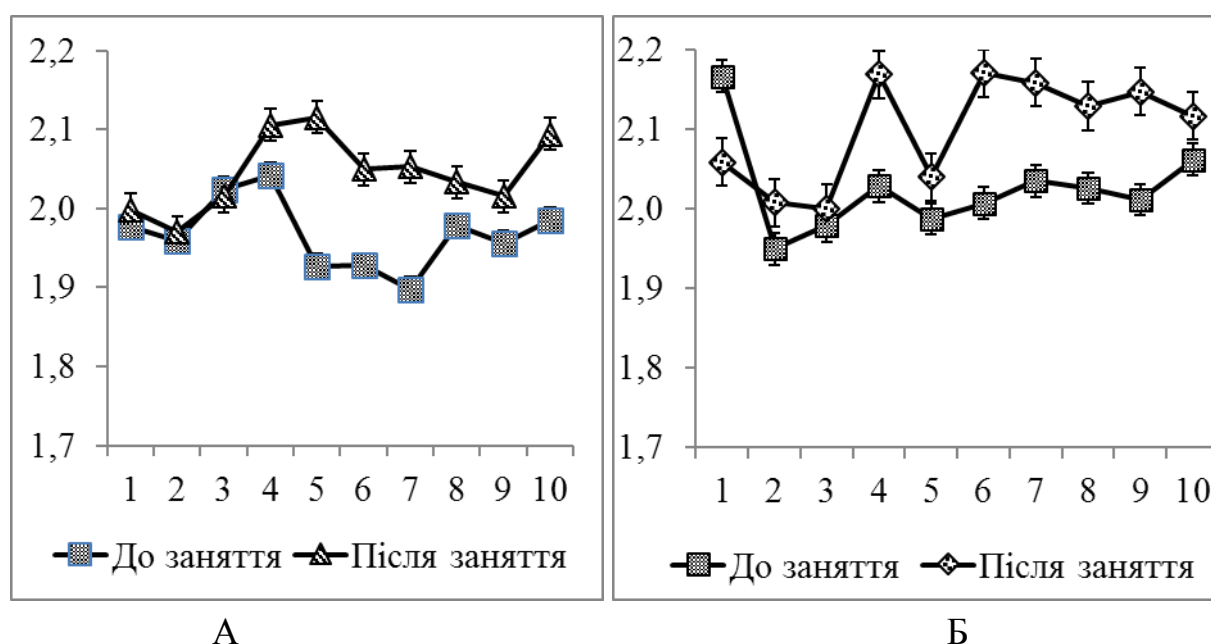


Рис. 4.1. Динаміка індексу функціональних змін (ІФЗ) до та після виконання ІДВ серед дівчат. (1,2,3 - № заняття), А – у дівчат; Б – у хлопців

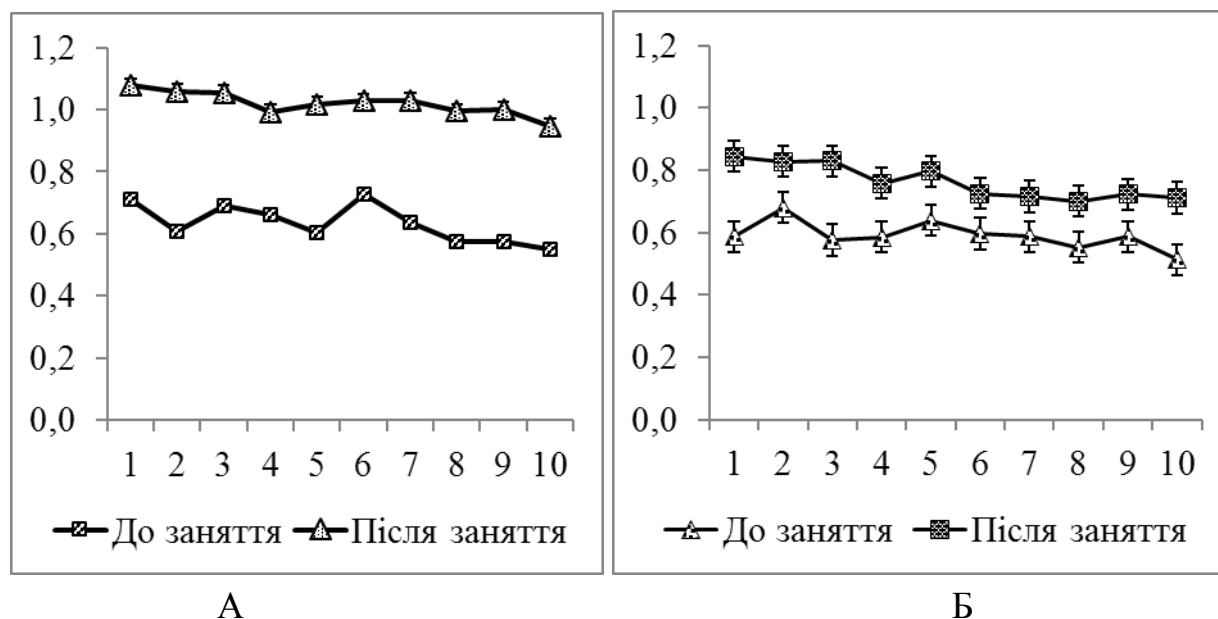


Рис. 4.2. Динаміка рівня функціонального стану (РФС) до та після виконання ІДВ серед дівчат. (1,2,3 - № заняття), А – у дівчат; Б – у хлопців

Отже, можна констатувати, що заняття на підвісних системах позитивно впливає на стан функціональних систем організму, зокрема на функціональний стан серцево-судинної системи. Навіть при найбільших навантаженнях, які були присутні на 8 – 10 заняттях, показники не виходили за межі норми. Це говорить про достатні адаптаційні можливості організму.

Варіабельність серцевого ритму дозволяє визначити рівень напруги регуляторних систем організму у досліджуваних осіб при адаптації їх до фізичного навантаження, а також охарактеризувати стан різних ланок вегетативної регуляції та зробити висновки про функціональні резерви регуляторного механізму. Динаміка часових та спектральних параметрів ВСР відображає ефективність адаптивних механізмів регуляції серцевого ритму [1, 7, 8].

Згідно нашого дослідження, фізичне навантаження, яке виникало внаслідок виконання ІДВ, спричиняло зменшенню значень показників спектрального аналізу серцевого ритму. Зниження значень показника ТР говорить про оптимальний режим функціонування серцево-судинної системи та про задіяння всіх функціональних резервів організму під впливом центральної регуляції гіпоталамо-гіпофізарного рівня [17]. Порівнювані до і після занять значення показників LF, HF, VLF дозволяють зробити висновок про зниження вальгусних впливів, тобто відбувалось зменшення активності парасимпатичного відділу нервової системи, натомість вплив симпатoadреналової системи підвищився, що є типовим при фізичному



навантаженні. За значенням показника LVF можна говорити про помірний рівень гормональної модуляції регуляторних механізмів [1, 5, 13, 12].

Висновки

Таким чином, безпечність розробленого методу інверсійно-декомпресійних впливів було доведено шляхом оперативного контролю, який здійснювався завдяки розробленому універсальному фізіотерапевтичному комплексу. Методика ґрунтується на активному виконанні вправ пацієнтом у різних положеннях, що забезпечує інверсію та декомпресію. Така варіативність вправ дозволяє досягнути кращих результатів у тренуванні та лікуванні пацієнтів у короткий термін часу. Отримані дані свідчать про безпечність методики, оскільки показники ВСР та гемодинамічні показники після занять залишалися в межах фізіологічних норм. При найбільшому навантаженні не відбулося суттєвих змін у досліджуваних показниках. Заняття за методикою ІДВ призводить до позитивних змін адаптаційного потенціалу.

KAPITEL 3 / CHAPTER 3.**ADVANTAGES OF SYSTEMATIC PHYSICAL ACTIVITY FOR
PRESERVATION OF EMPLOYMENT POTENTIAL OF WORKING AGE****ПРЕИМУЩЕСТВА СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДЛЯ
СОХРАНЕНИЯ ТРУДОВОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛИЦ ТРУДОСПОСОБНОГО ВОЗРАСТА
ПЕРЕВАГИ СИСТЕМАТИЧНОЇ ФІЗИЧНОЇ АКТИВНОСТІ ДЛЯ ЗБЕРЕЖЕННЯ
ТРУДОВОГО ПОТЕНЦІАЛУ ОСІБ ПРАЦЕЗДАТНОГО ВІКУ****DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-047****Вступ**

На сьогодні до причин кризової демографічної ситуації в Україні відносять сукупність несприятливих економічних, соціальних та екологічних чинників. Водночас, згідно даних демографічного прогнозу, тенденція до зростання питомої частки осіб пенсійного віку в загальній структурі населення нашої держави буде збережена. Праця і відпочинок являють собою дві сторони єдиного процесу забезпечення працездатності фахівця, однак за роки останнього століття їх співвідношення відображає дефіцит рухової активності. Наразі, рухова активність є винятково важливим фундаментальним чинником збереження та зміцнення здоров'я людини.

За даними науковців Японії, США та ряду країн Європи сучасна людина повинна робити щодоби до 10000 кроків для підтримки здоров'я та профілактики віко-асоційованих патологій [7, 9, 11]. Недостатня рухова активність (гіпокінезія) викликає порушення функцій організму (опорно-рухового апарату, кровообігу, дихання, травлення), погіршення фізичних здібностей. Цей стан деструктивно впливає на ефективність праці та викликає зниження розумової і фізичної працездатності, що викриває соціально-економічний аспект проблеми. Відповідно, тенденція до прискорення темпів постаріння населення нашої країни закономірна, оскільки життєдіяльність сучасної людини не у повній мірі відповідає потребам організму у руховій активності. Менше 20 % українців мають фізіологічно обумовлений рівень рухової активності, необхідний для профілактики деструктивної дії чинників вікових патологій.

Натомість, у країнах з високими показниками демографічних складових 60 – 80 % осіб мають в пріоритеті активний спосіб життя, зокрема особи старшого віку. Політика щодо недостатньої фізичної активності проводиться в 56 % держав-членів ВООЗ [8, 10]. Таким чином, важливого практичного сенсу набувають дослідження ефективності впливу засобів профілактики прискореного професійного старіння фахівців, які базуються на використанні доведених фізіологічних механізмів. Ключовим засобом виступають

систематичні фізичні навантаження, а доведеним фізіологічним механізмом є ефект І. М. Сеченова.

3.1. Вплив вікового фактору на фізіолого-ергометричні параметри трудової діяльності людини

Відомо що, трудовий потенціал людини відображає динамічний процес взаємного узгодження його складових (особистісної, кваліфікаційної та психофізіологічної), механізм керування яким спрямований на поєднання творчих здібностей і професійного досвіду фахівця з його функціональними можливостями. Наразі в умовах професійного старіння психофізіологічний потенціал працівника набуває найбільш істотного значення як базисної основи для підтримки особистісного і професійного розвитку та визначає успішність реалізації трудового потенціалу (рис. 1.).

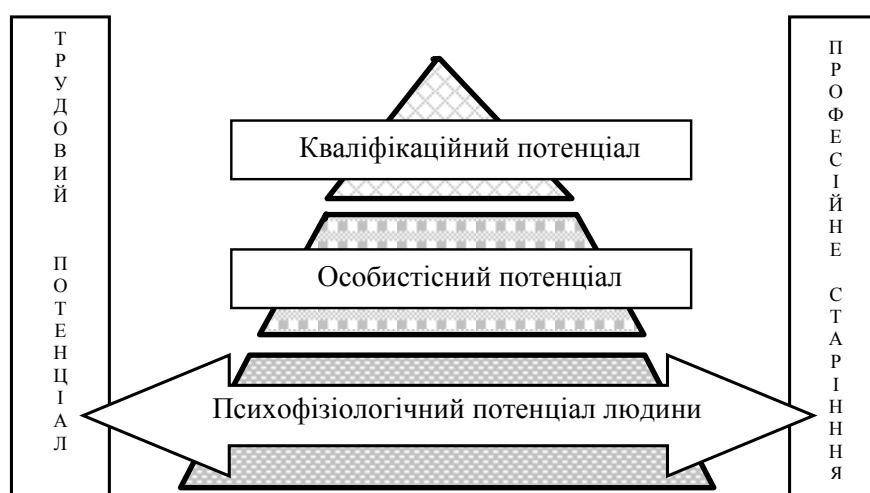


Рис. 1. Зв'язок структури трудового потенціалу людини із професійним старінням

З точки зору фізіологічного бачення психофізіологічний потенціал фахівця визначається параметрами стану здоров'я, темпу старіння, вищої нервової діяльності, працездатності, що забезпечують успішне виконання трудових функцій. Отже, психофізіологічний потенціал людини, як складовий компонент трудового потенціалу, відображає рівень «професійного здоров'я» фахівця. У цьому контексті з метою доповнення наукового розуміння проблеми професійного старіння людини було проведено аналіз результатів психофізіологічної діагностики 500 працездатних осіб віком 21 – 82 роки, професійно пов'язаних із різними видами праці. Вікові параметри вивчали за



методикою визначення функціонального віку і темпу старіння, розроблена у ДУ "Інститут геронтології ім. Д. Ф. Чеботарьова НАМНУ" [3].

На рисунку 2 представлено дані соціального аспекту здоров'я і способу життя осіб працездатного віку.

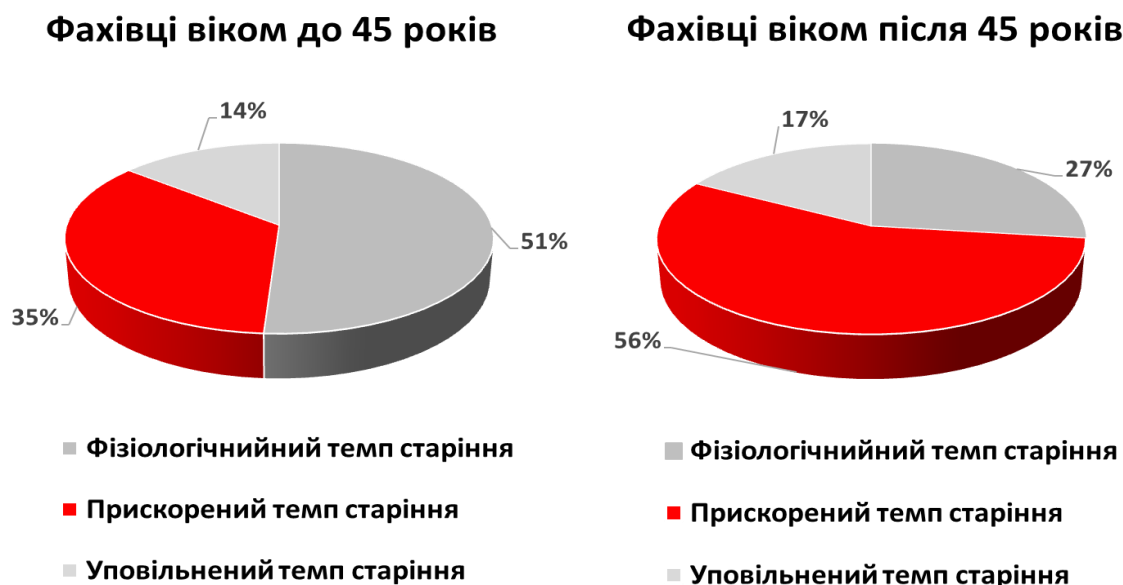


Рис. 2. Структура розподілу питомої частки осіб (%) в межах вікових груп з відповідним темпом старіння: прискореним, фізіологічним та уповільненим

Аналіз результатів досліджень дозволяє констатувати вікове збільшення фізіологічної "ціни" реалізації професійних здібностей та навичок за параметром збільшення питомої частки осіб з прискореним темпом старіння до 56 % за рахунок зменшення кількості осіб з фізіологічним темпом старіння (рис. 2). Отриманий факт можна пояснити за результатами аналізу фізіолого-ергометричних чинників трудової діяльності фахівців (табл. 1, 2).

За аналізом віко-залежних параметрів функціонального стану обстежених осіб другого періоду зрілого віку та літнього віку, порівняно з контролем, можна констатувати вікову регресію показників серцево-судинної та дихальної систем, що вказує на тенденцію до вікового зниження стійкості до умов гіпоксії (табл. 1). Крім того, у обстежених працівників після 55 років ознаки стабільної гіпертонії мали 42 % жінок та 13 % чоловіків.

Таблиця 1

Фізіологічні параметри функціонального стану кардіо-респіраторної системи осіб працездатного віку (чоловіки / жінки)

Працівники	Вікові групи, роки		
	21 – 35 / 20 – 35 (контроль)	36 – 60 / 36 – 55	61 – 74 / 56 – 74
Показники			
Артеріальний тиск систолічний, мм рт. ст			
Особи розумової праці	121,3 ± 16,1 / 125,2 ± 15,2	125,1 ± 11,5/ 129,6 ± 15,5	123,7 ± 12,9 / 123,5 ± 15,2
Особи фізичної праці	119 ± 20,3 / -	117,1 ± 20,5 / -	-
Артеріальний тиск діастолічний, мм рт. ст			
Особи розумової праці	79,5 ± 11,2 / 80,8 ± 11,3	81,6 ± 10,8/ 83,2 ± 10,9	83,5 ± 12,5 / 79,9 ± 10,7
Особи фізичної праці	83,6 ± 10,1 / -	82,5 ± 10,3 / -	-
ЧСС після фізичного навантаження (проба Мартіне), хв-1			
Особи розумової праці	131 ± 11 / 140 ± 9	157 ± 11* / 161 ± 10*	153 ± 15 / 158 ± 8*
Особи фізичної праці	128 ± 8 / -	139 ± 6& / -	-
Життєва ємність легенів, мл			
Особи розумової праці	3,8 ± 0,22 / 3,2 ± 0,14	3,4 ± 0,11* / 2,9 ± 0,12*	2,7 ± 0,1* / 2,0 ± 0,1*
Особи фізичної праці	4,1 ± 0,23 / -	3,9 ± 0,17*& / -	-
Проба Штанге, с			
Особи розумової праці	84 ± 9 / 57 ± 12	66 ± 7* / 32 ± 11*	48 ± 10* / 28 ± 14*
Особи фізичної праці	89 ± 6 / -	78 ± 4*& / -	-
Проба Генче, с			
Особи розумової праці	51 ± 5 / 36 ± 6	40 ± 4* / 24 ± 5*	32 ± 11* / 28 ± 9*
Особи фізичної праці	59 ± 4 / -	50 ± 4*& / -	-

Примітки: 1. * - $p < 0,05$ по відношенню до групи контролю;

2. & - $p < 0,05$ по відношенню до групи осіб розумової праці.

Порівняльний аналіз результатів обстежень осіб розумової та фізичної праці виявив достовірні розбіжності певних показників стану кардіо-респіраторної системи, пов'язані зі специфікою трудової діяльності та впливом гіпокінезії (табл. 2). У досліджуваних осіб розумової праці виявлено тенденцію до вікового збільшення показника надлишкової маси тіла, що свідчить про ризик виникнення порушень мозкового кровообігу з віком, при чому у чоловіків та жінок (табл. 2).

Таблиця 2

Фізіологічні параметри функціонального стану опорно-рухового апарату обстежених працівників старших вікових груп (чоловіки / жінки)

Працівники	Вікові групи, роки		
	21 – 35 / 20 – 35 (контроль)	36 – 60 / 36 – 55	61 – 74 / 56 – 74
Показники			
Індекс Кетле, кг/м ²			
Особи розумової праці	24,5 ± 8,7 / 25,5 ± 9,8	27,2 ± 5,3 / 28,7 ± 7,8	26,7 ± 7,7 / 26,7 ± 5,8
Особи фізичної праці	24,5 ± 4,7 / -	24,8 ± 6,7 / -	-
М'язова сила кісті, кгс			
Особи розумової праці	46 ± 8,2 / 40 ± 5,4	33 ± 4,3* / 30 ± 3,4*	27,8 ± 4,6* / 17,8 ± 1,6*
Особи фізичної праці	59 ± 8,7 / -	46 ± 4,6 *& / -	-
М'язова витривалість, с			
Особи розумової праці	27 ± 5 / 21 ± 3	17 ± 4* / 14 ± 3*	14 ± 4* / 12 ± 3*
Особи фізичної праці	36 ± 5 / -	26 ± 4*& / -	-
Статичне балансування, с			
Особи розумової праці	49 ± 9 / 29 ± 6	32 ± 7* / 20 ± 2,7*	18 ± 7* / 11 ± 3*
Особи фізичної праці	57 ± 7 / -	45 ± 5*& / -	-

Примітки: 1. * - $p < 0,05$ по відношенню до групи контролю;

2. & - $p < 0,05$ по відношенню до групи осіб розумової праці.

У фізіології праці прийнято використовувати показники м'язової сили та витривалості як параметри ефективності використання рухового апарату людини при дослідженнях професійного старіння. Аналіз даних підтвердив динамічне погіршення функціонального стану рухового апарату з віком (табл. 2). Враховуючи фундаментальні положення фізіологічної кібернетики, згідно якої опорно-руховий апарат людини виступає об'єктом управління центральної нервової системи, використання фізіологічної діагностики відповідних параметрів дозволяють проводити оцінку донозологічних станів людини та вікових порушень [1, 2].

Вікове погіршення функції вестибулярного апарату можна констатувати за показником статичного балансування (тест виконується стоячи на лівій нозі, очі заплющені) (табл. 2). Слід відмітити, особи фізичної праці мають достовірно кращі параметри динамометрії та статичного балансування, що на наш погляд, пов'язане з умовами працездатності (табл. 2).

Таким чином, виявлена вікова тенденція до випередження функціональним віком календарного вказує на збільшення ризику виникнення віко-асоційованих патологій, що сприятимуть прискореному професійному старінню фахівців. Водночас, окремим чинником ризику багатьох патологічних змін після 45 років виступають реакції гіпокінетичного синдрому, серед яких зниження функціональних резервів серцево-судинної та дихальної систем, порушення опорно-рухового апарату на тлі тенденції зростання загальної маси тіла тощо. Серед інших деструктивних чинників виступають забруднення зовнішнього середовища, психічно-емоційне перенапруження, нерациональне і незбалансоване харчування, шкідливі звички.

3.2. Профілактика прискореного професійного старіння засобами систематичної фізичної активності

Враховуючи той факт, що недостатня фізична активність відноситься до основних факторів ризику розвитку неінфекційних захворювань (таких як серцево-судинні, онко-захворювання, діабет) та виступає четвертим за значимістю фактором ризику смерті в світі, на даному етапі роботи було проведено вивчення ефективності впливу систематичних фізичних навантажень на адаптаційний потенціал та темп старіння осіб працездатного віку.

Оцінка функціональних станів працівників в умовах професійної діяльності ґрунтується на фізіолого-вікових змінах оптимального функціонування організму людини та згідно з ергономічним підходом, що характеризує професійне здоров'я фахівця за наступними функціональними станами: "адекватної мобілізації" (нормальний та граничний) та "динамічного неузгодження" (патологічний) [2]. Даний підхід узгоджується з фізіологічним обґрунтуванням донозологічної діагностики, запропонованим Р. М. Баєвським (1993) [1]. Згідно його положень перехід від стану здоров'я до хвороби проходить через ряд послідовних стадій, протягом яких організм пристосовується до нових умов існування, змінюючи рівень функціонування та ступінь напруги регуляторних механізмів. Тобто, стадії адаптації людини, зокрема в умовах професійних навантажень, можуть характеризуватися наступними параметрами: рівень функціонування системи; ступінь напруги регуляторних механізмів; розміри функціональних резервів. Маркерами донозологічного стану (за Р. М. Баєвським) виступають регуляторні, метаболічні та структурні зміни, внаслідок яких виникають механізми

компенсації. При цьому важливо стабілізувати фазу зворотних змін (відповідними засобами корекції функціонального стану), оскільки подальше виникнення морфологічних ушкоджень структур викликає патологічні зміни організму та прискорене професійне старіння.

Фізичні вправи (зокрема в режимі робочого дня) відносяться до засобів корекції функціонального стану людини оскільки викликають реакцію функціональних систем організму, що відображається на адаптаційних механізмах його пристосування до певної діяльності, зокрема професійної. Слід відмітити, що під фізичним навантаженням розуміють величину змін внутрішнього середовища організму людини, зумовлені впливом фізичних вправ, що викликає комплекс функціональних змін (загальний адаптаційний синдром, згідно теорії Г. Сельє). Швидкість адаптаційних перебудов в організмі людини, їх характер і досягнутий рівень адаптації обумовлені характером, величиною і спрямованістю навантажень, що виконуються. Отже, систематичні фізичні навантаження підвищують функціональні можливості людини, його опірність до різних стресових факторів та несприятливим впливам зовнішнього середовища та відносяться до засобів неспецифічної профілактики цілого ряду функціональних розладів та професійних захворювань [7, 11].

Слід відмітити результати численних наукових досліджень у галузі геронтології, які свідчать про ефективність використання систематичної фізичної активності для уповільнення темпу старіння та інволюційних змін організму [6]. Доказовою базою слугують фундаментальні наукові геронтологічні концепції. Перша – адаптаційно-регуляторна теорія вікового розвитку, запропонована відомим вченим-геронтологом, академіком В. В. Фролькісом, яка слугує розв'язанням його так званої «формули життя» та резюмує твердження «якістю життя визначається його кількість» [4]. Адаптаційною концепція названа, оскільки доводить, що з віком поряд з руйнівним процесом старіння розвивається процес антистаріння (вітаукту), що зберігає і підвищує адаптаційні можливості організму, його життєздатність. Єдність і протилежність цих процесів і визначає тривалість життя. Регуляторною теорія названа тому, що пояснює механізм старіння порушенням саморегуляції на різних рівнях життєдіяльності організму, передусім - на генно-регуляторному і нейрогуморальному [4]. Отже, систематична фізична активність є інструментом для запуску процесів вітаукту. Друга – онтогенетична модель вікової патології (за концепцією класика-геронтолога Дільмана), яка полягає в основі профілактики передчасного старіння і хвороб, пов'язаних з віком (зокрема серцево-судинні, онкозахворювання, цукровий

діабет літніх і ожиріння, психічні депресії) [9]. Отже процес старіння організму людини може бути істотно сповільнений за допомогою систематичних занять фізичними вправами, які стимулюють діяльність ендокринної системи, покращують обмін речовин, попереджують розвиток дегенеративних змін в органах і тканинах, підвищують витривалість нервової системи й можливості пристосування людини до умов навколишнього середовища, зокрема професійного.

Таким чином, у контексті концептуальних наукових даних про серцево-судинну систему, як індикатору адаптаційних можливостей організму людини, було з'ясовано міжгрупові відмінності в структурі здоров'я за рівнями адаптації обстежених осіб із різним способом життя та рівнем фізичної підготовленості (рис. 3). У дослідженнях брали участь 127 осіб із різним способом життя та індексом фізичної підготовленості, розрахованим за методикою пішого тесту фінського інституту здоров'я Урхо Калева Кекконен [5]. Даний тест є інформативним для будь-якої здорової людини, оскільки індекс фізичної підготовленості нормований за віком та враховує ваго-ростовий індекс Кетле, який за рекомендації ВООЗ необхідно використовувати для оцінки ризику виникнення хронічних неінфекційних захворювань. Для фізіологічної оцінки функціонального стану обстежених осіб було використано методику визначення адаптаційного потенціалу людини (автори Р. М. Баевский, А. П. Берсенєва) [1]. За оцінкою параметру «індекс функціональних змін» було зроблено розподіл обстежених у межах відповідної групи за способом життя. До першої групи увійшли 57 осіб активного (систематичні фізичні навантаження) способу життя та особи з рівнем індексу фізичної підготовленості норма та вище. Другу групу (контроль) склали 70 осіб з пасивним способом життя та рівнем індексу фізичної підготовленості нижче норми.

Адаптаційний потенціал досліджуваних осіб двох груп відображають розбіжності питомої частки за функціональними станами організму (рис. 3).

У стані фізіологічної норми (задовільної адаптації) було виявлено 80 % обстежених осіб активного стилю життя, натомість в іншій групі обстежених таких осіб виявилось лише 8 % (рис. 3). Ці стани характеризуються задовільною адаптацією організму людини до будь-яких змін при оптимальній нарузі регуляторних систем для підтримки гомеостазу. Водночас, функціональний вік 63 % осіб першої групи на 5 – 7 років менше, ніж їх календарний вік. Слід відмітити, у певної частки осіб в обох групах спостерігався стан функціональної напруги, що свідчить про наявність у цих

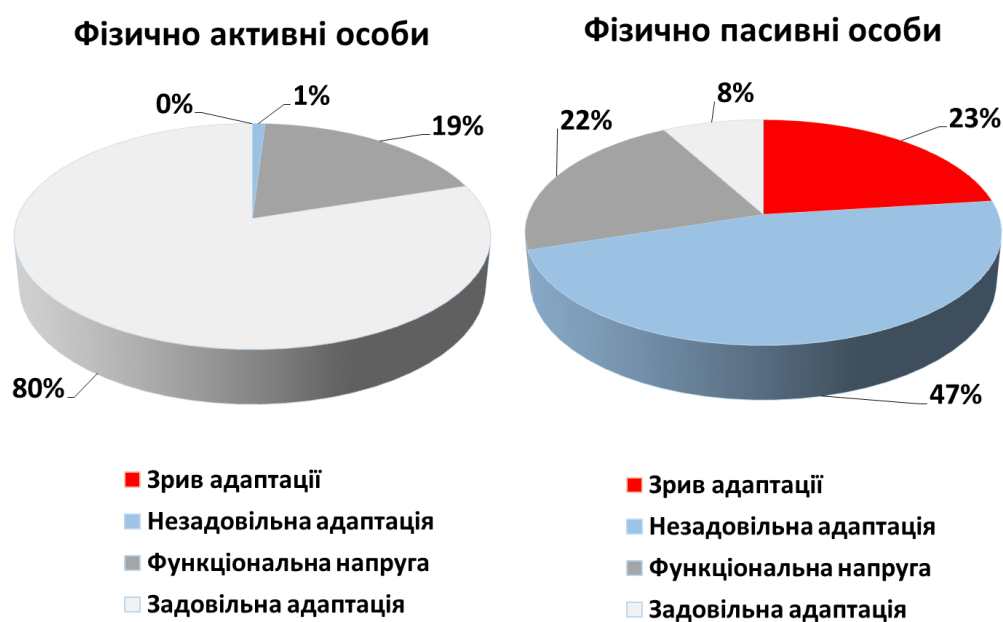


Рис. 3 Адаптаційний потенціал осіб працездатного віку із різним способом життя та рівнем фізичної підготовленості

осіб донозологічних станів, пов'язаних з різним ступенем напруження адаптаційних механізмів та регуляторних систем (рис. 3). Характерною ознакою для цих станів є підвищена мобілізація функціональних ресурсів для підтримки гомеостазу та звуження адаптаційних резервів в умовах фізичних навантажень, які можна компенсувати. Водночас, функціональні (адаптаційні) можливості організму у спокої не знижені. У осіб другої групи виявлено зворотну тенденцію: стан незадовільної адаптації (преморбідний стан) був характерним для 47 % досліджених осіб, на тлі наявності прискореного темпу старіння. Це свідчить про зниження функціональних можливостей та включення додаткових компенсаторних механізмів на збереження гомеостазу, пов'язані з пасивним способом життя. За даними авторів методу, у стані зриву адаптації можуть виявлятися специфічні патологічні зміни та захворювання, зокрема вікоасоційовані. Такий стан виявлено у 23 % осіб групи контролю на тлі відсутності таких осіб в групі активного способу життя (рис. 3), що є достатньо показовим фактом.

Висновки

Важливого практичного сенсу набувають принципові наукові висновки стосовно застосування систематичних фізичних навантажень як засобу збереження трудового потенціалу осіб працездатного віку. Фізіологічна необхідність використання рухової активності в умовах інволюційних впливів



доводить практичну реалізацію мети щодо керування процесом старіння. У осіб із активним способом життя виявлено уповільнення темпу старіння при відсутності преморбідних станів. Таким чином, можна стверджувати, що активний спосіб життя є одним з вагомих соціально-гігієнічних чинників профілактики прискореного професійного старіння.

KAPITEL 4 / CHAPTER 4.**PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS AND THEIR USE AS MEDIA FOR HYDROGEN STORAGE AND OTHER APPLICATIONS**

*СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ СРЕД
ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ПРИЛОЖЕНИЙ
ВЛАСТИВОСТІ ІОННИХ РІДИН ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ЯК СЕРЕДОВИЩ ДЛЯ
ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ ТА ІНШИХ ЗАСТОСУВАНЬ*

DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-028**Introduction**

This book provides description of various ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DESs). The ILs and DESs are of interest to chemists and material scientists working in the field of green chemistry due to their inherent low volatility. These compounds possess many special properties that have led to their use as media for materials processing.

First chapter of the book is devoted to the application of ILs in storing hydrogen. It was shown that the ILs have a great potential for a cost-efficient storage technology for hydrogen that allows to transport hydrogen between different locations and manage it as a useful resource in their operations.

The second chapter considers the new method to run the processes of the dissolution of animal hair in the DESs safely and more environmentally friendly than current processes based on use of sulfur reducing products (sulfides, sulfhydrate, etc.) with enzymes. It was demonstrated that when the DESs are used instead of water for dissolving sulfur-containing compounds, such as sodium sulfide, the lesser amount of sulfur-containing compounds would be required.

The final third chapter is devoted to the investigation of thermochromic behavior of two triphenylmethanes dyes such as Malachite Green Carbinol Hydrochloride (MG) and Brilliant Green (BG) dissolved in DESs. The linear relationship between the spectrophotometric parameters of solutions MG and BG subjected to thermochromic fatigue and number of heating up-cooling down cycles is determined and possibility of its practical application is discussed.

4.1. Basics of ionic liquids (ILS)**4.1.1. Basics of ionic liquids**

ILs are non-volatile, highly polar solvents that dissolve many organic, inorganic, and organometallic compounds. Since they have no detectable vapor pressure, are

non-flammable and easily processed, ILs are considered as potential substitutes for volatile organic compounds traditionally used as solvents. That is why ILs are among the most promising solvents in terms of minimal environmental impact, and they provide the development of environmentally friendly technologies for chemical processes. The term "ionic liquids" means substances that are liquids at temperatures below 100°C and their properties are determined by the structure of ions, in particular, the symmetry or asymmetry of the cation, the nature of the functional groups in the cation, the size of the cation and anion [1-5].

Typical ions in the composition of ILs are: cations of ammonium, phosphonium, pyridinium, 1,3-dialkylimidazolium; N-alkylpyridinium, tetralkylammonium, tetraalkylphosphonium, trialkylsulfonium and various anions which include chlorides, iodides, bromides, sulfates, hexafluorophosphates, etc.

The nature of the anion has a great influence on the properties of ILs - melting point, thermal and electrochemical stability and viscosity. The polarity as well as the hydrophilicity or hydrophobicity of ILs can be optimized by appropriate selection of the cation / anion pair, and each new anion and cation provides additional opportunities for varying the properties of ILs.

The increased attention to ILs is due to the presence of the following specific properties:

1. A wide range of liquid state ($> 300^{\circ}\text{C}$) and low melting points ($T_m < 100^{\circ}\text{C}$).
2. High electrical conductivity.
3. Good solubility in relation to a variety of inorganic, organometallic and organic compounds and polymers [1] of natural and synthetic origin.
4. Catalytic activity, which leads to an increase in the selectivity [2] of organic reactions and the yield of the target product.
5. Non-volatility, reusability.
6. Non-combustibility, lack of explosiveness, non-toxicity and consequent absence of harmful effects on the environment.
7. Unlimited possibilities in the directed synthesis of ILs with desired properties. Qualities 3 and 4 make ionic solvents especially attractive in the synthesis of polymers.

The amount of ionic liquids described in the literature is currently very large (about 300). The potential amount of ionic liquids is practically unlimited and is limited only by the availability of suitable organic molecules (cationic particles) and inorganic, organic and metal complex anions. According to various estimates, the number of possible combinations of cations and anions in such ionic liquids can reach

10^{18} [6]. Figure 1 shows some of the most studied ionic liquids described in the literature.

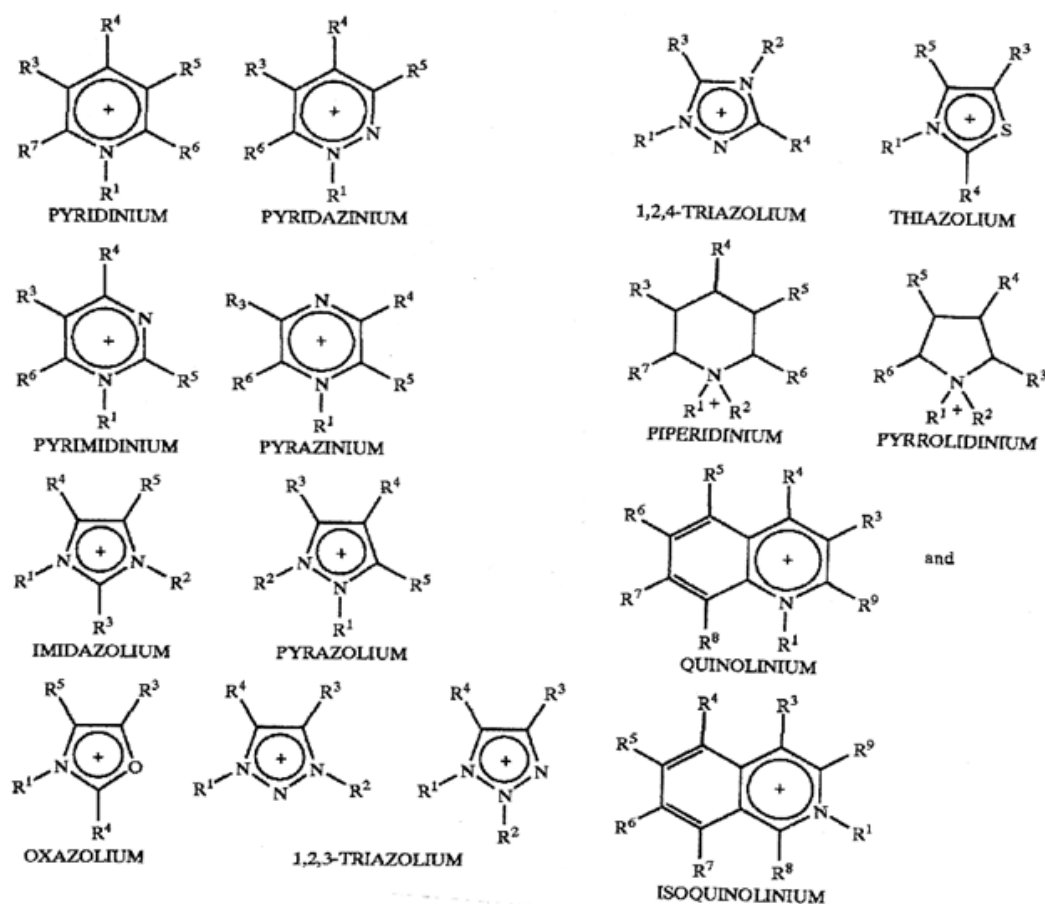


Fig. 1. The most studied ionic liquids described in the literature

The cooking methods are quite simple and can be easily duplicated on an industrial scale.

Ionic liquids have been known since 1914, when the Russian scientist P. Walden obtained the first ionic liquid with a melting point of 12°C [7].

The first publication on this subject was published in 1888 and was devoted to the production of ethanolammonium nitrate with a melting point of $52\text{--}55^{\circ}\text{C}$. In 1934, a patent was obtained for a new method for dissolving cellulose at temperatures below 100°C , where liquid quaternary ammonium salt, an ionic liquid, was also mentioned [2]. In 1940-1980 ILs of various compositions were synthesized, the interest in which has sharply increased since 1990. The advantages of ILs in compiling with other classes of substances determine their use as reaction means for synthesis [8], solvents [9], electrolytes in electric batteries [10], plasticizers [11], catalyst [12,13], etc.

The progress in the chemistry of ILs was largely associated with the search for new solvents for cellulose. It was found that both the cation and the anion are involved in the dissolution of cellulose; therefore, their chemical structure is

extremely important, determining the efficiency of the process. The cation in the composition of IL affects the viscosity, melting point and the ability to dissolve cellulose. The more symmetric the cation, the lower the viscosity of the ionic liquid and the higher its melting temperature [8]. It has been established that ammonium ILs are less stable to the action of high temperatures than, for example, imidazolium or pyridinium [9].

The structure of the ILs determines their relationship to water: for example, chloride, bromide, iodide, acetate, formate anions give the ILs hydrophilic properties, while hexafluorophosphate, tetrafluoroborate anions are hydrophobic. IL containing in its composition formate, acetate and phosphate anions are capable of dissolving cellulose under mild conditions, in contrast to ILs containing in its composition chloride anion, for which temperatures $>80^{\circ}\text{C}$ are required.

IL containing acetate anion are considered by some researchers as promising solvents for cellulose due to their low melting point, low viscosity and lower toxicity and corrosion ability. In addition, they have greater thermal stability in comparison with IL containing chloride anion [7,14].

To obtain an IL with the properties necessary for their practical application, it is sufficient to exchange the corresponding anion for another. The use of ILs is complicated by the fact that most of them have a high viscosity. High viscosity degrades such properties of ILs as wetting ability and complicates their industrial use. Since the dissolution of cellulose is limited by the stage of diffusion into the ionic liquid, with an increase in the viscosity of the IL, its dissolving ability with respect to cellulose decreases. In addition, for the dissolution of cellulose requires a larger amount of IL, in addition, you have to use special pumps for pumping them.

The viscosity of the IL is strongly affected by the type of anion that it contains. For example, the viscosity of IL decreases in the series of anions: chloride $>$ hexafluorophosphate $>$ tetrafluoroborate $>$ bis- (trifluoromethanesulfonyl) amide [8]. Lower viscosity and melting points allow the use of IL containing acetate anion for pretreatment of lignin-cellulosic raw materials in milder conditions (at lower temperatures), which prevents the destruction of cellulose, reduces energy costs for the process.

Ionic liquids have a more complex solvent behavior compared to a traditional aqueous and organic solvent, since ILs are salts and not a molecular ion-free solvent.

Types of interactions between ILs with many dissolved substances include dispersion interaction, π - π , σ - π , hydrogen bonding, dipolar and ionic interactions [15].

Table 1 shows some typical interaction parameters for 1-butyl-3-

methylimidazolium chloride (BMICl). ILs that have strong dipolarity, the ability to perceive a hydrogen bond (A) and the ability to give a hydrogen bond (B) are compared with other solvents that are capable of dissolving cellulose. BMICl, one of the most unique solvents, shows the highest A value ($a = 4.860$) and strong ability to interact with solute molecules through non-binding or π -electron interaction ($r = 0.408$). The methylimidazolium cation in combination with the chloride anion has a significant ability to interact with π -systems of solute molecules. The lower Gibbs free energies of hydration of the chloride anion ($\Delta G_{\text{hyd}} = -347 \text{ kJ/mol}$) show a higher hydrogen bond acidity parameter, 4.860, compared to 1,660 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($\Delta G_{\text{hyd}} = -200 \text{ kJ/mol}$).

Table 1.**Typical interaction parameters for BMICl and a number of other solvents [16].**

Solvent	Excess molecular refraction	Polarity/polarisability parameter	Hydrogen bond acidity parameter	Hydrogen bond basicity parameter	Molecular volume
BMICl	0.408	1.826	4.860	-0.121	0.392
BMIBF ₄ *	-0.141	1.365	1.66	-0.283	0.473
N,N-Dimethyl acetamide	0.36	1.33	0	0.78	0.787
N,N-Dimethyl formamide	0.37	1.31	0	0.74	0.647
Dimethyl sulfoxide	0.52	1.74	0	0.88	0.776

*1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate

4.1.2. Low-temperature eutectic solvents: versatile alternatives to ionic liquids

Low-temperature eutectic solvents or deep eutectic solvents (DES) [10,17-19] are liquid mixtures of a number of organic and (or) inorganic components taken in a certain ratio (eutectic or close to eutectic). DES are considered as a new and very promising class of ionic liquids, which can be used in various fields of industry, including for dissolving various materials [8, 20,21].

The main advantages of DES, determining the prospects of their use in technology, include such properties as high solubility of metal salts, negligible saturated vapor pressure, availability, low cost and environmental safety. [20,22-24].

DES can be formed between various quaternary ammonium salts and carboxylic acids [9,10]. Physical properties largely depend on the structure of the carboxylic acid, but the phase behavior of the mixtures can simply be modeled taking into

account the molar fraction of the carboxylic acid in the mixture.

Physical properties, such as viscosity, conductivity, and surface tension of these DES, are similar to ionic liquids at ambient temperature, and understanding the reason for these properties is achieved using hole theory. It was shown that the conductivity and viscosity of these liquids are controlled by the mobility of ions and the presence of voids of suitable sizes, which is consistent with the fluidity of other ionic liquids and molten salts.

An example of DES is a mixture of substituted quaternary ammonium salts, such as hydroxyethyltrimethylammonium chloride (choline chloride), with urea, which gives eutectics that are liquid at ambient temperature and have unusual solvent properties [17,25].

Eutectic occurs when the molar ratio of urea to choline chloride is 2. The freezing point of the eutectic mixture is 12°C, which is much lower than the freezing temperature of both components (melting point of choline chloride = 302°C and urea melting point = 133°C) This property allows the use of DES as a solvent at ambient temperature. This significant depression of the freezing point should result from the interaction of urea molecules with a chloride ion. In addition to urea, several other derivatives, such as thiourea, 1-methylurea, 1,3-dimethylurea, 1,1-dimethylurea, tetramethylurea, acetamide and benzamide, were tested as components of eutectic mixtures [26].

Using amides of various structures and choline chloride as an example, it was found that only those compounds that are capable of forming hydrogen bonds with chloride ions exhibit the formation of a homogeneous liquid with a significant decrease in the freezing temperature compared to pure amide. It seems that amides with the greatest ability to form hydrogen bonds (i.e. urea and thiourea) exhibit the greatest decrease in freezing point when mixed with choline chloride. According to [27], choline chloride was also assigned a provitamin status (vitamin B4).

However, other sources indicate that choline chloride is not a vitamin in the sense that it cannot be produced by the human body.

It is important that DES are capable of dissolving proteins and amino acids, sugar and polysaccharides. Some DES, such as the eutectic mixture of glycerol and choline chloride sold by Scionix under the trade name Glyceline, are harmless, completely biodegradable and can be used where other solvents, for example, cannot, for example, in food and cosmetics.

It is obvious that IL and DES have some unique characteristics that distinguish them from conventional organic solvents, such as the lack of an effective vapor pressure, the wide temperature range of their aggregation state, such as liquids, high

polarity and charge density, hydrophobic or hydrophilic characteristics and unique solvating properties.

The British company Scionix Ltd produces various types of DES based on choline chloride, which is a completely non-toxic product that is produced on a large scale as a feed additive for chickens (Table 2).

Table 2.

Composition of the five DES proposed by Scionix Ltd.

Product Description	Starting compounds (Molar ratio)
Glyceline	choline chloride :glycerin (1:2)
Ethaline	choline chloride :ethylene glycol (1:2)
Maline	choline chloride :malonic acid (1:1)
Oxaline	choline chloride :oxalic acid (1:1)
Reline	choline chloride :urea (1:2)

4.1.3. Dissolution of keratin and other biopolymers in ILs and DES

Keratin belongs to a family of fibrous structural proteins. Such materials as hair, feathers, nails, hooves, claws and horns are made of keratin. It is known for its extremely low solubility in water and organic solvents. According to [28,29] preparation of keratin solution will allow to explore many new applications including manufacturing textile fibers, additives for animal feed, neatening reagents for leather and wool or leather, and many others. It should be noted that many tons of non-spin wool fibers are dumped during wool weaving every year. It means that developing processes for using and reusing the resources are important with an economic and environmental point of view.

Some progress with dissolving keratin by ILs was reported in publications [30,31]. It was found that 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIM+Cl₂) has an ability to disrupt hydrogen bonds in keratin that enhances its solubility.

In publication [32] DES based on choline chloride and oxalic acid (molar ratio 1:2) found to be useful for dissolving up to 5% keratin during stirring for 2 hrs at temperature of 110-125°C.

4.2. Ionic liquids as a potential media for hydrogen storage

The storage and distribution of hydrogen can be affected in different ways. For example, hydrogen can be stored in compressed form in suitable high-pressure tanks which allow storage at up to a pressure of 875 bar [33,34]. Further, storage of the liquefied low-temperature hydrogen in suitable cryogenic containers, preferably in

super insulated cryogenic containers is known. The last named possibility is implemented in particular with hydrogen-powered vehicles-independently of whether they are powered by means of a modified combustion engine or by means of a fuel cell which drives an electric motor [35].

Storage systems are in the experimental stage in which the storage of the hydrogen takes place in organic compounds capable of hydrogenation which are able to chemically bind the hydrogen. Such storage systems are known under the designations MPH (methylcyclohexane poluene hydrogen), decaline/naphthalene and n-heptane/toluene system. Common to the mentioned systems is that the hydrogen is brought to reaction with them under suitable conditions so that hydrogenation and storage of the hydrogen results.

All these alternatives have specific advantages and disadvantages so that the decision in favor of one of the alternatives is usually determined by the specific applications and circumstances. The fundamental disadvantage of the last-named alternative until now has been that the chemical reaction systems used have relatively high vapor pressures, are thus volatile and contaminate the hydrogen to a considerable degree.

To achieve high degrees of purity for the hydrogen in particular, such reaction systems must, therefore, be removed, often at great expense in terms of technology and/or energy.

Chemists continuously striving to create a storage potential for hydrogen which allows storage of the hydrogen in a pure or absolutely pure form, where storage should be possible in the safest and most economical manner possible. Hydrogen is needed in a very pure form particularly in the operation of fuel cells. In the case of the modified combustion engines mentioned as well, which usually have a downstream catalytic converter, storage of the hydrogen in (ultra)pure form is striven for since otherwise the hydrocarbons entrained with the hydrogen (may) have a negative effect on the activity and life of the catalytic converter. Particularly in the use of hydrogen in the so-called mobile applications-operation of vehicles, etc.--the safety aspect is paramount; this applies especially for the refueling process which is usually performed by the driver himself and therefore by a "technical layman."

Using ionic liquids as a medium for storing hydrogen appears to be efficient and can provide a secure method of operation [1,36]. In the authors' opinion, the ILs have a great potential for a cost-efficient storage technology for hydrogen that allows to transport hydrogen between different locations and manage it as a useful resource in their operations. Ionic liquids promise advantages owing to their tunable physico-chemical properties [37].

ILs are investigated for their ability of supporting decomposition as well as solution of certain materials, including in some cases spent fuel products [38]. In some extent these approaches can be applied in combination [39].

It is known that the current means of storing hydrogen, however, are either not safe, not compact, or too energy intensive [40]. These disadvantages constitute a big barrier to the wide deployment of devices powered by hydrogen, in particular, where both volumetric and gravimetric densities are critical. Material-based hydrogen storage has thus been intensively studied, since it outperforms traditional storage via high pressure or cryogenic tanks [41]. Among all the materials studied, hydrogen-rich alanates, amides, and borohydrides consisting of light elements have attracted particularly intense attention [42]. Due to the light atomic weight, boron-nitrogen-hydrogen-containing compounds (abbreviated as BNH) could also possess remarkably high hydrogen content [43,44]. Alkali/alkaline metal borohydrides and ammonia borane have therefore been extensively investigated [45]. Despite their intrinsic high hydrogen content, they suffer from serious problems, such as slow kinetics, problematic by-products, or unfavorable thermodynamics [46,47], which make them unsuitable for practical application.

The first hydrogen storage materials based on ILs have been reported in 2007 [48]. The authors of this study have used classical hydrogenation and dehydrogenation of benzene substituted ILs with commercially available noble metal catalysts, such as Rh/C (5%) and Pd/C (5%) (Fig. 2).

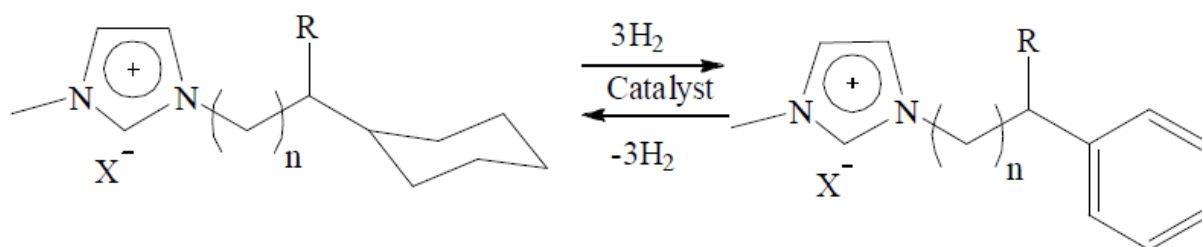


Fig.2 Hydrogenation and dehydrogenation of Benzene containing IL [48].

According to [49,50], there are relatively few works, that exploit the advantageous features of ionic liquids –lower vapour pressure, high density and low viscosity combined with hydrogen storage.

It seems that using ILs based on guanidinium and methyl guanidinium borohydride are free of the disadvantages indicated above for alkali/alkaline metal borohydrides and ammonia borane.

4.2.1. Guanidinium and methyl guanidinium borohydride

Author of study [49] reported that Methylguanidinium borohydride ($(\text{N}_3\text{H}_8\text{C})^+\text{BH}_4^-$) (MGB, Fig. 3) an ionic liquid (m.p. -5°C , density of 0.95g/ml at 20°C), was able to release $9.0\text{ wt } \%$ H_2 under both thermal and catalytic conditions.

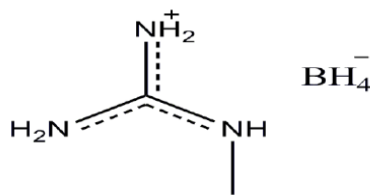


Fig.3. Structural formula of methylguanidinium borohydrid (MGB) [49]

MGB, as well as nother ionic liquid – guanidinium borohydride ($(\text{N}_3\text{H}_6)\text{C}^+\text{BH}_4^-$) (GB), which was able to release $13.5\text{ wt } \%$ H_2 possesse a significant potential for application as hydrogen source.

The preparation of GB by ion exchange between $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ and guanidinium carbonate in water, or by reaction of NaBH_4 and guanidinium sulfate in isopropanol, respectively, was described in publications [51,52]. An alternative metathesis-based methodology was presented in study [49]. Mixing guanidinium chloride with sodium borohydride in THF at 0°C affords two discrete phases: the upper phase consisting of THF, and the lower phase comprising guanidinium borohydride with 2.5 equivalents of THF. Removal of volatile components under vacuum affords GB as a white solid. A parallel synthesis was used for the preparation of MGB by mixing THF slurries of methyl guanidine hydrochloride and sodium borohydride at room temperature, which affords the product as a yellow viscous liquid [50]. The molecular structure of GB, comprising alternating BH_4^- and $(\text{NH}_2)_3\text{C}^+$ ions interconnected by multipoint dihydrogen bonding, has been previously explained in study [53].

GB is a slightly hygroscopic, air stable, colorless crystalline solid. A melting point of 102°C with decomposition was observed while heating the sample at a rate of about $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Under 60°C , no gas evolution was detected for days. Very slow hydrogen evolution started at about 60°C . Fig.4 shows the kinetics of catalytic and thermal dehydrogenation, where two types of catalysts have been used: $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ - Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium, so called Wilkinson catalyst [54] and ferrous chloride . In case of thermal dehydrogenation after 24 h and 48 h, $0.25\text{ } \%$ and $2.1\text{ } \%$ of the available hydrogen were released, respectively [49].

The thermal decomposition of GB was reported in study [49] in a good yield, but the amount of ammonia in gas stream is problematic for fuel cell application. Therefore, to improve the purity of liberated gas, a mixture of GB with other hydride additives (MgH_2 , NaBH_4 , LiAlH_4) in different ratios was investigated. It was found

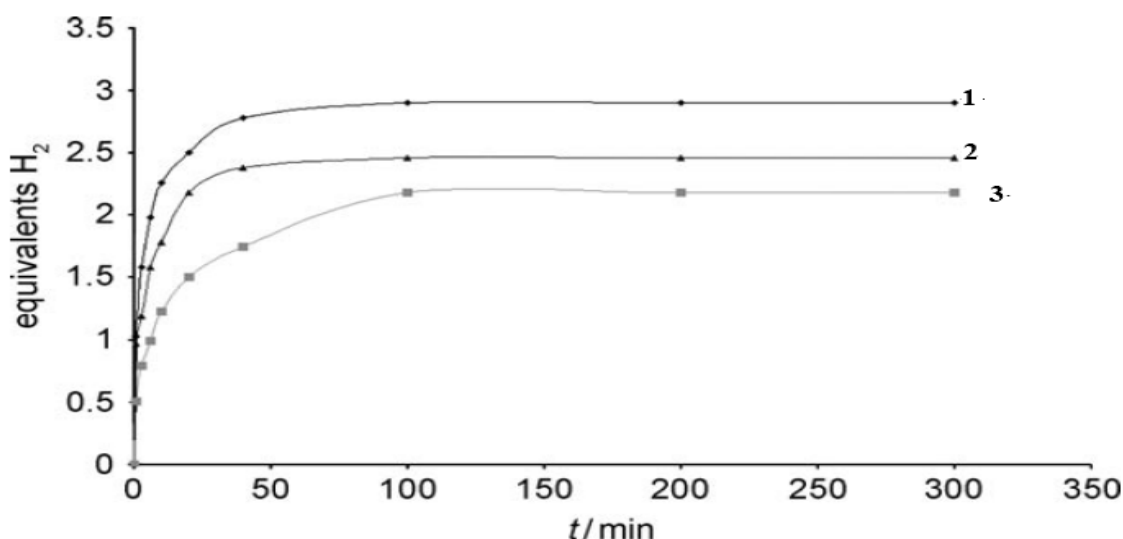


Fig. 4. Kinetics of catalytic (Wilkinson catalyst, FeCl_2) and thermal dehydrogenation of GB. 1- Wilkinson catalyst, 2 - FeCl_2 , & 3 -thermal decomposition [49].

[50,49] that the mixture exhibited no improvement in thermal decomposition reaction. A remarkable improvement in the purity of the hydrogen product was reported from mixtures of GB and ethylenediamine bisborane (EDB). The addition of EDB to GB resulted in a decrease in the ammonia production without affecting the gravimetric hydrogen yield of mixture. This mixture is able to release about 4 equivalents H_2 per mole of GB and EDB (Table 3)

Table 3.

Composition of GB-EDB reaction products [49].

wt % GB	wt % EDB	wt % H_2 yield	mol % NH_3	<u>mol H_2 generated</u> mol (GB + EDB)
100	0	10.6	4.1	3.94
89.5	11.5	10.4	2.7	3.89
60.0	40.0	10.4	0.10	4.11
46.0	54.0	9.60	0.069	3.87
40.0	60.0	10.1	0.026	4.12

The kinetic dehydrogenation in our studies of MGB and GB were performed in homogeneous diglyme solution and the evolved hydrogen was measured volumetrically (Fig. 4). During the gradual dehydrogenation of MGB, a white precipitate was formed from the yellow solution. The kinetic measurements in homogenous diglyme solution at 75°C show within 20 minutes 2.9 equivalents hydrogen evolution for Wilkinson's and 2.4 for FeCl_2 , respectively (Table 4).

Table 4. Amount of hydrogen gas evolved from MGB with FeCl_2 and Wilkinson's catalysts [49]

Mol %	Catalyst	Temperature	Equiv. H ₂
1 mol %	Wilkinson's catalyst	75 °C	2.9
1 mol %	FeCl ₂	75 °C	2.4
Thermal	–	75 °C	2.3

Using bipolar coupling of hydride and proton theoretically four equivalents H₂ can be released, which leads to B–N direct bonding (B–N dehydrocoupling).

The amount of hydrogen evolved from GB in dry diglyme at 75°C by loading with Wilkinson's and FeCl₂ catalyst equates to 3.9 (10.3 wt %) and 2.0 (5.3 wt %) equivalents, respectively, thus quantitative H₂ evolution and higher dehydrogenation rates of GB using improved catalysts can be achieved. However the observed dehydrogenation rates demonstrated are still insufficient for practical application.

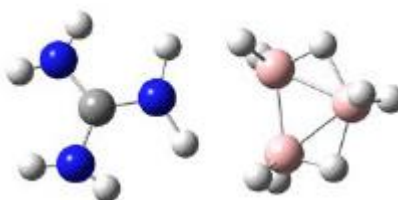
The thermal dehydrogenation of MGB and GB were broadly similar, with the continuous precipitation of a white solid product from the diglyme solution over the course of the reactions. In both cases, the insoluble product is assumed to be oligomeric or crosslinked in nature, as confirmed by mass spectrometric analysis ($m/z > 60$ for all observed products).

The solution phase is found to contain unreacted guanidinium borohydrides in both cases (as determined by multinuclear NMR spectroscopy).

4.2.2. Guanidinium octahydrotriborate

The authors of study [51,55] indicate that theoretically, guanidinium octahydrotriborate (Fig.4a) has 13.8 wt.% hydrogen ($14/101 = 13.8\text{wt.}\%$), and the 6 H⁺ in the (C(NH₂)₃)⁺ cation and the 8 H[–] in the (B₃H₈)[–] anion would contribute to a facile formation of H₂.

Guanidinium octahydrotriborate was once reported as a solid at 20 °C and it is not pure [49]. It was found [52], however, this compound has a melting point below – 10 °C, which makes it interesting for injectable/pumpable liquid fuel for hydrogen supply. The high hydrogen capacity could also make guanidinium octahydrotriborate a green hypergolic fuel [56]. According to [40], borane compounds which are hydrogen storage materials are hypergolic with white fuming nitric acid as oxidizer. When dissolved in ionic liquids, the borane solutions exhibit ignition delay times which are superior to any known hypergolic ionic liquids. These borane–ionic liquid solutions appear to be the brightest hope so far to replace hydrazine and its derivatives as fuels in hypergolic propellant systems.



Fig, 4a. Schematic diagram of the structure of guanidinium octahydrotriborate (grey, C; blue, N; pink, B; white, H) [40].

For the synthesis of guanidinium octahydrotriborate, the authors of study [40] sodium octahydrotriborate NaB_3H_8 and guanidinium chloride were ball milled together in a 1:1 molar ratio at 150 rpm for 4 h. Guanidinium octahydrotriborate can also be produced by reacting these two starting materials in tetrahydrofuran (THF). The resultant precipitate, i.e., NaCl , was filtered away in THF. Based upon the weight of NaCl and the quantity of the starting materials, the following reaction was derived.



The viscous nature of the ball-milled product indicates that guanidinium octahydrotriborate has a low melting point, behaving like an ionic liquid, similar to methylguanidinium borohydride described above. This was confirmed by a low temperature DSC measurement from 40°C down to -40°C , which revealed a melting point below -10°C upon heating. Guanidinium octahydrotriborate is highly miscible and stable in various solvents such as diethyl ether, acetonitrile, dichloromethane, tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, etc. Clear solutions with concentrations ranging from 0.2 mol/L to 10 mol/L could be prepared in THF. No obvious change was detected in the NMR characterization after 2 months in storage at 4°C .

Isolation of guanidinium octahydrotriborate from several solvents was unsuccessful, since it tends to decompose during the prolonged pumping to remove solvents [40]. In measuring the thermal decomposition of the ball-milled product, NaCl was not removed after synthesis. Considering the high thermal stability of NaCl , it is believed that NaCl will not affect the decomposition of guanidinium octahydrotriborate [57].

At thermal decomposition of the as-prepared guanidinium octahydrotriborate only H_2 was detected during the heat treatment to 350°C , a big improvement in purity over that of guanidinium borohydride, where ammonia was observed as a by-product. Guanidinium octahydrotriborate starts to release H_2 at about 70°C and peaks at about 78°C , which are noticeably lower than for guanidinium borohydride

(dehydrogenation starting at 102°C and peaking at 110°C) [40]. A slight jump in temperature was detected, indicating that the decomposition is exothermic. This was confirmed by DTA measurements.

To quantify the hydrogen released, the as-prepared guanidinium octahydrotriborate sample from ball milling was heated at 83.5°C in a closed vessel [13]. The temperature was set to increase from 20 °C to 85°C at a rate of 2°C/min and then dwell at 85°C. Inside the vessel, the temperature was measured to be 83.5°C. Only H₂ was detectable by MS as the gaseous product. The volumetric release (VR) results (Fig. 5) show that about 5.5 equiv. H₂ was released in less than 10 minutes, corresponding to 6.9 wt.% hydrogen, taking into account the NaCl.

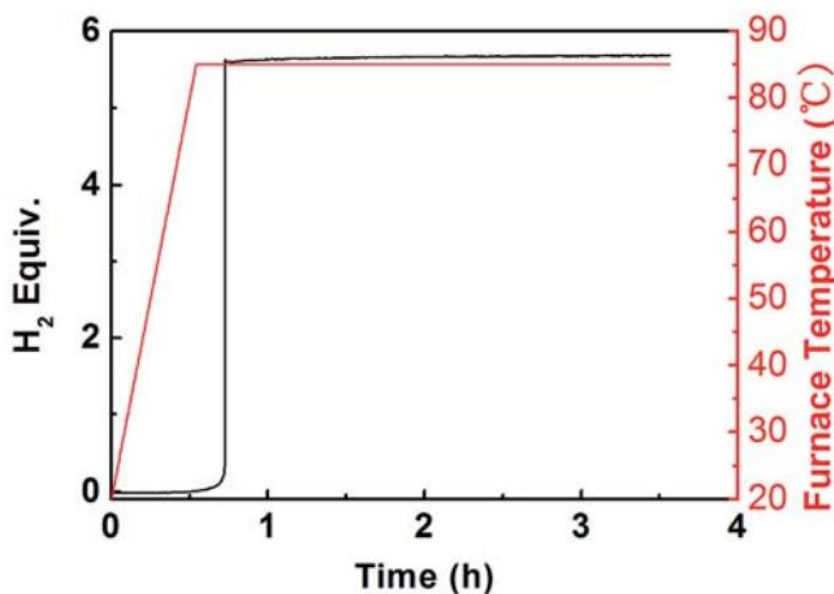


Fig. 5. Volumetric release measurement of dehydrogenation of the as-prepared guanidinium octahydrotriborate at 83.5 °C [40].

It is known [58] that the thermal decomposition of NH₃B₃H₇, NH₄B₃H₈, and (NH₃)₂BH₂B₃H₈ gives off noticeable amount of B₂H₆, B₅H₉, and B₃N₃H₆. The negligible amount of impurities in the case of guanidinium octahydrotriborate may be due to the improved ratio of H⁺ to H⁻, i.e., from 3:6 and 3:5 in NH₄B₃H₈ and (NH₃)₂BH₂B₃H₈, to 3:4 in C(NH₂)₃B₃H₈. In addition, the highly mobile C(NH₂)₃⁺ and B₃H₈⁻ in the liquid state could effectively contribute to the combination of H⁺ with H⁻ upon heating, without the need to overcome a mass transfer barrier as in all the solid crystalline octahydrotriborates. More efficient H₂ evolution via the combination of H⁺ and H⁻ is the result, and at the same time, the formation of volatile species is suppressed.

It was emphasized [40] that being liquid at room temperature gives guanidinium octahydrotriborate a great potential as an injectable hydrogen carrier, which would effectively facilitate the control of hydrogen evolution in terms of both rates and

quantity, using the current liquid fuel distribution techniques. To test the feasibility, 0.1 mol/L guanidinium octahydrotriborate in THF solution was heated to different temperatures. THF was used to separate NaCl from the product and to reduce the viscosity of the guanidinium octahydrotriborate. The concentration can be adjusted to maximize the capacity. Other high boiling point solvents such as dimethyl sulfoxide have also been tried with similar results obtained.

When heated at 90°C, H₂ (analyzed by MS) is released with high purity. In total, 3.9 equiv. H₂ was released at 90 °C in 1 hour (see Table 5).

Table 5.

H₂ evolution at different temperatures and on different time scales [40].

Temperature (°C)	Time (h)	Equiv. H ₂
90	1	3.9
90	50	4.1
100	1	4.0
100	95	6.5

When the solution was treated at 100 °C, the dehydrogenation took place in multiple steps (Fig. 6).

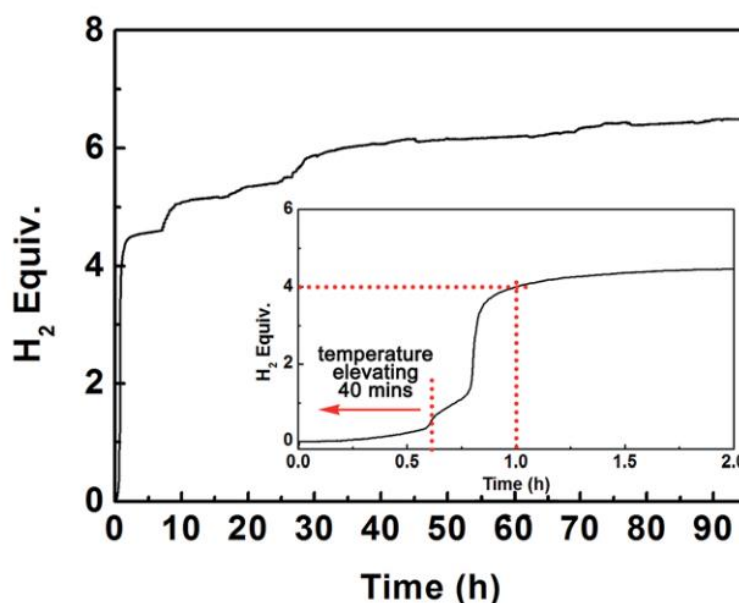


Fig.6. H₂ release profile of 0.1 mol/L guanidinium octahydrotriborate in THF at 100°C (inset is the first 2 h) [40].

6.5 equiv. or 12.9 wt.% H₂ in all was released after 95 h, with about 4 equiv. H₂ released in the first hour and the other 2.5 equiv. H₂ over the remaining time (Table 5 and Fig. 6). Most guanidinium octahydrotriborate decomposed in less than 30 min, while trace amounts of B₂H₆ (present as THF•BH₃ at -0.4 ppm) and B₃N₃H₆ (27.5 ppm) were produced. Meanwhile, a large amount of precipitate was found [40]. Since mass transport in solvent is faster than in a solid, the subsequent hydrogen evolution

is slow. Both B_2H_6 and $B_3N_3H_6$ participate in the subsequent reaction (s), since they were not observed after 6.5 equiv. H_2 was released.

Solvent alters the decomposition pathway of guanidinium octahydrotriborate. Without solvent, the compound decomposes at about 70°C , and there was no further decomposition at higher temperatures. The VR results revealed ~ 6.9 wt % H_2 released at 83.5°C . When guanidinium octahydrotriborate is added to THF, however, there are stepwise release of H_2 at 100°C , and 12.9 wt.% H_2 is ultimately released. The solvent contributes to the interactions between the hydrogen-rich cations and anions. This is in contrast to the slower mass transfer in the solid-state reaction.

Concentration effects were considered in the first two hours [40]. From the dehydrogenation curve (Fig. 7), the 0.1 mol/L solution features a two-step hydrogen release, while the 0.5 mol/L and 1 mol/L solutions feature only one step.

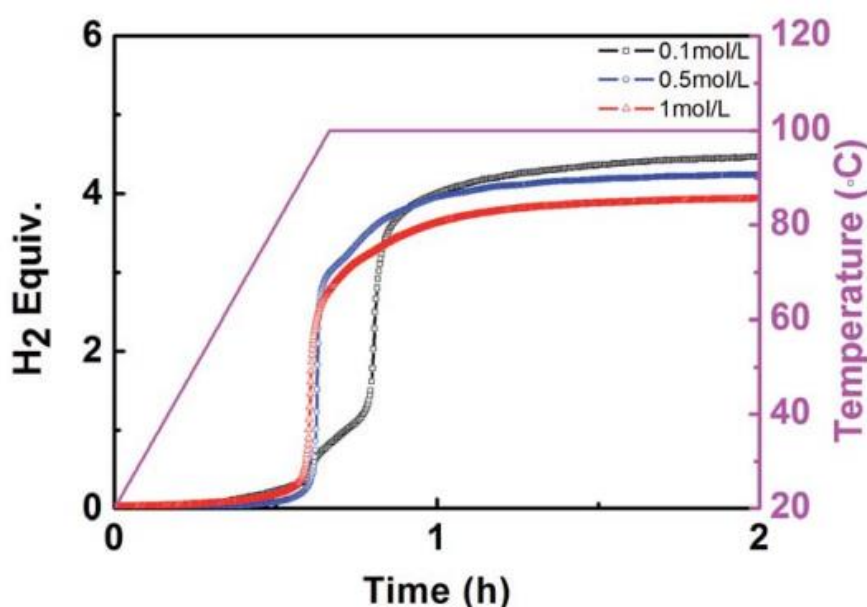


Fig. 7 Hydrogen release from guanidinium octahydrotriborate at different concentrations in THF with heating up to 100°C [40].

MS analysis indicates that the concentration does not affect the purity of the H_2 . There is a slight decline in quantity, however, from 0.1 mol/L to 0.5 mol/L, and then to 1 mol/L.

In summary, the authors of study [40] successfully synthesized guanidinium octahydrotriborate, with a high hydrogen content of 13.8 wt.%. It behaves like an ionic liquid with a melting point below -10°C . Its liquid state could effectively facilitate H_2 supply upon demand using the current liquid fuel distribution techniques. High purity H_2 , as evidenced by MS analysis, was released at a temperature as low as 70°C . To fully evaluate this compound for hydrogen storage, further tests on the

thermal stability, vapor pressure, and viscosity in various solvents, as well as the changes in these properties with temperature and the temperature dependent kinetics, are needed.

4.2.3. Patent literature on using ionic liquids in hydrogen storage

The authors performed an extensive patent search on using ionic liquids (ILs) in hydrogen storage. All found data can be divided into two categories. Patents and patent applications which belong to the first category don't provide much specifics about the nature of the ILs used in the process of hydrogen storage, but just indicated that ILs are capable to provide a certain advantage compared to other solvents [59-61]. Significant part of these patents considers the methods of the decomposition of formic acid and its derivatives, where the amine-functionalized imidazolium-ionic liquid provided better control of the equilibrium of formic acid with H_2/CO_2 . This patent art will not be considered in this overview.

The patent sources (which will be considered in some details below) and which belong to the second category devoted mostly solutions of borohydrides in the ILs which are able to release hydrogen after heating or addition of the additional components to these solutions [33, 62-65] or direct solutions of hydrogen in the ILs [66,67].

For instance the authors of patents [33,62] described a method of storing hydrogen which comprises forming a first ionic liquid by inducing a borohydride into a second ionic liquid comprising cations and an anion comprising borate, in particular metaborate, and forming the second ionic liquid by releasing the hydrogen out of the first ionic liquid by using water and/or a catalyst.

In particular, the borohydride may be sodium borohydride ($NaBH_4$). Fig 8 schematically shows a cycle process or a recycling process for hydrogen storage, which process is based on an ionic liquid. At the beginning of the process an ionic liquid may be manufactured from trioctylmethylammoniummethyl carbonate and sodium borohydride which is schematically depicted by arrow 101. The resulting ionic liquid is trioctylmethylammonium-borohydride (TOMA- BH_4) where trioctylmethylammonium forms the cation and the borohydride forms the anion which also includes hydrogen which may be released afterwards. TOMA- BH_4 is not solvable in water but may release hydrogen when brought into contact with water and a catalyst, which is schematically indicated by arrow 102.

Compared to $NaBH_4$ the use of TOMA- BH_4 may exhibit several advantages. For example, TOMA- BH_4 may be stable, while $NaBH_4$ may decompose quite fast even in alkaline environments. Furthermore, TOMA- BH_4 may not react with water

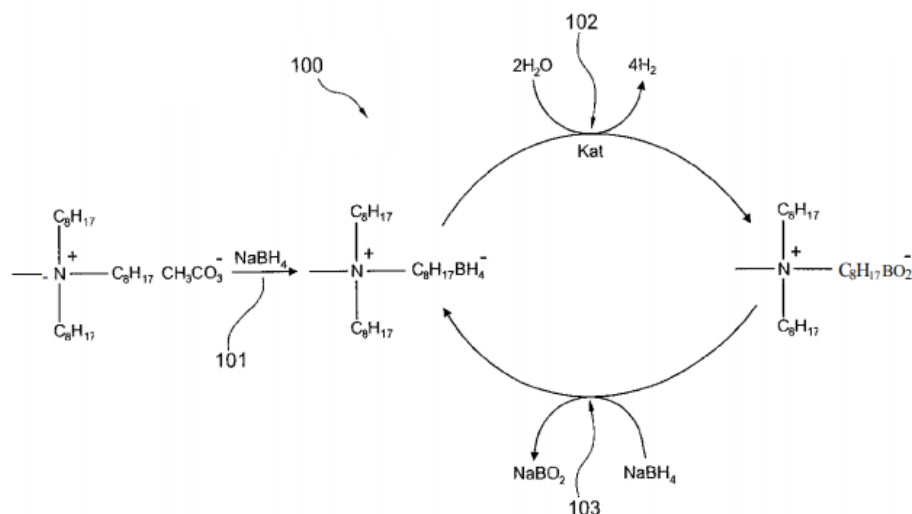
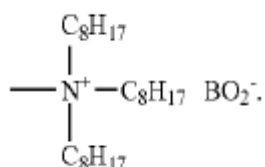


Fig. 8. Schematics of a cycle process for hydrogen storage based on an ionic liquid [33]

and may not be solved in water, i.e. may form a separate phase floating on a water phase, while NaBH_4 may react with water and may be solvable in water. Additionally, TOMA-BH_4 may exhibit a lower tendency to crystallize compared to NaBH_4 , especially at low temperatures.

As a catalyst transition metals may be used, e.g. platinum or palladium. As a result of the releasing of hydrogen a second ionic liquid is formed which comprises trioctylmethylammonium as the cation while comprising metaborate as the anion i.e. forming trioctylmethylammonium-metaborate (TOMA-BO_2), which is miscible with



water:

The metaborate anion may especially at elevated temperatures partially or completely react to borate or polyborate anions; anyway, this borate or polyborate anions do not disturb the process and show nearly identical properties as the metaborate anion.

In a next step of the cycle process the TOMA-BO_2 may be brought into contact with aqueous solution of sodium borohydride which is indicated by arrow 103 leading to the formation of TOMA-BH_4 and an aqueous solution of sodium metaborate (NaBO_2) wherein TOMA-BH_4 and NaBO_2 forms two phases of the resulting liquid. These two phases can be separated leading to recycled TOMA-BH_4 . It should be mentioned that small amounts of water in TOMA-BH_4 may not be of negative impact since TOMA-BH_4 does not react with the water in the absence of a

catalyst [33]. The NaBO_2 may then be converted into NaBH_4 by using common methods and then be used again in the recycling process (arrow 103).

Slightly different approach of using ionic liquids for hydrogen storage is described in patent [68]. Fig. 9 shows schematics of a cycle process employed for the proposed hydrogen storage.

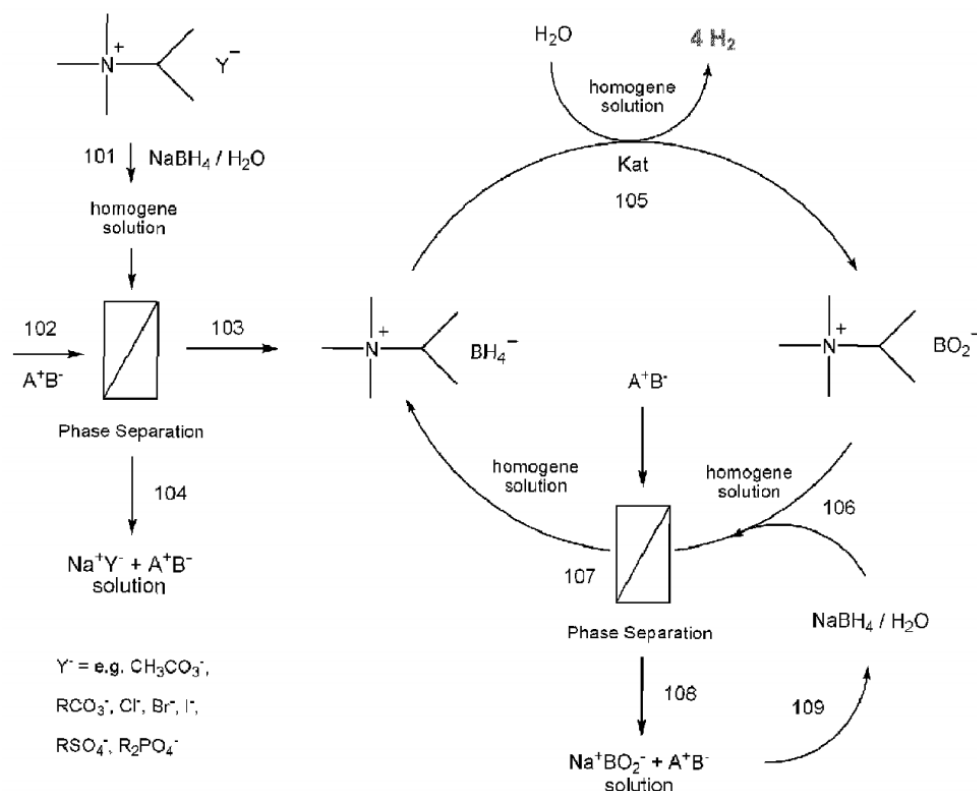


Fig. 9. Schematics of a cycle process employed for the proposed hydrogen storage [68].

Process proposed in patent [68] includes using two ionic liquids. A first IL is an organic borohydride comprising the cation of the second IL and a borohydride as an anion. Such first IL may be provided by treating a starting salt comprising a cation as present in the first and second ILs, see e.g. the group of formula $(\text{CH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{--CH})\text{N}^+$ in Fig. 9, and an appropriate starting anion.

As for nature of this anion, it can be selected from halogen, e.g. Cl , Br , I , a carbonate of formula RCO_3^- , a phosphate of formula R_2PO_3^- , a sulfate of formula RSO_4^- , wherein R is C_1 to C_6 alkyl, see. e.g. " Y^- " in Fig. 9, with an inorganic borohydride, e.g. in particular NaBH_4 , see e.g. Fig. 9 (arrow 101). The cation and the starting anion are chosen such that a homogeneous aqueous solution of the salt may be obtained. To the solution obtained a phase separation inducer is added, see e.g. " A^+B^- ", Fig. 9 (arrows 102 and 103).

As a result a water containing mixture of a first ionic liquid is obtained, see e.g. the compound $(\text{CH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{--CH})\text{N} \text{BH}_4$ in Fig.9, and a salt comprising the cation

from the inorganic borohydride and the starting anion from the starting salt, optionally and preferably in combination with phase separation inducer " A^+B^- ", separates out as an aqueous solution (see e.g. Fig. 9(arrow 104)), and can be isolated e.g. by phase separation, e.g. including centrifugation.

According to the description of patent [68], the second IL is obtained from the first IL by releasing the hydrogen, e.g. by use of water, optionally in combination with a catalyst, see e.g. Fig. 9 (arrow 105), to obtain a salt comprising the cation of said ILs and a borate in aqueous solution. That borate salt may be reacted with an inorganic borohydride, such as $NaBH_4$, in aqueous solvent, see e.g. (arrow 106) in Fig. 9, to obtain a first ionic liquid comprising releasable hydrogen and a borate salt.

For separating the first IL from the borate salt, a phase separation inducer, such as described below, see e.g. " A^+B^- ", Fig. 9 (arrow 107), is used. Two phases are formed where one phase comprises the first water containing IL and the second phase comprises the borate salt, e.g. beside the separation inducer. The phases are separated, e.g. including centrifugation and the borate salt and the first IL are isolated, see e.g. Fig. 9 (arrow 108), and may be converted into an inorganic borohydride (arrow 109) for use in the preparation of a first IL (arrow 106).

In summary, the method of storing hydrogen by using an IL according to the patent [68] may provide an efficient and secure way of storing hydrogen. In particular, it may be possible to store a sufficient amount without using high pressure or low temperatures. For example, the use of IL comprising trimethyl-isopropylammonium as a cation and metaborate or borohydride as anions may enable the provision of liquid storage media wherein the IL may be loaded and unloaded with hydrogen in a cycle or recycling process, e.g. by using a liquid ion exchange process. This IL may provide a sufficiently high storage density of the hydrogen which may be released in a controllable manner by using a catalyst. In general it may be possible to provide a storage medium ensuring a sufficient range for a car, for example. By using an IL as storage media it may be possible to ensure a high storage capacity per mass and/or a high storage capacity per volume. Additionally, low leakage possibly leading to a high storage security may be achievable. Furthermore, the described ILs may have a high stability over time with respect to chemical and/or thermal influences and/or may be flame resistant.

Interesting approach to the use of ILs for hydrogen storage is disclosed in patents [66,69]. It is based on direct dissolution of hydrogen gas in ILs, for instance in 3-mesityl-1-octyl-imidazolium tetrafluoroborate, as is described in patent [69].

It should be emphasized that the solubility of hydrogen in conventional solvents is very low; only 2.15 L (0.1932205 g) of hydrogen dissolve at 0°C. and a pressure of

1,013 mbar in 100 L of water. Some of the problems of the "conventional" hydrogen storage systems can be avoided by chemical storage in the form of the ionic liquids known from the prior art. Moreover, in some cases a higher storage density of hydrogen is reached in comparison to conventional high pressure or liquid hydrogen tank systems; however, these systems are generally not available after release of hydrogen or only after complex processing for renewed hydrogen storage. Furthermore, often higher temperatures (up to 500°C or even higher) are required for the release of the stored hydrogen [67].

According to [69], the stored hydrogen can be released more easily from the proposed ILs, such as 3-mesityl-1-octyl-imidazolium tetrafluoroborate (MOIT). Moreover, after the release of the dissolved hydrogen the MOIT (Fig.10) can be directly used again without further after treatment for renewed hydrogen storage.

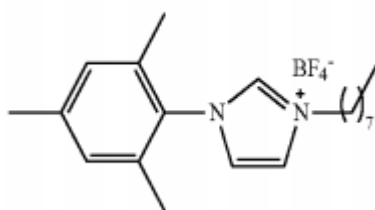


Fig. 10. Chemical structure of 3-mesityl-1-octyl-imidazolium tetrafluoroborate (MOIT) [69].

The following conditions are recommended for dissolving of hydrogen in an MOIT: temperature from 0-60° C and pressure from 1 to 20 bar. The hydrogen release from the solution in MOIT can be realized through a reduction of the surrounding gas pressure (below 0.8 bar). Besides, the hydrogen release can also be brought about through a temperature increase of the MOIT with a range from 60 to 140° C.

Authors of patent [69] provided the following example of using MOIT for hydrogen storage. Hydrogen is passed for 10 minutes through 5 g of the MOIT at ambient temperature. Then the stored hydrogen is released at reduced pressure. 0.511 g of hydrogen is released which corresponds to a hydrogen storage capacity of the MOIT of 10.22% (w/w). Similar approach to the hydrogen storage in ILs is described in patent [66] assigned to Chevron USA , Inc. (Fig. 11).

Author of patent [66] disclosed the method for storing gaseous hydrogen employing an IL. The IL is used to displace the volume in the storage tanks. By displacing the volume in the storage tanks with the ionic liquid, the storage pressure can remain constant and the "stranded" gas can be eliminated. This constant pressure will also allow for a reduction in the number of storage tanks needed to provide the required inventory at hydrogen fueling stations. In addition, this constant pressure

will provide a complete and fast fill to the vehicle (Fig.11).

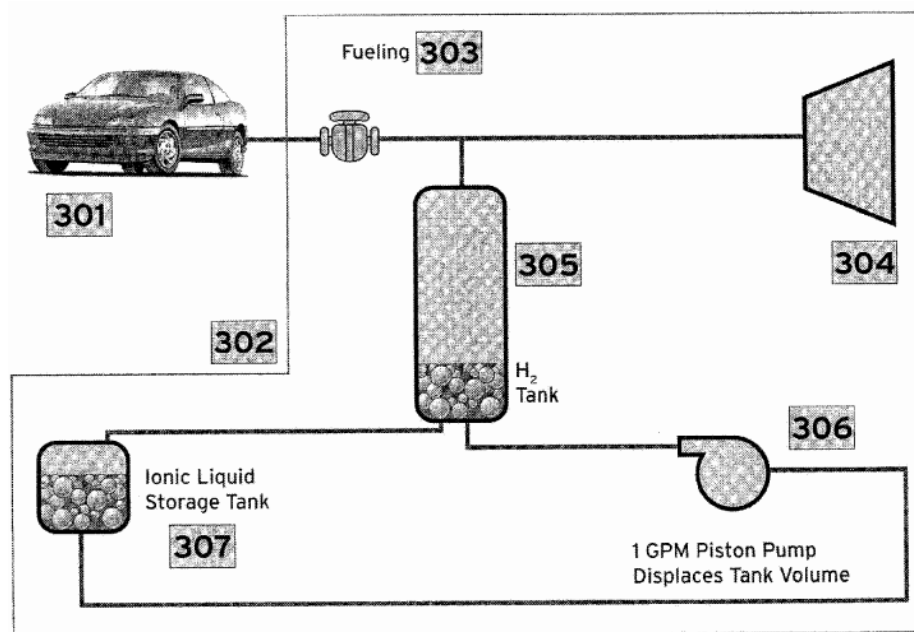


Fig. 11. Method of employing an IL in the hydrogen storage [66].

The authors of publication [70] were less successful in dissolving hydrogen in ionic liquid than the author of patent [69]. They reported that the solubility of H_2 in $[bmim][PF_6]$ is only 0.078 mol of the gas in 1 kg of the ionic liquid at pressures up to 9Mpa.

In our opinion, approach described in patents [66,69], particularly using ILs, such as MOIT for direct dissolving hydrogen gas, could be improved compared with reported earlier data. Some preliminary results on dissolving hydrogen gas in the combination of MOIT with polymeric ionic liquids containing guanidinium fragments have been obtained by the authors. These results, however, will not be discussed in this publication.

4.3. Polymers with guanidine and guanidinium fragments in the chain

First patent describing synthesis of polymers containing guanidine and guanidinium group (guanulated polymers) has been issued in 1974 and assigned to Bayer Aktiengesellschaft Co. [71]. Fig. 12 shows the process of guanidilation which includes the treatment of aminomethylated polystyrene in form of its hydrochloric salt with 50% aqueous cyanamide solution at 90°C for 16 hrs.

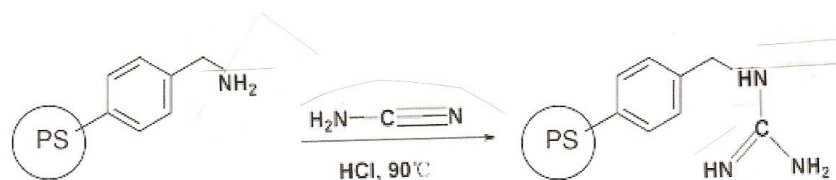


Fig. 12. Introduction of guanidine groups in aminomethylated polystyrene [71].

The purpose of introduction of guanidine groups in aminomethylated polystyrene, as well as in polyethyleneimine was to obtain strongly basic anion exchange resins [71]. The authors of other patents describing a broad variety of guanidine-containing polymers had an intention to develop new superabsorbent gels [72] polymer materials for sequestering bile acids (like cholic acid and chenodeoxycholic acid) in patients [73], polymer-based antimicrobial compositions [74].

Poly(vinylguanidine) with a chemical structure presented in Fig. 13A has been prepared by process presented in Fig.13 starting from polyvinylamine [72]. Polyvinylamine can be prepared by hydrolysis of corresponding amide-containing polymers, such as poly(N-vinylformamide) under acid or basic conditions.

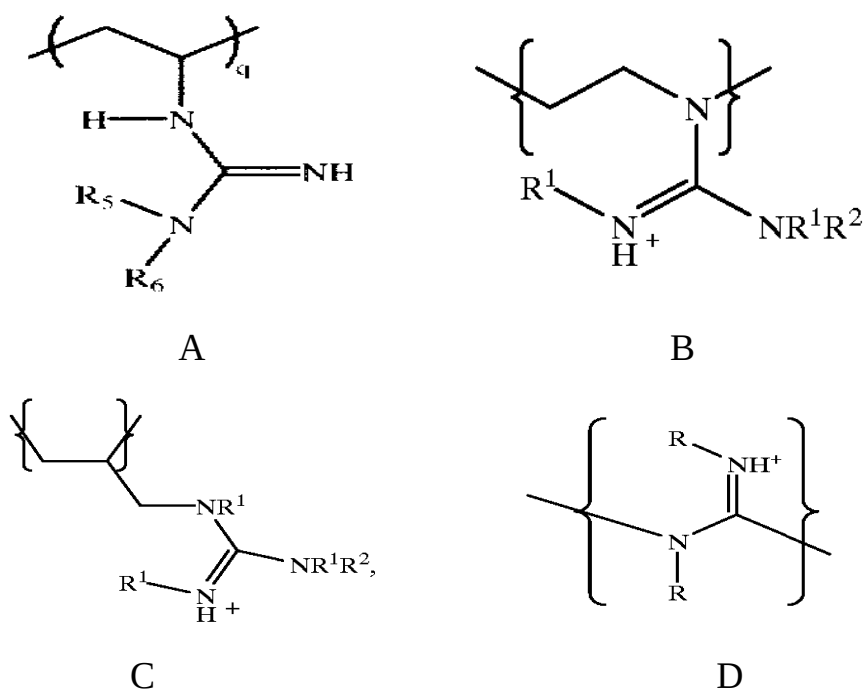


Fig. 13. Chemical structure of poly(vinylguanidine) prepared starting from polyvinylamine (Structure A[72] and different polymers (structures B, C and D) containing guanidinium groups described in patent [73]

Patent [72] provides the following procedure for making poly(vinylguanidine). To 500 ml of an aqueous solution of poly(vinylamine) (1.98% solid) was added 38.5

ml of 6M hydrochloric acid and 9.65 g of cyanamide. The resulting solution was heated under reflux for 8 hours. The solution next was diluted to a volume of 3L (liters) with a 5% sodium hydroxide feed solution, then ultra-filtered (M_w cut off of 100,000) with 15L of a 5% sodium hydroxide feed solution, followed by 15L of deionized water feed. The resulting product was concentrated to a 2.6% solids solution, having a pH 11.54 which gave a negative silver nitrate test.

Several different polymers containing guanidinium groups which are described in patent [73] are presented in Fig. 13 B, C and D.

Synthesis of polymers presented in Fig. 13 B and 13C can be performed with using method similar to one described in [72,74] by the process of guanidilation which includes the treatment of polyethyleneimine or polyallylamine with cyanamide. This process, however, cannot be used for making polymer with structure presented in Fig. 13D. For synthesis this type of polymer containing guanidinium moiety in the backbone of the polymer can be performed by polymerization of substituted carbodiimide such as $R-N=C=N-R$, where R can be hydrogen, a substituted or unsubstituted aliphatic or aromatic group [74].

It was shown [72] that besides of cyanamide some other guanilating agents, such as 1-H-pyrazole-1-carboxamidine HCl can be used for making guanylated polymers (Fig. 14)

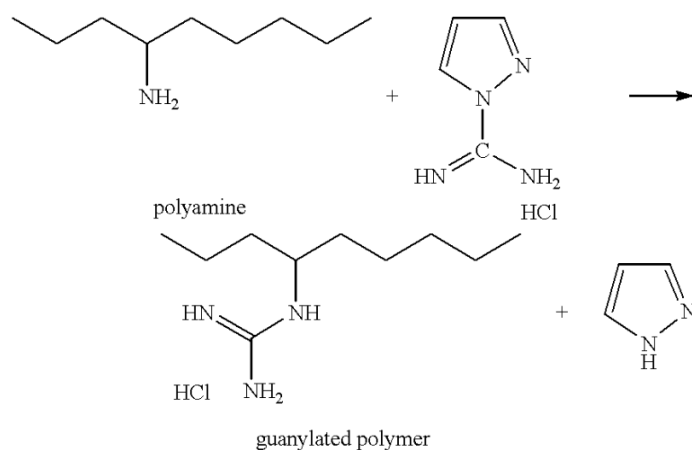


Fig. 14. Reaction of polyvinylamine with 1-H-pyrazole-1-carboxamidine HCl [72].

It seems that most investigated process of introduction of guanidine groups into polymer chain is guanylating aminosaccharides, like chitosan [75-79]. According to [78], the simplest way to prepare guanidilated chitosan, GCS, (Fig.15) is an interaction of chitosan with cyanamide under same conditions as described earlier for aminomethylated polystyrene [71]. It was shown [78] GCS formed more stable complexes with DNA under physiological pH than chitosan. This study demonstrated

higher transfection efficiency of GCS and lower cytotoxicity of GCS relative to chitosan. The optimum efficiency of GCS was achieved in the vicinity of the critical complexing ratio.

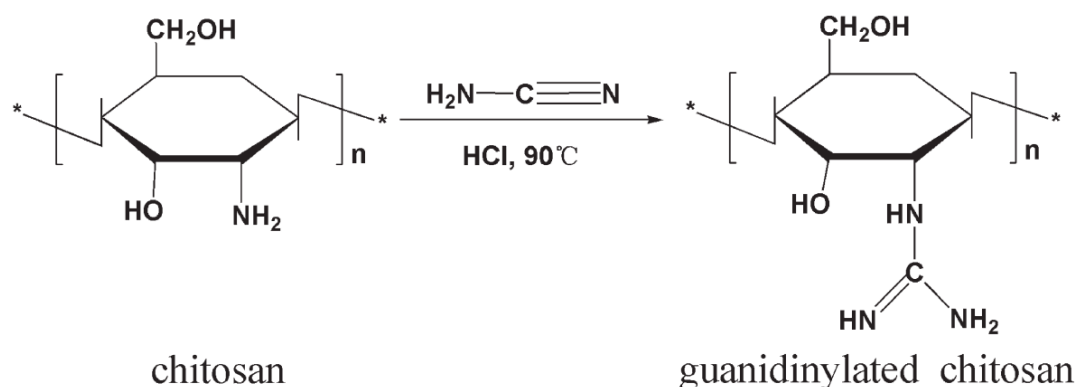


Fig.15. Preparation of guanidylated chitosan (GCS) by treatment of chitosan with cyanamide [78].

The authors of paper [76] and patent [79] proposed another method of making GCS the guanidinylation reaction of chitosan with aminoiminomethanesulfonic acid, AIMSOA (Fig.16).

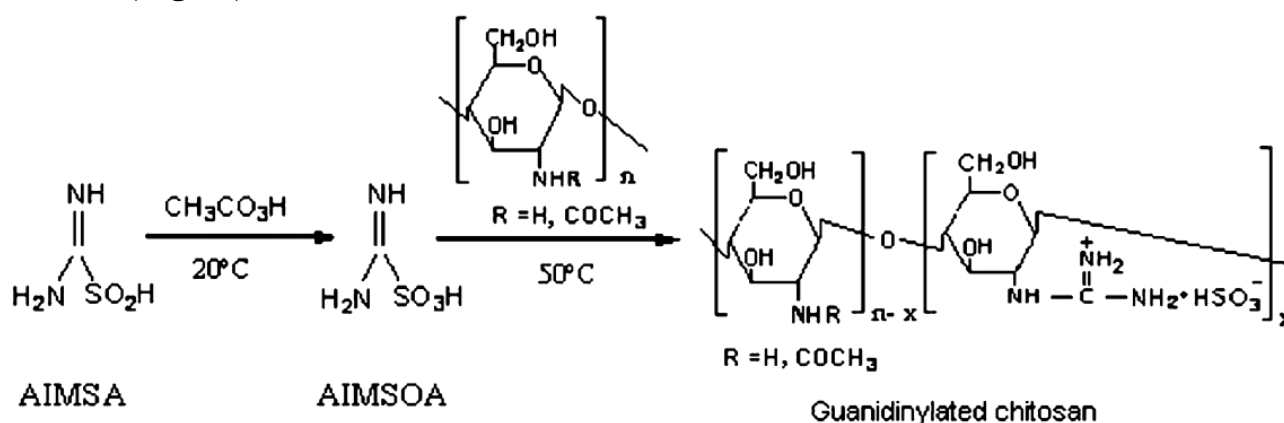


Fig.16. Making of GCS by the guanidinylation reaction of chitosan with aminoiminomethanesulfonic acid (AIMSOA) [70,76].

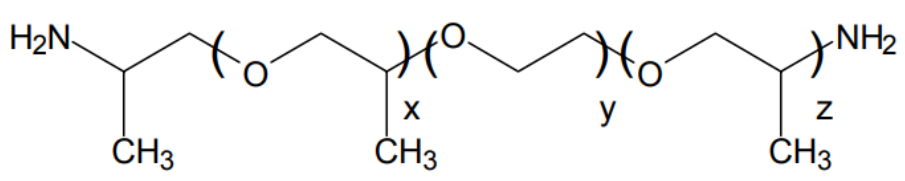
Patent [75] provides some suggestions regarding the possibility to improve solubility of chitosan derivatives with guanidine fragments. One of approaches to enhance the solubility in water is related to using so called JEFFAMINE polytheramines ED-series produced by Huntsman Corporation [80]. These products are polyether diamine based on predominantly polyethylenglycol, PEG, backbone (Table 6). PEG imparts complete water solubility to each of the products in this series.

The chemical structure of bis-cyanoguanidine of “JEFFAMINE ED series” is shown in Fig. 17. These products can be prepared in aqueous medium from

corresponding JEFFAMINE, sodium dicyanamide and protonic acid, like HCl by refluxing a mixture for 6 hrs.

Table 6.

The chemical structure and composition of “JEFFAMINE ED series”.

			
JEFFAMINE®	y	x + z	MW*
HK-511	2.0	~1.2	220
ED-600 (XTJ-500)	~9.0	~3.6	600
ED-900 (XTJ-501)	~12.5	~6.0	900
ED-2003 (XTJ-502)	~39	~6.0	2,000

According to patent [65], the following procedure can be used for making aminosaccharide biguanides starting from bis-cyanoguanidine of “JEFFAMINE ED series”. To a suitably-sized reaction vessel is added a measured amount of a aminosaccharide followed by addition of the desired bis-cyanoguanidine of “JEFFAMINE ED series such that an equivalent amount of cyanoguanidine is added for every amino group of the aminosaccharide. Then some volume of distilled water containing a protonic acid (usually HCl) capable of reacting with the amino functionality on the aminosaccharide molecule to afford a stirrable reaction mixture is added. The reaction mixture is then refluxed for about 6-8 hours to assure conversion to the aminosaccharide biguanide salt. If the activation energy required for a particular derivative is higher than that obtainable by the reflux temperature of the aqueous medium, a higher temperature can be achieved by operating under pressure.

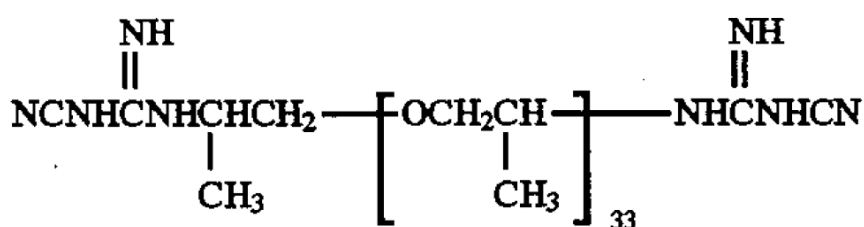


Fig. 17. The chemical structure of bis (cyanoguanidine) of “JEFFAMINE ED series” [75].

In the authors’ opinion, is most interesting for the purpose of hydrogen storage is a polymer with a structure presented in Fig. 18, described in publication [81]. This

polymer with guanidinium fragments has been prepared by reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). This method possess such attractive features as living nature, broad functional group tolerance, and accessibility to block architectures [82].

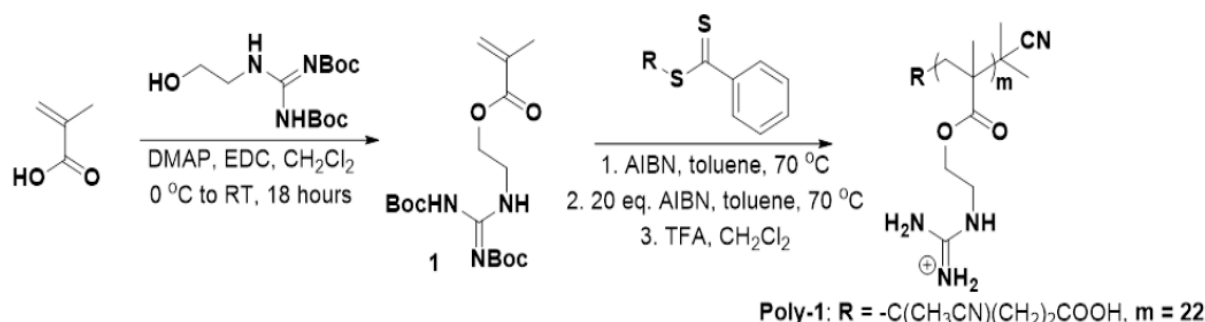


Fig. 18. Reactions used for synthesis of monomer with protected guanidine fragment and corresponding polymers Poly-1 [81].

Conclusions

In summary, the unique physico-chemical properties of ILs make them attractive for hydrogen storage applications. According to literature data, the simplest idea is to find a low molecular weight but hydrogen rich ILs that can serve as a hydrogen storage material. Thus, the combination of guanidinium cation and the octahydrotriborate anion was reported to yield guanidinium octahydrotriborate with a H_2 storage capacity of 13.8 wt.% .

It was shown that the enhancement of hydrogen release and suppression of induction time on hydride-based H_2 storage system should be expected when ionic liquids, including polymer-based ILs are added. Besides, a mixture of selected chemical

hydrides and ionic liquids would achieve synergistic effects. Compared to the currently available compressed or cryogenic hydrogen storage options, the advantage of storing hydrogen in ionic liquids or their integrated systems is that the system does not require compression or cryogenic temperatures.

4.4. Ionic liquids and deep eutectic solvents and their use for dissolving animal hair

Introduction

As it was described above, the DES is a group of ILs that are liquid mixtures of a number of organic and (or) inorganic components taken in a certain ratio (eutectic or close to eutectic). DES deserve a special attention due to their negligible saturated

vapor pressure, availability, low cost, as well as ability to dissolve at relatively high concentration of metal salts, metal oxides and various polymers. Particularly DES based on a mixture of choline chloride with urea (DES-1) or a mixture of choline chloride and adduct of urea with hydrogen peroxide (DES-2) give eutectics that are liquid at ambient temperature and have unusual solvent properties, including an ability to dissolve an animal hair in the presence of low concentration of sodium sulfide or ammonium thioglycolate. It was found that depending on the ratio between DES-1 and DES-2 in the mixture of two DESs and the nature of sulfur-containing additive the solubility of rabbit hair under used conditions, varies from 51 to 79% [83].

In this study, we report the dissolution of keratin from the rabbit hair in DES-1 and DES-2 in the presence of low concentration of sodium sulfide or ammonium thioglycolate at temperature of 30 °C. The obtained results were compared with results of dissolving rabbit hair in DES-3 prepared from choline chloride and oxalic acid (1:1 mol) under conditions described in paper [23].

Experimental part. Choline chloride, Cat # C7,9700; Urea, Cat # 20,8884; Urea-Hydrogen Peroxide adduct, Cat # 289132; Ammonium hydroxide, Cat # 211228; Thioglycolic Acid, Cat # T3758; Oxalic Acid, Cat # 75688 and Sodium Sulfide, Cat # 208043 were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. The white rabbit hair (breed White Giant) used for solubility studies was purchased from CREATIVE-EXPORTS LTD (Kharkov, Ukraine).

Synthesis of DES-1 and DES-2 have been performed following published procedure [17].

Procedure for making DES-1 based on choline chloride and urea (1:2 mol). 141.030 grams (1.0 Mol, 99.0% purity) of choline chloride is added to a glass beaker containing 122.57 g (2.0 Mol, 98% purity) of urea. The temperature of the beaker maintained at 50°C for 30 min. The beaker is agitated with a glass rod. A noticeably viscous visually clear solution of the DES-1 with freezing point about 12°C is obtained.

Procedure for making DES-2 based on choline chloride and Urea-Hydrogen Peroxide adduct (1:2 mol). 141.030 grams (1.0 Mol, 99.0% purity) of choline chloride is added to a glass beaker containing 193.96 g (2.0 Mol, 97% purity) of Urea-Hydrogen Peroxide adduct. The temperature of the beaker maintained at 35°C for 30 min. The beaker is agitated with a glass rod. A noticeably viscous visually clear liquid of the DES-2 with freezing point between 10 and 15°C is obtained.

Synthesis of DES-3 (freezing point around 34°C) based on choline chloride and Oxalic acid (1:1 mol) has been performed according to published procedure [10].

Spectrophotometric method for evaluation of rabbit hair's solubility in experiments with different compositions of DES.

The proposed spectrophotometric method includes the following steps.

A) Washing rabbit hair with acetone and drying it overnight at 60°C.

B) Preparing 4 solutions dissolving 5, 10, 15 and 20 mg of washed rabbit hair in 5 g of DES-3 prepared from choline chloride and oxalic acid (1:1 mol) under conditions described in paper [23], i.e by stirring with magnetic bar for 2 hrs at temperature of 120 °C;

C) Measuring the absorbance spectra of prepared solutions in the spectral region of 250-400 nm using Agilent Cary 60 UV-Vis spectrophotometer.

D) Assuming (based on data [23] that the solubility of the rabbit hair at loading 20 mg/5 g DES-3 is ~89%, create the calibration graph which determines the linear relationship between the solubility of hair (%) and intensity of absorbance of investigated solution at wavelength of 277 nm .

Results and discussion. The main difference between the technology of dissolving hair described in patent [84] and procedure implemented in this study is that instead of using high concentration of strong oxidizers, such as 50% solution of hydrogen peroxide or 32% solution of peracetic acid, we use the mixture of two DES. One of them is DES-1 prepared from choline chloride and urea at molar ratio of 1:2. The second one is DES-2 prepared from choline chloride and urea-hydrogen peroxide adduct (UHP). It should be noted that the UHP is stable, inexpensive and an easily handled reagent. UHP is a non-toxic, odorless crystalline solid. This adduct, which contains 35% of H₂O₂, sets the hydrogen peroxide free during its application. UHP is used in an efficient solid state oxidation of different organic molecules: hydroxylated aldehydes and ketones (to hydroxylated phenols), sulfides (to sulfoxides and sulfones), nitriles (to amides) and nitrogen heterocycles (to *N*-oxides) [85].

UHP is commonly encountered in cosmetic dentistry, where it is used to "bleach" teeth. The active ingredient is hydrogen peroxide, which acts to oxidize interprismatic extrinsic staining within tooth enamel. There are several methods of applying the peroxide gel to the tooth ranging from night-guard application at home or in-surgery application. The bleaching obtained is proportional to the length of time the peroxide is applied to the tooth, and the concentration used. Concentrations of UHP used for tooth whitening purposes range between 10% and 35%. Higher concentrations carry a higher risk of side effects such as chemical burns. 10% is widely regarded as safe. A 10% solution of UHP in glycerol is used to treat ulcers and other lesions in the mouth. A 6.5% concentration solution is used to loosen and remove earwax [86].

Table 7 summarizes data on composition of mixtures of DES-1 and DES-2 (4 different ratios) used for partial oxidation of rabbit hair which was followed by addition of ammonium thioglycolate or sodium sulfide. In all cases concentration of ammonium thioglycolate and Na_2S was 1.94% and 1% respectively from the amount of DES-1 and DES-HP compositions).

It is obvious that the molar concentration of sulfur in compounds used in existing dehairing process varies in relatively broad range depending on the structure of these compounds. For instance, in molecule of NaHS (M.w. 56) the molar content of sulfur is $(32/56) \times 100 = 57.1\%$. However, in molecule of ammonium thioglycolate $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ (M.w. 109) which is example of another compounds used for dehairing process, the molar content of sulfur is much less, i.e $(32/109) \times 100\% = 29.4\%$.

It should be noted that the reducing of NaHS content from 2% to 1% would be important for practical application. In this case the overall content of sulfur would be changed from 57.1% to 28.55%.

In case of using ammonium thioglycolate the overall 28.55% content of sulfur would correspond to $2 \times (28.55/29.4) = 1.94\%$ of ammonium thioglycolate.

Table 7.

Results on solubility of rabbit hair in eight different compositions consisting of DES-1 and DES-2 with addition of ammonium thioglycolate or sodium sulfide (pH ~12-13).

#	Composition (Ratio DES-1: DES-2, w/w) (Total Amount – 5 g)	Concentration of hydrogen peroxide in mixture, %*	Thioglycolic Acid, g**	Ammonium Hydroxide (aqueous 28%), g**	Sodium Sulfide** $\text{Na}_2\text{S} \times 9$ H_2O , g	Solubilit y of Hair*** %
1	1:2	13.46	0.082	0.118	N/A	79
2	1:2	13.46	N/A	0.046	0.154	73
3	1:1	10.05	0.082	0.118	N/A	75
4	1:1	10.05	N/A	0.046	0.154	69
5	2:1	6.72	0.082	0.118	N/A	76
6	2:1	6.72	N/A	0.046	0.154	68
7	3:1	5.02	0.082	0.118	N/A	58
8	3:1	5.02	N/A	0.046	0.154	51

*) Estimated with assumption that starting concentration of H_2O_2 in UHP is 35% and DES-1 contains 1.348 parts of UHP (M.w. 94.1) for 1 part of choline chloride (M.w.139.6) which leads to concentration of H_2O_2 in non-diluted DES-2 as high as 20.1%

**) Due to reaction of 0.082 g of Thioglycolic Acid with 0.118 g of 28% aqueous solution of ammonium hydroxide about 0.097 g (1.94% from amount of DESs) is produced; 0.154 g of $\text{Na}_2\text{S} \times 9 \text{H}_2\text{O}$ contains about 0.05g of pure Na_2S (1.0% from amount of DESs).

***) Estimated by spectrophotometric method (absorbance at 277 nm) using a calibration graph presented in Fig. 20.

Note: Absorbance maximum at wavelength between 272 and 280 nm is typical for keratin's solutions, as well as for solid keratin [87]. It is obvious that the origin of this maximum is related to the absorption of the aromatic amino acids, such as tyrosine and tryptophan.

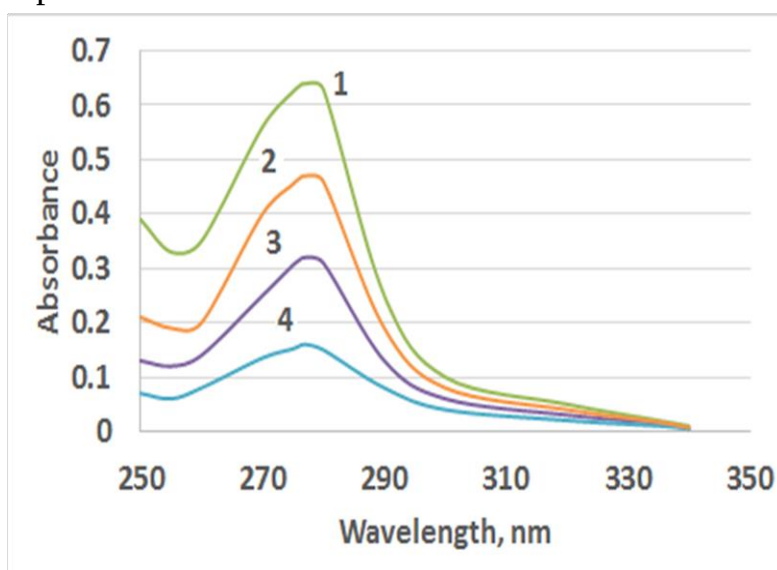


Fig. 19. A-Absorbance spectra of rabbit hair in DES-3 at concentrations: 0.1 (1) ; 0.2 (2); 0.3 (3) and 0.4% (4)

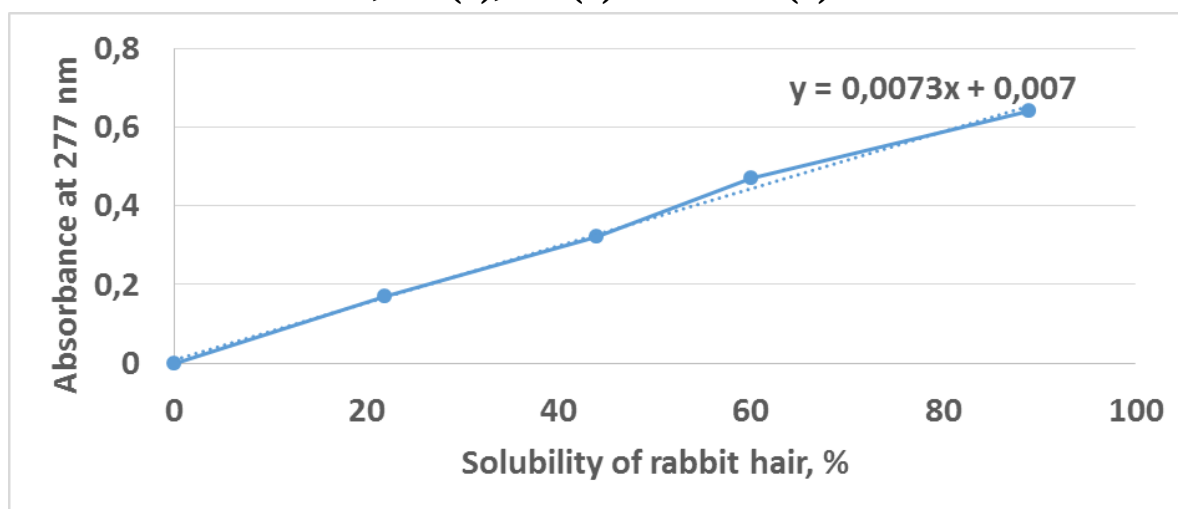


Fig. 20. Calibration graph used evaluation of rabbit hair's solubility in DES-based compositions (Table 7).

The following conclusions can be made from the data presented in Table 7:

Depending on the ratio between DES-1 and DES-2 and the nature of sulfur-containing additive the solubility of rabbit hair under used conditions, varies from 51 to 79%.

An addition of 1.94% of ammonium thioglycolate (as product of reaction between thioglycolic acid and ammonium hydroxide) to the mixture of DES-1 and DES-2 provides slightly improved solubility of the rabbit hair compared to the

addition of 1% sodium sulfide. In former case depending on the DES-2 content in the mixture of DES the solubility varies from 58 to 79%, in later case – from 51 to 73%.

In general, increasing the content of DES-2 in the mixture of two DES enhances solubility of the rabbit hair in case of addition and ammonium thioglycolate and sodium sulfide.

According to data presented in Table 7, sodium sulfide addition is not dramatically different in performance compared to the ammonium thioglycolate addition. Considering that cost is very important issue for the practical application, it would be reasonable to emphasize that the DES-based composition with lower content of DES-HP would be more affordable compared to the composition with a high content of this component.

Fig. 21 illustrates the preparation of the keratin film made of solution of rabbit hair in the mixture of DES-1 and DES-2 2:1 (w/w) by “precipitation” technique which includes immersion of keratin’s solution (composition #6 in Table 3) placed on glass slide into excess of DI water.

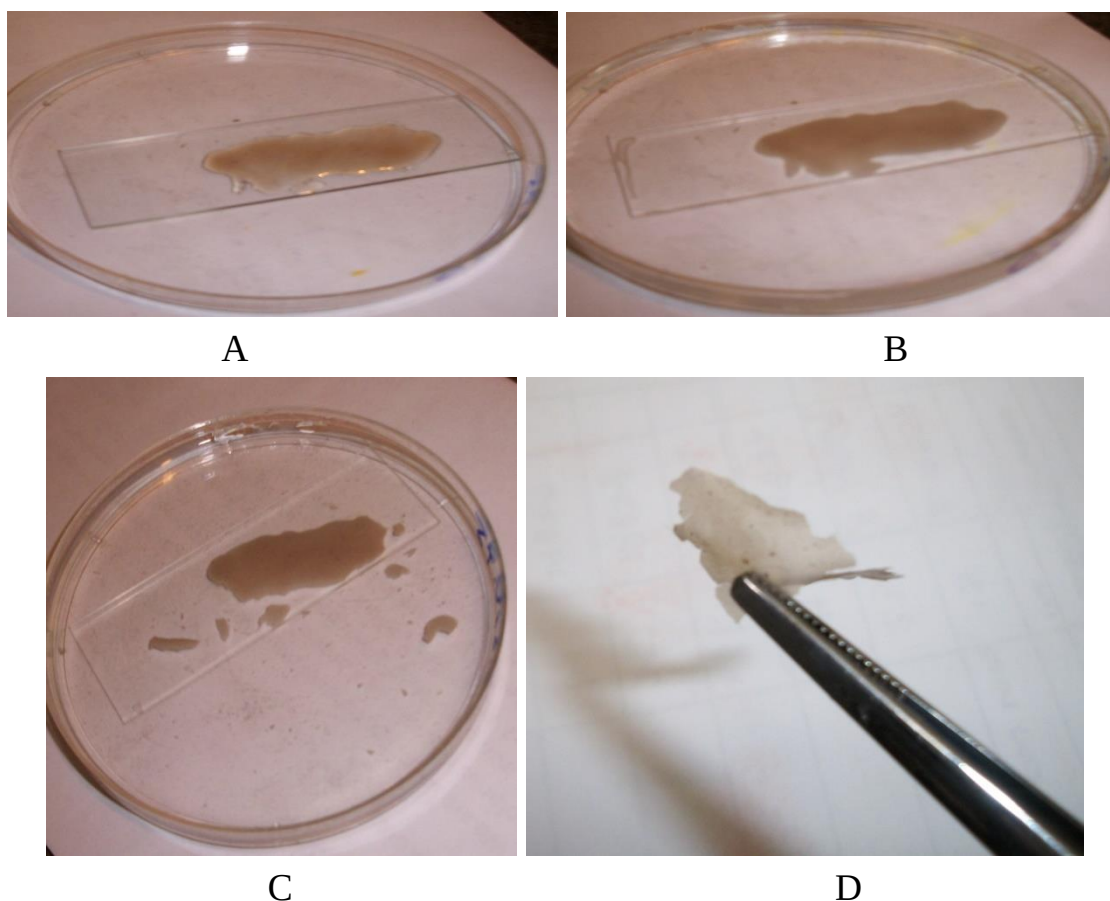


Fig. 21. Formation of film from supernatant prepared from composition #6 (Table 7) by “precipitation” technique: A- Appearance of supernatant on the surface of glass slide; B- Glass slide in the petri dish immediately after adding DI water; C- the same after 3 hrs at room temperature; D- Appearance of film after taking it off from the glass slide and drying for 5 hrs at 50°C.

In summary, we investigated a new method for the dissolution of animal hair in the mixture of two deep eutectic solvents. Dissolution in existing technologies [88,89] is typically performed in aqueous media with the use of sulfur reducing products (sulfides, sulfhydrylate or thioglycolate) and strong oxidizers. The sulfur reducing products and oxidizers used at high concentration are very reactive and dangerous to use. Therefore any attempt to decrease amount of these reagents for regulatory and safety concerns could be of interest for manufacturers involved in dehairing of animal hides. Currently scale-up of proposed method is underway.

Conclusions

1. We propose a novel method of dissolving animal hair that is using reduced amount of sulfur-containing component and oxidizer compared to known methods. After further investigation and scale-up proposed procedure could be used for developing industrial method of removing animal hair and epidermis and it includes the following steps:

a) Oxidation of animal hair performed by using the mixture of two deep eutectic solvents (DES) one of which is based on choline chloride and urea and another one is based one choline chloride and adduct of urea and hydrogen peroxide. The content of oxidizer (hydrogen peroxide) in proposed method in in several times lower than in known processes which are based on using relatively high content of oxidizers, such as peracetic acid (32% aqueous solution) or 50% aqueous solution of hydrogen peroxide.

b) Treatment of hair subjected to oxidation procedure with an reduced amount of sulfur-containing products, such as ammonium thioglycolate (1.94%) of sodium sulfide (1.0 % of pure Na_2S or 2.96% of $\text{Na}_2\text{S} \times 9 \text{ H}_2\text{O}$) with addition of minor amount of ammonium hydroxide (below 1%)

2. All proposed materials are biodegradable, non-toxic, don't contain Volatile Organic Compounds and comply with MRSL, Chem IQ., REACH and TSCA regulations.

3. The pH of the reaction is between 12 and 13, the reaction time is 10 hours (or below), the process temperature doesn't exceed 30°C.

4.5. Positive and negative thermochromism of triphenylmethanes dyes in solutions of ionic liquids

4.5.1 Ionic Liquids as Green Solvents

In recent years, the ionic liquids have been extensively evaluated as environmental-friendly or "green" alternatives to conventional organic solvents. Generally speaking, ILs refer to a specific class of molten salts which are liquids at temperatures of 100°C or below. ILs have very low vapor pressure and generate virtually no hazardous vapors. Moreover, ILs are composed of charged species, which provide a highly polar medium useful in various applications, such as extraction, separation, catalysis and chemical synthesis medium [90-92]. The large number of ILs, containing 1-alkyl-3-methyl-imidazolium cation, where alkyl group is butyl, hexyl or nonyl, and several different anions, such as chloride, bromide, thiocyanate, tetrafluoroborate and hexafluorophosphate, have been used for dissolving cellulose [93]. The requirement for a small, polar anion is indicated by the high solubility of cellulose in the chloride-containing IL, with reduced solubility in the bromide systems and no solubility in tetrafluoroborate and hexafluorophosphate systems. The solubility also appears to decrease with increasing the size of the cation such as by increasing the length of the alkyl group of the imidazolium ring. Thus, both charge density and hydrogen bond donating ability in the cation can be important and can be easily and selectively modified by variation in the IL functionality. The presence of water in the IL was shown to significantly decrease the solubility of cellulose, presumably through competitive hydrogen bonding to the cellulose microfibrils that inhibits solubilization. Relatively recently the Procter & Gamble Company patented a procedure for extracting biopolymers, such as chitin, chitosan, elastin, collagen, keratin and polyhydroxyalkanoate from a biomass using ionic liquids [94].

4.5.2. Experimental data on positive and negative thermochromism

There two common types of thermochromic behavior: positive and negative thermochromism which were considered for Schiff bases of salicylaldehyde derivatives (Fig.22) [95].

According to data [97], the thermochromic behavior of N-salicylidene-2-aminopyridine derivatives, as well as and N-salicylidene-2-chloroaniline (Fig.23) should be considered as "positive", i.e. the color disappears on cooling (liquid nitrogen temperature) and a new absorbance band appears on heating to a room temperature.

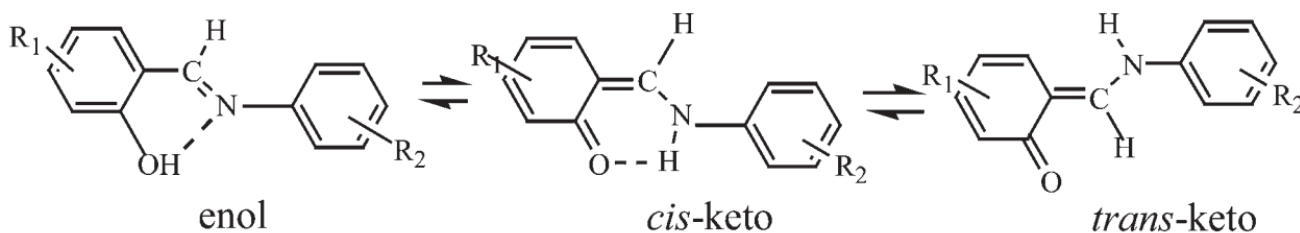


Fig 22. Photochromic and thermochromic processes in derivatives of salicylaldehyde [96].

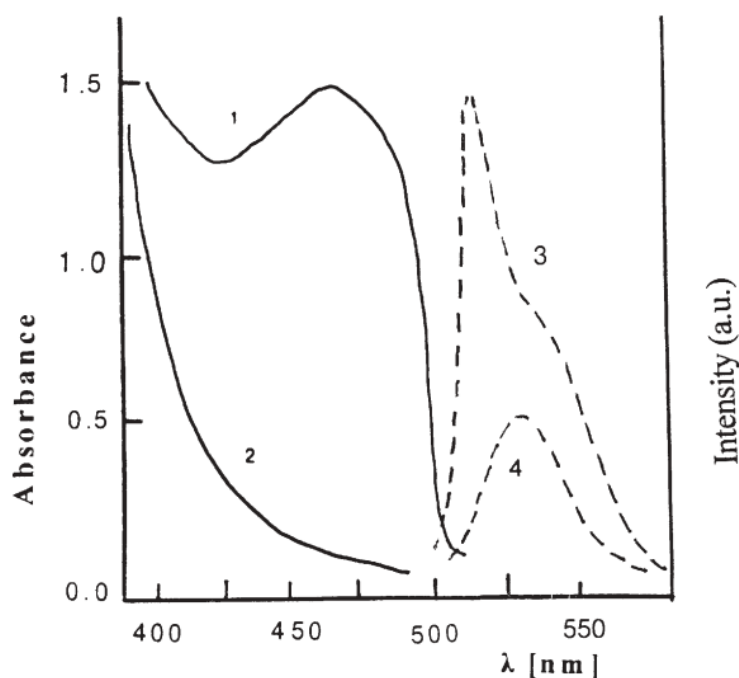


Fig.23. Thermochromic solid N-(5-chlorosalicylidene)aniline: absorption spectra at 297K (1) and 120K (2). Fluorescence spectra at 90K (3) and 297 K (4) (irradiation with light of 365 nm) [98].

Some Schiff bases such as N-salicylidene-benzylamines display the photochromism and “negative” thermochromism on the border between the UV- and visible region [97]. Fig.24 shows the absorbance spectra of N-4-methoxysalicylidene-benzylamine dissolved in EPA (ether: isopentane:ethanol, 1:5:5) at two different temperatures. On cooling the solution of EPA down to liquid nitrogen temperature, a new strong absorbance band is formed with a maximum around 380 nm. On heating this solution up to room temperature the band at 380 nm disappears.

Similar to the thermochromic behavior of Schiff bases of salicylaldehyde derivatives, the Solver found out that the triphenylmethane compounds, such as MG and BG are able to display “positive” and “negative” thermochromism depending on the nature of the ionic liquid, particularly, chlorine chloride-based DES, used as a solvents. More exactly, solutions of MG and BG in DES based on choline chloride

and urea (DES-1) show the evidence of “positive” thermochromism. On the other hand, the solutions of MG and BG in DES based on choline chloride and glycerin (DES-2) show the evidence of “negative” thermochromism.

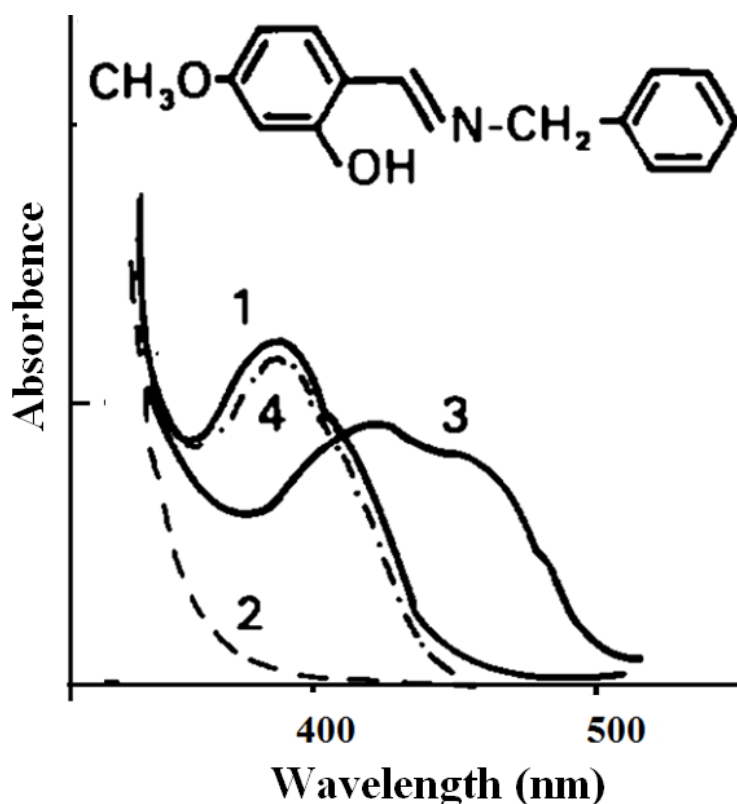


Fig. 24. Absorbance spectra of N-4-methoxysalicylidene-benzylamine dissolved in EPA (ether: isopentane: ethanol, 1:5:5) at room temperature (1); at liquid nitrogen temperature (2); after uv-irradiation with 365 nm light at liquid nitrogen temperature (3); after staying in the dark overnight at room temperature (4) [97].

4.5.3. Specific properties of deep eutectic solvents

Deep Eutectic Solvents can be formed between a variety of quaternary ammonium salts and carboxylic acids [9,10]. The physical properties are significantly affected by the structure of the carboxylic acid but the phase behavior of the mixtures can be simply modeled by taking account of the mole fraction of carboxylic acid in the mixture. The physical properties such as viscosity, conductivity, and surface tension of these DES are similar to ambient temperature ionic liquids and insight into the cause of these properties is gained using hole-theory. It is shown that the conductivity and viscosity of these liquids is controlled by ion mobility and the availability of voids of suitable dimensions, and this is consistent with the fluidity of other ionic liquids and molten salts.

Another example of the DES is the mixture of substituted quaternary ammonium

salts such as hydroxyethyltrimethylammonium (choline) chloride with urea which produces eutectics that are liquid at ambient temperature and have unusual solvent properties [17]. It was found that only those compounds capable of forming hydrogen bonds with chloride ions demonstrate the formation of a homogeneous liquid with a significant decrease in the freezing point compared to the pure amide. It seems that the amides with greatest ability to form hydrogen bonds (*i.e.* urea and thiourea) exhibit the largest depression in freezing point when mixed with choline chloride.

4.5.4. Thermochromism in ionic liquids

Analysis of the patent literature shows that there only limited amount of patents [99] and patent applications [99,100] which indicate the possibility to use ionic liquids as solvents for thermochromic compounds.

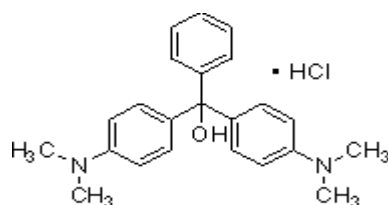
Thus, the thermochromic solvent-based systems exhibiting a reversible change in absorbance spectra as the temperature of the system is reversibly changed are described in [99,100]. These systems include one or several transition metal ions, which experience thermally induced changes in the nature of the complexation or coordination around the transition metal ion(s) and, thereby, the system changes its color as the temperature changes. As for nature of the solvents, the authors of [99] indicate that they may be an aqueous, nonaqueous or ionic liquid; a plasticizer; a polymer; some additive(s) dissolved in a polymer; the matrix portion or phase of an organic, inorganic or hybrid gel; the liquid portion or phase of a gel; or some combination of these acting as co-solvents. The solution may be a free flowing or a viscous liquid, a non free flowing or thixotropic gel, or a solid or a semi-solid polymer. All of these solvents provide enough mobility for the ligands to transfer in and out of coordination with transition metal ions.

It should be noted, that no specific information on use of ionic liquids as a carrier for thermochromic dyes have been reported in references [99,100]. However, publications [101,102] described the thermochromic behavior of cobalt(II) complex in an ionic liquid solution. More details about these two studies are provided in section 6.

In our study [103] the thermochromic behavior of two triphenylmethanes dyes , such as Malachite Green Carbinol Hydrochloride (MG) and Brilliant Green (BG) in DES-1 prepared from choline chloride and urea and DES-2 prepared from choline chloride and glycerin has been investigated.

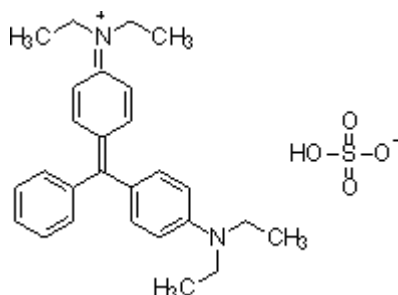
Experimental part.

Starting materials: Malachite Green Carbinol Hydrochloride (MG):



was used, as received from Sigma-Aldrich (Cat # 213020).

Brilliant Green (BG)



was used, as received from Sigma-Aldrich (Cat # B6756).

DES-1 and DES-2 have been prepared according to following procedures.

Synthesis DES-1 based on choline chloride and urea (1:2 mol) has been performed as described above (section 4)

Procedure for making deep eutectic solvent DES-1 based on glycerin and choline chloride (2:1 mol). The same procedure, as for making DES-1 has been used, only instead of 122.57 g of urea. 184.14 g (2.0 Mol, 99.5% purity) of glycerin (Sigma-Aldrich, Cat # G7893) was added. A noticeably viscous visually clear solution of the DES with melting point about -35°C is obtained.

The following experimental procedure has been used for study of thermochromic behavior of MG and BG in DES-1 and DES-2. 0.8-1.0 mg of dye BG or 1.2-1.5 mg of dye MG were magnetically stirred in 10 ml of freshly prepared DES-1 (or DES-2) pre-heated up to temperature 70-80°C. After complete dissolving the blue-green brightly colored (in case of DES-1) or almost colorless (in case of DES-2) solutions were filtered through a syringe filter to a quartz cuvettes and absorbance spectra were measured with Spectronic Genesys 5 Spectrophotometer equipped with thermostat, which allowed to control the temperature in the range from 20 to 90°C.

Results and discussion.

There two common types of thermochromic behavior: positive thermochromism and negative thermochromism which were first reported for Schiff bases of salicylaldehyde derivatives [96]. According to data [97], the thermochromic behavior of N-salicylidene-2-aminopyridine derivatives, as well as and N-salicylidene-2-chloroaniline should be considered as “positive”, i.e. the color disappears on cooling (liquid nitrogen temperature) and a new absorbance band appears on heating to a room temperature.

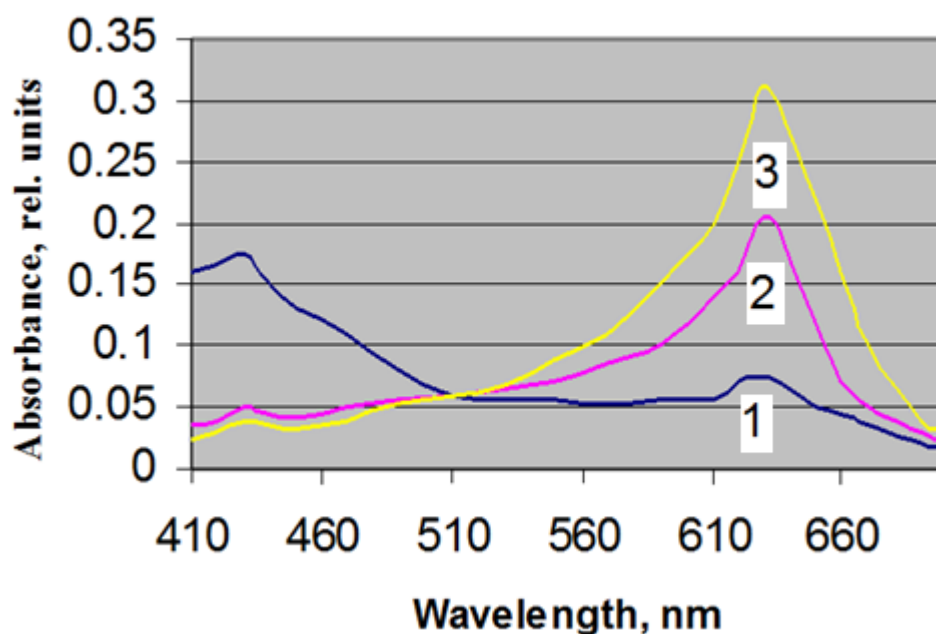


Fig. 25. Absorbance spectra of dye BG dissolved in DES-1 at temperature 20°C (1) and at two elevated temperature: 60°C (2) and 90°C (3).

Some Schiff bases such as N-salicylidene-benzylamines display the photochromism and “negative” thermochromism on the border between the UV- and visible region. Similar to the thermochromic behavior of Schiff bases of salicylaldehyde derivatives, we found out that the triphenylmethane compounds, such as MG and BG are able to display “positive” and “negative” thermochromism depending on the nature of the ionic liquid, particularly, chlorine chloride-based DES, used as a solvents [19]. More exactly, solutions of MG and BG in DES based on choline chloride and urea (DES-1) show the evidence of “positive” thermochromism. On the other hand, the solutions of MG and BG in DES based on choline chloride and glycerin (DES-2) show the evidence of “negative” thermochromism.

Fig. 25 and 26 shows two examples of positive thermochromic behavior of dye BG in DES-1 and negative thermochromic behavior of dye MG in DES-2, respectively. Thus, it was found that after cooling down to room temperature the absorbance bands in the spectra of hot solutions of BG at 635 nm and MG at 632 nm were or significantly decreased (Fig.25, Series 1 for BG). The heating up the BG/DES-1 solution to temperature 60°C and 90°C leads to increasing absorbance at 635 nm in 2.7 and 4.1 times, respectively (Fig.25, Series 2 and 3). The described thermochromic behavior of BG/DES-1 and MG/DES-1 solutions was completely reversible within 10-15 cycles of cooling down- warming up.

In contrary, almost colorless freshly prepared hot solution of MG in DES-2 after

cooling down to room temperature became bright colored (Fig.26, Series 1). The intensity of its blue color with maximum at 632 nm decreases in 3.1 times after heating to temperature 60°C and in 7.9 times after heating to temperature 90°C (Series 2 and 3, respectively).

Similar to the positive thermochromic effect, the described negative thermochromic behavior of MG/DES-2 and BG/DES-2 solutions was completely reversible within 10-15 cycles of cooling down- warming up.

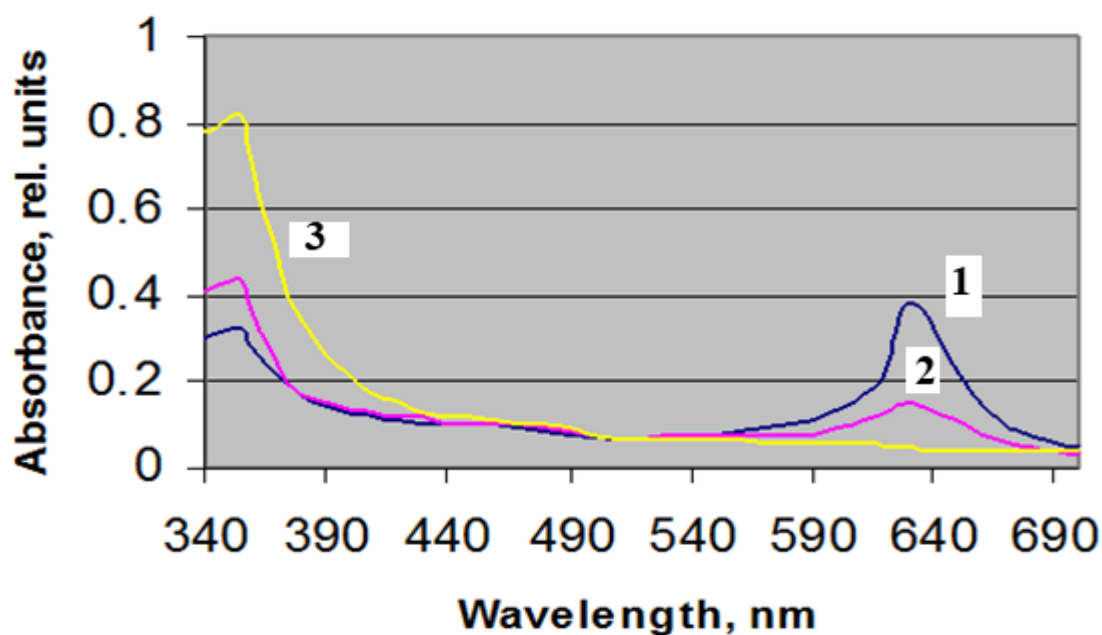


Fig.26. Absorbance spectra of dye MG dissolved in DES-2 at temperature 20°C (1) and at two elevated temperature:60°C (2) and 90°C (3).

In our opinion, the difference in the thermochromic behavior of Ionic liquids have a more complex solvent behavior compared with traditional aqueous and organic solvent, because ILs are salts and not a molecular, nonionic solvent. Types of interactions between ILs with many solutes, include dispersion, π - π , σ - π , hydrogen bonding, dipolar and ionic/charge-charge. The Abraham solvation equation is an important method used to characterize ILs solvent property to understand the dissolution behavior in ILs [104].

Abraham *et al.*, [105,106] have developed equations, that can be used to predict the solubility of organic compounds in different organic solvents. The Abraham method assumes that the partition coefficient between water and a solvent, P_s , is given by the ratio of solubilities of a solute in the solvent, S_s , and in water, S_w ,

$$P_s = S_s / S_w.$$

If this assumption is reasonable for the solute and solvent in question, then the solubility of the solute in the solvent can be calculated from the predicted partition

coefficient,

$$\log Ps = c + e E + s S + a A + b B + v V,$$

where the continually refined (as more experimental data becomes available) coefficients c , e , s , b , and v vary by solvent and E , S , A , B , and V are solute descriptors, described as follows:

E is the solute excess molar refractivity in units of (cubic cm per mol)/10.

S is the solute dipolarity/polarizability.

A is the overall (summation) hydrogen bond acidity .

B is the overall (summation) hydrogen bond basicity .

V is the McGowan characteristic volume in units of (cubic cm per mol)/100.

Despite of the similarities in properties of DES-1 and DES-2 (Table 8), some literature data [107] suggested that they have noticeable difference when they are used as solvents for certain chemical reactions. Thus, the authors of the patent application [107] used DES-1 and DES-2 as solvents for enzyme-catalyzed reaction between cyclohexene, octanoic acid and hydrogen peroxide. According to their observation this process proceeds in DES-2 with almost 3 times higher yield than the same reaction proceeds in DES-1. Our attempts [108] to perform the same reaction in DES-solvents without enzyme at temperature 80°C (hydrogen peroxide has been used in form of its complex with urea) show even more dramatic difference in the conversion of cyclohexene when two different DESs have been used: reaction in DES-2 proceeded with 5 times higher yield than the same reaction proceeded in DES-1.

In our opinion the difference in the performance of DES-1 and DES-2, as solvents, can be related to the fact that the system of hydrogen bonds in DES-2 formed from molecule of choline chloride and glycerin are more stable at elevated temperature than the system of hydrogen bonds in DES-1 formed from molecule of choline chloride and urea. It could be related to the presence of three hydroxy groups in molecule glycerin which participate in formation of the hydrogen bonds compared to only two amino groups in molecule of urea.

Taking into consideration this possible explanation, it is appropriate to assume that different thermochromic behavior of dyes MG and BG is related to the differences in the density of hydrogen bonds in DES-1 and DES-2 at elevated temperature. Further investigations are needed in order to confirm this explanation.

Conclusions

1. Investigation of absorbance spectra of two triphenylmethanes dyes (Malachite Green Carbinol Hydrochloride and Brilliant Green) in deep eutectic solvents (DES) at different temperatures has been carried out.

2. It was found that solutions of both dyes in DES-1, based on choline chloride and urea, display “positive” thermochromism, i.e. their blue-green color significantly decreases on cooling and increases on heating to a boiling water temperature. In contrary, the solutions of the same dyes in DES-2, based on choline chloride and glycerin, show “negative” thermochromism, i.e. their absorbance decreases on heating and increases on cooling.

3. The reversible character of thermochromism is determined and the possible explanation for different behavior of triphenylmethanes dyes in two types of ionic liquids is provided.

4.6. Investigation of thermochromic fatigue of triphenylmethane dyes in solutions of ionic liquids

According to publications [101], the tetrahedral $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ complex can be dissolved in IL (1-ethyl-3-methylimidazolium) thiocyanate, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ giving characteristic bright blue color at room temperature. However, at cooling down to temperature -40°C , the color of this solution becomes pink (Fig. 27).

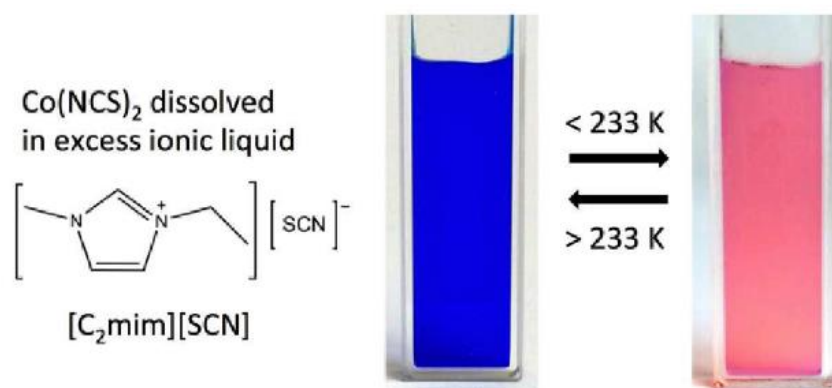


Fig. 27. Thermochromic behavior of solution of cobalt(II) isothiocyanate, $\text{Co}(\text{NCS})_2$, in the ionic liquid $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ [101].

It was shown [101] that the strong absorption band around 630 nm corresponds to the tetrahedral $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, whereas the transition around 472 nm corresponds to octahedral $[\text{Co}(\text{NCS})_6]^{4-}$.

Somehow similar thermochromic behavior of cobalt bis(trifluoromethane)sulfonimide complex, however, in different range of temperature compared with data presented in Fig. 28, has been described in paper [102]. As it is demonstrated in Fig. 29, the solution of Co^{2+} complex in the mixture of two ILs with structures I and II changes its color from pink (at room temperature) to blue (at $60\text{--}90^\circ\text{C}$)

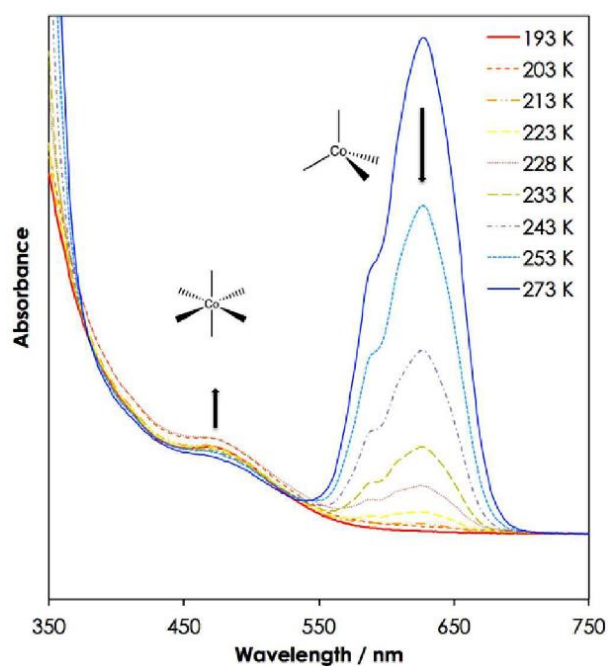


Fig. 28. Temperature-dependent UV-Vis absorption spectra of cobalt (II) thiocyanate dissolved in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ [101].

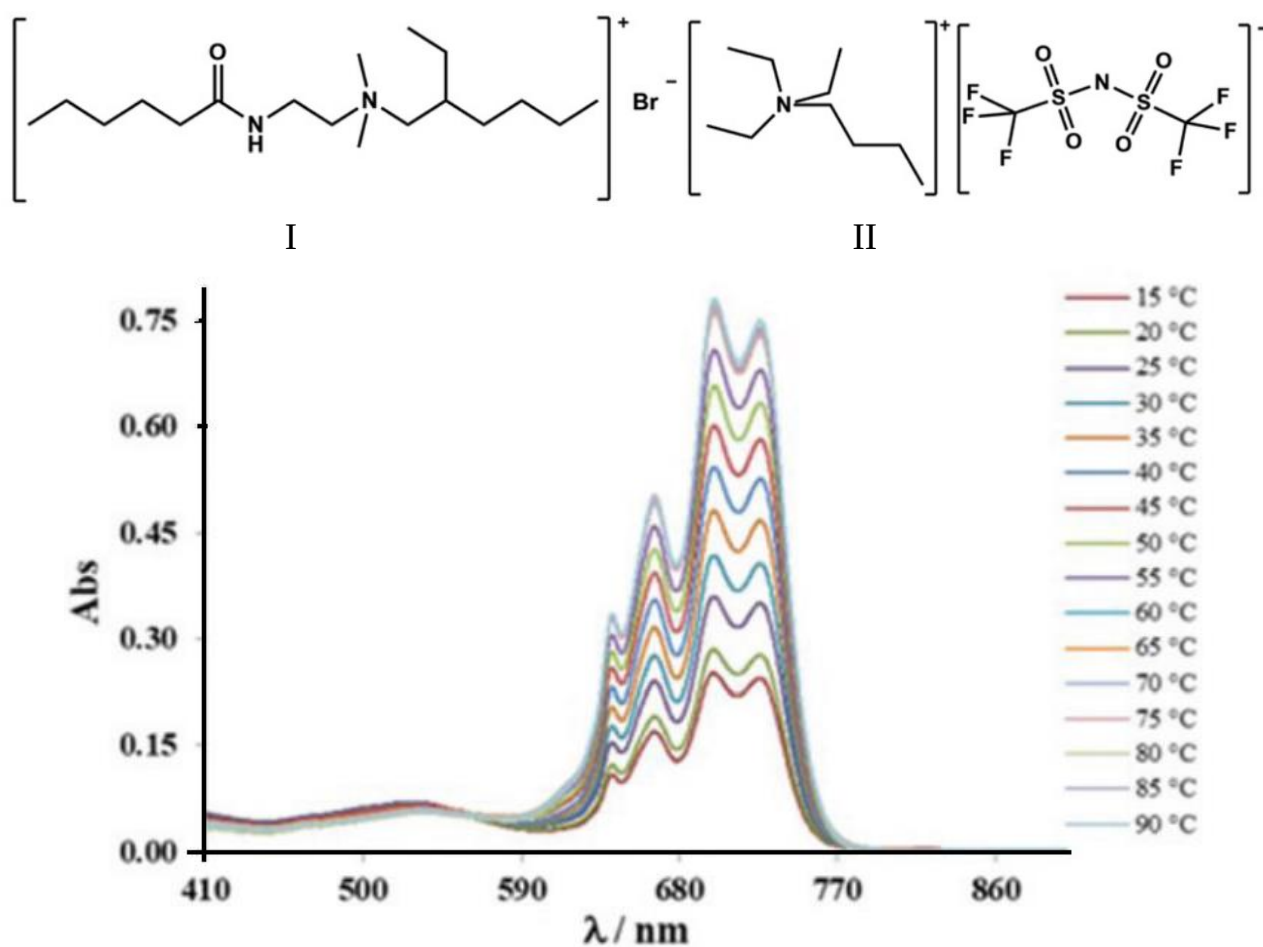


Fig. 29. Spectral behavior of solution of $\text{Co}(\text{NTf}_2)_2$ in mixture of ILs I and II. [102].

In our study [103] the thermochromic behavior of two triphenylmethanes dyes , such as Malachite Green Carbinol Hydrochloride (MG) and Brilliant Green (BG) in two deep eutectic solvents prepared from choline chloride and urea (DES-1) or choline chloride and glycerin (DES-2) at different temperatures has been investigated an evidence of thermochromic fatigue has been observed.

MG

BG

141.030 grams (1.0 Mol, 99.0% purity) of choline chloride (Sigma-Aldrich, Cat # C7,970-0) is added to a glass beaker containing 122.57 g (2.0 Mol, 98% purity) of urea (Sigma-Aldrich, Cat # 20,888-4). The temperature of the beaker maintained at 50°C for 30 min. The beaker is agitated with a glass rod. A noticeably viscous visually clear solution of the DES-1 with melting point about 12°C is obtained.

The following experimental procedure has been used for study of thermochromic behavior of MG and BG in DES-1 and DES-2 0.8-1.0 mg of dye BG or 1.2-1.5 mg of dye MG were magnetically stirred in 10 ml of freshly prepared DES-1 (or DES-2) pre-heated up to temperature 70-80°C. After complete dissolving the blue-green brightly colored (in case of DES-1) or almost colorless (in case of DES-2) solutions were filtered through a syringe filter to a quartz cuvettes and absorbance spectra were measured with Spectronic Genesys 5 Spectrophotometer equipped with thermostat, which allowed to control the temperature in the range from 20 to 90°C.

ISBN 978-3-9821783-6-3



as solvents, can be related to the fact that the system of hydrogen bonds in DES-2 formed from molecule of choline chloride and glycerin are more stable at elevated temperature than the system of hydrogen bonds in DES-1 formed from molecule of choline chloride and urea. It could be related to the presence of three hydroxy groups in molecule glycerin which participate in formation of the hydrogen bonds compared to only two amino groups in molecule of urea.

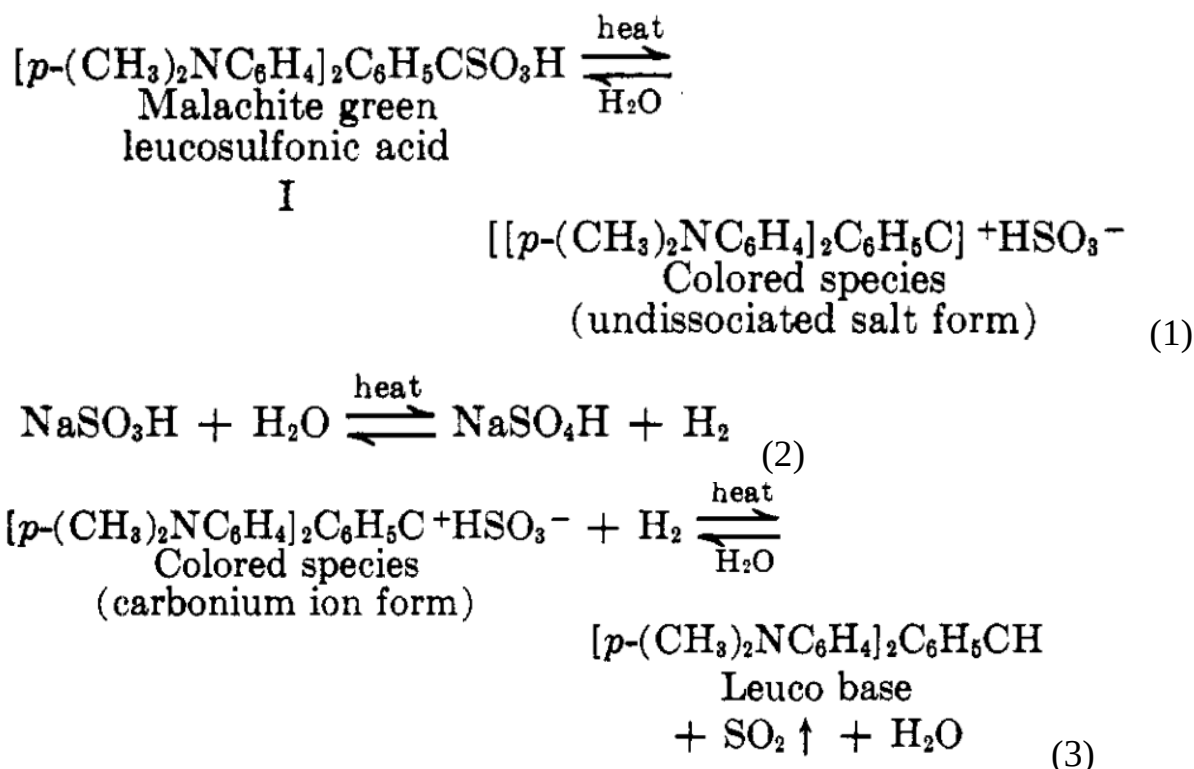


Fig.30. Reactions describing reversible thermochemical behavior of MG in aqueous solution [109].

According to [109], observations of thermochromism in triphenylmethane leucosulfite solutions, indicated that aqueous Malachite Green solutions fatigued, that is, became non-thermochromic, when heated in open vessels. In the process sulfur dioxide was evolved and the nonthermochromic leuco base was formed. The behavior was readily observable with open vessels, but not with closed vessels.

It was proposed [110] that hydrogen may be formed during heating causing reduction of the leuco triphenylmethane to its leuco base and that sulfate ion was formed. Equations 1-3 were suggested for the transformation (Fig.30).

This sequence of equations implied that gaseous hydrogen only is involved in the reduction of the triphenylmethane compound but the evidence indicated that the hydrogen is probably in a much more reactive form. Thus, reaction 4 (Fig. 31) is perhaps a better summation of the equations.

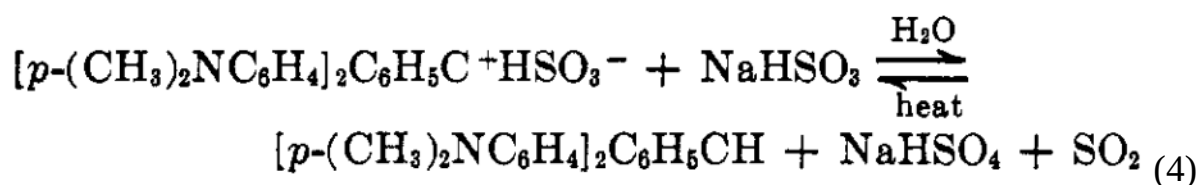


Fig. 31. Reversible thermochemical behavior of MG in aqueous solution

Experiments have confirmed sulfate and leuco base formation in, and sulfur dioxide evolution from, partially or completely fatigued thermochromic solutions. The sulfate ion and sulfur dioxide formed during heating were determined in partially fatigued solutions.

The leuco bases of dyes MG and BG were isolated from completely fatigued thermochromic solutions [109]. An increase in the amount of bisulfate used in the fatigue reaction seemed to increase the yield of leuco base at least in the fatigue of another triphenylmethane dye - Crystal Violet ,CV. The author of [109] indicates that other fatigue mechanisms yielding different organic compounds such as amine oxidation products may be formed. This indication was supported by the fact that the yields of BG and CV leuco bases were relatively low.

Among other products of decomposition or reduction of MG, the dimer of MG, 1,2-diphenyl-1,1,2,2-tetrakis(p-dimethylaminophenyl)ethane, has been reported [111]. The dimer, which is product of MG's reduction with vanadous chloride, either dry or wet, decomposed to a black tar and formaldehyde in solution in the presence of oxygen.

In this study we investigated the spectral changes in MG/DES-1 and BG/DES-1 solutions related to their thermochromic fatigue. Fig. 32 shows the absorbance spectra of dye MG dissolved in DES-1 at room temperature: freshly prepared solution (Series 1) and solution after 50 cycles of heating (5 min at 130oC following by cooling to room temperature) (Series 2). It seems that the absorbance band at 632 nm which is not present at 20oC becomes noticeable after 50 heating up-cooling down cycles. It was found that there is a linear relationship (Fig. 33A) between the number of cycles and spectral changes of MG/DES-1 solution subjected to thermochromic fatigue in case when the following ratio of absorbances, RA, is used: $RA = A_{500} / (A_{360} + A_{632})$, where A500, A360 and A632 are the absorbance values measured at 500, 360 and 632 nm, respectively.

Similar behavior has been observed for spectral changes in solution of BG/DES-1 after 50 cycles of heating (5 min at 130oC following by cooling to room temperature). We were able to find a linear relationship (Fig. 30B) between the number of cycles and spectral changes of BG/DES-1 solution subjected to

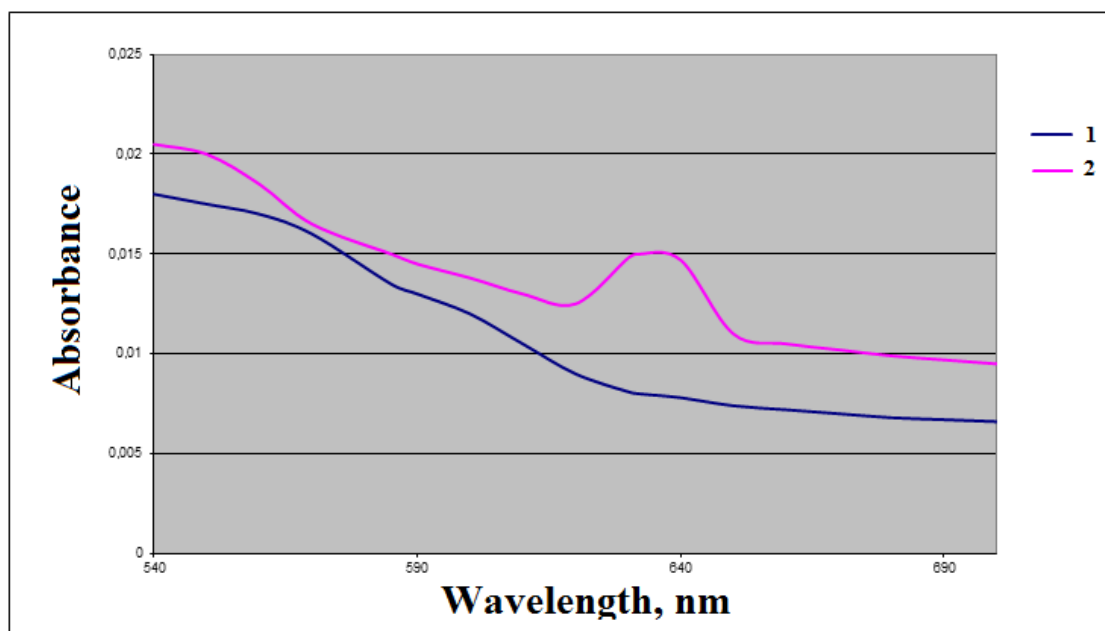


Fig.32. Absorbance spectra of MG/DES-1 – solution at room temperature: Freshly prepared solution (Series 1) and solution after 50 cycles of heating (5 min at 130°C following by cooling to room temperature) (Series 2).

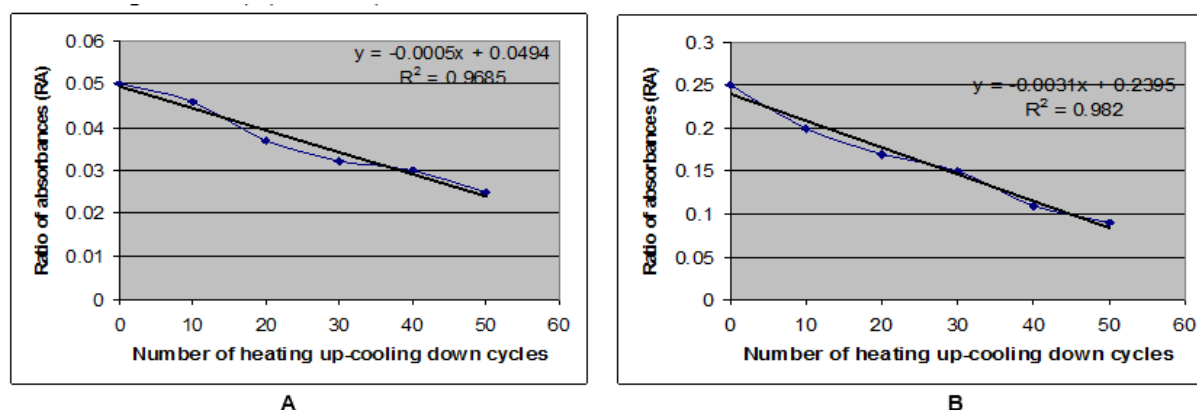


Fig 33. Calibration plots for solutions of MG/DES-1 (A) and (BG/DES-1 (B) which establish the correlation between the absorbance ratio $RA = A_{500} / (A_{360} + A_{max})$ and the number of heating up-cooling down cycles, where $A_{max} = A_{632}$ (for MG) and $A_{max} = A_{635}$ (for BG)

thermochromic fatigue in case when the following RA is used: $RA = A_{500} / (A_{360} + A_{635})$, where A_{500} , A_{360} and A_{635} are the absorbance values measured at 500, 360 and 635 nm, respectively.

It was proposed to use the linear relationship between the RA values and number of heating up-cooling down cycles in design of a thermosensitive cell for a “sterilization counter” [112]. This cell can be used for determination of the number of times a medical device has been sterilized, i.e. subjected to a steam sterilization process consisting of keeping the device at 130-135°C for 5-15 min at atmospheric

pressure. The proposed optical cell should be installed into medical device in a way which makes possible to measure the absorbance of the dye solution in the cell by simple positioning of the device inside the spectrophotometer.

Conclusions

1. Investigation of absorbance spectra of two triphenylmethanes dyes (Malachite Green Carbinol Hydrochloride and Brilliant Green) in deep eutectic solvents (DES) at different temperatures has been carried out.

2. It was found that solutions of both dyes in DES-1, based on choline chloride and urea, display “positive” thermochromism, i.e. their blue-green color significantly decreases on cooling and increases on heating to a boiling water temperature. In contrary, the solutions of the same dyes in DES-2, based on choline chloride and glycerin, show “negative” thermochromism, i.e. their absorbance decreases on heating and increases on cooling.

3. The thermochromic fatigue of both triphenylmethane dyes takes place after 10-15 cycles of heating and cooling. The possible nature of fatigue is investigated and origin of generated by-products is discussed.

4. The linear relationship between the spectrophotometric parameters of solutions MG/DES-1 and BG/DES-1 subjected to thermochromic fatigue and number of heating up-cooling down cycles is determined and possibility of its practical application is discussed.

**KAPITEL 5 / CHAPTER 5.****POLYMER-BASED CRYOGELS: METHODS OF SYNTHESIS,
PROPERTIES AND FIELDS OF APPLICATION***КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА И
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**КРИОГЕЛИ НА ПОЛИМЕРНІЙ ОСНОВІ: МЕТОДИ СИНТЕЗУ, ВЛАСТИВОСТІ ТА
СФЕРИ ЗАСТОСУВАННЯ***DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-018****Introduction**

The use of gelling agents to create dosage forms is a fairly common technological approach. Such objects belong to materials for medico-biological use or biomaterials, in many cases they function in direct interaction with living tissues and cellular objects. Inclusion of bioactive substances in their composition allows to secure a further controlled release of these substances due to the structure features and morphology of the biomaterial. All this creates the preconditions for finding opportunities to vary the structure of "containers" for specific tasks.

Polymers, metals, inorganic materials based on carbon, minerals of various origins, as well as compositions of components of similar or different (hybrid) nature are used as biomaterials. It should be noted that in terms of range and application possibilities, polymeric materials are significantly superior to other representatives.

Creating tools to help the sick and injured has always been and will be an urgent task. From ancient times the people used textile materials to close the wounds, supplementing them with healing substances. The dressing was not only to protect the wound from contamination, but also, preferably, to reduce pain and alleviate suffering.

5.1. Methods of forming polymer gels

Polymer hydrogels, which are covalently crosslinked networks, are commonly referred to as "1st kind", "irreversible" or "chemical" gels [1-4]. At high crosslinking frequency, swelling occurs insignificantly, and in the swollen state differs little in physical properties from the original polymer. At low crosslinking frequency, the swelling reaches high values - in the equilibrium state, the concentration of polymer in the system can be only a few tenths of a percent. Since the pioneering work of Wichterle [5], a large number of different methods and approaches have been developed to create polymer hydrogels.

The second type - gels formed from polymer solutions by forming a gel in a



liquid medium [3]. Derivatives of thermodynamic potentials change abruptly in pressure and temperature, while their first derivatives change gradually. Continuous curves of enthalpy, entropy, and volume are characteristic of phase transitions of the second kind. In such systems, the polymer networks are in equilibrium with the aqueous environment, with a balance of elasticity of the crosslinks and the osmotic pressure of the solution. Due to the capability to absorb and retain large volumes of liquid hydrogels have been the subject of close study not only from the standpoint of identifying patterns of behavior of swollen polymer systems, but also in terms of their practical application in a number of areas. For example, as materials for contact lenses, matrices for growing cells and tissues, systems with controlled release of drugs [1,5-6,13].

As mentioned above, to prevent the dissolution of hydrophilic polymer chains in aqueous media in hydrogels, intermolecular bonds must be present, which also form the gel framework. The nature of such bonds may be different. The hydrogel network can be fixed by the interweaving of molecules, hydrophobic interactions, ionic or hydrogen bonds. In this case, gels are called "gels of the 2nd kind", "physical gels", "reverse" [1, 2, 4]. According to one hypothesis, the difference between gels of the first and second type lies in the nature of the bonds that form the lattice sites: chemical bonds - for crosslinked polymers and intermolecular, dispersion and dipole ones - for other types of gels. Peculiarities of gelation of polymeric materials are determined by the chosen method of production and synthesis conditions. It has been found [8] that all the types of gelation occurring in the solvent environment, can also be implemented in the cryogenic version with appropriate modes of freezing, keeping in a frozen state and thawing of the respective source systems (see Table 1).

Thus, it can be a direct synthesis from aqueous solutions of polymers (single- or multicomponent) by introducing a crosslinking agent, which provides generation and further growth in different directions of the dispersed phase up to formation a spatial crosslinked network. A significant contribution to the morphology of hydrogels is due to the nature of the solvent used, is made by frozen polycrystals that act as pore formers in the process of cryogelation.

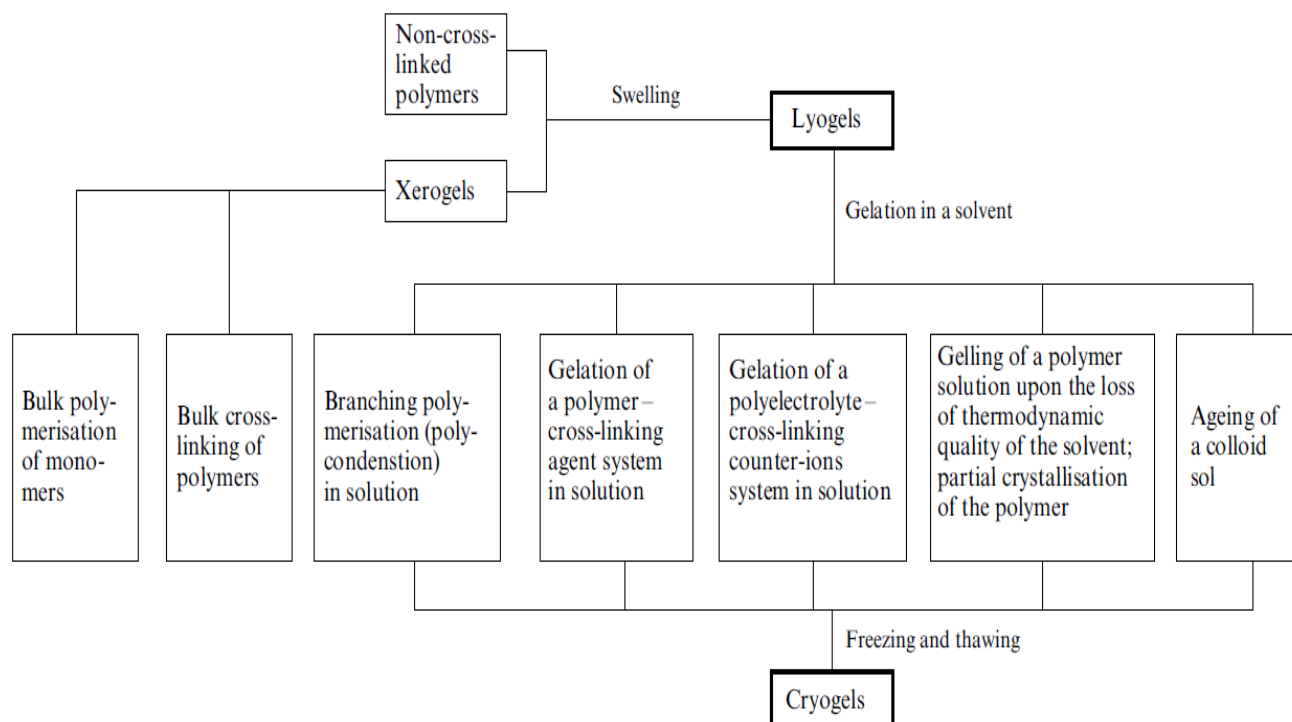
In this case, the solvent, as a rule, water, which is initially a dispersive medium, goes into a dispersion state, i.e. a phase inversion. Takes by place selecting the ratio of components, the amount of crosslinking agent, one can adjust the elasticity of the frame, which will further determine their capability to swell. This is also facilitated by mild drying conditions in the production of hydrogels. Biologically active substances and drugs can be intercalated in such systems. It should be noted that the addition of nanostructured fillers allows to increase the specific surface area of



cryogel composites and to expand their scope.

Table 1.

Generalized scheme of methods for forming polymer gels [3].



In cryogelatinization, the solvent (water) is also a pore-forming agent during crystallization, when the volume of the solution increases and the polymer chains are displaced into the intercrystalline space in which the structuring process actually takes place. In the course of such processes, macromolecules can give local regions of an ordered state. In some cases, depending on the structure of solvent, temperature and concentration of solutes in the formation of the gel, there may be a phase distribution when one of the components is not involved in the creation of the framework and reduces the pore space. This mechanism of structuring promotes the formation of macropores along with the possible microporosity of the walls of the polymer matrix, what creates a heteroporous morphology of the composite.

Porous polymer hydrogels are systems consisting of cells formed by polymer chains that form the walls of these cells and together are the framework of the material [7]. Carrying out cryogealing in hermetic cryobombs allows one to receive an additional factor of regulation of the properties - the increased pressure.

5.2. Requirements for medical polymers

The creation of a composition for medical purposes should provide targeted



delivery of the drug to the damaged area, control its release at the right time and in the optimal amount required for treatment. The rate of release is determined by the amount of drug in the matrix, what provides a concentration gradient at the interface of the wound-bandage, by the degree and rate of hydration of the polymer composition, by the kinetics of swelling and biodegradation of the biopolymer. This rate can be targeted by varying the concentration of the drug or biopolymer in the polymer matrix, by the introduction of crosslinking agents, etc. [14].

The influence of physiological conditions on the stability of covalent bonds is that such bonds can be destroyed by enzymatic systems - depolymerized, mainly by hydrolysis [6]. Of great interest in this case is the process of disintegration of the system, or rather the presence of controlled parameters capable of regulating the dynamics of biodegradation of the hydrogel. At the same time, the capability to biodegrade is not the only factor that determines the suitability of a hydrogel for use in biological fields. Equally important requirements are the biocompatibility of the polymer hydrogel itself and the low toxicity of its degradation products, which must either be metabolized to non-toxic compounds or excreted by renal filtration.

Therefore, polymer gels are used that are biocompatible. Their hydrophilic surface is characterized by a low value of free surface energy when interacting with biological fluids, what leads to low values of adhesion of proteins and cells on their surface. In addition, the softness and elasticity of the gels minimizes mechanical irritation of the surrounding tissues [1,6]. The nature of the products of biodegradation of hydrogels can be optimized at the stage of development of the gel material by selecting the composition of the polymer blocks that form the hydrogel.

5.3. Properties of polymer components of gels - polyvinyl alcohol and chitosan

One of the most common hydrogels are gels based on polyvinyl alcohol. For the first time, the capability of PVA solutions to form gels after freezing - thawing of solutions was discovered by Inoue [4]. PVA is an excellent emulsifying, adhesive and film-forming polymer with a small branching, its crystallinity reaches 45-70% [9]. The presence of hydroxyl groups in macromolecules gives high polarity of polyvinyl alcohol and leads to significant intermolecular interactions. PVA gels are thermally unstable and require additional fixing of the structure, often using toxic crosslinking reagents or harsh irradiation. This greatly complicates and increases the cost of technology for such porous systems and significantly limits the possible scope of



their application [10].

Chitosan is a natural polymer derived from crustacean exoskeletons that has excellent film-forming properties and is non-toxic. One of the characteristic features of chitosan - a promising material of the XXI century, a biopolymer with a number of valuable properties such as biocompatibility, biodegradation, physiological activity in the absence of toxicity, availability of raw materials for its production, is a great capability compared to other polymers to intermolecular interactions [11,12]. Chitosan is one of the natural polymers that has shown a high potential for use in wound healing [13]. Its significant antibacterial properties apply to a wide range of bacteria [11,13]. Chitosan is capable of forming polymer complexes (or as they are otherwise called polymolecular or interpolyelectrolyte complexes, associates bound by hydrogen bonds) with other biopolymers and polar synthetic polymers, or to coordinate metals. Of particular interest for obtaining complexes based on chitosan are proteins, source cellulose and water-soluble synthetic polymers (polyvinyl alcohol) [14].

The creation of a PVA-chitosan system, from our point of view, is a promising approach, as it should allow one to structure formation of polymer gels by adding intermolecular bonds due to the presence of more amount of various functional groups. The latter can also affect the adsorption capacity of the final xeroel. From the above we can conclude that the development of new methods for the synthesis of cryogels based on aqueous solutions of polyvinyl alcohol and chitosan of different structure is very attractive.

5.4. Synthesis of cryogels at atmospheric and elevated pressure

Chemically crosslinked hydrogels can be obtained, for example, by radical polymerization of low molecular weight monomers in the presence of bifunctional crosslinking agents. Over the past decades, a huge number of various polymer hydrogels have been obtained using this method [3]. The main advantage of this method is that a number of characteristics of the hydrogels, including their capability to swell, can be adjusted by varying the amount of crosslinking agent in the reaction mixture.

The properties of hydrogel systems, of course, can also be changed by selecting the appropriate monomer or the process conditions. For example, the use as a monomer, or one of the comonomers, acrylic acid allows to obtain pH-sensitive and N-isopropylacrylamide - thermosensitive hydrogels. Polymerization in frozen



solutions, or in the presence of various pathogens allows to obtain porous systems. Direct cryogelation can be carried out at atmospheric pressure, in open reactors, or at elevated pressure in sealed thick-walled cryobombs, the pressure inside then being determined by the filling degree of the working solution. The use of cryobombs is a very promising method of regulating the porosity of hydro- and cryogel systems during cryogelation processes.

The influence of high pressures on the processes of structuring in cryoprocesses is described in the works of Gun'ko and co-authors [15-17]. However, in these articles, the mechanisms of cryogelation under high pressure are described mainly for cryogels of inorganic nature (nanooxides with various additives). Therefore, a wide range is open for research of cryogel formation processes for polymeric materials. In [15] it is indicated that the pressure in the system during cryogel formation in cryobombs can reach values of 1000 atm. These values were estimated from the literature [18]. Schematically, the cryogelling process can be represented as follows (Fig. 1).

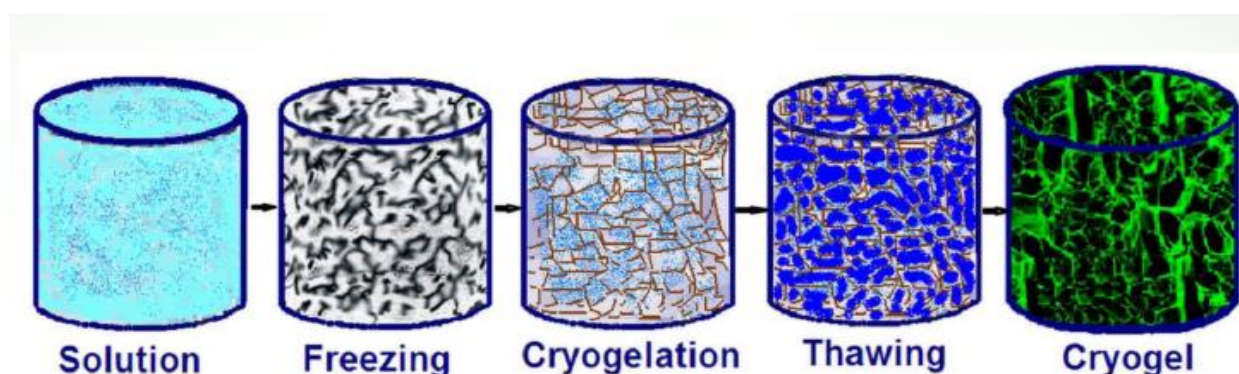


Fig. 1. Cryogelation scheme

At the first stage, the diluted monomer solutions are merged together with stirring and a crosslinking agent is added to the homogeneous mixture. At the next stage, the system is frozen - there is a process of cryostructuring. When freezing the system, there is a formation of the large enough crystals of solvent (ice), around them there is a concentration of polymers with the formation of an elastic framework. It follows that the processes of structure formation are directly related to the crystallization of the solvent and the capability of the polymer (or polymer composition) to gel under conditions of cryoconcentration. Therefore, the search for factors can be focused, for example, on the process of freezing - thawing at a certain speed to obtain a given structure, as well as on the choice of reactor design to ensure the temperature gradient desired. On the other hand, it is necessary to develop or improve the method of obtaining polymer solutions with a concentration



corresponding to a homogeneous gelation, as well as to determine the addition of crosslinking agents that affect both the gel formation process and its elasticity or skeletal stiffness.

The third stage is the thawing of the system under atmospheric conditions and the subsequent drying of the cryogel either due to lyophilization drying or by a laminar flow of dry air to a constant mass.

Conclusions

The prospects of obtaining cryogels for medical purposes by cryogelation at atmospheric and elevated pressures are shown. Factors of regulation of porosity and swelling are specified. A way is proposed to increase the functionality of these objects by introducing nanostructured fillers into the system.



КАПИТЕЛ 6 / CHAPTER 6.

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THE IMPLEMENTATION OF THE NATIONAL PROJECT "HOUSING AND URBAN ENVIRONMENT"

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАЛИЗАЦИИ НАЦИОНАЛЬНОГО ПРОЕКТА
«ЖИЛЬЕ И ГОРОДСКАЯ СРЕДА»ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РЕАЛІЗАЦІЇ НАЦІОНАЛЬНОГО ПРОЕКТУ «ЖИТЛО І
МІСЬКЕ СЕРЕДОВИЩЕ»

DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-024

Введение

Экономика сегодня приобретает новое значение – теперь это не просто хозяйственная деятельность общества, а институт, учитывающий новейшие тенденции устойчивого развития, экологии и социального благополучия. В этом смысле новейшие программы реновации и переселения людей из ветхого и аварийного жилья, безусловно, являются логичным шагом в развитии общества. Но, к сожалению, они не всегда полностью отвечают требованиям зеленых стандартов, принятых как в нашей стране, так и во всем мире.

Основные показатели, оказывающие влияние на экономику сегодня: уменьшение углеродного следа при производстве и ресурсосбережение. Увеличения данных показателей можно добиться повсеместным развитием новейших энергоэффективных технологий для изготовления строительных материалов, а также при помощи разработки технологий, позволяющих превращать отходы сноса во *вторичные строительные ресурсы* (ВСР), замыкая тем самым цикл обращения строительных материалов и сохраняя природные ресурсы.

В 2018 году Министерство строительства и жилищно-коммунального хозяйства РФ приступило к реализации национального проекта «Жилье и городская среда», одной из целей которого обозначено обеспечение устойчивого сокращения непригодного для проживания жилищного фонда. В период с 2020 по 2024 гг. планируется снести 9,54 млн кв. м. ветхого жилья. Однако, в ходе сноса физически и морально устаревшего жилищного фонда должным образом не учитывается фактор экологического воздействия отходов строительства и сноса (ОСС) на окружающую среду.

Для осуществления сноса в максимально сжатые сроки, застройщиками применяются технологии механизированного сноса. В рамках применения данной технологии генерируется ряд отрицательных экологических факторов (табл. 1).

При сносе используется тяжелая строительная техника (экскаваторы, погрузчики), что в свою очередь не предполагает сепарирования отходов сноса.



Таблица 1

Виды экологической нагрузки от применения технологии машинного сноса (слома).

№	Технологический процесс	Вид нагрузки
1	Применение тяжелой строительной техники с двигателями не отвечающими экологическим требованиям	Выбросы парниковых газов; загрязнение отходами ГСМ.
2	Отсутствие мероприятий по гашению производственной пыли и уменьшению шумового загрязнения окружающей среды	Создание опасных условий труда (асбестоз); прямое шумовое загрязнение ОС.
3	Временное хранение отходов сноса на строительных площадках подверженных атмосферным воздействиям	Загрязнение грунтовых вод; ветровой перенос легких частиц за территорию участка сноса.
4	Превышение нормативных нагрузок на дорожное полотно	Необходимость внепланового ремонта дорожного полотна

Кроме того, экологическую нагрузку несут выбросы, которые содержат целый спектр загрязняющих веществ и парниковый газ (CO₂). Не принимаются меры по гашению производственной пыли и уменьшению шумового загрязнения окружающей среды. Далее перевозка несортированной массы отходов сноса в открытых кузовах самосвалов, также отрицательно влияет на экологическое состояние городских территорий, по пути следования. Ввиду сокращения логистических расходов вывоз строительного мусора с территории участка осуществляется крупнотоннажными самосвалами, тем самым приводя в негодность подъездные пути, за пределами строительных площадок. Строительные отходы разных классов, в не разделенном виде (навалом), хранятся без соблюдения мер по их обезвреживанию. Увеличиваются площади под захоронение отходов. Вместе с тем в результате применения такой технологии демонтажа могут образоваться отходы I класса опасности - «Асбестовая пыль и волокно» (Код ФККО 3 48 511 02 42 1), которые могут нанести серьезный вред окружающей среде и здоровью населения. Все эти факторы противоречат принципам устойчивого развития.

Однако при ближайшем рассмотрении общая масса строительного мусора, при соблюдении технологии бережной разборки, представляет из себя внушительный перечень вторичных ресурсов. Разнообразие отходов, образующихся при демонтаже и сносе ветхого жилья (табл. 2).

Подавляющее большинство представленных видов отходов могут рассматриваться как вторичные материальные ресурсы (ВМР), технологии переработки которых, успешно применяются.



Таблица 2

Классификация основных видов ВСР, образуемых в результате демонтажа ветхого жилья.

Вид отходов	Составляющие отходов
Металлические	Кровельный металл; лом черных металлов.
Минеральные	Отходы бетона; керамзит; асбошифер; стеклобой; бой кирпича; раствор отработанный; керамическая плитка; санфаянс.
Органические	Отходы древесины; оргалит, макулатура.
Полимерные	Отходы линолеума; отходы рубероида.
Смешанные	Замусоренный грунт; шлаки, зола; отходы лакокрасочные.

На территории Европейского союза законодательно приняты новые правила по обращению с отходами строительства и сноса. В них особое внимание уделяется циркулярной экономике: в 2020 году не менее 70 % отходов, получаемых в процессе строительства и сноса зданий, должно быть переработано или использовано вторично [3].

По данным отчета Агентства по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency) в 2017 году в Соединенных Штатах Америки было образовано 569 миллионов тонн отходов строительства и сноса (ОСС), что более чем в два раза превышает количество твердых бытовых отходов. Отходы сноса составляют более 90 % от общего объема образованного мусора, в то время как отходы строительства – менее 10 %. С целью перехода строительного сектора к принципам устойчивого развития была создана Ассоциация повторного использования строительных материалов (Building Materials Reuse Association - BMRA).

В Российской Федерации согласно ГОСТ 30772, ГОСТ Р 54098 и ГОСТ Р 57678 отходы сноса, подлежащие утилизации и использованию, представляют собой вторичные материальные ресурсы, для которых существует возможность повторного использования непосредственно или после дополнительной обработки для получения сырья или изделий. Необходимость утилизации строительных отходов предусмотрена Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 25.01.2018 № 84-р.

Рациональная организация утилизации отходов строительства и сноса, в первую очередь должна базироваться на объективном расчете их объемов.



6.1. Расчёт объема образования отходов

Для определения объемов образующихся отходов сноса, требующих утилизации и вторичного использования, за расчётную модель примем двухэтажный деревянный брусчатый восьмиквартирный дом по типовому проекту № 1-244-1 (рис.1).

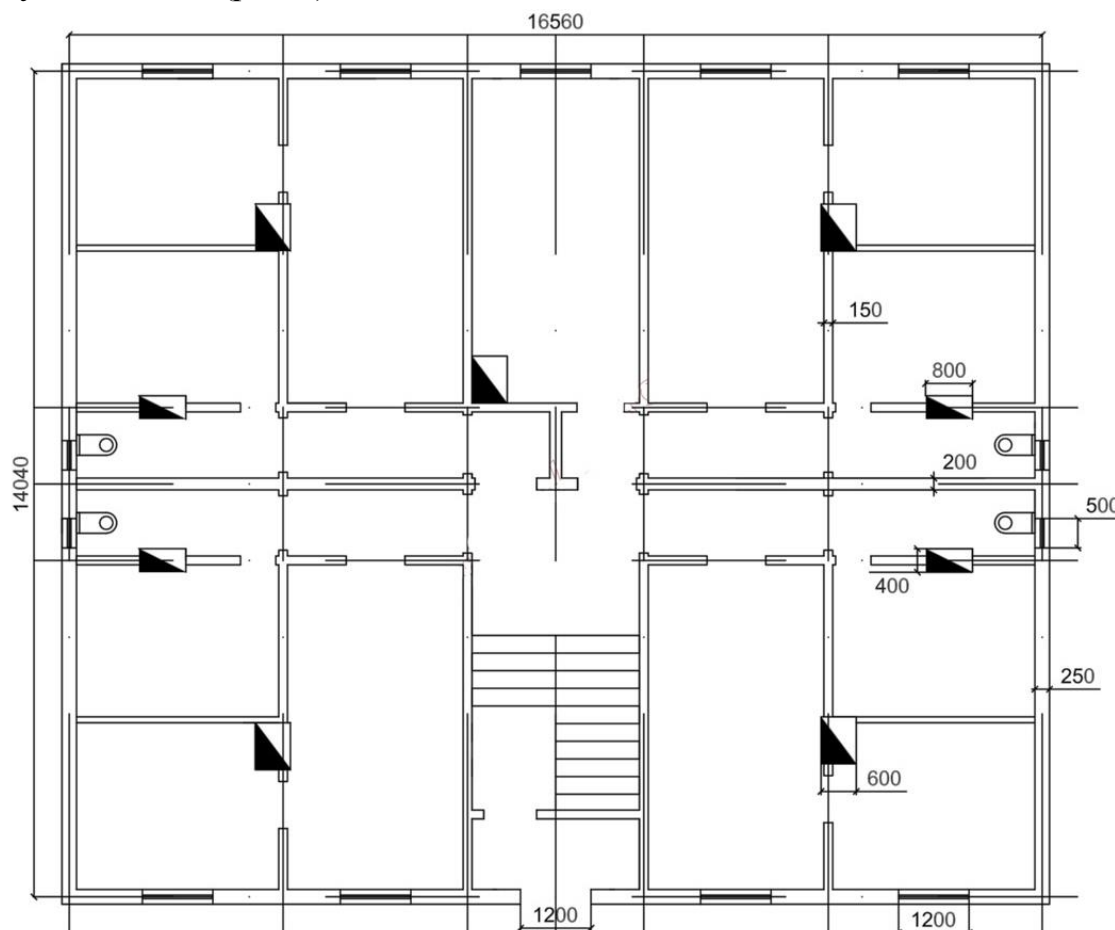


Рис. 1. План двухэтажного деревянного брусчатого восьмиквартирного дома по типовому проекту № 1-244-1 [11].

Согласно «Правил и методики подсчета объемов строительных работ» [2], произведены объёмные расчёты по конструктивным элементам здания: проемы в наружных стенах; проемы во внутренних стенах и перегородках; стены; фундаменты; земляные работы; перегородки; полы; перекрытия; крыша; лестницы; балконы, козырьки и крыльца; внутренняя отделка; наружная отделка; прочие (разные) работы.

На основании теоретического подсчёта объёма конструкций, представлены сведения о количестве отходов пригодных для вторичного использования и переработки, т.е. ВСП. Приведены показатели плотности и массы конструкций, которые можно вернуть в хозяйственный оборот. Условно, изъятые



конструктивные элементы могут быть применены по назначению вторично. Ввиду физического и морального износа сооружения в целом, подход к их классификации осуществляется с позиции отходов сноса. Отходы разделены по классам опасности (табл.3).

Таблица 2

**Оrientировочные данные объема образования строительных отходов.
Соотношение отходов по видам переработки.**

п/п	Наименование отхода	Класс опасности по ФККО	Плотность материала	Масса	BCP	Рецикл.	Полигон
			ρ	т	т (%)	т (%)	т (%)
	I класс опасности по ФККО						
1	Асбестовая пыль и волокно	I	ρ=0,4	н/д	-	- (100%)	-
Итого I класс опасности			-		-	- (100%)	-
	IV класс опасности по ФККО						
2	Отходы асбеста в кусковой форме*	IV	ρ=1,8	4,7	-	4,7 (100%)	-
3	Древесные отходы от сноса и разборки зданий **	IV	ρ=0,6	130,1	71,5 (55%)	56 (43%)	2,6 (2%)
4	Отходы штукатурки, затвердевшей малоопасные	IV	ρ=1,8	107,5	-	53,75 (50%)	53,75 (50%)
5	Смесь незагрязненных строительных материалов на основе полимеров, содержащая поливинилхлорид **	IV	ρ=1,4	2	-	2 (100%)	-
6	Отходы линолеума незагрязненные	IV	ρ=1,8	0,2	-	0,2 (100%)	-
7	Отходы рубероида	IV	ρ=0,6	0,2	-	-	0,2 (100%)
Итого IV класс опасности			244,5 тонн		71,5 (29%)	116,65 (48%)	56,35 (23%)
	V класс опасности по ФККО						
8	Лом кирпичной кладки от сноса и разборки зданий	V	ρ=1,9	36,1	10,83 (30%)	25,27 (70%)	-
9	Керамзит, утративший потребительские свойства, незагрязненный **	V	ρ=0,6	27,9	13,95 (50%)	13,95 (50%)	-
10	Бой стекла	V	ρ=2,2	1,3	-	1,3 (100%)	-
11	Лом и отходы, содержащие незагрязненные черные металлы в виде изделий, кусков, несортированные **	V	ρ=0,8	2,2	2 (90%)	0,2 (10%)	-
12	Лом и отходы, содержащие незагрязненные черные металлы в виде изделий, кусков, несортированные (отходы	V	ρ=0,8	2	-	2,0 (100%)	-



	тонколистового кровельного металла) *						
13	Бой керамики	V	$\rho=1,8$	0,7	-	0,7 (100%)	-
14	Отходы бумаги и картона с пропиткой и покрытиями (обои)	V	$\rho=0,16$	0,1	-	0,1 (100%)	-
Итого V класс опасности			70,3 тонн		26,78 (38%)	43,52 (62%)	0 (0%)
Общий объем отходов сноса			312,24 тонн		98,24 (31%)	160,1 (51%)	53,9 (18%)

* - Материалы взаимоисключающие друг друга. Пример: Покрытие кровли из асбестоцементного волнового шифера, исключает образование отходов кровельного тонколистового металла.

** - Материалы, применяемые совместно. В некоторых помещениях, собственники могли произвести замену конструктивных элементов, что в свою очередь влияет на определение точного количества отходов. Пример: В некоторых помещениях деревянные оконные переплеты заменены на окна из ПВХ профиля, соответственно разделяя количество отходов от данного вида конструктивных элементов по соответствующим видам отходов.

В результате соблюдения технологии бережной разборки мы сокращаем категорию «отходы», т.е. вещества и предметы не подверженные рециклингу, со 100% до 18%. Остальные 82% разделены на две категории: «ВСП» - вторичный строительный ресурс, использование которого возможно после применения к нему минимально возможного набора технологических операций и средств, в процессе приведения его в кондиционное состояние, с точки зрения строительного материала; «Рециклинг» - материальный ресурс сам по себе не являющийся пригодным для применения в новом строительстве, но пригодный для глубокой переработки с целью получения качественно нового, иного по свойствам строительного материала.

6.2. Характеристика образующихся отходов, а также доступные технологии и методики переработки

Асбестовая пыль и волокно.

Большинство аварийных домов имеют кровельное покрытие из асбестоцементных волнистых листов (шифер). В том случае, когда снос здания, соответственно и покрытия кровли производится с применением экскаватора происходит обильное выделение асбестовой пыли и волокна, наносящих вред здоровью людей, непосредственно участвующих в сносе, а также находящихся на прилегающей территории.

Усредненных (табличных) значений концентрации волокон асбеста при демонтаже сооружений не существует. Поэтому, для точного расчёта согласно МУК 4.1.666-97 «Методические указания по измерению концентраций волокон асбеста в атмосферном воздухе населенных мест», в каждом конкретном случае необходимо производить контрольные измерения. В случае применения



технологии поэлементной разборки сооружений, удастся избежать выделения пыли, тем самым данный вид отходов образован не будет.

Отходы асбеста в кусковой форме.

Согласно МУ "Сбор, транспортирование, захоронение асбестосодержащих отходов" отходы асбоцемента (трубы, муфты, листы волнистые и плоские, стружка, кусковые отходы и бой) относятся к IV классу опасности (малоопасные) [18].

Для решения вопроса утилизации таких отходов на полигон ТКО, необходимо учесть требования СП 2.1.7.1038-01 "Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов", а именно - вопрос о количестве указанных отходов, принимаемых на полигон твердых бытовых отходов, решается организацией, эксплуатирующей полигон, по согласованию с территориальным ЦГСЭН и утверждается в установленном порядке. Санитарно-эпидемиологическое заключение о совместном хранении и захоронении промышленных отходов и ТБО выдается территориальным ЦГСЭН на основе анализов лабораторий, аккредитованных (аттестованных) в установленном порядке [19].

Ввиду особенной сложности легального способа утилизации отходов, а также исходя из принципов рециклинга материалов, как в нашей стране, так и за рубежом разработаны технологии по переработке и утилизации асбестоцементных ОСС при производстве строительных материалов [20; 21].

Древесные отходы от сноса и разборки зданий.

Все конструкции, находящиеся под воздействием атмосферных факторов, а также при эксплуатации в условиях чрезмерной влажности подвержены гниению и разрушению. Таких деревянных элементов, пришедших в полную физическую негодность, относительно всего объёма конструкций, насчитывается около 43% (обшивка фасада; венцы бруса и перекрытия на уровне 0,000 отметки; стропильная система в местах протечек крыши).

Часть несущих конструкций и материалов отделки, находятся в нормальном физическом состоянии, но изношены морально или не соответствуют габаритным размерам для применения в качестве полноценных строительных материалов. С эколого-экономической, природоохранной и производственной точек зрения, их необходимо рассматривать в качестве сырья для изготовления готовой товарной продукции, по разработанным технологиям рационального использования отходов деревообработки.

Отходы штукатурки, затвердевшей малоопасные.

Стены внутри подъездов и квартир отделаны цементно-известковым



раствором по деревянной драни. Демонтаж, представляет собой технологически простой, но крайне ресурсозатратный процесс. Однако, результатом выполнения данной операции станет выделение еще одного ВСР – сухой цементно-песчаной смеси.

Данный ресурс разделен поровну на два раздела, т.к. полностью подвержен рециклингу:

- Во-первых, качестве инертного материала при дальнейших строительных работах на территории объекта сноса. Обеспечив выполнение требований к временному складированию, это позволит исключить логистическое плечо, тем самым уменьшить углеродный след при увеличении экономического эффекта.

- Во-вторых, для промежуточной изоляции уплотненных слоев твердых бытовых отходов на существующих полигонах, согласно СП 2.1.7.1038-01 «Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов» [23].

Смесь незагрязненных строительных материалов на основе полимеров, содержащая поливинилхлорид.

Отходы линолеума незагрязненные.

Пункты 5 и 6 рассматриваются совместно, т.к. первичный ресурс выполнен на единой основе поливинилхлорида (ПВХ). Сбирать и отделять отходы из ПВХ, большой сложности не представляет. Основную массу изделий составляют оконные рамы из ПВХ-профиля; ПВХ-линолеум; пластиковые элементы внутренней отделки помещений.

Особое внимание стоит уделить временному хранению, т.к. некоторые виды ПВХ отходов имея низкую массу, могут разноситься ветром по территории строительной площадки и за ее пределы, создавая дополнительную экологическую нагрузку.

Бережно демонтированные окна из ПВХ-профиля, должны выделяться в отдельный вид ВСР на объекте сноса. Они могут быть реализованы организацией, производящей демонтаж, как готовое изделие.

В мировой практике на предприятиях по производству окон из ПВХ профиля есть технологические линии по переработке пластиковых рам, что безусловно тоже является одним из принципов зеленой экономики. Предприятия и технологии по переработке пластика широко распространены [25; 26].

Отходы рубероида.

На некоторые сооружения в целях гидроизоляции смонтированы листы рубероида. Демонтаж данного вида материалов не требует больших



материальных и трудовых затрат.

В данный момент на территории Хабаровского края установок по рекуперации кровельных отходов не существует, поэтому этот вид отходов отправляется на полигоны. Однако, технологии переработки рубероидного покрытия, а также других видов битумных отходов во вторичный ресурс, для создания битумов, экологически обоснованы, запатентованы [31; 32].

Лом кирпичной кладки от сноса и разборки зданий.

Кирпичная кладка в данном случае использована при сооружении печных труб и фундаментов зданий. Методы демонтажа подробно описаны в правилах производства работ при демонтаже и утилизации [8].

Кирпич стоит рассматривать в качестве полноценного ВСР, который при условии деликатной разборки сооружения и незначительной очистки можно вторично использовать при сооружении перегородок и полу-перегородок, неотчетливых элементов благоустройства или как бутовый камень. В случае разрушения кирпичной кладки методом слома, кирпичный бой следует отделить от остального строительного мусора и переработать по технологиям, предусматривающим дробление, очистку и дальнейшее использование в качестве инертного материала или добавок для производства строительных композитов [24].

Керамзит, утративший потребительские свойства, незагрязненный.

Керамзит применяется для утепления(засыпки) чердачного перекрытия, который удаляется при помощи ручного инструмента в кюветы или бункеры. При минимальной очистке от сопутствующих примесей, может использоваться как ВСР, т.к. не имеет эксплуатационного срока годности. Утратив потребительские свойства первичного вида строительной продукции есть возможность его использования при создании керамзитобетона.

Бой стекла.

При отделении стекла от рамы образуется бесцветный прозрачный бой стекла. Бесцветный прозрачный стеклобой, согласно требований ГОСТ 34035-2016, является вторичным сырьем 1-го сорта. Переработка данного вида отходов широко распространена в сфере обращения с ТКО. Рассматривая вторичное стекло в экономике замкнутого цикла, необходимо принимать во внимание возможность применения вторичного стекла при изготовлении строительных материалов [28; 29; 30].

Лом и отходы, содержащие незагрязненные черные металлы в виде изделий, кусков, несортированные.

Листовой металл, а также элементы систем водоснабжения и отопления



активно используются, в том числе, как в качестве ВСП, так и промышленного сырья. Чаще всего организация выполняющая демонтаж, извлекает этот вид отходов в первую очередь и утилизирует согласно всем принципам устойчивого развития [13].

Бой керамики.

Установленная в помещениях санитарная керамика (умывальники, унитазы, смывные бачки), могут быть демонтированы и после соответствующей очистки и дезинфекции реализованы как изделия для вторичного пользования. Однако, ввиду невозможности определить текущее состояние изделий, в расчете фигурирует керамический бой, подвергаемый переработке в среде остальных керамических отходов демонтажа.

Отходы бумаги и картона с пропиткой и покрытиями (обои).

Снятие со стен обоев процесс также затратный, но ресурс, получаемый в результате, является одним из наиболее задействованных во вторичной переработке [27].

6.3. Мероприятия для создания системы обращения ВСП на территории г. Хабаровск

Разработка типовых нормативных документов на разбор серийных деревянных домов.

Основной проблемой внедрения вторичного использования строительных ресурсов от разбора ветхого жилого фонда является отсутствие действующих типовых правил демонтажа (разборки) зданий с деревянным несущим каркасом стен (брусчатых, бревенчатых), с целью последующего вторичного использования или переработки. В результате чего проекты производства работ (ППР) составляются с применением технологии машинного сноса (слома), и последующим захоронением общей массы отходов на полигонах.

Внедрение типовых оценочных норм и правил.

Для составления экспертного заключения (прогноза) о качестве отходов пригодных для вторичного использования и переработки, необходимо разработать наукоемкие методики оценки состояния элементов демонтируемого здания.

Разработка технологического потока.

При разработке технологических карт демонтажа деревянных сооружений стоит делать упор на подготовку и внедрение технологии производства



древесных ВСП на территории участка сноса.

Создание потока: «Демонтаж – Первичная очистка – Металлоискатель - Изъятие метизов (Вторичная очистка) – Формование – Склад - Реализация», влечет за собой разработку и внедрение специального оборудования для предварительной подготовки строительных ресурсов в товарное состояние. На сегодняшний день, такое оборудование как участок первичной очистки, металлоискатель, участок изъятия метизов и других включений, на объектах сноса деревянных сооружений не применяется.

Разработка узкоспециализированных средств малой механизации.

Множество технологических операций по разборке сооружений выполняются при помощи грубой физической силы, создавая при этом опасные условия труда и увеличивая сметную стоимость демонтажа. Необходимо разработать специальное оборудование для удаления штукатурно-драночного слоя с деревянных несущих конструкций. Технологического оборудования для выполнения данного вида работ машинным способом не представлено. Также не используется оборудование для технологичного изъятия метизов из тела несущих деревянных конструкций.

Создание единого диспетчерского центра.

В первую очередь должна быть создана информационная площадка, с помощью которой заинтересованные лица (производители и потребители) смогут находить информацию о строительных ресурсах в наличии или о ресурсах, ожидаемых в ближайшей перспективе. Предсказать появление определенных групп ВСП, располагая планами демонтажа в рамках реализации программы «Жилье и городская среда» не сложно. После экспертного заключения о состоянии конструкций демонтируемого объекта, а также применив типовые нормативы к расчёту объёма продуктов демонтажа, ориентировочные данные можно внести в единую информационно-диспетчерскую систему по обращению ВСП. Тем самым еще до того, как объект будет демонтирован, можно реализовать часть вторично используемых строительных материалов и ресурсов. Также важно присоединение к развитию рынка ВСП крупных строительных организаций.

Выводы

На основе анализа компонентов формирования экологического эффекта в ходе реновации жилого фонда, можно сделать вывод о том, что использование восстановленных материалов имеет существенные экологические преимущества, но эта сфера практически не используется. На данный момент



только 1% восстановленных материалов используется в новых строительных проектах. Строительная индустрия, по понятным экономическим причинам, определяет снос ветхого фонда для последующей застройки как этап, на который нужно потратить минимальное количество ресурсов. Однако в настоящее время есть острая необходимость создания и скорейшего внедрения типовых решений для рециклинга строительных отходов, обусловленная качественным перераспределением прибыли от выполнения подрядчиком текущих работ по сносу и строительству зданий, и создания дееспособной системы обращения со вторичными строительными ресурсами.

Необходимо решить проблему отсутствия информации о поиске и использовании материалов при проектировании и разработке документации, включая знание спецификаций, стандартов, законодательства и производственных процессов. Безусловно, есть и экономические барьеры, включая стоимость бережного демонтажа конструкций и разборки сооружений, ограниченную гибкость применения утилизируемых материалов, а также проблемы хранения и необходимости двойной обработки материалов между площадками. Кроме того, средние и крупные строительные проекты не могут воспользоваться преимуществами вторичных строительных ресурсов поскольку цепочка поставок еще не оборудована для обеспечения потребности при возведении крупных проектов. В большинстве крупных городов РФ необходимо создавать систему комплексного подхода к переработке ОСС и внедрению методики обращения ВСП, с нуля. Вместе с тем методики и технологии можно применять при дальнейшей реновации домов «сталинских» серий в которых конструктивные элементы сродни тем, которые рассмотрены в статье.



KAPITEL 7 / CHAPTER 7. INFLUENCE OF FOREST FIRE ON THE VERTICAL DISTRIBUTION OF 137CS IN THE SOIL PROFILE

*ВЛИЯНИЕ ЛЕСНЫХ ПОЖАРОВ НА ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ 137CS В
ПОЧВЕННОМ ПРОФИЛЕ
ВПЛИВ ЛІСОВИХ ПОЖЕЖ НА ВЕРТИКАЛЬНИЙ РОЗПОДІЛ 137CS У ГРУНТОВОМУ
ПРОФІЛІ*

DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-043

Вступ

Аварія на Чорнобильській АЕС призвела до радіоактивного забруднення значних площ України. Розташування атомної електростанції та погодні умови в період аварії обумовили значну інтенсивність та масштаби територіального поширення аварійних викидів в одному з найбільш лісистих регіонів – Поліссі.

До аварій на ЧАЕС у лісах Полісся України проводилась стабільна лісогосподарська діяльність направлена на підтримання належного санітарного стану лісів та формування деревостанів. Внаслідок аварії на ЧАЕС значна частина лісів, що зазнали радіоактивного забруднення, була виключена із сфери активної лісогосподарської діяльності. Ще до теперішнього часу у лісах України (головним чином у Поліссі) на площі 63,9 тис. га заборонена будь-яка господарська діяльність; на площі 1141,6 тис. га – введена заборона або регламентація використання недеревної продукції лісу. Припинення заходів з догляду за деревостанами призвело до створення сприятливих умов для розвитку осередків шкідників та захворювань лісу, зниження якості деревини, прискорило процес самозрідження деревостанів, збільшило накопичення сухостою та утворення валіжу. Це, в свою чергу, призвело до підвищення пожежної небезпеки у лісових масивах. Ситуація ускладнюється ще й тим, що техніка та обладнання для гасіння пожеж є вкрай застарілою та зношеною. Крім того, її не достатньо для обслуговування такої великої площі лісових масивів. До того часу коли пожежу вдається локалізувати та загасити вона може поширитися на досить значні території. Цьому сприяють і посушливі погодні умови, які спостерігаються в останні роки на території України. У результаті кількість та масштабність лісових пожеж на лісових територіях забруднених радіонуклідами за останній час суттєво збільшилася. Загалом у лісах України за рік виникає близько 3,000 лісових пожеж на територіях понад 3000 гектарів (рис. 1). Значна частина цих лісових пожеж виникає на територіях забруднених радіонуклідами через їх незадовільний санітарний стан.

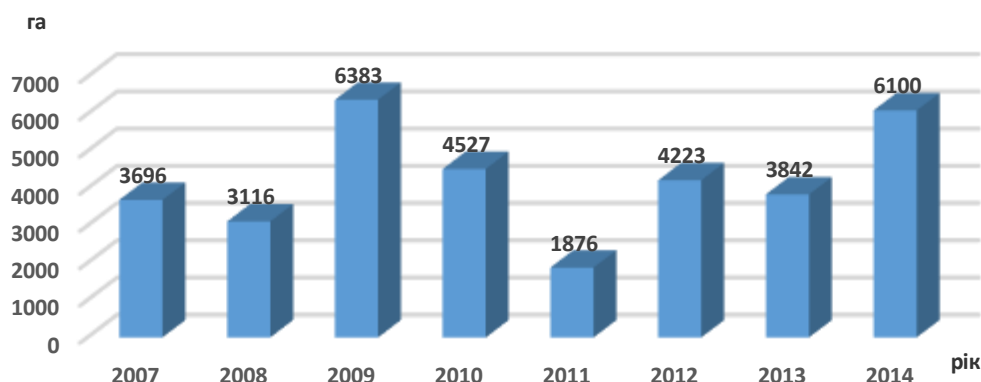


Рис. 1. Кількість лісових пожеж на території України

У наслідок інтенсивних пожеж дим та частинки попелу, що містять у своєму складі радіоактивні елементи надходять до атмосферного повітря і за рахунок вітрових потоків можуть спричиняти забруднення радіонуклідами прилеглих територій. Більшість пожеж відноситься до категорії низових і не характеризуються значною інтенсивністю. Однак, внаслідок цих пожеж вигорають чагарники, трава та частково вигорає лісова підстилка. Таким чином значно прискорюється мінералізація органічних решток, що накопичилися у лісі за останні роки. Радіонукліди, які знаходилися у цих залишках вивільняються і можуть надходити разом із продуктами згорання до верхніх горизонтів мінеральної частини ґрунту. Таким чином та кількість радіоактивних елементів, що при нормальному функціонуванні лісових екосистем потрапила б до мінеральної частини ґрунту з лісової підстилки за 5-7 років внаслідок природного її розкладу, надходить до нього протягом одного року. У результаті цього в перші роки після лісових пожеж у верхніх горизонтах ґрунту збільшується вміст радіоактивних елементів. В подальшому розподіл радіонуклідів за ґрунтовими горизонтами відновлюється, оскільки свіжий опад, що утворюється у перші роки після пожеж не встигає розкластися і надходження радіоактивних елементів у ґрунт практично не відбувається.

У перші роки після пожежі радіонукліди стають більш доступними для рослин, особливо трав'янистих та можуть спричинити вищий рівень їх радіоактивного забруднення ніж зазвичай спостерігається на даній території. В той же час, ми не зустрічали публікацій щодо перерозподілу радіоактивних елементів у лісових ґрунтах після пожеж.



Все це вимагає проведення більш детальних досліджень вертикального розподілу радіонуклідів у лісових ґрунтах у післяпожежний період на територіях забруднених радіонуклідами. Кінцевим результатом даних досліджень має стати перегляд умов використання певних видів недеревної продукції лісу на цих територіях у найближчі роки після виникнення пожеж.

7.1. Сучасний стан вивчення проблеми

Широкі радіоекологічні дослідження у лісових екосистемах розпочалися після аварії на ЧАЕС. Основний внесок у вивчення даної тематики зробили російські, білоруські та українські вчені, адже лісові території саме цих країн зазнали найбільшого радіоактивного забруднення внаслідок вказаної аварії. Вченими було розраховано зовнішнє та внутрішнє опромінення населення, що проживає на забруднених територіях, досліджено розподіл радіонуклідів в лісовій підстилці та мінеральній частині ґрунту, вивчено міграцію радіонуклідів в різних типах лісорослинних умов, визначено особливості накопичення радіонуклідів продукцію лісу та мисливськими тваринами [1-5]. Із закордонних вчених значний інтерес до міграції радіонуклідів у лісових екосистемах [6] виявили шведські дослідники, оскільки лісові території цієї країни зазнали радіоактивного забруднення внаслідок перенесення радіоактивних речовин атмосферними потоками від місця виникнення інциденту на Чорнобильській АЕС. Праці цих науковців присвячені переважно вивченню шляхів надходження радіонуклідів до недеревної продукції лісу (ягід, їстівних грибів, м'яса диких тварин) [7], яка складає значну частку у харчуванні місцевого населення.

Огляд наукових публікацій, рекомендацій виробництву та нормативних документів, у різні часи після аварії на ЧАЕС, демонструє поступове зменшення інтересу до радіоекологічних досліджень. Однак, аварія на АЕС у префектурі Фукусіма спричинила новий поштовх до вивчення даної проблеми. Ситуація, що склалася дозволила ученими проводити порівняння між цими двома аваріями та їх наслідками, адже природне навколишнє середовище знову зазнало значного радіоактивного забруднення [8].

Останні дослідження українських вчених зосереджені переважно на вивченні темпів зниження рівнів радіоактивного забруднення лісів постраждалих внаслідок аварії на ЧАЕС за рахунок природного розпаду радіоактивних елементів, рівнів вмісту радіонуклідів у продукції лісового



господарства. Результати даних досліджень дозволяють дослідникам науково обґрунтувати можливість залучення лісів до господарського використання [9-10].

На даний час міграція радіонуклідів у лісових екосистемах досить детально вивчена, однак безпосередньо питанням перерозподілу радіонуклідів внаслідок лісових пожеж увага практично не приділена.

Перші науково-обґрунтовані комплексні дані про характер лісових пожеж в умовах радіоактивного забруднення територій були наведені на міжнародному засіданні під егідою ФАО ООН у 1993 р. В подальшому дослідження з даної тематики виконувалися науковцями Всеросійського науково-дослідного інституту хімізації лісового господарства та Всеросійського науково-дослідницького інституту протипожежної оборони. Керівництво даним проектом очолив С.І. Душа-Гудим. Напрацювання за напрямком досліджень були узагальнені та видані у вигляді оглядової інформації [11] та довідкових видань [12] для відносно широкого кола спеціалістів лісового господарства.

В довіднику наведені відомості про територіальне розміщення радіоактивних слідів, рівень забруднення території, ступінь пожежної небезпеки лісових масивів в зоні радіоактивного забруднення, висвітлені результати вивчення питомого активності радіонуклідів у лісових горючих матеріалах, продуктах їх згорання та димах. Однак, практично не дослідженими залишилися процеси, які відбуваються із радіонуклідами, що надходять до лісових екосистем разом із продуктами згорання, не вивчено як змінюється вертикальний розподіл радіонуклідів у лісових ґрунтах та їх надходження до лісових рослин. Вище перераховане обумовлює вибір тематики досліджень, обґрунтовує її наукову новизну та актуальність.

7.2. Характеристика території дослідження

Дослідні ділянки були розташовані на території Базарського лісництва ДП «Народицьке СЛГ», Житомирська область, Україна, на відстані 70 км від Чорнобильської АЕС в найбільш типових для регіону лісорослинних умовах – свіжих суборах (В2) (рис. 2). Щільність радіоактивного забруднення території ^{137}Cs складала 177 – 395 кБк/м². Переважаючий тип ґрунтів – дерново-підзолисті.

Дослідження проводились на чотирьох дослідних ділянках у кварталі №45 Базарського лісництва. На трьох ділянках: №1 (таксаційний виділ 3), №2 (таксаційний виділ 2), і №3 (таксаційний виділ 5) відбулися низові пожежі у



різні роки, а одна – №4 (таксаційний виділ 6) використовувалася як контроль – пожежі на ній не було. Дослідження проводились у 2018 р., таким чином на дослідній ділянці №1 з часу пожежі до наших досліджень пройшов один рік, на дослідній ділянці №2 – два роки і на дослідній ділянці №3 – три роки. Наявність таких ділянок дозволяє простежити перерозподіл радіонукліду у ґрунті у часі.

Щільність радіоактивного забруднення ґрунту була наступною на дослідній ділянці №1 – 376,4 кБк/м², №2 – 164,2 кБк/м², №3 – 182,9 кБк/м², №4 – 224,9 кБк/м².



Рис. 2. Лісове насадження після пожежі (квартал № 46 Базарського лісництва ДП «Народицьке СЛГ»

Дослідні ділянки мали (до пожежі) тотожні характеристики деревного ярусу (чисті насадження сосни звичайної (*Pinus sylvestris* L.) віком 90 років. Крім того, вони характеризувалися високою однорідністю ґрунтового та рослинного покривів. Підлісок представлений пригніченими екземплярами сосни звичайної (*Pinus sylvestris* L.), дуба звичайного (*Quercus robur* L.), та окремими – горобини звичайної (*Sorbus aucuparia* L.). Кущові рослини були досить чисельні і склались з рододендрону жовтого (*Rhododendron luteum* Sweet.), багна болотного (*Ledum palustre* L.), крушини ламкої (*Frangula alnus*



Mill.) та ожини сизої (*Rubus caesius* L.). Основу трав'яно-чагарничкового ярусу складали чорниця (*Vaccinium myrtillus* L.), брусниця (*Vaccinium vitis-idae* L.), верес звичайний (*Calluna vulgaris* L.), осока багнова (*Carex limosa* L.) та зближена (*C. appropinquata* Schum.).

Для проведення досліджень в межах підібраних дослідних ділянок (таксаційних виділів) було закладено чотири пробних площі. Розмір пробних площ – 100х100 м. На кожній пробній площі була закладено три ґрунтових профілі (рис. 3), на яких здійснювали опис виділених ґрунтових шарів і заміри їх потужності. В наступному на всіх закладених профілях відбирались зразки ґрунту. Максимальна глибина відібраних проб була обмежена відміткою 60 см.

Визначення питомої активності ^{137}Cs у зразках виконували за допомогою сцинтиляційного спектрометра системи GDM-20 (рис. 4). Підготовка зразків та вимірювання проводили у спеціалізованій радіологічній лабораторії Державного університету «Житомирська політехніка».



Рис. 3. Ґрунтовий профіль



Рис. 4. Сцинтиляційний спектрометр системи GDM-20



Обробка матеріалів проводилася за допомогою пакетів прикладних програм STATGRAPHICS, Microsoft EXCEL.

7.3. Питома активність ^{137}Cs у шарах ґрунту на пробних площах, насадження яких зазнали впливу лісових пожеж

Дослідження показали, що на всіх дослідних ділянках найбільші значення питомої активності ^{137}Cs спостерігається у лісовій підстилці (табл. 1). Подібна закономірність спостерігається і для ділянок, на яких від моменту пожежі пройшов різний час (кількість років). Ймовірно дані обставини пояснюються тим, що під час горіння у всіх випадках вигорала, переважно, верхня нерозкладена частина лісової підстилки. Напіврозкладена та розкладена її частини зазвичай не зазнавали впливу вогню, темпи їх мінералізації не підвищились під його впливом і тому вони продовжували утримувати радіоактивні елементи. Частина радіонуклідів після вигорання верхньої частини лісової підстилки надійшла до нижніх її шарів, створивши, таким чином, передумови для переходу їх до мінеральної частини ґрунту.

Однак, порівнявши величини питомої активності ^{137}Cs у лісовій підстилці та у гумусо-елювіальному горизонті різних пробних площ, ми виявили певні невідповідності. Так, на дослідній ділянці, що не зазнавала горіння (№ 4) та на тих ділянках, на яких лісові пожежі пройшли 2 і 3 роки тому (№ 2 та № 3) розподіл ^{137}Cs між цими двома горизонтами є практично однаковим. Величини питомої активності радіонукліду у гумусово-елювіальному горизонті складають 12-15 % від тих, що встановлено для лісової підстилки. В той же час, на дослідній ділянці №1, на якій пожежа відбулася рік тому, питома активність ^{137}Cs у гумусово-елювіальному горизонті по відношенню до лісової підстилки склала 40 %. Можливо це пояснюється вигоранням нерозкладеної та напіврозкладеної частини лісової підстилки, вивільненням радіонуклідів та їх надходженням до верхніх горизонтів мінеральної частини ґрунту. В подальші роки після пожежі надходження радіонуклідів до ґрунту уповільнюється і розподіл ^{137}Cs по ґрунтовим горизонтам поступово відновлюється.

7.4. Розподіл вмісту ^{137}Cs за шарами ґрунтового профілю у різний час після пожеж

На всіх пробних ділянках можна простежити зниження питомої активності



^{137}Cs з глибиною. Однак, аналіз особливостей вертикального розподілу ^{137}Cs у лісових ґрунтах після пожеж ускладнюється значною початковою мозаїчністю радіоактивного забруднення лісових масивів. Тому для кожної пробної площі було розраховано відносні значення питомої активності ^{137}Cs за шарами ґрунту, які визначалися як відсоток від суми величин питомої активності радіонуклідів у ґрунтовому профілі (табл. 2 – 5).

Таблиця 1

Питома активність ^{137}Cs у шарах ґрунту на пробних площах, насадження яких зазнали впливу лісових пожеж

Горизонт	Ділянка №4 (контроль)		№ 1 (1 рік після пожежі)		№ 2 (2 роки після пожежі)		№ 3 (3 роки після пожежі)	
	глибина відбору зразків, см	питома активність, Бк/кг	глибина відбору зразків, см	питома активність, Бк/кг	глибина відбору зразків, см	питома активність, Бк/кг	глибина відбору зразків, см	питома активність, Бк/кг
Лісова підстилка Н0		15569,0		5428,7		7505,3		9521,0
HE	2,5	2419,0	1,7	2005,0	1,8	1134,0	1,7	1118,0
E	5,5	479,7	4,8	406,3	4,7	271,0	4,8	355,0
	9,5	215,5	8,8	198,0	8,8	89,8	8,8	119,7
	13,7	68,2	12,3	95,6	13,2	52,1	12,3	61,9
EI	18,5	29,7	14,5	34,5	17,5	45,4	15,5	33,4
	28	14,3	24,3	20,7	26	19,2	25	18,2
	38	12,0	35,8	14,2	34,2	15,7	34,8	9,2
I	48	11,3	52,5	6,1	44,5	10,6	51,7	7,4

Аналіз розподілу відносної питомої активності ^{137}Cs у шарах ґрунту на пробній площі № 4, що не зазнала впливу лісової пожежі, показує закономірне зниження вмісту радіонуклідів з глибиною (табл. 2). Практично 96 % від суми величин питомої активності ^{137}Cs у ґрунті зосереджено у лісовій підстилці (83 %) та в гумусо-елювіальному горизонті (13 %).

На пробній площі № 1, на якій з часу пожежі до початку досліджень пройшов рік, відмічається значне зменшення вмісту ^{137}Cs у лісовій підстилці (на 16 % у співставленні з контролем). Це пояснюється, як ми припустили, більш інтенсивним, глибоким вигоранням верхньої частини підстилки та переходом більшої частини радіонуклідів до гумусово-елювіального шару



Таблиця 2

**Відносна питома активність ^{137}Cs у шарах ґрунту на пробній площі №4
(контроль)**

Горизонт	Глибина відбору зразків, см	Питома активність ^{137}Cs , Бк/кг	Частка питомої активності ^{137}Cs у шарі ґрунтового профілю, %
Лісова підстилка Н0		15569,0	82,73
HE	2,5	2419,0	12,85
E	5,5	479,7	2,55
	9,5	215,5	1,15
	13,7	68,2	0,36
EI	18,5	29,7	0,16
	28	14,3	0,08
	38	12,0	0,06
I	48	11,3	0,06
Всього		18818,7	100

мінеральної частини ґрунту (табл. 3). Це підтверджується тим, що сумарна величина відносної питомої активності ^{137}Cs у лісовій підстилці та гумусово-елювіальному горизонті ґрунту складає близько 91 %. Отримані дані демонструють, що на цій дослідній ділянці значна кількість ^{137}Cs вивільнилася з лісової підстилки та перемістилася до гумусово-елювіального горизонту, а також мігрувала до більш глибоких ґрунтових горизонтів.

На двох наступних дослідних ділянках №2 і №3, на яких з часу пожеж пройшло 2 та 3 роки, відмічаються закономірності вертикального розподілу ^{137}Cs за шарами ґрунту, які ми встановили на контрольній ділянці (табл. 4-5). Однак, на третій рік після пожежі порушується співвідношення між вмістом ^{137}Cs у лісовій підстилці та гумусово-елювіальному горизонті (табл. 5). Так, сумарна величина відносної питомої активності ^{137}Cs у гумусово-елювіальному горизонті ґрунту для ділянки № 3 складає лише 10 % на відміну від 12-13 % для ділянки № 2 та для контролю. Таку особливість можна пояснити тим, що в перші роки після пожежі ^{137}Cs продовжує надходити до гумусово-елювіального горизонту за рахунок деструкції розкладеного та напіврозкладеного шарів гумусового горизонту, що практично не були пошкоджені пожежею. В подальшому потужність цих шарів зменшується, але їх природне поновлення порушується оскільки нерозкладений опад три роки тому був знищений пожежею та немов би випав із загального кругообігу мінеральних речовин в лісовій екосистемі. Ймовірно, що в наступний (четвертий після пожежі рік)



відбудеться поступове відновлення початкового розподілу за рахунок інтенсивного розкладу того шару лісової підстилки, що утворився в наступний після пожежі рік.

Проаналізувавши величини відносної питомої активності ^{137}Cs у елювіальному горизонті різних пробних площ, можна відстежити поступове

Таблиця 3

**Відносна питома активність ^{137}Cs у шарах ґрунту на пробній площі №1
(1 рік після пожежі)**

Горизонт	Глибина відбору зразків, см	Питома активність ^{137}Cs , Бк/кг	Частка питомої активності ^{137}Cs у шарі ґрунтового профілю, %
Лісова підстилка Н0		5428,7	66,13
НЕ	1,7	2005,0	24,42
Е	4,8	406,3	4,95
	8,8	198,0	2,41
	12,3	95,6	1,16
ЕІ	14,5	34,5	0,42
	24,3	20,7	0,25
	35,8	14,2	0,17
І	52,5	6,1	0,07
Всього		8209,0	100

Таблиця 4

**Відносна питома активність ^{137}Cs у шарах ґрунту на пробній площі №2
(2 роки після пожежі)**

Горизонт	Глибина відбору зразків, см	Питома активність ^{137}Cs , Бк/кг	Частка питомої активності ^{137}Cs у шарах ґрунтового профілю, %
Лісова підстилка Н0		7505,3	82,09
НЕ	1,8	1134,0	12,40
Е	4,7	271,0	2,96
	8,8	89,8	0,98
	13,2	52,1	0,57
ЕІ	17,5	45,4	0,50
	26	19,2	0,21
	34,2	15,7	0,17
І	44,5	10,6	0,12
Всього		9143,1	100



Таблиця 5

**Відносна питома активність ^{137}Cs у шарах ґрунту на пробній площі №3
(3 роки після пожежі)**

Горизонт	Глибина відбору зразків, см	Питома активність ^{137}Cs , Бк/кг	Частка питомої активності ^{137}Cs у шарах ґрунтового профілю, %
Лісова підстилка Н0		9521,0	84,68
НЕ	1,7	1118,0	9,94
Е	4,8	355,0	3,16
	8,8	119,7	1,06
	12,3	61,9	0,55
ЕІ	15,5	33,4	0,30
	25	18,2	0,16
	34,8	9,2	0,08
І	51,7	7,4	0,07
Всього		11243,8	100

збільшення вмісту ^{137}Cs у верхніх шарах елювіального горизонту з часом, який пройшов після пожежі, що обумовлюється його поступовою міграцією із гумусово-елювіального горизонту

7.5. Прогноз відновлення вертикального розподілу ^{137}Cs у ґрунтах лісових екосистем після пожеж

Як видно із узагальненого графіку розподілу ^{137}Cs за шарами ґрунту на пробних площах, з часу лісових пожеж на яких пройшла різна кількість років (рис. 5), перерозподіл вмісту радіонуклідів простежується до глибини 10 см та не зачіпає більш глибокі ґрунтові горизонти.

Лісові пожежі та вертикальний перерозподіл радіонуклідів у верхніх шарах ґрунтового профілю може призвести до зміни інтенсивності накопичення ^{137}Cs трав'янистими та чагарниковими рослинами, кореневі системи яких розміщуються у верхньому 10-сантиметровому шарі ґрунту та лісовій підстилці. Це обумовлює необхідність заборони, або більш жорсткої регламентації збору дикорослих ягід та лікарських рослин на радіоактивно забруднених територіях після лісових пожеж.

Для розробки рекомендацій щодо обмеження використання недеревної продукції лісу після пожеж необхідно визначити за який час відбудеться повне

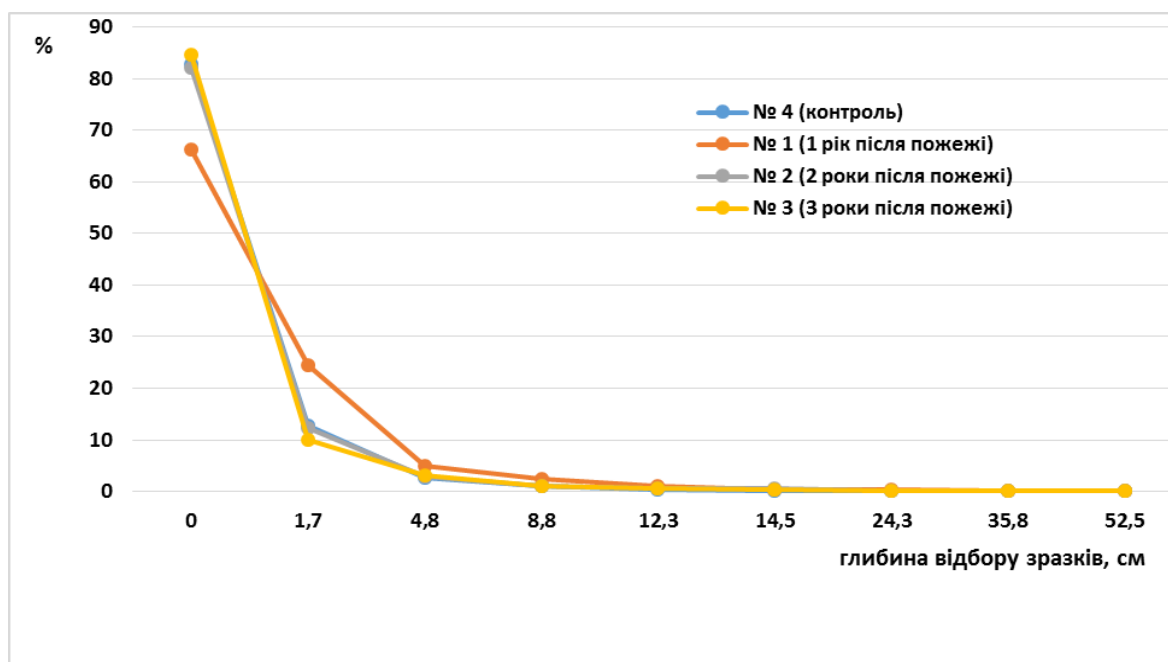


Рис. 5. Вертикальний розподіл ^{137}Cs за шарами ґрунту на пробних площах, на яких з часу лісових пожеж пройшли різні періоди часу (роки)

відновлення вертикального розподілу радіонуклідів у лісових ґрунтах до початкового стану (до пожежі). Оскільки навіть у найбільш віддаленій за часом від пожежі пробній площі (3 роки) прослідковуються відхилення вертикального розподілу ^{137}Cs між шарами ґрунту від початкового, то необхідно застосовувати засоби математичної обробки даних для отримання прогнозних результатів. З цією метою були побудовані графіки залежності питомої активності ^{137}Cs у ґрунті від глибини його розміщення для кожної пробної площі (рис. 6) та визначені математичні залежності, що їх описують (табл. 6).

Таблиця 6

Рівняння регресії та їх параметри, що описують математичну залежність між питомою активністю ^{137}Cs у ґрунті та глибиною його розміщення

№ ПП	Час після горіння	Рівняння регресії	Параметр a_0 рівняння	Параметр a_1 рівняння
4	контроль	$A = 68724h^{-2,397}$	68724	-2,397
1	1 рік	$A = 17104h^{-1,995}$	17104	-1,995
2	2 роки	$A = 24683h^{-2,098}$	24683	-2,098
3	3 роки	$A = 35427h^{-2,254}$	35427	-2,254

Математичні залежності для всіх пробних площ з високою достовірністю ($R^2 = 0,98-0,99$) описуються степеневим рівнянням типу



$$A = a_0 h^{a_1} \quad (1)$$

де A – питома активність ^{137}Cs у ґрунті, Бк/кг;

h – глибина відбору зразка ґрунту, см;

a_0 та a_1 параметри рівняння регресії.

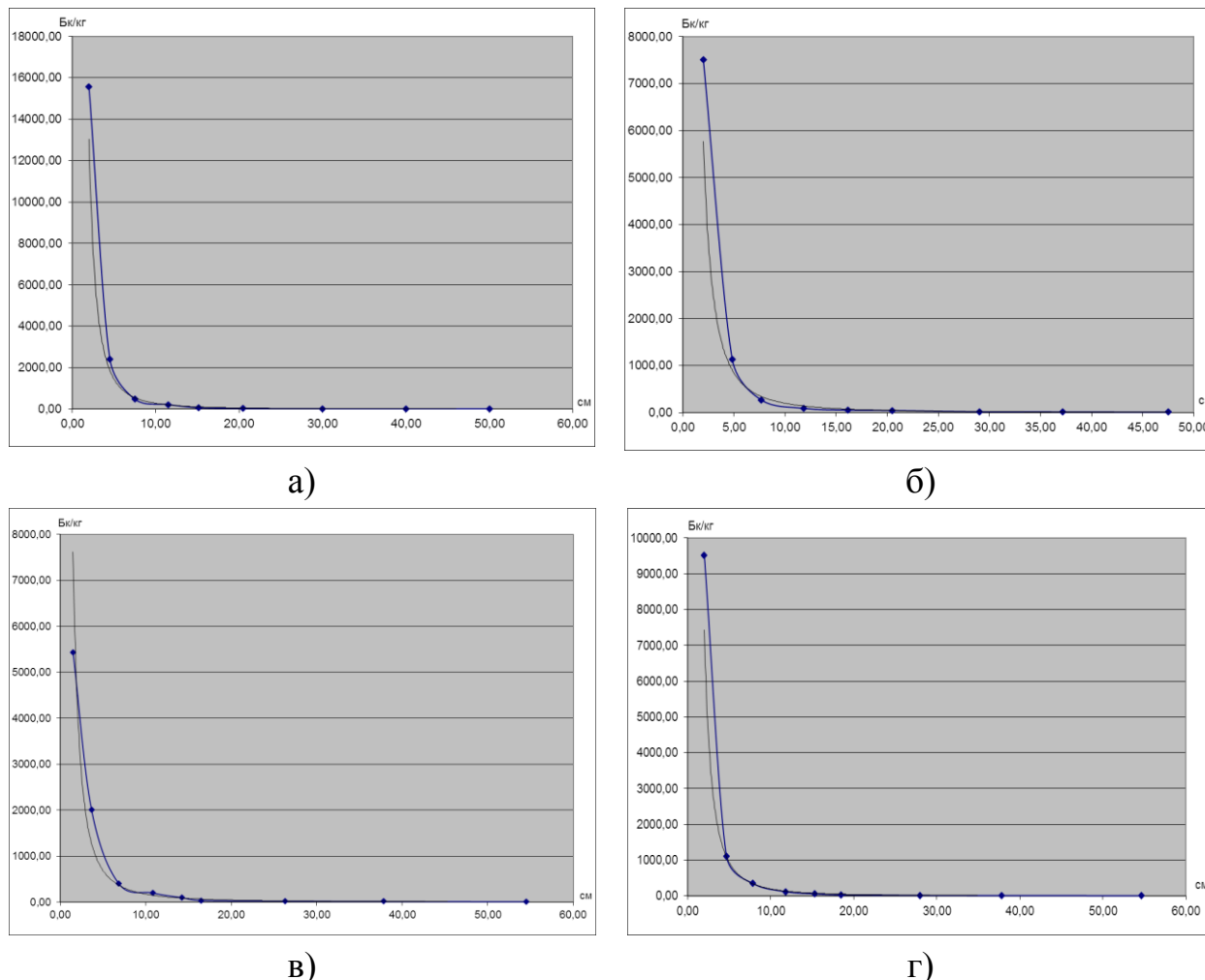


Рис. 6. Залежність питомої активності ^{137}Cs у ґрунті від глибини його відбору: а) ПП №4 (контроль); б) ПП №1 (1 рік після пожежі); в) ПП №2 (2 роки після пожежі); г) №3 (3 роки після пожежі)

Незважаючи на однаковий для всіх пробних площ тип рівняння (степеневий), що описує математичну залежність між питомою активністю ^{137}Cs у ґрунті (A) та глибиною відбору зразків (h), прослідковуються відмінності у параметрах a_0 та a_1 для рівнянь регресії (табл. 6). Найбільші відмінності спостерігаються між відповідними параметрами для контрольної пробної площі (№ 4) та площі, яка зазнала горіння рік тому (№ 1). Для пробних площ, які зазнали горіння в більш давній час (№ 2 та № 3) простежується поступове наближення параметрів рівняння до параметрів рівняння контрольної ділянки, а отже і відновлення початкового вертикального



розподілу ^{137}Cs за ґрунтовими горизонтами. Це дозволяє зробити припущення, що розташувавши рівняння регресії пробних ділянок (№ 1, 2, 3) у відповідності від часу, що пройшов після пожежі та проаналізувавши зміну параметрів цих рівнянь, можна отримати прогноз їх подальшої зміни та розрахувати орієнтовний час повернення вертикального розподілу ^{137}Cs у ґрунтах лісових екосистем після пожеж до їх початкового стану. З цією метою було побудовано графіки зміни параметрів a_0 та a_1 в залежності від часу, що пройшов після пожежі (рис. 7). За контроль було прийнято значення відповідних параметрів для контрольної пробної площі, що не зазнала пожежі. Виходячи з результатів моделювання відновлення вертикального розподілу ^{137}Cs у лісових ґрунтах після лісових пожеж буде відбуватися за час, що не перевищує 5 років. Тому саме на такий період необхідно вводити більш жорстку регламентацію заготівлі ягід та лікарської сировини у лісових масивах забруднених радіонуклідами після пожеж.

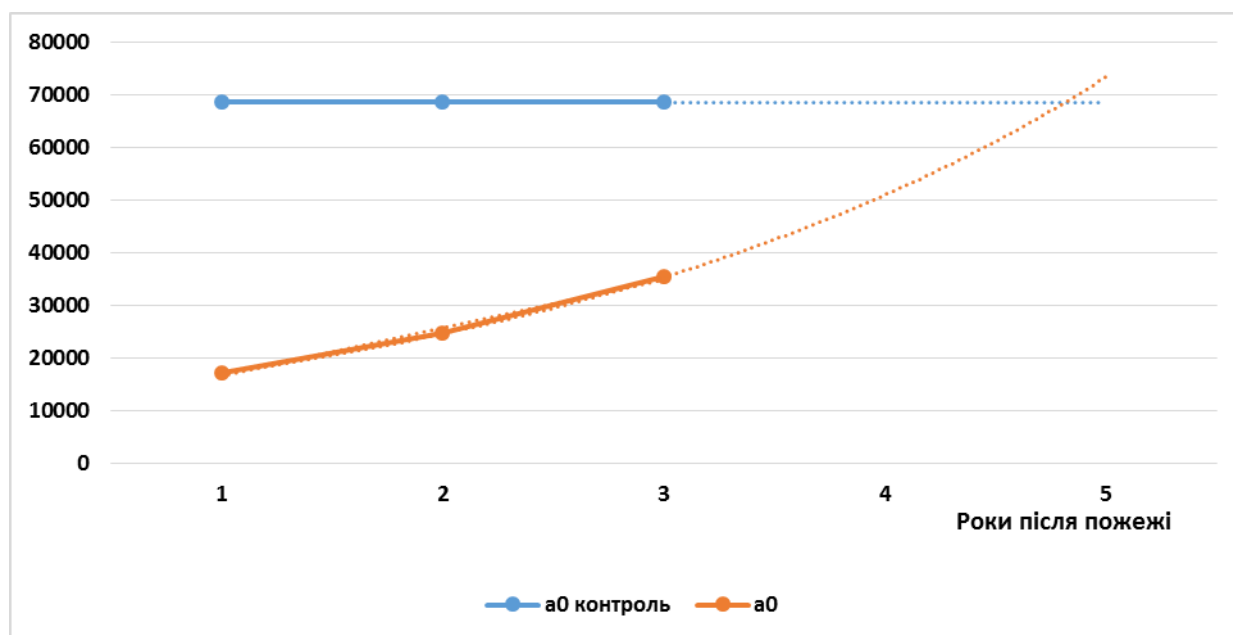
Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено, що внаслідок впливу низових пожеж на ґрунти лісових екосистем відбувається вертикальний перерозподіл радіонуклідів, а саме зменшення їх вмісту у лісовій підстилці за рахунок вигорання її верхніх шарів та збільшення у верхніх горизонтах мінеральної частини ґрунту.

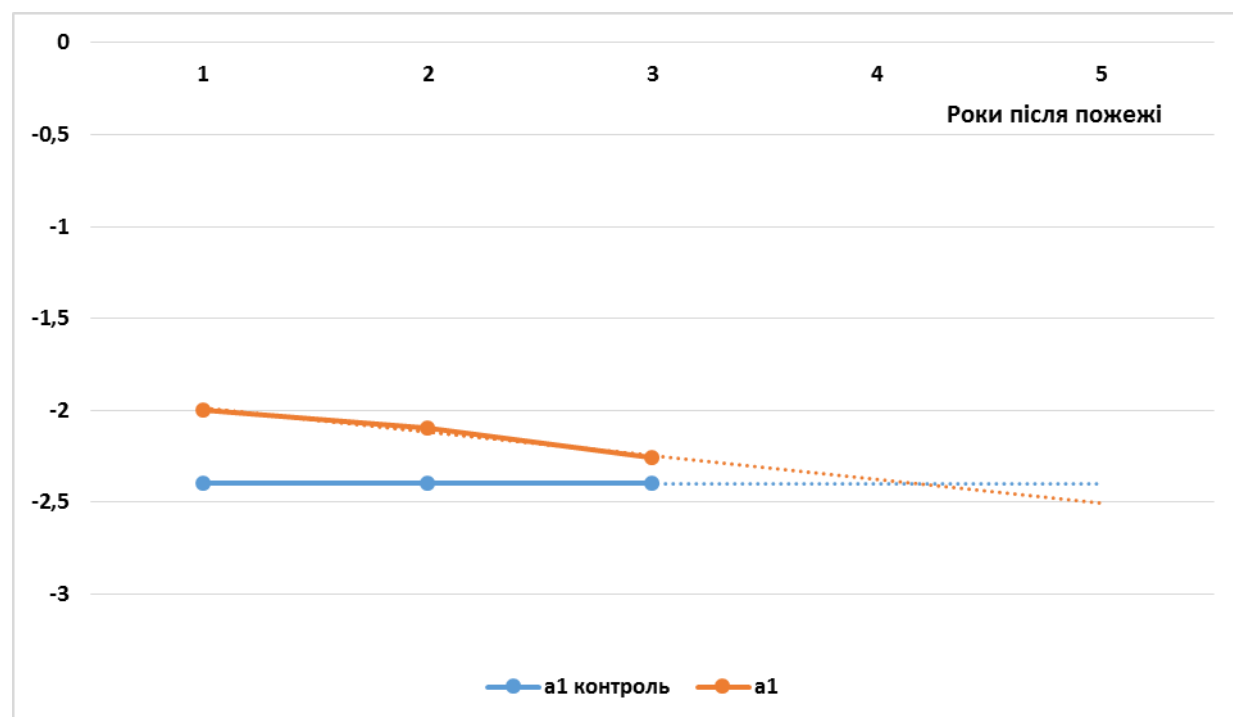
Визначено, що за період спостережень вертикальний перерозподіл ^{137}Cs у ґрунтах після низових лісових пожеж помітно простежується до глибини 10 см, змін розподілу на більш глибоких горизонтах не виявлено. Початковий розподіл радіонуклідів по ґрунтовому профілю відновлюється через 5 років після виникнення лісової пожежі. До цього часу в верхніх шарах ґрунту спостерігається дещо підвищений вміст радіонуклідів. У зв'язку із цим виникає загроза більш інтенсивного їх надходження до рослин, коренева система яких розташована у шарі ґрунту до 10 см та лісовій підстилці.

Таким чином, до категорії рослин, які можуть мати більший вміст радіонуклідів на лісових територіях у найближчі роки після пожеж потрапляють лікарські рослини та ягідники. Тому, на цей період необхідно запроваджувати більш жорстку регламентації їх заготівлі.

Це обумовлює вибір напрямку та обґрунтовує необхідність проведення подальших досліджень присвячених вивченню зміни інтенсивності надходження радіонуклідів до фітомаси різних видів рослин на лісових територіях після пожеж.



а)



б)

Рис. 7. Графіки зміни параметрів a_0 та a_1 в залежності від часу, що пройшов після пожежі: а) параметр a_0 ; б) параметр a_1



KAPITEL 8 / CHAPTER 8. HISTORY OF STUDY AND PHYLOGENY OF THE FAMILY AMARYLLIDACEAE J.ST.-HIL.

ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ И ФИЛОГЕНИИ СЕМЬИ AMARYLLIDACEAE J.ST.-HIL.
ІСТОРІЯ ВИВЧЕННЯ ТА ФІЛОГЕНІЯ РОДИНИ AMARYLLIDACEAE J.ST.-HIL.

DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-041

Вступ

Сучасна систематика однодольних пов'язана із впровадженням молекулярних методів реконструкції в філогенії, зокрема у однодольних. Для реконструкції філогенії не були включені ознаки мікроморфології синкарпних гінецеїв із септальними нектарниками, а лише ознаки пов'язані з будовою тичинок та листків, тому для кореляції порівняльно-морфологічних характеристик будови квітки, зокрема гінецею і молекулярних даних актуально провести порівняльно-морфологічне дослідження об'єкта з добре вивченою філогенією. Родина Амарилісові включає три підродини і близько 80 родів, у яких добре вивчені моделі пагоноутворення. Підсумки виявили найбільш стабільні ознаки для даних родів, а також показали їхню всебічну різноманітність, зокрема будова септальних нектарників у досліджених видів відрізняється за багатьма ознаками, кількість насінних зачатків у зав'язі не однакова, характерна різна довжина структурних зон зав'язі.

8.1. Місце родини Amaryllidaceae J.St.-Hil. у системі однодольних

Сучасні молекулярні реконструкції філогенії не завжди включають морфологічні ознаки рослин, а ознаки будови гінецею не включають взагалі. У родини Amaryllidaceae J.St.-Hil. філогенія досліджена на основі молекулярних даних, але залишається низка не досліджених питань, зокрема деякі вчені включають до цієї родини родину Agapanthaceae, деякі вважають її підродиною, яка входить до родини Amaryllidaceae. Інші вважають що Amaryllidaceae потрібно з'єднати з Liliaceae, а родину Alliaceae не включати до Amaryllidaceae, а відокремити чи взагалі родину Amaryllidaceae включити до родини Alliaceae.

Родина Амарилісові (Amaryllidaceae) належить до класу Однодольних (Monocotyledones), підкласу Ліліїди (Liliidae), порядку Холодкоцвіті (Asparagales) і включає три підродини: Agapanthoideae Endl., Allioideae Herb. та Amaryllidoideae Burnett. [42]. Дальгрєн у 1985 році відокремив від Liliaceae: Agapanthaceae, Alliaceae та Gilliesiaceae у окремі самостійні родини [12]. Сучасна



філогенетична епоха розуміння таксономічних зв'язків Amaryllidaceae розпочалася з роботи Фея і Чейса, які використовували пластидний ген *rbcL* для виявлення тісного зв'язку між Agapanthus, Alliaceae та Amaryllidaceae [20]. Agapanthus по-різному включався в Alliaceae або був поміщений в окрему родину, Agapanthaceae. Вони переселили Agapanthus в Amaryllidaceae, який вони вважали сестринською групою Amaryllidaceae. Проте не всі дослідники так вважають.

8.2. Історія вивчення родини Amaryllidaceae J.St.-Hil.

Карл Лінней у своїй праці «Plantarum» в 1753 році [30] описав тип роду Amaryllis, від якого родина отримала свою назву, і ще дев'ять видів, які мали шість тичинок і одну маточку, його схема класифікації містила 51 рід усього [30].

У 1763 році, Адансон об'єднав ці роди у родину "Liliaceae" [3], рід Amaryllis був включений до цієї родини, і розміщений у розділі VII, Нарциси [3] у його схемі лілійні мали вісім розділів.

Де Юссє встановив офіційний устрій в організації родів у родині у 1789 році. [26] та ієрархічну систему систематики (філогенез), розмістивши Амаріліс та 15 споріднених родів у складі однодольних, класу (III) та «порядку» Нарциси, розділеного на три підродини [26]. Ця система також формально описала Liliaceae, які були окремим порядком у межах перманентної стійкості (Lilia). Вживання терміну «Ordo» (порядок) у той час було ближче до того, що ми зараз розуміємо як родина, а не як порядок [8]. Створюючи свою схему, Де Юссє використовував модифіковану форму класифікації К. Ліннея, брав до уваги розміщення тичинок та маточок, а не лише рахував їхню кількість.

Родина Amaryllidaceae була офіційно названа «Amaryllidées» (Amaryllideae) у 1805 році Жаном Анрі Яуме Сен-Ілер [25]. У 1810 р. Р. Браун запропонував виділити підгрупу Liliaceae за ознакою положення насінних зачатків (нижня зав'язь) та позначати їх як Amaryllideae [6], а в 1813 році де Candolle (de Candolle) описав Liliacées Juss. і Amaryllidées Brown як дві цілком окремі родини [8]. Література про систематизацію родів у родини та вищі ранги стала доступною англійською мовою разом з працею «Gray's A natural arrangement of British plants» (1821) Семюела Фредеріка Грея [21]. Грей використовував поєднання класифікації Ліннея та природної класифікації Юссє, щоб об'єднати кілька родин, що мають шість тичинок, одну маточку і



просту оцвітину, але він не використовував офіційних назв для цих вищих рангів. У межах групування він розділяв родини за характеристиками їх плодів та насіння. Він ставився до груп родів із цими ознаками як до окремих родин, таких як Amaryllideae, Liliaceae, Asphodeleae та Asparageae. [21]

Джон Ліндлі (1830, 1846) був іншим важливим британським таксономістом початку 19 століття. У своїй першій таксономічній праці «Вступ до природної системи ботаніки» (1830 р.) [28] він частково брав приклад з Де Юссє, описуючи підклас, який він назвав «Ендогени, або Однодольні рослини» та поділив їх на дві триби: Petaloidea та Glumaceae. Він розділив монокоти на 32 порядки, включаючи Amaryllideae. [28] Він визначив останню родину з шестигранними цибулинками, тобто шестигранними однодольними, з нижньою зав'яззю, шестигранною оцвітиною з рівними чашолисточками та плоским, губчастим насінням і включав роди Amaryllis, Phycella, Nerine, Vallota, та Calostemma.

До 1846 року в його остаточній схемі [29] Ліндлі значно розширив і вдосконалив трактування монокоті, запровадивши як проміжний ранги (Alliances) і триби всередині родин. Ліндлі розмістив Liliaceae у складі Liliales, але розцінив це як парафілетичну родину, але не всі представники Liliales, були включені до порядку, Це тримало Liliaceae окремо від Amaryllidaceae (Narcissales). Лілійні були поділені на одинадцять триб (які включали 133 родів) та Amaryllidaceae [29] поділені на чотири триби (68 родів), але обидві родини містили багато родів, які згодом були відокремлені один від одного сучасними порядками (Liliales та Asparagales відповідно). Liliaceae зводиться до невеликого «ядра», представленого трибою Tulipeae (18 родів), тоді як великі групи, такі як Scilleae та Asparageae, стануть частиною Asparagales або як частина Amaryllidaceae, або як окремі родини. Хоча з чотирьох триб Amaryllidaceae, Amaryllideae і Narcisseae залишаться основними амарилідами, тоді як Agaveae буде частиною Asparagaceae, але Alstroemeriae стане родинною в межах Liliales.

З тих пір сім родів які дослідив Ліннея послідовно розміщували в загальній таксономічній одиниці Amaryllids, ґрунтуючись на нижньому положенні зав'язі [33] Таким чином, значна частина того, що ми зараз вважаємо Amaryllidaceae, залишилася у Liliaceae, оскільки зав'язь була верхньою, до 1926 року, коли Джон Хатчінсон переніс їх у Amaryllidaceae. [324] Це розуміння родини увійшло до літератури англійської мови завдяки роботам Семюеля Фредеріка Грея (1821), [21] Вільяма Герберта (1837) [22] та Джона Ліндлі (1830, [28] 1846 [29]). Тим часом Ліндлі описав два чилійські роди, для яких створив нову



родину, Gilliesiae. [29]

Кількість відомих родів у цих родинх продовжувала зростати, і до моменту класифікації Бентама та Хукера (1883 р.) Amaryllidaceae (Amaryllideae) ділилися на чотири триби, з яких досі входить лише одна (Amarylleae). Liliaceae стала однією з найбільших родин, і Bentham та Hooker поділили її на 20 триб, з яких одна було Allieae, яка як Allioideae врешті-решт стане частиною Amaryllidaceae як друга з трьох її підродин. Allieae включала як Agapantheae, третю з підродин, так і Lindley's Gilliesiae як другу з чотирьох підтриб [5]. Схема Бентама і Хукера була останньою великою класифікацією з використанням природного підходу [38].

Хоча праця Чарльза Дарвіна *Origin of Species* (1859) передувало публікації Бентама та Хукера, останній проект був розпочатий набагато раніше, і Бентам спочатку скептично ставився до дарвінізму [38]. Новий філетичний підхід змінив спосіб таксономістів розглядати класифікацію рослин, включивши еволюційну інформацію у свої схеми. Основними працями кінця 19 та початку 20 століть були дослідження Ейхлера (1875-1886), Енглера, Прантла (1886-1924) та Веттштейна (1901-1935), які використали цей підхід.

Август Ейхлер (1886) був першим філетичним таксономістом і розмістив Amaryllidaceae та Liliaceae в межах Liliiflorae, [16, 17] [46] в одному із семи порядків однодольних. До складу Liliaceae входили як Allium, так і Ornithogalum (сучасний Allioideae). Адольф Енгер розвинув ідеї Ейхлера набагато далі, і показав у набагато більш досконалі схемі, що розвивалася з часом, починаючи з його схеми 1888 року, у співпраці з Паксом [4,18], до її версії 1903 року [19]. В останній, Liliineae були підпорядком Liliiflorae, включаючи обидві родини Liliaceae та Amaryllidaceae. У межах Liliaceae основні ліліїди відокремлювались у підродини Lilioideae від цибулевих підродин Allioideae. Allieae, Agapantheae і Gilliesiae та були трьома трибами у цій підродині [19]. Дещо подібний підхід до Liliiflorae [46] був прийнятий Веттштейном (без підпорядків чи триб), а також Allioideae (Allium) та Lilioideae (Ornithogalum) як підродини Liliaceae. Amaryllidaceae у розумінні Веттштейна містила три підродини [46], включаючи Amaryllidoideae та Agavoideae. Х. Трауб у 1963 році запропонував родину Amaryllidaceae включити до родини Alliaceae [45].

Початок 20 століття ознаменувався зростаючими сумнівами щодо розміщення алельних родів у межах Liliaceae. Лоці був першим таксономістом, який запропонував відокремити їх, і у своїй системі він описує Agapanthaceae, Alliaceae та Gilliesiaceae як нові та окремі родини від Liliaceae [31]. Цей підхід



був застосований низкою інших дослідників, таких як Дальгрєн (1985) [12, 13] та Ран (1998) [27, 36, 37].

Інше бачення мав Джон Хатчінсон (1926), який здійснив першу головну перевірку родини за понад століття. Він сумнівався в думці Брауна в тому, що положення зав'язі є відмінною рисою, яка розділяє *Amaryllidaceae* і *Liliaceae*. Він ставився до *Amaryllidaceae* як до цибулинних рослин з зонтикоподібними суцвіттями, остання характеристика є визначальною ознакою: «зонтикоподібне суцвіття, закутане в одну або дві приквітки» [24]. Його припущення підтверджене подальшими дослідженнями і його визначальна ознака залишається чинною і сьогодні. Використовуючи цей критерій, він видалив ряд таксонів (*Agavaceae*, *Hydroxideae*, *Alstroemeriaceae*) і переніс *Agapantheae*, *Allieae* та *Gilliesieae* з *Liliaceae* в *Amaryllidaceae* [24].

Інші дослідники пропонували об'єднати *Amaryllidaceae* з *Liliaceae*. Торн (1976) [55] та Кронквіст (1988) [11] включили *Amaryllidaceae* в широке поняття *Liliaceae* [33] (хоча Торн пізніше їх знову відокремив, але зберіг *Alliaceae* як третю родину) [44]. Таким чином, "*Alliaceae*" по-різному включалися або до *Liliaceae* чи *Amaryllidaceae*, або виділялися як окрема родина. Ця невизначеність опису відображала більш широку проблему з петалоїдними монокотами. З часом висловлювались дуже різні погляди щодо меж родин, тому значна частина літератури, що стосується цієї родини, потребує ретельного обстеження, щоб визначити, чому *Amaryllidaceae* має різні положення у системі.

8.3. Сучасна філогенетична система родини *Amaryllidaceae*

Сучасна філогенетична епоха розуміння таксономічних зв'язків *Amaryllidaceae* розпочалася з роботи Фей і Чейза (Fay and Chase 1996), які використовували пластидний ген *rubisco rbcL* для виявлення тісного зв'язку між *Agapanthus*, *Alliaceae* та *Amaryllidaceae* [20]. Агапантус по-різному включався в *Alliaceae* або був поміщений в окрему родину, *Agapanthaceae*. Вони перемістили *Agapanthus* в *Amaryllidaceae*, який вони вважали сестринською групою *Amaryllidaceae*. Тим не менш, The Angiosperm Phylogeny Group (APG) (1998) [40] все ще розглядала ці три окремі родини в межах *Asparagales*. Тісний зв'язок був підтверджений у більш детальному дослідженні Meerow (1998-1999) [34, 35], який підтвердив монофілію *Amaryllidaceae*, з *Agapanthaceae* як її сестринською родиною, а *Alliaceae* в свою чергу як



сестринську кланд *Amaryllidaceae* / *Agapanthaceae* [33].

У своїй другій праці (2003 р.) APG II [41] запропонував спростити вищі (основні) *Asparagales*, зменшивши їх до двох більш широко описаних родин, і попередньо запропонував назву *Alliaceae sensu lato* (s.l.) для включення трьох родин у три підродини (*Agapanthaceae*, *Alliaceae sensu stricto*, ss та *Amaryllidaceae*), оскільки разом вони утворюють монофілетичну групу. У цьому відношенні вони дотримувались системи Хатчінсона. Згідно з цією пропозицією, три родини стали приналежними до підродин (розширивши, підродини *Alliaceae s.s.* які стали трибами) У той же час вони оцінили аргумент, що робить позицію *Amaryllidaceae s.l.* формально назвою нової та більшої родини [42], яка згодом отримує підтвердження своєї назви у працях Міроу та його колег [34].

Версія APG 2009 року офіційно прийняла цю широку точку зору та зберегла назву *Amaryllidaceae*. Щоб відрізнити цю більш широку родину від минулої, вузької родини, стало звичним посилатися на *Amaryllidaceae sensu* APG, або як використовується APG, *Amaryllidaceae s.l.* на відміну від *Amaryllidaceae s.s.* [9,10, 42].

8.4. Характеристика родини *Amaryllidaceae* J.St.-Hil.

Amaryllidaceae s.l. представлена більше ніж 1000 видів, поширених на всіх континентах, крім Антрактиди. Більшість з них зростає у тропічній і субтропічній зонах і тільки деякі знаходяться у зоні помірного клімату. Найбільша різноманітність родів амарилісових сконцентровані у трьох місцях: Центральна і Південна Америка, тропічна і південна Африка та Середземномор'я. Амарилісові – багаторічні трав'янисті рослини, висотою від декількох сантиметрів і до двох метрів. Багаторічною частиною всіх досліджених видів є цибулина [7, 15, 32]. Знаходиться вона або під землею, як у представників помірних широт, або на поверхні ґрунту, як у представників тропічної зони. Листки амарилісових зібрані у приземисту розетку. У більшості видів наземне стебло представлене безлистим квітконосом. На верхівці квітконоса розміщені дві приквітки, які охоплюють основу квітколожа. Квіти зазвичай зібрані у більш або менш виражені зонтики, іноді завитки, як у білоцвіта літнього, мають дві або більше плівчатих приквітки. У родині яскраво виражена тенденція до редукції суцвіття від зонтика до одиноких квіток [1, 2, 23, 39].



8.5. Морфологія квітки деяких представників родини Amaryllidaceae J.St.-Hil.

Квітки прямостоячі, вигнуті або пониклі, двостатеві, рідко у результаті поганого розвитку гінецея або андроцея – одностатеві (*Clivia nobilis* Lindl.). У єдиного представника амарилісових *Sprekelia formosissima* (L.) Herb. зигоморфність квітки виражена досить яскраво, оцвітина двогуба. Сегменти оцвітини розміщені у два кола, вільні або зростаються у квіткову трубку, яка може бути від декількох міліметрів до 10 сантиметрів, вузька чи розширена, циліндрична чи лійчаста.

Тичинки розміщені у два кола, але у зигоморфних квітах вони зібрані у пучок та утворюють три ряди по дві тичинки. Тичинкові нитки однакової довжини або тичинки зовнішнього кола коротші за тичинки внутрішнього кола; у зигоморфних квіток, таких як *Nabranthus* Herb., тичинкові нитки розміщені трьома парами і зовнішні тичинки довші за внутрішні. Довжина тичинкових ниток варіює від декількох міліметрів як у підсніжника і білоцвіту до 10 сантиметрів як у гемантуса і кринума. Тичинкові нитки можуть бути прямими або зігнутими, ниткоподібними чи потовщеними, розширеними чи навіть крилатими як у *Hieronymiella* Pax.

Пиляки продовгуваті, але зустрічаються стрілоподібні, як у підсніжника (*Galanthus nivalis*) та лапідри (*Lapiedra* Lag.), або шароподібні як у геси (*Hessea* Herb). Кріпляться пиляки до тичинкових ниток по різному: основою (коли пиляк прямий чи зігнутий і не рухається), близько основи (рухливий), по середині (пиляк катається від легкого вітку і пилок легко висипається). Розкриваються пиляки або поздовжніми щілинами від верхівки до основи, або пороподібними щілинами, як у білоцвіту (*Leucojum vernalis*). Щілини повернуті до гінецею і відкриваються всередину квітки. Пилкові зерна одно-або двоборозні, іноді з трьохпроменевою борозною, екзина сітчаста або шипувата.

Для багатьох амарилісових характерна наявність у квітці особливих утворів, які підвищені у вигляді трубки або невеликої пелеринки над зівом оцвітини. Це корона і привіночок, які мають подвійну природу. Корона утворюється із розрослих основ тичинкових ниток, причому вони або зростаються між собою, як у гіменокаліса прекрасного (*Hymenocallis speciosa*) або залишаються незрослими у вигляді зубців, як у панкратіума ілірійського (*Pancratium illiricum* L.) чи каліфрурії Хартвега (*Caliphruria hartwegiana* Herb.).

Привіночок утворюється із виростів сегментів оцвітини, які теж можуть зростатися між собою, утворюючи трубку різної форми і розміру, як у нарциса



(*Narcissus pseudonarcissus*). Корона і привіночок можуть бути трубчастими або блюдцевидними, з рівними, а частіше гофрованим, або розділеним на лопаті або лусочки краєм. Корона і привіночок надають квітці особливої привабливості і є хорошою видовою ознакою.

Гінецей у амарилісових складається з трьох плодолистків. Зав'язь нижня, тригнізда, у ній знаходиться від одного до декількох насінних зачатків. Стовпчик ниткоподібний, у деяких представників трикутний при основі, кутовий або крилатий. Приймочка складається з трьох лопатей. Плід у амарилісових локуліцидна коробочка, рідше ягодоподібна. Насіння з м'ясистим ендоспермом, плоске, крилате, кутове, легко розноситься вітром. У деяких представників у насінні є м'ясистий додаток, який цікавить мурах, вони його поїдають і поширюють таким чином насіння на значні території [1, 39].

У квітках амарилісових наявні септальні нектарники, у гемантуса, нарциса, клівії квіткова трубка до половини і більше заповнена нектаром, а у панкратіума, гіменокаліса, шпрекелії нектар повністю заповнює квіткову трубку і часто виливається стікаючи по тичинкових нитках. Нектарники і тканини нектарників це ефективне пристосування до приваблення запилювачів, не тільки комах, але і птахів.

Септальні нектарники знаходяться у перегородках зав'язі і нижній частині стовпчика або біля основи частин оцвітини. Тканина септальних нектарників зазвичай розташована на дні квіткової трубки на верхівці зав'язі і складається із залозистих тканин, покритих кутикулою [14]. При виділенні нектару кутикула розтріскується і нектар витікає через щілину. Невелика кількість нектару виділяється у борознах на внутрішній стороні зеленої плями сегментів оцвітини, як у підсніжника (*Galanthus nivalis*) і білоцвіта (*Leucojum vernum*), але основна функція плями – вказівник входу для запилювачів.

Рід *Agapanthus* належить до підродини Agapanthoideae родини Amaryllidaceae представлений сімома видами: *Agapanthus africanus* (L.) Hoffmanns, *Agapanthus campanulatus* F.M.Leight., *Agapanthus caulescens* Spreng., *Agapanthus coddii* F.M. Leight., *Agapanthus inapertus* Beauverd, *Agapanthus praecox* Willd., *Agapanthus walshii* L.Bolus.

Квітки у даних представників триби і роду зокрема голубі, білі чи сині на довгих квітконіжках, зібрані у псевдо-зонтик. Характеризуються наявністю лійкоподібної або циліндричної оцвітини із зрослих сегментів оцвітини, які утворюють квіткову трубку при основі. Тичинки зростаються з квітковою трубкою при основі, але зовнішні і внутрішні тичинкові нитки мають різну



довжину. Пиляки дорзифіксні, пилкові зерна двовігнуті і сітчасті. Стовпчик прямий, порожнистий іноді спадаючий, з точковою стигмою; Зав'язь верхня складається з трьох плодолистків, з внутрішніми перегородками. Насінних зачатків багато, кампілотропні, красинуцелятні. Плоди локуліцидні коробочки. Насіння чорне, з гострими кутами, подовжене, крилате. Присутні різні стероїдні сапоніни.

Рід *Allium* єдиний рід триби Allieae, однієї з чотирьох, які відносяться до підродини Allioideae (Amaryllidaceae) та є одним з найбільших однодольних родів, але точна таксономія цього роду недостатньо вивчена. Складнощі виникають через те, що рід проявляє значний поліморфізм і добре пристосовується до різноманітних місць існування. Крім того, традиційна класифікація базувалася на гомоплазії (незалежна еволюція подібних ознак у видів різних родів). Однак рід виявився монофілетичним та містить три основні клади, хоча деякі запропоновані роди не є сестринськими. Молекулярні дані говорять про те, що еволюція роду проходила по трьох окремих еволюційних лініях. За допомогою сучасних молекулярних філогенетичних методів вдалося досягнути розподілу родів.

Рід *Allium* включає ряд таксономічних угруповань, які раніше вважалися окремими родами (*Caloscordum* Herb., *Milula* Prain і *Nectaroscordum* Lindl.) Деякі автори вважали що *Allium spicatum* це *Milula spicata*, єдиний вид у монофілетичному роді *Milula*. У 2000 році було показано, що він вбудований у *Allium*.

Рід *Zephyranthes* Herb підпорядкований підродині Amaryllidoideae Burnett та трибі Hippeastrinae. Триба Hippeastrinae включає 8 родів трав'янистих рослин. До складу роду зефірантес входить 101 вид, які зростають у північній Америці, Гаваях, Таїланду та Індонезії. Рослини даного роду мають дрібні цибулини та листки і відносно великі білі, рожеві чи жовті квітки, які розміщуються по одній чи по дві на невисокому квітконосі та окутані двома зрослими приквітками. Квітки актиноморфні, прямі чи трішки нахилені з лійкоподібною оцвітиною. Сегменти оцвітини ланцетоподібні, причому зовнішні листочки оцвітини ширші за внутрішні листочки оцвітини. Плід – коробочка з плоскими чорними насінинами.

Рід *Clivia* Lindl. A. Тахтаджян відносив до порядку Amaryllidales родини Amaryllidaceae J.St.-Hil. до триби Haemantheae Hutch. [39]. Зараз рід *Clivia* Lindl. відноситься до порядку Asparagales і до складу родини Amaryllidaceae, підродини Amaryllidoideae Burnett [42].

Представники роду *Clivia* характеризуються наявністю квіткової трубки,



довгої, іноді короткої. Форма квітки змінюється за формою від відкритої чашечки до вузької висячої трубочки. Кольори оцвітини переважно в відтінках від жовтого до помаранчевий та червоного. Квіти розташовані в зонтиках, кожен зонтик має довгий квітконіс. Кожна квітка має шість тичинок і нижню зав'язь, що складається з трьох плодолистків. Тичинки мають довгі тичинкові нитки і пиляки, які вільно рухаються на своїх нитках. Стовпчик довший за пелюстки, закінчується короткою трилопатевою приймочкою.

Висновки

Для філогенетичної реконструкції родини *Amaryllidaceae* s.l. науковці не використовували ознаки будови гінцея і ознаки васкулярної анатомії квітки. А вивчення синкарпних гінцеїв із септальними нектарниками є зараз світовою тенденцією. Тому для підтвердження молекулярних даних важливо для систематики було б проведення кореляції з мікроморфологічними ознаками зав'язі та гінцею в цілому. Так як дослідники ще досі сперечаються про походження цих видів та родинну приналежність. Порівняльна морфологія квітки родини *Amaryllidaceae* s.l. дозволить виявити ознаки схожості та відмінності, зокрема представників родини, які відрізняються за будовою та місцем розташування септального нектарника і частин оцвітини.

У досліджених видів родини *Amaryllidaceae*: *Hymenocallis speciosa*, *Galanthus nivalis*, *Leucojum vernum*, *Narcissus pseudonarcissus*, *Cyrtanthus elatus* наявна різна будова септальних нектарників, різна кількість насінних зачатків у зав'язі, різна кількість провідних пучків у квітконіжці та квітколожі, різна висота зон зав'язі. А еволюція квітки проходила у напрямі зменшення приквіток від великої кількості до двох або однієї, від вільних частин оцвітини до утворення квіткової трубки, від зонтика з великою кількістю квіток до зонтика з декількома чи однією квіткою, від актиноморфного андроцею до зигоморфного, від відсутності до наявності корони та від великої кількості насінних зачатків до декількох або одного. Саме тому подальше вивчення мікроморфології квітки різних родів амарилісових може підтвердити або спростувати запропоновані дослідниками молекулярні філогенетичні системи.

**KAPITEL 9 / CHAPTER 9.****THE IMPORTANCE OF PROTECTING THE AREA FROM FLOODING
AND FLOODS IN THE FOOTHILLS OF THE CARPATHIAN RIVERS*****ВАЖНОСТЬ ЗАЩИТЫ ТЕРРИТОРИИ ОТ ПОДТАПЛИВАНИЯ И НАВОДНЕНИЙ НА
ПРЕДГОРНЫХ УЧАСТКАХ КАРПАТСКИХ РЕК******ВАЖЛИВІСТЬ ЗАХИСТУ ТЕРИТОРІЇ ВІД ПІДТОПЛЕННЯ ТА ПОВЕНЕЙ НА
ПЕРЕДГІРСЬКИХ ДІЛЯНКАХ КАРПАТСЬКИХ РІЧОК*****DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-016****Вступ та постановка проблеми**

Передгірські ділянки річок Українських Карпат є одними з найбільш небезпечних територій Європи, які піддаються частим паводкам та повеням. Останніми роками спостерігається тенденція до почастищення цих небезпечних явищ в Україні, особливо у Карпатському регіоні. Тільки за останнє десятиліття Львівська область зазнала 5 катастрофічних паводків, загальні збитки від яких, згідно оцінки експертів, становили майже 100 млн. дол. США. Краще розвинена система протипаводкового захисту Європейських країн дозволяє зробити наслідки повеней мінімальними. Більшість наявних протипаводкових споруд в Україні частково знищені або не ефективні, внаслідок відсутності технічної модернізації [1].

Дослідження особливостей багаторічних коливань водності гірських річок та їх мінливості в сучасних умовах є важливими в гідрологічних та екологічних спостереженнях. Для Українських Карпат характерна багатофакторність процесу формування річкового стоку, основними з яких є геоморфологічні особливості басейнів, метеорологічні умови формування та випадання опадів [2].

Дослідження просторово-часових коливань максимального стоку води річок має дуже важливе наукове та практичне значення для розробки нових методик його визначення та узагальнення. Мінливість максимального стоку води річок впливає на різні галузі сільського та водного господарства, особливо для водозабезпечення та водовідведення.

Прогнозування умов формування екстремальних значень максимального стоку води, частоти їхнього виникнення та багаторічні закономірності є важливими для проектних та експлуатаційних робіт в гідротехнічному будівництві [3].



9.1. Виклад основного матеріалу та результати досліджень

Відповідно до фізико-географічної зональності території України та умов формування максимального стоку води виділяють річки з весняним водопіллям та паводковим режимом. На гірських карпатських річках спостерігається паводковий режим водного стоку. Водночас розрізняють паводки холодного і теплого періодів, а за процесом формування – снігового, дощового та змішаного походження.

За теплого періоду паводки формуються завдяки випаданню дощів різної інтенсивності, а в холодну пору року характеризуються змішаним живленням. На гірських річках Карпат паводки змішаного походження характерні для весняного водопілля [3].

В сучасних умовах антропогенні фактори сприяють збільшенню частоти та руйнівної сили повеней. Особливо знищення лісів, що збільшує максимальний поверхневий стік на 250–300 %, а також нераціональне ведення сільського господарства. Значний вплив для посилення інтенсивності паводків має розорювання схилів та використання важкої техніки для лісозаготівель. Втричі збільшилися середні витрати паводків на урбанізованих територіях у зв'язку із забудовою заплавлів, видобутком гравійно-піщаних сумішей з русел, часто в межах населених пунктів.

Із зростанням чисельності населення, вирубкою лісів та промисловою діяльністю людей повені стали відбуватися все частіше. Особливо небезпечні повені за наявності дамб, де висота водної поверхні річки перевищує відмітки прилеглої території. За руйнування чи переливів води через дамбу затоплюється значна частина місцевості.

Аналіз повеней за останні десятиріччя показав, що у багатьох країнах спостерігається значне зростання матеріальних втрат від них. Це спричинено нераціональним веденням господарства в долинах річок та посиленням господарського освоєння паводконебезпечних територій (рис. 1).

Значних масштабів отримало виділення земель під дачі та городи в межах прибережних смуг малих річок. Водночас з облаштуванням численних дамб була знищена берегова рослинність, а береги практично розорані до урізу води. Ця діяльність призвела до швидкого замулення та обміління річок. Особливо загрозливим стає забруднення річок сільськогосподарськими та іншими підприємствами з малоефективними очисними спорудами або зовсім без них. Більше 30 % внесених у ґрунт добрив та інших хімікатів вимивається, потрапляючи в річки, за умов зменшення загального об'єму їхнього стоку.



Рис. 1. Розташування будівництва на прибережній захисній смузі р. Стрий у 2020р, смт. В. Синьовидне

Значно розвинулись процеси заболочування та замулювання. На таких річках розвиваються великі площі очеретяних та рогово-очеретяних рослинних площ, що за рахунок транспірації збільшують незворотні втрати води та призводять до замору риби [4].

Прогнозоване потепління клімату та подальше освоєння річкових долин, призведуть до збільшення повторюваності і руйнівної сили паводків. Важливим є проведення моніторингу повеней гірських річок з метою розробки ефективних заходів для запобігання і захисту населення від них, що зменшить витрати на ліквідацію наслідків.

Аналіз даних інженерно-геодезичних робіт в руслі р. Стрий, дозволив зробити висновок, що за період 2003-2008 воно значно змінило конфігурацію. Суттєво зменшилась багаторукавність та збільшилась випрямленість русла, а місцями річка змінила положення русла на 50–60 метрів. Результати досліджень, які проведені у 2010 році показують, що русло не має стабільної форми та потребує проведення ефективних берегоукріплювальних заходів [5].

Наявність на русловій території піщано-гравійних сумішей спонукає до їх видобутку, який часто є несанкціонованим, що викликає деформаційні процеси русла річки та її берегів (рис. 2). Легкі за механічним складом ґрунти розмиваються, особливо під час паводків. Це спричиняє розвиток ерозійних процесів в руслах та прилеглих територій [5].



Значне збільшення кар'єрних відборів піщано-гравійного матеріалу в руслах гірських річок мають дискретний характер та є різними за довжиною. Вирівнювання річкового дна надалі здійснюється паводками та витратами, які прийнято вважати руслоформуючими [6].

Видобуток гравійно-галькових відкладів дуже часто проводиться під приводом розчищення русел, ліквідації наносів та острівців для запобігання негативного впливу проходження паводків, далеко не завжди екологічно обґрунтований. В результаті така діяльність не тільки призводить до пониження місцевого базису ерозії, руйнування берегів і погіршення якості води, але й негативно впливає на нерестову міграцію та нерест риб у басейні річки Стрий.



Рис. 2. Несанкціоновані кар'єрні розробки в руслі річки Стрий

В межах кар'єрів виникла більшість неорганізованих звалищ твердих побутових відходів, що значно ускладнює проблему їх утилізації. Організатори таких сховищ часто помилково вважають що кар'єри вже сприяють захисту від забруднення навколишніх територій. Проте навіть глиняні кар'єри не завжди гарантують екологічну безпеку цих сміттєзвалищ [7]. Дуже часто повені та паводки розмивають дані сховища, що призводить до виносу їхнього вмісту у водні потоки річок.

Інтенсивні опади в період 22.06—24.06.2020р. призвели до загострення паводкової обстановки в Івано-Франківській, Чернівецькій, Львівській, Закарпатській та Тернопільській областях. Пік паводку припав на 23—27 червня. Його вважають найбільшим в історії Західної України за останні 60 років. Загальні збитки від повені оцінили на суму 3—4 млрд грн. (рис. 3-4).



a)



б)

Рис. 3. Зміна рівнів води під час повені 23-27.06.2020р. на р. Стрий в районі моста на смт. Моршин: а) під паводку; б) після проходження паводку



Проведені нами дослідження гідрологічних даних Українського гідрометеорологічного центру дозволили отримати графічні залежності рівнів води р. Стрий в періоди зростання паводкової небезпеки у 2018-2020 р. (рис. 4), а також сумарний графік річних рівнів води за цей же період (рис. 5) [8].

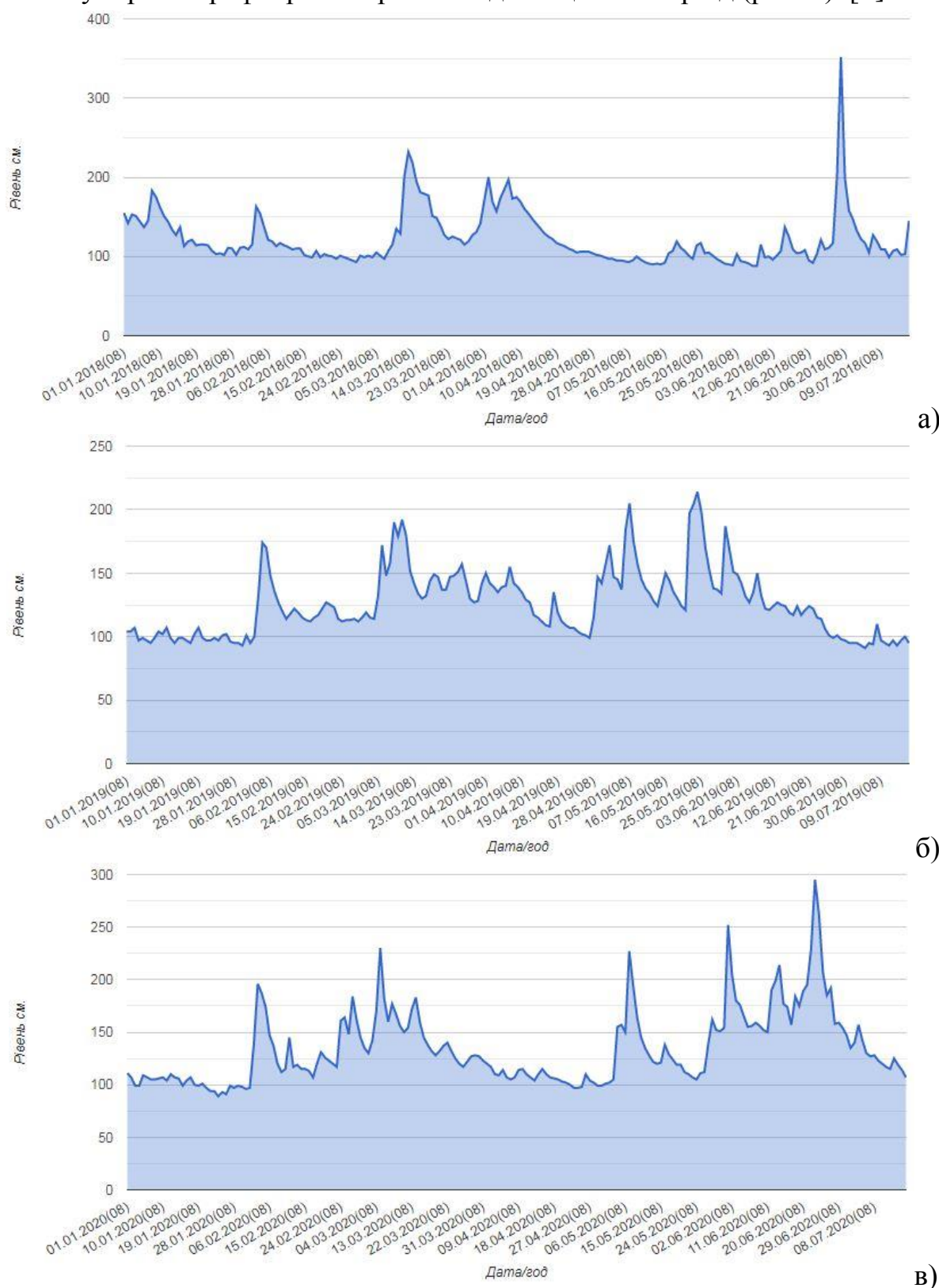


Рис. 4. Рівні води р. Стрий (сmt. В. Синьовидне) в періоди зростання паводкової небезпеки: а) 2018; б) 2019; в) 2020р.

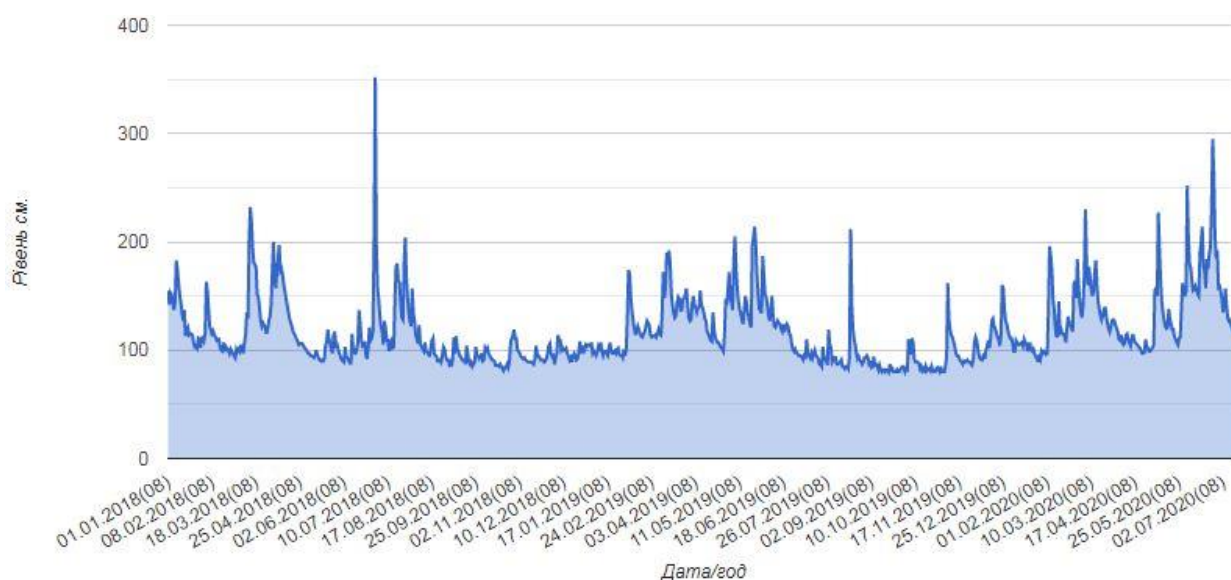


Рис. 5. Сумарний графік річних рівнів води р. Стрий (смт. В. Синьовидне) за 2018-2020р.

На цих графіках спостерігаються систематичні пікові значення у весняно-літній період. Сумарні графіки за 2018-2020 роки дозволили виділити липень місяць, як найнебезпечніший для повеней та паводків. Проте ці спостереження потребують подальшого аналізу та досліджень, враховуючи загальну тенденцію зміни клімату та потепління.

Висновки

За розроблення заходів протипаводкового захисту у долинах гірських річок необхідно розглядати всю водозбірну територію, а не окремі ділянки. Локальні протипаводкові заходи, які не враховують весь процес проходження паводка в долині річки, можуть суттєво погіршити загальну ситуацію та призвести до збільшення збитків від повеней.

В Україні необхідно впровадити ефективну систему прогнозування паводків, організувати попередження населення про період проходження повені, максимально ймовірні підняття рівнів та її тривалість. Надзвичайно важливе значення має завчасне інформування населення про можливий час повені, її наслідки та заходи, які необхідно вживати у випадках затоплення будівель та споруд.

Необхідно провести інженерні дослідження гідротехнічних споруд в басейнах гірських річок, особливо в долинах тих річок, русла яких огорожені дамбами. Дуже часто вода в них піднімається на значні рівні над заплавами та заселеними прилеглими територіями. При цьому антропогенна діяльність найчастіше відіграє роль каталізатора для природних процесів, що призводить у до негативних наслідків [5, 9].

**KAPITEL 10 / CHAPTER 10.****ANALYSIS OF HYDRAULIC REGIME OF CIRCULATING WATER SUPPLY AND COOLING WATER SYSTEMS OF THERMAL POWER PLANT WITH DRY COOLERS**

АНАЛИЗ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РЕЖИМА СИСТЕМЫ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ОХЛАЖДЕНИЯ ВОДЫ ТЕПЛОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ С «СУХИМИ» ГРАДИРНЯМИ

АНАЛІЗ ГІДРАВЛІЧНОГО РЕЖИМУ СИСТЕМИ ЦИРКУЛЯЦІЙНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ І ОХОЛОДЖЕННЯ ВОДИ ТЕПЛОВОЇ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЇ З «СУХИМИ» ГРАДИРНЯМИ

DOI: 10.30888/978-3-9821783-6-3.2020-02-04-005

Вступ

Системи конденсації пари турбін енергоблоків та охолодження циркуляційної води є важливими складовими теплових електростанцій. Актуальність досліджень пов'язана з обмеженням в багатьох регіонах споживання водних ресурсів рік для технічних потреб. Також суттєвою є плата електростанцій за обсяги спожитої води. Це спонукає до застосування закритих систем охолодження циркуляційної води теплових електричних станцій (ТЕС) зі змішувачами конденсаторами пари. Оскільки тиск пари в таких конденсаторах вищий, це частково зменшує потужність турбогенератора енергоблоку. Відтак важлива якомога більша подача охолоджувальної води. В цілому фактичні гідравлічні та температурні характеристики таких систем конденсації пари та охолодження циркуляційної води можуть дещо відрізнятися від проектних. Тому уточнення фактичних характеристик системи охолодження циркуляційної води (ОЦВ) в період пускових випробовувань енергоблоку та аналіз їх результатів є важливим для подальшої експлуатації.

10.1. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Системи охолодження циркуляційної води ТЕС в сухих градирнях набули поширення у різних регіонах та країнах світу. Це пов'язано як з тенденцією водозбереження так і відсутністю джерел водопостачання для використання в системах відкритого ОЦВ з мокрими градирнями або з влаштуванням водоймища-охолодника. У наукових джерелах є відповідні публікації стосовно технічних характеристик та перспективи використання таких систем технічного водопостачання.

Робота [1] стосується проблеми зменшення втрат води на випаровування в охолоджувальній градирні електростанції. Для цього була досліджена



лабораторна модель мокрого охолодження циркуляційної води в градирні з додатковим теплообмінником повітря та допоміжним вентилятором. В результаті очікується економія близько 35 % води на випаровування.

Оцінено вплив на потужність ТЕС за допомогою експлуатаційних даних градирні системи Геллера [2], а також моделюванням процесів. Враховано зміни температури, атмосферного тиску повітря, а також поперечний напрямок вітру, тиск у вакуумі конденсатора. З'ясовано, що на роботу градирні вплив вітру більший, ніж зміна атмосферного тиску. Аналогічні процеси впливу поперечного вітру досліджені для градирні з природною тягою повітря та сухим охолодженням [3].

В роботі [4] виконана температурна і економічна оцінка гібридних градирень. Результати показують, що використовуючи гібридні градирні, споживання води для системи охолодження електростанції зменшується на 34 %.

В роботі [5] представлено техніко-економічний аналіз використання димових газів електростанції в градирні Геллера для поліпшення її роботи. В результаті потужність, в період вітрових умов зросла на 7,92 МВт внаслідок зниження температури охолоджувальної води та тиску пари в конденсаторі.

Досліджено новий метод прогнозування перехідного часу пуску сухих охолоджувальних градирень за відсутності припливу холодного повітря. Час, необхідний для початку роботи градирні з визначеними експлуатаційними параметрами збільшується зі збільшенням висоти башти градирні, але скорочується зі збільшенням різниці між температурами повітря і теплообмінника [6].

Поперечний вітер діє негативно на природну тягу для невисокої градирні сухого охолодження циркуляційної води ТЕС. Якщо швидкість поперечного вітру вища критичної, то зменшується природна тяга повітря в градирні та охолодження води [7].

Представлена одновимірна модель перехідних градирень, яка може бути використана для імітації процесу запуску природної тяги в градирнях з сухим охолодженням. Досліджено перехідний процес пуску градирень з природною тягою на теплових електростанціях для трьох різних вхідних температур. Стверджується, що чим вища температура повітря на вході, тим більша швидкість його, а тому коротший процес пуску градирні в роботу [8].

В проаналізованих наукових працях наведена важлива технічна інформація щодо дослідження сухого охолодження циркуляційної води ТЕС в градирнях. Вибір нашої теми гідравлічних досліджень системи ОЦВ з градирнями Геллера



обумовлений

- тим що дана система замкнута з технологічними елементами надлишкового і вакуумметричного тиску води;
- необхідністю з'ясування впливу режиму експлуатації градирні і гідротурбіни на подачу циркуляційних насосів (ЦН).

Особливістю досліджень є те що вони стосуються експлуатації систем ОЦВ розміщених в місцевостях зі зниженим атмосферним тиском.

10.2. Характеристика досліджуваної системи

До складу системи конденсації пари та охолодження циркуляційної води енергоблоку «Раздан-5» з паровою турбіною типу К 300-24-3 входять: водоводи, «суха» градирня Геллера, конденсатор змішуючого типу, циркуляційні насоси (рис. 1). Циркуляційними насосами конденсат з циркуляційною водою подається на охолодження в градирню. Діаметр магістральних водоводів 2,0 м, швидкість води в них 1,6...2,2 м/с. З градирні вода через гідротурбіни надходить в змішуючий конденсатор на 4640 розбризкуючих форсунок діаметром 13,0 та 15,0 мм. Градирня обслуговує охолодження циркуляційної води двох енергоблоків. Циркуляцію охолоджувальної води забезпечують циркуляційні насоси – два типу Д 12500-24 і два типу Д 6300-27.

Теплообмінні охолоджувальні сектори градирні для одного енергоблоку: основні – 6 штук; пікові охолоджувальні сектори – 3 штуки. Сектори складаються з охолоджувальних дельт висотою 20 м – 190 штук та висотою 15 м – 2 штуки.

Випробування системи охолодження циркуляційної води градирні проводились відповідно до вимог методик [9, 10]. В ході випробувань вимірювались:

- витрата циркуляційної води, температура циркуляційної води на вході і виході з градирні;
- напір води на вході і виході з елементів системи;
- температура і барометричний тиск, вологість атмосферного повітря, швидкість вітру.

Для вимірювання показників використовували: термометр цифровий ТО-Ц024-10; анемометр «testo 410»; ультразвуковий витратомір «GE Panametriks», манометри класу точності 0,6 а також повірені штатні прилади оперативного



контролю.

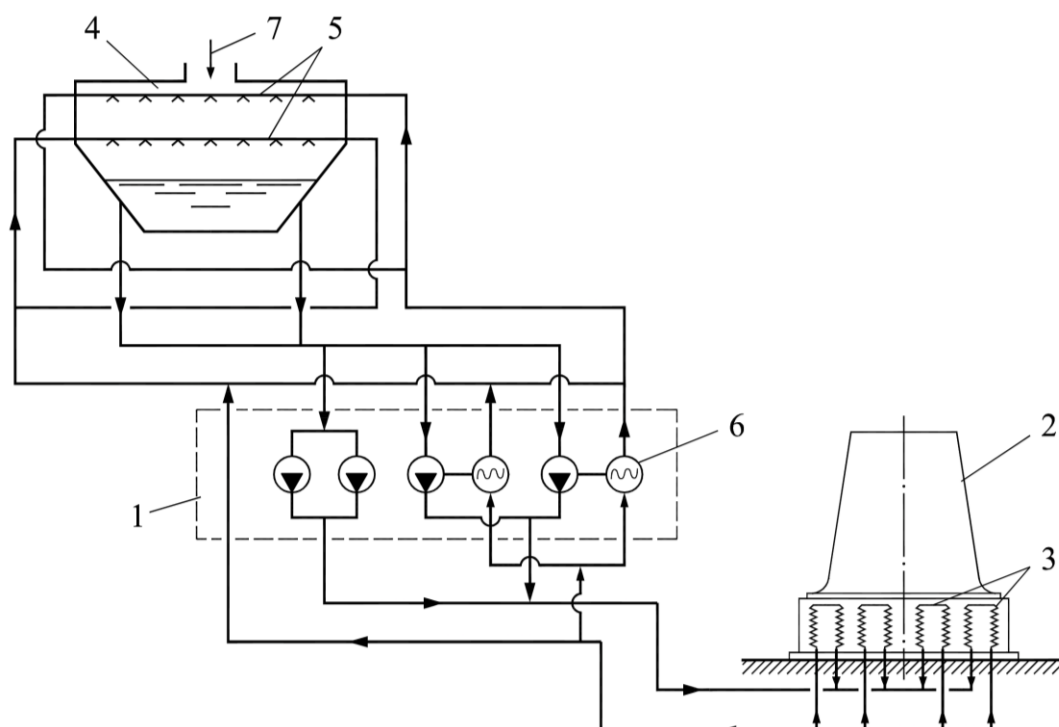


Рис.1. Принципова схема охолодження циркуляційної води ТЕС з сухою градирнею: 1 – циркуляційна насосна станція; 2 – башта сухої градирні; 3 – основні охолоджувальні сектори; 4 – конденсатор змішаного типу; 5 – розподільчий трубопровід з бризкальними форсунками; 6 – гідротурбіна; 7 – пара від турбіни

10.3. Результати досліджень

Основою для аналітичних досліджень гідравлічних характеристик системи ОЦВ взяті результати вимірювань відповідних параметрів на етапі пускових випробувань. Теплове навантаження, при цьому на конденсатор та градирню становило 320 - 396 Гкал/год. Витрата циркуляційної води з конденсатом $25000 \div 30000 \text{ м}^3/\text{год}$, в залежності від теплового навантаження і температури повітря. Максимальна подача циркуляційної води становила 85 % від проектної ($36000 \text{ м}^3/\text{год}$).

Охолодження води проводилося на 8-12 основних охолоджувальних секторах (ОС) градирні. При максимальному тепловому навантаженні 396 Гкал/год і температурі повітря $13,2^\circ\text{C}$ охолодження води було на $6,0^\circ\text{C}$ вище нормативного (оскільки градирня приймала навантаження лише від одного енергоблоку на всі дванадцять ОС). Перепад температур суміші конденсату і охолодженої циркуляційної води в градирні становив від $9,5^\circ\text{C}$ до



14,15 °С. Ввімкнення в роботу секторів пікових охолоджувачів градирні збільшує охолодження води на 2 – 4 °С лише при їх зрошенні.

Результати гідравлічних випробувань роботи системи ОЦВ енергоблоку наведені в таблиці 1.

Відносно осі ЦН, використовуючи рельєф місцевості, споруди і обладнання системи конденсації пари та ОЦВ розміщені з підвищенням на 9...17,0 м та зі зниженням на 7,5 м (рис. 2). Визначальним для напору ЦН є відмітка верху охолоджувальних секторів градирні, за умови якщо система ОЦВ трубою (5) сполучена з повітрям атмосфери. Випуск 5 призначений для запобігання вакууму в верхніх частинах ОС. В такому режимі експлуатації робоча точка ЦН визначається відміткою Z_1 та гідравлічною характеристикою лише ділянки водоводу – від ЦН до градирні. За цією умовою тиск ЦН буде підвищений а його подача нижчою. Суттєво збільшити подачу ЦН в такому режимі роботи неможливо. В цьому режимі роботи напір води в градирні на 7,0 м вищий верху ОС на вході та на 4,0 м на виході з них.

Таблиця 1

Усереднені дані гідравлічних випробувань системи ОЦВ

№ Ч/ч	Показник	Числове значення		
		8	9	12
1	Кількість ввімкнених в роботу ОС	8	9	12
2	Подача води на градирні W , м ³ /год.	28788	28157	2984 9
3	Тиск в напірному патрубку ЦН, кгс/см ²	2,481	2,465	2,45
4	Гідравлічний опір ділянки від ЦН до кільцевого трубопроводу градирні, кгс/см ²	0,016	0,01	0,025
5	Тиск на вході в ОС, кгс/см ²	2,73	2,73	2,68
6	Гідравлічний опір ділянки до входу води в ОС, кгс/см ²	0,067	0,057	0,077
7	Тиск в колекторі на виході з ОС, кгс/см ²	2,41	2,39	2,4
8	Гідравлічний опір ОС та ділянки труб до виходу з градирні, кгс/см ²	0,361	0,381	0,301
9	Гідравлічний опір ділянки водоводу до гідротурбіни, кгс/см ²	0,344	0,314	0,144
10	Гідравлічний опір гідротурбіни, кгс/см ²	1,04	1,03	1,18
11	Тиск на вході в СК, кгс/см ²	-0,34	-0,33	-0,29
12	Гідравлічний опір водоводу від гідротурбіни до форсунок в конденсаторі, кгс/см ²	0,240	0,248	0,199
13	Тиск на вході в ЦН, кгс/см ²	-0,13	-0,14	-0,16
14	Гідравлічний опір всмоктувального трубопроводу ЦН, кгс/см ²	0,186	0,146	0,246



Втрати напору води на ділянці водоводу від ЦН до градирні не суттєві, від 0,01 до 0,025 кгс/см², в залежності від подачі води. Подачу води ЦН в системі охолодження можна збільшити при одночасному виконанні умов: зниження втрат напору на гідротурбіну (ГТ) та відсутності сполучення ОС градирні з повітрям атмосфери в період роботи системи ОЦВ.

В результаті цього диктуючою точкою для напору буде конденсатор пари турбіни. При цьому у верхніх частинах ОС градирні можливий невеликий вакуум. Тому конструкції ОС повинні мати достатній запас міцності.

Геометричним напором H_g в даному режимі є різниця між відмітками п'єзометричних ліній (рис. 2) в трубопроводі подачі води на ввіді в конденсатор пари Z_1 та Z_2 на вході води в ЦН. З врахуванням необхідного вільного напору для форсунок:

$$H_g = \left(Z_1 + h_w - \frac{P_{zk}}{\rho g} \right) - \left(Z_2 - \frac{P_{zk}}{\rho g} \right) = Z_1 - Z_2 + h_w, \quad (1)$$

де h_w – необхідний вільний напір води для бризкальних форсунок в конденсаторі; $\Delta Z = 2,5$ м за результатами досліджень.

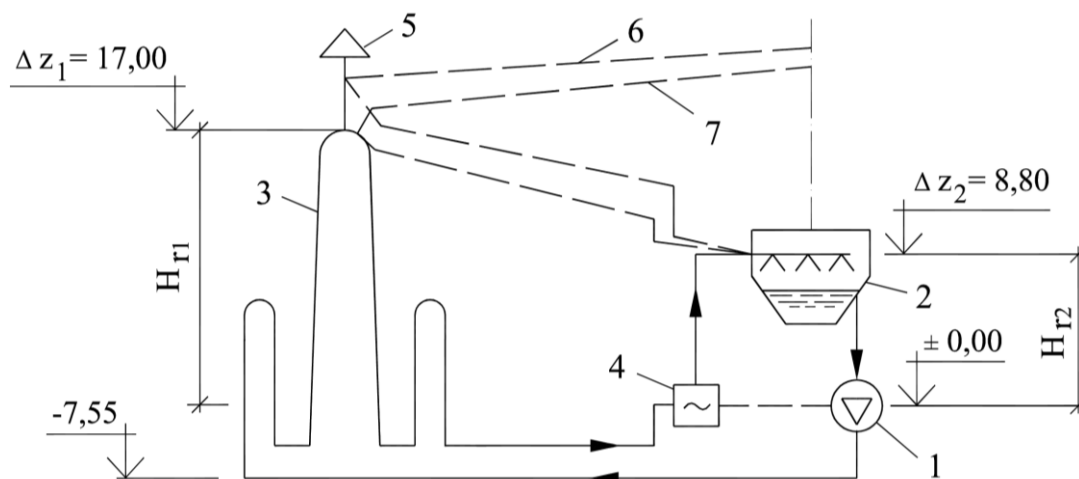


Рис. 2 Схема до визначення геометричного напору ЦН, з п'єзометричними лініями: 1 - циркуляційний насос; 2 - конденсатор пари турбіни енергоблоку; 3 – охолоджувальні сектори градирні; 4 – гідротурбіна; 5- випуск повітря; 6 - п'єзометрична лінія для режиму коли диктуючою точкою для напору ЦН є верх ОС; 7 - п'єзометрична лінія при відсутності сполучення ОС з атмосферою

В графічній характеристиці $Q - H$ циркуляційної системи складова h_w віднесена до геометричного напору H_g ЦН. Її величина суттєво залежить від тиску P_{kon} в паровому просторі конденсатора:

$$h_w = P_{cw} - P_{kon}, \quad (2)$$



де P_{cw} – абсолютний тиск води на ввіді циркуляційної води в конденсатор парової турбіни.

Числові значення складових формули (2) згідно результатів роботи [11, табл. 1] наступні: $P_{cw} = 62847$ Па; $P_{kon} = 9807$ Па; $h_w = 53040$ Па = 5,43 м. в. ст. Фактична величина h_w навіть перевищувала розрахункову проектну величину. Проте подача охолоджувальної води циркуляційними насосами була нижче проектної на 2,0 - 2,5 тис. м³/год. Пояснюється це тим, що подача води в циркуляційній системі залежить від спільної точки на графіку гідравлічних характеристик насоса і всієї системи ОЦВ. Бризкальні форсунки знаходяться в кінці системи конденсації пари і ОЦВ. Втрати напору води в них становлять $(0,15 - 0,20) \cdot h_w$, що суттєво не впливає на загальні втрати тиску води та на подачу води ЦН.

З даних табл. 1 видно, що серед інших складових, втрати напору в гідротурбіні найвищі. Для збільшення подачі води ЦН доцільно зменшити втрати напору в гідротурбіні регулюванням направляючого її апарату. Дослідимо як зміниться при цьому спільна робоча точка ЦН та системи. Для розрахунків використано експериментальні дані і теоретичні залежності. Втрати напору води по довжині L трубопроводу, в квадратичній зоні опорів, визначаються за формулою:

$$h_1 = S_{\Sigma 1} \cdot Q^2, \quad (3)$$

де $S_{\Sigma 1}$ – коефіцієнт опору всієї системи ОЦВ включно з місцевими гідравлічними опорами;

Q – витрата води.

$$S_{\Sigma 1} = \frac{8 \cdot \lambda \cdot l}{g \pi^2 d^5}. \quad (4)$$

Гідравлічний опір ГТ не залежить від величини λ , тому з врахуванням зміни гідравлічного опору ГТ втрати напору в трубопроводах та складових системи визначаються за формулою:

$$h_{\Sigma 1} = S_{\Sigma 1} \cdot Q^2 - \Delta S_{\text{äò}} \cdot Q^2 = Q^2 (S_{\Sigma 1} - \Delta S_{\text{äò}}), \quad (5)$$

де $\Delta S_{\text{äò}} = \Delta h_{\text{äò}} / Q^2$ – величина зниження опору гідротурбіни.

Результати розрахунків зведені в табл. 2. В чисельних величинах Σh_1 , $S_{\Sigma 1}$ враховано також подачу води по водоводу двох менших насосів типу Д 6300-27.

Спільні графічні характеристики трубопроводів та роботи ЦН наведені на рис. 3. Графічна характеристика трубопроводів системи враховує загальні втрати напору насосів включно з роботою ще двох насосів типу Д 6300-27.



Таблиця 2

Експериментально-розрахункові гідравлічні характеристики системи ОЦВ

Умови роботи	Подача води ЦН-1 +ЦН-2, м ³ /год	Напір ЦН-1, +ЦН-2 кгс/см ²	Σh_1 , кгс/см ²	$h_{гг}$, кгс/см ²	$S_{\Sigma 1}$, кгс ² /м ⁵ 10 ⁴	$S_{гг}$, кг·с ² /м ⁵ 10 ⁴	Спосіб визначення
ЦН-1,2; 8 ОС: ГТ-1,2	18200	2,65	2,254	1,03	0,0882	0,040	Дослід
ЦН-1,2; 9 ОС: ГТ-1,2	20000	2,62	2,186	1,04	0,085	0,047	Дослід
ЦН-1,2; 12 ОС: ГТ-1,2	20700	2,61	2,172	1,18	0,0657	0,0357	Дослід
ЦН-1,2; 9 ОС: ГТ-1,2	24000		2,30	0,52	0,0615	0,0235	Розрахунок
ЦН-1,2; 12 ОС: ГТ-1,2	23900		2,08	0,30	0,051	0,014	Розрахунок
ЦН-1,2; 12 ОС: ГТ-1,2	23200	2,37	1,87	0,15	0,045	0,007	Розрахунок

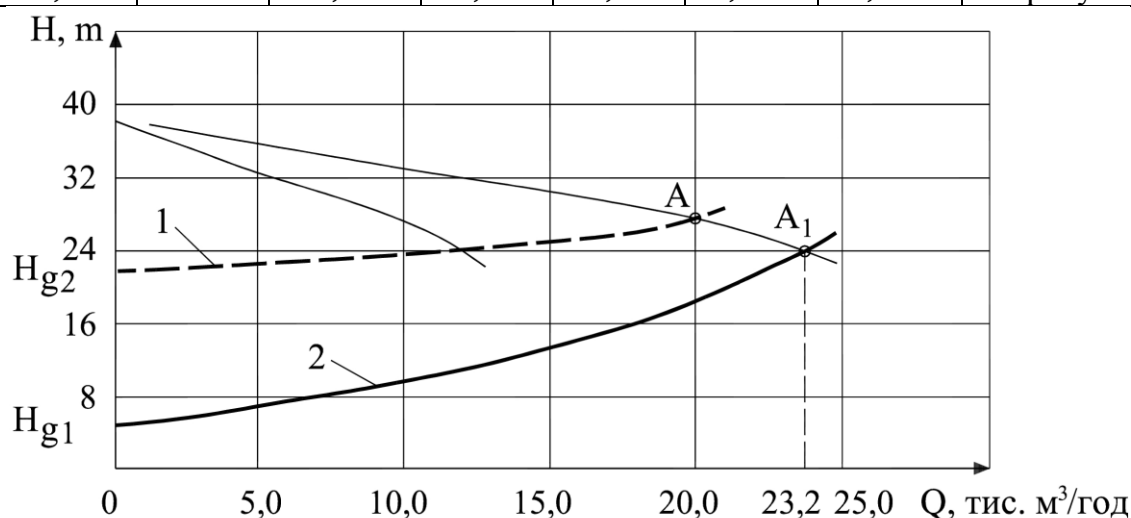


Рис.3 Характеристики системи та ЦН типу Д 12500-24;

1 – експериментальна, в режимі коли диктуючим рівнем для напору ЦН є верх ОС градирні; 2 – розрахункова, для режиму роботи в якому диктуючим рівнем, для напору ЦН, є відмітка розподільчого трубопроводу з форсунками в конденсаторі пари

Гідротурбіна, в складі системи ОЦВ виробляє додаткову електроенергію використовуючи надлишковий тиск води у водоводі на ділянці від градирні до конденсатора. Одночасно вона додає суттєвих втрат напору води в системі в



наслідок чого знижується подача води ЦН. Зменшення опору гідротурбіни з 1,04 до 0,15 кгс/см² дає: зростання на 3,2 тис. м³/год. подачі води в конденсатор пари турбіни; збільшення потужності турбогенератора внаслідок зниження тиску пари в конденсаторі. Напір ЦН при цьому знизився на 4,2 м. в. ст. Тиск води у верхніх частинах двадцятиметрових ОС буде в межах 0,00 - 0,15 кгс/см².

Висновки

1. Циркуляційні насоси системи ОЦВ енергоблоку можуть забезпечити проектну подачу води за умови зменшення гідравлічного опору гідротурбіни.
2. При обслуговуванні градирнею одного енергоблоку гідравлічні характеристики подачі і втрат напору води суттєво не змінюються. Температура охолодженої води знижується на 6,0 °С.
3. Практичне, наукове значення даної роботи в тому що її результати корисні для проектування, експлуатації аналогічних систем, а також для використання в навчальній літературі.



Verweise / References

Chapter 1.

1. Вороненко Ю. В. Створення системи паліативної та хоспісної допомоги в умовах реформування охорони здоров'я в Україні: медичні та соціальні аспекти / Ю. В. Вороненко, Ю. І. Губський, А. В. Царенко // Наука і практика. Міжвідомчий медичний журнал. - 2014. - № 1 (2). - с. 63–75.

2. Данилюк К.В. Організаційний механізм державного управління паліативною та хоспісною допомогою. – Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата наук з державного управління (доктора філософії) за спеціальністю 25.00.02 – механізми державного управління. – Інститут підготовки кадрів державної служби зайнятості України, Київ, 2018. – 242 с.

3. ДЕРЖАВНА СЛУЖБА СТАТИСТИКИ УКРАЇНИ [Електронний ресурс] /http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2020/ds/krops/krops_u/krops

4. Дубич К.В. Механізми державного управління системою надання соціальних послуг : автореф. дис. д-ра наук з держ. упр. : спец. 25.00.02 / К.В. Дубич; Нац. акад. держ. упр. при Президентові України. - К., б. в., 2016. - 36 с.

5. Жовнерчук В. Р. Рівні надання паліативної допомоги / В. Р. Жовнерчук, О. Я. Матердей // Головна медична сестра. - 2012. - № 1. - с. 13-15.

6. Князевич В. М. Стан, проблеми і перспективи впровадження Національної стратегії розвитку системи паліативної допомоги в Україні до 2022 р. / В. М. Князевич, А. В. Царенко, І. В. Яковенко // Паліативна допомога в Україні: складові та шляхи розвитку : матеріали науково практичної конференції (м. Харків, 18-19 вер. 2014 р.) ; за ред. В. М. Князевича, Ю. І. Губського, А. В. Царенка. - К., 2014. - 92 с.

7. Кризина Н.П. Державна політика України в галузі охорони здоров'я: механізми формування та реалізації: автореф. дис. д-ра наук з держ. упр.: спец. 25.00.02 / Н.П. Кризина; Нац. акад. держ. упр. при Президентові України. - К., 2008. - 36 с.

8. Напрями удосконалення сфери охорони здоров'я в умовах постаріння населення України: аналітична записка // Нац. ін.-т стратег. досліджень: веб-сторінка. 2017.

9. Охорона здоров'я України: стан, проблеми, перспективи / В.М. Князевич, В.В. Лазоришинець, І.В. Яковенко та ін. - К. : М-во охорони здоров'я України, 2009. - 240 с.

10. Паращич І.М. Державні механізми забезпечення та захисту прав пацієнтів в Україні: стан і тенденції розвитку: автореф. дис. канд. наук з держ.



упр.: спец. 25.00.02 / І.М. Парашич; Нац. акад. держ. упр. при Президентові України. - К., 2010. - 20 с.

11. Царенко А. В. Міжнародні підходи щодо розвитку паліативної та хоспісної допомоги / А. В. Царенко // Актуальні питання надання паліативної та хоспісної допомоги в Україні : матеріали Першої наук.-практ. конф. ; за ред. Ю. В. Вороненка, Ю. І. Губського. - К. : Університет «Україна», 2012. - с. 168-176.

12. Царенко А.В., В.П. Хмарський, В.Г. Сердюк, О.О. Скорина, С.В. Комарова звіт за результатами дослідження щодо впровадження системи паліативної допомоги людям, що живуть з ВІЛ. - К.: ВБО «Всеукраїнська Мережа ЛЖВ», 2010 р.

13. Palliative Care A Human Right: Electronic Resource // The European Association for Palliative Care (EAPC) NGO recognised by the Council of Europe: web-site. 2016. Access Mode.

14. Palliative care: a model for innovative health and social policies 2007. 2011 р.

15. Strategy Survival Guide. the UK: London, Prime Minister's Strategy Unit, 2004. 206 р.

Chapter 2.

1. Варіабельність серцевого ритму у здорових осіб за умов діафрагмального дихання в режимі біологічного зворотного зв'язку / В. П. Фекета, та ін. *Фізіологічний журнал*. 2016. №4. С. 66–75

2. Герцик А. Ресурси системи фізичної реабілітації / фізичної терапії при порушеннях діяльності опорно-рухового апарату. *Слобожанський науково-спортивний вісник*. 2016. № 5. С. 22–27.

3. Марушко Ю. В., Гищак Т. В. Показники варіабельності серцевого ритму в оцінюванні адаптаційних процесів. *Здоров'я України*. 2015. URL: <http://health-ua.com/article/6818-pokazniki-varabelnost-sertcevogo-ritmu-v-otcnyuvann-adaptatsjnih-protcesv>.

4. Медична реабілітація / Сокрут В. Н.; Краматорськ : Каштан, 2015. 549 с.

5. Про затвердження та впровадження медико-технологічних документів і стандартизації медичної допомоги при артеріальній гіпертензії: МОЗ України, 2012. № 384

6. Саламаха А. Аналіз впливу інверсійних вправ та актуальність їхнього використання на заняттях з фізичного виховання у студентів вищих навчальних закладів. *Біомеханічні, інформаційно-комунікаційні технології та конструкторські розробки у фізичному вихованні та спорті*. 2005. № 129. С. 45–



48.

7. Баевский Р.М., Берсенева А.П. Оценка адаптационных возможностей организма и риск развития заболеваний. Москва : Медицина, 1997. 236 с.

8. Баевский Р. Оценка уровня здоровья и риска развития заболеваний с помощью цифрового анализатора биоритмов "Омега-М" 119 с.

9. Батуева А. Э. Саногенетические аспекты использования подвесной системы "Экзарта" в восстановлении пациентов с заболеваниями позвоночника и крупных суставов. *Физиотерапия, бальнеология и реабилитация*. 2013. №3. С. 42.

10. Бочкова Н. Л., Гурбич Т. В. Нейром'язова активація як метод відновного лікування хворих з захворюваннями і травмами опорно-рухового апарату. *Перспективные вопросы мировой науки -2016* матеріали наук.-практ. конф. 2016. URL: http://www.rusnauka.com/45_PWMN_2016/Sport/3_220088.doc.htm

11. Загальні принципи побудови і функціонування реабілітаційної клініки у класичному університеті / Ю. Є.Лях, та ін. *Pain Medicine Multidisciplinary journal*. 2018. №3. С. 35.

12. Иванов Н. В., Дворяков М. И. Варабельность сердечного ритма спортсменов циклических видов спорта в подготовительном и соревновательном периодах подготовки С. 347–348.

13. Истомин А. Г., Луценко Е.В. Модифицирование спортивных подвесных систем для использования в реабилитационном процессе. *Травма*. 2016. №2. С. 6–10.

14. Нейромышечная активация – современный подход. *Филиал ФГБОУ ВПО «Военно-медицинская академия имени С. М. Кирова*. URL: <http://www.beka.ru/ru/informacija/stati/nejromyshechnaja-aktivacija-sovremennyj-podhod/>.

15. Нейромышечная активация с применением подвесных систем в реабилитации пациентов / Е. Е.Солодянкин, А. Л. Бурмистров, Е. А. Бондарева, В. В. Мозоль. *Международные обзоры: клиническая практика и здоровье*. 2014. №4. С. 54–59.

16. Реакция сердечно-сосудистой системы на дозированные изометрические нагрузки у квалифицированных спортсменов / Т. С. Окулов, М. Н. Кондратьева, С. Л. Совершаева. *Экология человека*. 2009. №2. С. 50–52

17. Полатайко Ю. А. Радыш И. В. Вариабельность сердечного цикла у спортсменов в годичном цикле тренировок *Вестник ОГУ*. 2005. №2. С. 138–140.



18. Kirkesola G. Sling Exercise Therapy S-E-T. Et konsept for aktiv behandling og trening ved lidelser i muskel-skjelettapparatet *Fysioterapeuten* 2000. №12
19. Nasb M. Sling Suspension Therapy Utilization in Musculoskeletal Rehabilitation *Open Journal of Therapy and Rehabilitation*. 2016. №4. С. 99–116.
20. Sling Exercise for Chronic Low Back Pain: A Systematic Review and Meta-Analysis Y. Yue, et all. *Plos*. 2014. №11.

Chapter 3.

1. Баевский Р. М., Берсенева А. П. Донозологическая диагностика в оценке состояния здоровья // Валеология: диагностика, средства и практика обеспечения здоровья. – 1993. – № 6. – С. 33 – 48.
2. Горго Ю. П. Інформаційна обробка кардіоінтервалів людини для оцінки функціональних станів // Фізіол. журн. – 1998. – Т.44. – №.3. – С. 246-247.
3. Патент 14734 України МПК А61 В5/02/. Спосіб визначення функціонального віку організму людини / А. Л. Решетюк та ін.; заявник і патентовласник ДУ «Інститут геронтології НАМНУ». – № 200512330; заявл. 2005.12.21; опубл. 2005.03.15, Бюл. № 3.
4. Фролькіс В. В. Старение и витаукт, адаптация и дезадаптация / В. В. Фролькіс // Геронтология и гериатрия. – 1981. – С. 5 – 15.
5. Шликенридер, Петер Лыжный спорт / Петер Шликенридер , Кристоф Элберн. - М.: Тулома, 2008. – 288 с.
6. Харковлюк-Балакіна Н. В. Зміни психофізіологічного потенціалу людини при старінні / Н.В. Харковлюк-Балакіна // Проблеми старіння та довголіття. – К: ДУ "Ін-т геронтології НАМНУ", 2016.–Т 25, №4. – С. 318 – 329.
7. Batty GD, Shipley MJ, Kivimaki M, et al. Walking pace, leisure time physical activity, and resting heart rate in relation to disease-specific mortality in London: 40 years follow-up of the original Whitehall study. An update of our work with professor Jerry N. Morris (1910-2009). *Ann Epidemiol* 2010;20:661–9.
8. Yates T, Zaccardi F, Dhalwani NN, et al. Association of walking pace and handgrip strength with all-cause, cardiovascular, and cancer mortality: a UK Biobank observational study. *Eur Heart J* 2017;38:3232–40.
9. I-Min Lee. Association of step volume and intensity with all-cause mortality in older women / I-Min Lee, Eric J. Shiroma, Masamitsu Kamada et al // *JAMA: Intern Med*. – 2019; 179(8): 1105 –1112. doi:10.1001/jamainternmed.2019.0899
10. Stamatakis E. Self-rated walking pace and all-cause, cardiovascular disease and cancer mortality: individual participant pooled analysis of 50 225 walkers from



11 population British cohorts / Emmanuel Stamatakis, Paul Kelly, Tessa Strain, Elaine M Murtagh, Ding Ding, Marie H Murphy // *British Journal of Sports Medicine*. – 2018; 52: 761 – 768.

11. Patel A. V. Walking in relation to mortality in a large prospective cohort of older US adults / Alpa V. Patel, Janet S. Hildebrand, Corinne R. Leach, Kerem Shuval, Ying Wang, Susan M. Gapstur, et al. // *American Journal of Preventive Medicine*. – 2018. – Volume 54, Issue 1: 10 – 19.

Chapter 4.

A. Koschella, T. Heinze, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15**(2) 84-90 (2005). [http://dx. doi. org/10. 1590/S0104-14282005000200005](http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282005000200005).

R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Journal of the American Chemical Society*. **124**(18) 4974–4975 (2002). DOI: 10. 1021/ja025790m.

L. L. Fan, H. J. Li, Q. H. Chen, *International Journal of Molecular Sciences*, **15**(7) 12196–12216 (2014). doi: 10. 3390/ijms150712196.

A. Mehrkesh, A. T. Karunanithi, *Fluid Phase Equilibria*, **427**, 498-503 (2016). DOI:10. 1016/j. fluid. 2016. 07. 006.

J. Xiao, G. Chen and N. Li, *Molecules*, **23**(7) 1765 (2018). doi: 10. 3390/molecules23071765

A. Mishra, J. H. Clark, *Royal Society of Chemistry*, 2013. – 500 p.

C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discussions - Royal Society of Chemistry*, **154**, 9–27 (2012). DOI:10. 1039/C1FD00112D.

K. N. Price, US Pat. Application 20040077519.

A. Abbott, D. Davies, C. Capper, R. Rasheed, V. Tambyrajah, US Pat. Application, 0097755. 2004.

A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *Journal of the American Chemical Society*, **126**(29) 9142–9147 (2004). [https://doi. org/10. 1021/ ja048266j](https://doi.org/10.1021/ja048266j).

P. Wasserscheid, T. Welton, *Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany*. 2007. DOI:10. 1002/9783527621194.

P. Wasserscheid and W. Keim, *Angewandte Chemie International Edition*. **39**(21), 3772-3789 (2000).

F. Endres, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 5008-5009 (2012). DOI:10. 1039/C2CP90031A.

A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, T. Welton, *Green Chemistry*, **15** (3), 550-583 (2013). DO - 10. 1039/C2GC36364J

E. Klindtworth, I. Delidovich, R. Palkovits, *International Journal of Hydrogen*



Energy, **43**(45) 20772–20782 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.195>

J. Zeman, F. Uhlig, J. Smiatek, C. Holm, Journal of Physics: Condensed Matter, **29**(50), 504004 (2017). doi:10.1088/1361-648x/aa99c4.

A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, Chemical Communications, 70–71 (2003). <https://doi.org/10.1039/B210714G>.

A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson, Chemistry – A European Journal, **13**, 6495–6501 (2007). <https://doi.org/10.1002/chem.200601738>.

A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, Chemical Communications, 2010–2011 (2001). <https://doi.org/10.1039/B106357J>.

C. O. Adetunji, O. R. Mekanjuola, K. A. Arowora, S. S. Afolayan, J. B. Adetunji, International Journal of Scientific & Engineering Research, **3**(12), 164–172 (2012).

E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, Chem. Rev, **114**, 11060–11082 (2014). [dx.doi.org/10.1021/cr300162p](https://doi.org/10.1021/cr300162p).

A. Idris, R. Vijayaraghavan, U. A. Rana, A. F. Patti, D. R. MacFarlane, Green Chemistry, **16**, 2857–2864 (2014). doi: 10.1039/c4gc00213j.

D. Wang, X. H. Yang, R. C. Tang, F. Yao, Polymers, **10**(9), 993–1011 (2018). doi: 10.3390/polym10090993.

J. Chen, K. Vongsanga, X Wang, N. Byrne, Materials, **7**(9), 6158–6168 (2014). doi: 10.3390/ma7096158.

A. P. Abbott, O. Alaysuy, A. P. M. Antunes, A. C. Douglas, J. Guthrie-Strachan, W. R. Wise, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, **3**(6), 1241–1247 (2015). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00226>

Y. Xie, P. Hu, Y. Ben-David, D. Milstein, Angewandte Chemie International Edition, **58**(15), 5105–5109 (2019). DOI: 10.1002/anie.201901695.

www.scionix.co.uk.

H. Xie, S. Li, S. Zhang, Green Chemistry, **7**, 606–608 (2005). DOI:10.1039/B502547H.

N. Hameed, Q. Guo, Cellulose, **17**, 803–813 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9411-0>.

S. A. Forsyth, D. R. MacFarlane, R. J. Thomson and M. von Itzstein, Chemical Communications, 714–715 (2002). DOI:10.1039/B200306F.

D. M. Phillips, L. F. Drummy, D. G. Conrady, D. M. Fox, R. R. Naik, M. O. Stone, P. C. Trulove, H. C. De Long, R. A. Mantz, Journal of the American Chemical Society, **126**(44), 14350–14351 (2004). DOI: 10.1021/ja046079f.



- D. Wang, R-C. T. Ren-Cheng, *Materials Letters*, **231**, 217-220 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.056>
- R. Kalb, US Pat. 9,051,182, 2015.
- E. S Tzima, C. Filiou, S. D. Peteves, J. -B. Veyret, *European Communities*, 91 (2003). The Netherlands.
- P. Modisha, C. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, D. Bessarabov, *Energy & Fuels*, **33**(4), 2778–2796 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296>
- J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mkhulu, S. Liao, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(1), 289-311 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>.
- J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**(21), 2441-2452 (2006).
- M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *Journal of the American Chemical Society*, **128**(24), 7748-7749 (2006).
- W. R. H. Wright, E. R. Berkeley, L. R. Alden, R. T. Baker, L. G. Sneddon, *Chemical Communications*, **47**(11), 3177-3179 (2011).
- W. Chen, Z. Huang, G. Wu, T. He, Z. Li, J. Chen, P. Chen, *Journal of Materials Chemistry*, **A3**(21), 11411–11416 (2015). doi,10.1039/c5ta01158b.
- L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, **414**, 353–358 (2001). <https://doi.org/10.1038/35104634>.
- S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev*, **107**(10), 4111–4132 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0501846>.
- A. Staubitz, A. P. M. Robertson, and I. A. B Manners, *Chem. Rev*, **110**(7), 4079–4124 (2010). <https://doi.org/10.1021/cr100088b>.
- X. Chen, J-C. Zhao, S. G. Shore, *Acc. Chem. Res*, **46**(11), 2666–2675 (2013).
<https://doi.org/10.1021/ar400099g>.
- D. U. Bilge, A. Borane, *Energies*, **13**, 3071, 45 (2020). Doi. 10.3390/en13123071.
- J. Baitalow, G. Baumann, K. Wolf, Jaenicke-Röbber, G. Leitner, *Thermochimica Acta*, **391**(1–2), 159-168 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00173](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00173).
- W. Jianhui, L. Tao, W. Guotao, L. Wen, L. Yongfeng, C. Moysés Araújo, R. H Scheicher, A. Blomqvist, R. Ahuja, Z. Xiong, P. Yang, M. Gao, H. Pan, P. Chen, *Angew Chem Int Ed Engl*, **48**(32), 5828-5832 (2009). Doi. 10.1002/anie.200805264.
- M. P. Stracke, E. Günter, R. Cataluña, J. Dupont, *Energy Fuels*, **21**(3), 1695–1698 (2007). <https://doi.org/10.1021/ef060481t>.



- A. Doroodian, PhD Thesis, University of Munich, Germany, 121 (2010).
- A. Doroodian, J. E. Dengler, A. Genest, R. Notker, R. Bernhard, *Angew. Chem*, **49**, 1871-1873 (2010). <https://doi.org/10.1002/anie.200905359>.
- L. V. Titov, M. D. Levicheva, G. N. Dubikhina, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **8**, 1856-1859 (1976).
- L. Titov, L. Zhemchugova, *Russian Chemical Bulletin*, **12**(1), 2863-2864 (1996). DOI- 10.1007/BF01430663.
- T. J. Groshens, R. A. Hollinsa, *Chemical Communications*, **21**, 3089 – 3091 (2009). <https://doi.org/10.1039/B900376B>.
- J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorganic Syntheses*, **10**, 67-79 (1967). Doi. 10.1002/9780470132418.ch12.
- Xiongfei Zheng, Yanjing Yang, Mengxuan Li, Fengqi Zhao, Qinfen Gu, Xiaohua Ma, Yanhui Guo, *Chem. Commun*, **55**, 408—411 (2019).
- H. Gao, J. N. M. Shreeve, *Journal of Materials Chemistry*, **22**(22), 11022-11024 (2012). DOI, 10.1039/C2JM31627G.
- Tang Ziwei, Guo Yanhui, Li Shaofeng, Yu Xuebin, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**(7), 3188-3193 (2011). <https://doi.org/10.1021/jp111218t>
- Z. Huang, M. Eagles, S. Porter, E. G. Sorte, B. Billet, R. L. Corey, M. S. Conradi, J. -C. Zhao, *Dalton Trans*, **42**, 701–708 (2013).
- R. Yamaguchi, US Pat. 9,856,282, 2018.
- Y. Nakata, US Pat. Application 20170362084.
- K. P. Brooks, R. P. Pires, K. L. Simmons, *Journal of Power Sources*. 271. PNNL-SA-103265, (2014). doi,10.1016/j.jpowsour.2014.07.186
- R. Kalb, US Pat. 9,868,635, 2018
- R. Mohtadi, US Pat. 9,362,593, 2016.
- K. P. Brooks, J. D. Holladay, K. L. Simmons, D. R. Herling, US Pat. Application 20120174984 A1. Jul 12, (2012).
- R. F Mohtadi, S. Premkumar, US Pat. 8,771,635, 2014.
- D. G. Casey, US Pat. 8,061,392, 2011.
- J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf, *Thermochimica Acta*, **430**(1-2), 9–14 (2005). doi,10.1016/j.tca.2004.12.002
- R. Kalb, A. Kraynov, US Pat. 9,868,635, 2018
- Th. Strassner, US Pat. 9,260,397, 2016.
- J. Kumeľan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer, *J. Chem. Eng*, **51**(1), 11–14 (2006).
- H. Corte, O. Netz, H. Heller, M. Lange, US Pat. 3,856,715, 1974.
- M. A. Mitchell, T. W. Beihofferet, US Pat. 6,087,448, 2000.



P. K. Dhal, S. R. Holmes-Farley, J. S. Petersen, US Patent 6,294,163, 2001.

A. M. Heintz, B. M. Novak, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. , Div. Polym. Chem.), **39**(2), 429 (1998).

F. Stockel, US Pat. 5,637,681, 1997.

Y. Hu, Y. Du, J. Yang, J. Kennedy, X. Wang, L. Wang, Carbohydrate Polymers, **67**(1), 66–72 (2007). Doi. 10. 1016/j. carbpol. 2006. 04. 015.

Ying Hu, Jun Cai, Yumin Du, Jianguo Lin, Changgao Wang, Kejuan Xiong J. Appl. Polym. Sci, **112**(6), 3522-3528 (2009). <https://doi.org/10.1002/app.29959>.

X. Zhai, P. Sun, Y. Luo, C. Ma, J. Xu, W. Liu, Journal of Applied Polymer Science, **121**(6), 3569–3578 (2011). Doi. 10. 1002/app. 34156.

S. Baker US Pat Application 20070281904

H I. M. elander, E. L. Nurmiäho-Lassila, R. Ahvenainen, J. Rhoades, S. Roller Int. J. Food Microbiology, **71**(2-3), 235-44 (2001). doi 10. 1016/s0168-1605(01)00609-2.

J. M. Sarapas, C. M. Backlund, B. M. deRonde, L. M. Minter, G. N. Tew, Chemistry - A European Journal, **23**(28), 6858–6863 (2017). doi,10. 1002/chem. 201700423.

G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Polymer, **49**(5), 1079-1131. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.11.020>

T. V. Sakhno, N. N. Barashkov, I. S. Irgibaeva, S. Mendigaliyeva, D. S. Bostan, Advances in Chemical Engineering and Science, **10**, 40-51 (2020), <https://www.scirp.org/journal/aces>.

S. F. Timmons, C. R. Blanchard, R. A. Smith, US. Pat. 6,159,495. 2000.

Jr. C. J. Fritchie, R. K. McMullan, Acta Crystallographica Section B, **37**(5), 1086-1091 (1981). doi. org/10. 1107/S0567740881005116.

J. A. Damavandi. , K. B. Bahador. , A. Mohammad, M. A. Zolfigol, Synlett, **6**(6), 933-934 (2002). DOI, 10. 1055/s-2002-31903.

E. G. Bendit, Journal of the Textile Institute Transactions, **51**, T544-T561 (1960). doi. org/10. 1080/19447026008662584.

A. Shavandi, T. H. Silva, A. A. Bekhit, A. E. A. Bekhit, Biomaterials Science, **5**(9), 1699-1735 (2017). doi, 10. 1039/c7bm00411g.

J. G. Rouse, M. E. Van Dyke, Materials (Basel), **3**(2), 999–1014 (2010). doi,10. 3390/ma3020999.

N. N. Barashkov, I. S. Irgibaeva, A. Mantel, T. S. Novikova, Document ID, 13084 Program Area, PHYS, Division of Physical Chemistry

Shadpour Mallakpour and Mohammad Dinari Chapter 1 Ionic Liquids as Green Solvents, Progress and Prospects A. Mohammad and Inamuddin (eds.), Green



Solvents II, Properties 1 and Applications of Ionic Liquids. 2012. DOI 10.1007/978-94-007-2891-2_1,t

I. Irgibaeva, B. Barashkov, T. Sakhno, A. Mantel, S. Mendigaliyeva, I. Barashkova, Y. Sakhno, *Advances in Chemical Engineering and Science*, **10**, 201-209 (2020) <https://www.scirp.org/journal/aces>. https://www.scirp.org/pdf/aces_2020071316101859.pdf.

R. P. Swatloski, US Pat. 6,824,599, 2004.

S. E. Hecht, US Pat. Application. 20060241287.

E. Hadjoudis, in *Photochromism, Molecules and Systems*, Ed by H. Durr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 685 (1990).

E. Hadjoudis, I. M. Mavridis, *Chemical Society Reviews*, **33**, 579-588 (2004). doi,10.1039/b303644h.

E. Hadjoudis, M. Vittorakis, I. Moustakali-Mavridis, *Tetrahedron*, **43**(7), 1345–1360 (1987). doi,10.1016/s0040-4020(01)90255-8.

M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, S. Flavian, *Journal of the Chemical Society* 2041-2051 (1964). doi,10.1039/jr9640002041

H. J. Byker, F. A. Millett, J. R. Ogburn, P. H. Vander, D. A. Griend, B. S. Veldkamp, D. D. Winkle, Pat USA 7,525,717, 2009.

G. D. Vander, P. H. Jr. Ogburn, F. A. Millett, F. C. Millett, D. D. Winkle, H. J. Byker, US Pat. Application 20080100902. WO 2008/028128 A.

S. J. Osborne, S. Wellens, C. Ward, S. Felton, R. M. Bowman, K. Binnemans, M. Swadzba-Kwasny, H. Q. N. Gunaratne, P. Nockemann, *Dalton Trans*, **44**, 11286–11289 (2015).

F. Billeci, H. Q. N. Gunaratne, F. D'Anna, G. G. Morgan, K. R. Seddon, N. V. Plechkova, *Green Chem*, **21**, 1412-1416 (2019).

N. N. Barashkov, I. S. Irgibaeva, A. Mantel, T. S. Novikova, Presentation on 239th ACS Meeting, San Francisco, CA, 2010.

D. Daly, US Pat. Application 20060269695.

M. H. Abraham, *J. Environ. Monit*, **5**, 747-752 (2003).

M. H. Abraham, A. Ibrahim, A. M. Zissimos, *Journal of Chromatography A*, **1037**, 29–47 (2004).

J. T. Gorke, US Pat. Application 2009/0117628.

N. N. Barashkov, I. S. Irgibaeva, A. Mantel, T. S. Novikova, Presentation on ACS Meeting, Spring, 2011.

R. N. Macnair, *Journal of Organic Chemistry*, **33**(5), 1945–1947 (1968). doi,10.1021/jo01269a052.

R. N. Macnair, *Photochem. & Photobiol*, **5**, 779-797 (1967).



J. B. Conant, N. M. Bigelow, *Journal of the American Chemical Society*. **53**(2), 676-690 (1931).

N. N. Barashkov, US Provisional Patent Application 61/204,911, 2009.

Chapter 5.

1. Hoffman A.S. Hydrogels for biomedical applications // *Advanced Drug Delivery reviews*. — 2002. — Vol.43. — 3-12 p.

2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров // —Москва. —изд. Химия, —1974.— 256 с.

3. V.I. Lozinsky, "Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and application", *RUSS CHEM REV*, 2002, **71** (6), 489–511

4. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. – 1998. – Т.67, № 7. – С. 641–655.

5. Wichterle O., Lim D. Hydrophilic gels for biological use // *Nature*. — 1960. —Vol.185. — 117-118 p.

6. Park K., Shalaby W.S.W. Biodegradable hydrogels for drug delivery // — Basle: Technomic Publishing Co., —1993. — 252 p

7. Gun'ko V. M. Cryogels: morphological, structural and adsorption characterisation / V.M. Gun'ko, I. N. Savina, S. V. Mikhlovsky // *Advances in colloid and interface science*. – 2013. – Т. 187. – p. 1-46.

8. В.И.Лозинский. Дис. д-ра хим. наук // ИНЭОС РАН, Москва, —1994

9. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе // А.Ф.Николаев. –2-е изд.– М.; Л.: Химия, — 1966. — 768 с.

10. M. Makarenko, D. Mukha, A. Gilep , S. Usanov Polymer composite cryogels as matrices for pharmaceutically active compounds // *International Scientific and Technical Conference "Polymer Composites and Tribology"* (Polikomtrib - 2011). — Gomel, Belarus.

11. К.Г. Скрыбин, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова, Хитин и хитозан: получение, свойства и применение // —Наука, —Москва, —2002.—368 с

12. Л.С. Гальбрайт. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // *Соросовский образовательный журнал*. —2001. — 7, 1, —с. 51-56

13. A. Chhatr, J. Bajpai & A.K. Bajpai. Designing polysaccharide-based antibacterial biomaterials for wound healing applications // *Biomatter*, — 1:2, — 2011. — p. 189-197

14. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Полиэлектролитные комплексы // *Успехи химии и физики полимеров*. М.: Химия, —1973. — С. 3-30.

15. Gun'ko, V. M., Zarko, V. I., Pakhlov, E. M., Matkovsky, A. K., Remez, O.



S., Charnas, B., & Skubiszewska-Zięba, J. Low-temperature high-pressure cryogelation of nanooxides // Journal of Sol-Gel Science and Technology, — 2014. —74(1), —p. 45–54.

16. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Zarko, V. I., Pakhlov, E. M., Matkovsky, A. K., Oranska, O. I., Skubiszewska-Zięba, J. Cryogelation of individual and complex nanooxides under different conditions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, —2014. — 456, —p. 261–272.

17. Gun'ko, V.M. Turov, V.V. Zarko, V.I. Prykhod'ko, G.P. Remez, O.S. Leboda, R. Skubiszewska-Zieba, J., Pakhlov, E.M. and Blitz, Jonathan, "High-pressure cryogelation of nanosilica and surface properties of cryosilicas" (2013). // Faculty Research and Creative Activity. —21.

18. Mills A. The freezing bomb // Phys Educ. —2010. — 45. — p. 153–157.

Chapter 6.

1. Национальные проекты: целевые показатели и основные результаты // На основе паспортов национальных проектов, утвержденных президиумом Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и национальным проектам 24 декабря 2018 г. [Электронный ресурс] – Режим доступа:

<http://static.government.ru/media/files/p7nn2CS0pVhvQ98OOwAt2dzCIAietQih.pdf> (дата обращения: 7.01.2020).

2. Правила и методика подсчета объемов строительных работ. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://piter-smeta.ru/wp-content/smeta/smetnoe%20delo/pravila.pdf> (дата обращения: 9.02.2020).

3. GRUPOFEM. La nueva legislación de residuos de la Unión Europea. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://grupofem.es/2017/02/22/la-ue-exige-que-el-70-de-los-rcd-sea-reciclado-en-el-ano-2020/> (дата обращения: 9.01.2020).

4. United States Environmental Protection Agency. Sustainable Management of Construction and Demolition Materials. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.epa.gov/smm/sustainable-management-construction-and-demolition-materials> (дата обращения: 9.01.2020).

5. North America's Wood Reuse & Recycling Directory. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://reusewood.org> (дата обращения: 10.01.2020).

6. Федеральный закон от 24.06.1998 N 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления".

7. Новости Хабаровска. «Мэрия Хабаровска ускорит срок расселения



жителей из аварийных бараков» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.dvnovosti.ru/khab/2019/11/22/107290/#ixzz6B71liGwn> (дата обращения: 5.01.2020).

8. СП 325.1325800.2017 Здания и сооружения. Правила производства работ при демонтаже и утилизации.

9. Лунев Г.Г., Прохоцкий Ю.М. Вторичные строительные ресурсы: эколого-экономический подход к классификации // Компетентность. 2019. №7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vtorichnye-stroitelnye-resursy-ekologo-ekonomicheskij-podhod-k-klassifikatsii> (дата обращения: 16.01.2020).

10. Олейник С.П., Чулков В.О. Управление обращением с отходами строительства и сноса // Интернет-журнал «Отходы и ресурсы» Том 3, No1 (2016) <http://resources.today/PDF/03RRO116.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

11. Серии 1-244 и 1-245 Виды и планировки. Государственные архитектурные мастерские. Типовой проект № 1-244-1. 8-кв. деревянный дом. Разработан "Леспроектом" в 1948 г. Архитектор Юрий Владимирович Щуко. Инженер Богаткин.

12. Открытое акционерное общество «Проектно-конструкторский и технологический институт промышленного строительства - ОАО ПКТИпромстрой» // ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА НА ДЕМОНТАЖ ПЕРЕКРЫТИЙ ПО ДЕРЕВЯННЫМ БАЛКАМ РЕКОНСТРУИРУЕМЫХ ЗДАНИЙ 133-06 ТК. 2006 г.

13. Сергиенко Андрей Владиславович, Яцун Ирина Валерьевна Обзор способов использования отходов деревообработки в России // Наука и образование сегодня. 2017. №1 (12). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obzor-sposobov-ispolzovaniya-othodov-derevoobrabotki-v-rossii> (дата обращения: 16.01.2020).

14. Печенкин Артем Юрьевич, Карцев Игорь Игоревич, Колтунов Антон Сергеевич, Куценко Ольга Ивановна Исследование свойств строительных материалов на основе древесных отходов // Современные материалы, техника и технологии. 2016. №5 (8). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-svoystv-stroitelnyh-materialov-na-osnove-drevesnyh-othodov> (дата обращения: 16.01.2020).

15. Bergman, Richard D.; Falk, Robert H.; Salazar, James; Gu, Hongmei; Napier, Thomas R.; Meil, Jamie. 2013. Life-cycle energy and GHG emissions for new and recovered softwood framing lumber and hardwood flooring considering end-of-life scenarios. Research Paper FPL-RP-672. Madison, WI: U.S. Department of



Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 33 p.

16. Шепелев, А. М. Штукатурные работы : учебник / А. М. Шепелев. - 4-е изд., перераб. и доп. - М. : Профтехиздат, 1963. - 320 с.

17. МУ 2.1.7.1185-03 "Сбор, транспортирование, захоронение асбестосодержащих отходов" (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 23 января 2003 г.), действующем на основании письма Роспотребнадзора от 16.05.07 № 0100/4961-07-32.

18. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ; СП 2.1.7.1038-01 Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов.

19. Colangelo, Francesco & Cioffi, Raffaele & Lavorgna, Marino & Verdolotti, Letizia & De Stefano, Luca. (2011). Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste. Journal of hazardous materials. 195. 391-7. 10.1016/j.jhazmat.2011.08.057.

20. Орешкин Д.В., Попов К.Н., Лиляк А.И., Межов А.Г. Утилизация асбестоцементных отходов в строительстве // Вестник МГСУ. 2011. №1-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/utilizatsiya-asbestotsementnyh-othodov-v-stroitelstve-1> (дата обращения: 16.01.2020).

21. Комплекс градостроительной политики и строительства города Москвы. Программа реновации жилья. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://stroim.mos.ru/novaia-proghramma-rienovatsii-piatietazhiek> (дата обращения: 10.01.2020).

22. Санитарные правила СП 2.1.7.1038-01 «Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов»

23. Батдалов М.М., Хадисов В.Х. Использование кирпичного боя для производства строительных композитов // Вестник ДГТУ. Технические науки. 2011. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-kirpichnogo-boya-dlya-proizvodstva-stroitelnyh-kompozitov> (дата обращения: 16.01.2020).

24. Аникеев Владимир Ильич // RU2430121C2 СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ // Российский патент 2011 года по МПК C08J11/04 C08L101/00 публикация патента: 27.09.2011г. (дата обращения: 16.01.2020).

25. Еренков Олег Юрьевич, Богачев Анатолий Петрович, Петрова Светлана Ивановна, Полякова Анастасия Александровна // RU2573871C2 СПОСОБ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПВХ Российский патент 2016 года по МПК B29B17/04 B29C47/08 B03B9/06 B29C67/00 B29K27/06 публикация патента: 27.01.2016г. (дата обращения: 16.01.2020).

26. Кряжев А.М., Шпаков Ф.В., Глазунов А.И. // RU2019607C1 СПОСОБ



ПЕРЕРАБОТКИ БУМАЖНЫХ ОТХОДОВ // Патент на изобретение RU 2019607 С1, 15.09.1994. Заявка № 5046098/12 от 04.06.1992.] (дата обращения: 16.01.2020).

27. Фомин А., // «Вторичное стекло в экономике замкнутого цикла» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://knopka-r.ru/2018/09/05/cycle-esonomu/> (дата обращения: 16.01.2020).

28. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.

29. Сагдеева Г.С., Патракова Г.Р. Переработка отходов производства и потребления с использованием их ресурсного потенциала // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/pererabotka-othodov-proizvodstva-i-potrebleniya-s-ispolzovaniem-ih-resursnogo-potentsiala> (дата обращения: 16.01.2020).

30. Асадуллина З. У., Исмаилов С. А., Яковлев В. В. Техно-экономические и экологические преимущества природоохранной технологии // Баш. хим. ж.. 2012. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehniko-ekonomicheskie-i-ekologicheskie-preimuschestva-prirodoohrannoy-tehnologii> (дата обращения: 16.01.2020).

31. Яковлев В. В., Асадуллина З. У. Асфальтобетоны на битумном вяжущем, полученном из отходов ремонта кровель // Баш. хим. ж.. 2011. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/asfaltobetonny-na-bitumnom-vyazhuschem-poluchennom-iz-othodov-remonta-krovel> (дата обращения: 16.01.2020).

32. Федеральный закон от 22.08.2004 №122-ФЗ «О внесении изменений в законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу некоторых законодательных актов Российской Федерации в связи с принятием федеральных законов «О внесении изменений и дополнений в Федеральный закон «Об общих принципах организации законодательных (представительных) и исполнительных органов государственной власти субъектов Российской Федерации» и «Об общих принципах организации местного самоуправления в Российской Федерации»/ [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://zakonbase.ru/zakony/122-fz-ot-2010-07-22-o-vnesenii/?print=1>. Дата обращения 17.10.2019.

Chapter 7.

1. Краснов В.П. Розподіл ^{137}Cs у лісових екосистемах Полісся України / В.П. Краснов, Т.В. Курбет, М.Б. Корбут, О.Л. Бойко // Агроєкологічний журнал. – 2016. – №1. – С.82-87.



2. Проневич В.А. Міграція ^{137}Cs У лісових біоценозах Полісся / В.А. Проневич // Науковий вісник НЛТУ України. – 2014. – Вип. 24.7. С.145-150
3. Дворник А.М. Комплексная модель поведения долгоживущих радионуклидов в лесных экосистемах / А.М. Дворник, А.А. Дворник // Проблемы лесоведения и лесоводства: Сборник научных трудов ИЛ НАН Беларуси. Выпуск 76. – Гомель: Институт леса НАН Беларуси, 2016. – С. 380-385.
4. Кудин М.В. Современное состояние сосновых лесов Белорусского сектора зоны отчуждения Чернобыльской АЭС / М.В. Кудин // Проблемы лесоведения и лесоводства: Сборник научных трудов ИЛ НАН Беларуси. Выпуск 75. – Гомель: Институт леса НАН Беларуси, 2015. – С. 468-479.
5. Гарбарук Д.К. Распределение запаса ^{137}Cs в лесной подстилке и почве доминирующих типов леса сосновой формации ближней зоны аварии на Чернобыльской АЭС / Д.К. Гарбарук // Проблемы лесоведения и лесоводства: Сборник научных трудов ИЛ НАН Беларуси. Выпуск 75. – Гомель: Институт леса НАН Беларуси, 2015. – С. 412-419.
6. Jönsson M. Modelling the external radiation exposure from the Chernobyl fallout using data from the Swedish municipality measurement system / M. Jönsson, M. Tondel, M. Lsaksson, R. Finck, R. Wålander, A. Mamour, C. Rääf // Journal of Environmental Radioactivity, Volumes 178–179. November 2017. – P.16-27.
7. Weimer R. N. Temporal and Spatial Variation of Radiocaesium in Moose (Alces alces) Following the Chernobyl Fallout in Sweden / R. N. Weimer // Department of Aquatic Sciences and Assessment, Swedish University of Agricultural Sciences, August 2015, 48 P.
8. Булко Н.И. О состоянии лесов и лесных земель зон отселения в контексте возможностей их реабилитации / Н.И. Булко, И.А. Машков, Н.В. Толкачева, Н.В. Москаленко, А.К. Козлов // Проблемы лесоведения и лесоводства: Сборник научных трудов ИЛ НАН Беларуси. Выпуск 76. – Гомель: Институт леса НАН Беларуси, 2016. – С. 363-370.
9. V. Yoschenko Radiocesium distributions and fluxes in the forest ecosystems of Chernobyl and Fukushima / V. Yoschenko, K. Nanba, A. Konoplev, T. Takase, V., M. Zheleznyak // Geophysical Research Abstracts Vol. 17, EGU2015-12492-1, 2015
10. Краснов В.П. Методологічні основи реабілітації лісових екосистем, забруднених радіонуклідами / В.П. Краснов, В.П. Ландін // Збалансоване природокористування. 2013. – № 2–3. С.33-39.
11. Душа-Гудым С.И. Лесные пожары на территориях загрязненных радионуклидами / С.И. Душа-Гудым. М.: ВНИИЦлесресурс. 1993. – 52 с.



12. Душа-Гудым С.И. Радиоактивные лесные пожары / С.И. Душа-Гудым. М.: ВНИИЦлесресурс. 1999. – 160 с.

Chapter 8.

1. Иванина Л. И. Семейство амариллисовые (Amaryllidaceae). Жизнь растений. Т.6. Цветковые растения. / под. ред. А.Л.Тахтаджяна. – М.: Просвещение, 1982. – С. 104-116.

2. Тахтаджян А. Л. Система магнолиофитов. – Л.: Наука, 1987. – 439с.

3. Adanson M. Familles des plantes. Paris: Vincent, 1763. – 640 s.

4. Baker J. G. Handbook of the Amaryllideæ including the Alstrœmerieæ and Agaveæ. London: Bell, 1888. – 216 p.

5. Bentham G.; Hooker J.D. Genera plantarum ad exemplaria imprimis in herbariis kewensibus servata definita (3 vols. 1865–1883). – London: L Reeve & Co, 1883. – 1258 p.

6. Brown R. Prodromus florae Novae Hollandiae et Insulae Van-Diemen, exhibens characteres plantarum. – London: Taylor, 1810. – 590 p.

7. Byng J. W. The Flowering Plants Handbook: A Practical Guide to Families and Genera of the World. – Plant Gateway Ltd, 2014. – 619 p.

8. Candolle A. P. de Théorie élémentaire de la botanique, ou exposition des principes de la classification naturelle et de l'art de décrire et d'étudier les végétaux. – A Paris, 1813. – 500 p.

9. Chase M. W., Reveal J. L., Fay M. F. A sybfamilial classification the expanded Asparagales families Amaryllidaceae, Asparagaceae and Xanthorrhoeaceae // Bot. G. Linn. Soc., 2009. – Vol. 161, № 5. – P. 132-136.

10. Chase M. W. Monocot relationships: an overview // Amer. G. Bot., 2004. – Vol.91, № 10. – P. 1645-1655.

11. Cronquist A. An integrated system of classification of flowering plants. – New York Botanical Garden, Columbia University Press, New York, NY, 1981. – 1262 p.

12. Dahlgren R. M., Clifford H. T., Yeo P. Z. The families of monocotyledons. – New York: Springer, 1985. – Vol. 12. – 520 p.

13. Dahlgren R. M., Clifford H. T., Yeo P. Z. The Families of the Monocotyledons: Structure, Evolution and Taxonomy. – Berlin: Springer Verlag. – 1985. – 520p.

14. Daumann E. Das Blütennektarium der Monocotyledonen unter besonderer Berücksichtigung seiner systematischen und phylogenetischen Bedeutung. Feddes Repert. – 1970; 80(H. 7-8). – S. 463–590.



15. Dimitri M. Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería. Tomo I. Descripción de plantas cultivadas. Buenos Aires: Editorial ACME S.A.C.I. see Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería, 1987. – 1163 p.
16. Eichler A. W. Bluthendiagramme. – Leipzig: Engelmann, 1975. – T. 1. – 348 S.
17. Eichler A. W. Syllabus der vorlesungen über Phanerogamen Kunde. – Kiel: Schwerische Buchhandlung, 1876. – 36 S.
18. Engler A. Sylbabus der Pflancenfamilien. – Berlin: Borntraeger, 1892. – T. 23. – 184 S.
19. Engler A. Syllabus der Pflanzenfamilien. – Berlin: Borntraeger, 1904. – 237 S.
20. Fay M. F., Chase M.W. Resurrection of Themidaceae for the Brodiaea alliance, and Recircumscription of Alliaceae, Amaryllidaceae and Agapanthoideae // Taxon. – 1996. – Vol. 45 (3). – P. 441-451
21. Gray S. F. A natural arrangement of British plants: according to their relations to each other as pointed out by Jussieu, De Candolle, Brown, &c. including those cultivated for use; with an introduction to botany, in which the terms newly introduced are explained. – London: Baldwin, 1821. – 902 p.
22. Herbert W. Amaryllidaceae: Preceded by an Attempt to Arrange the Monocotyledonous Orders, and Followed by a Treatise on Cross-bred Vegetables, and Supplement. – London: Ridgway, 1837. – 428 p.
23. Hickey M., King C. Common families of flowering plants. – Cambridge: Cambridge University Press, 1997. – 226 p.
24. Hutchinson J. The families of flowering plants. II. Monocotyledons. – London: Macmilan, 1934. – 234 p.
25. Jaume S.-H. Exposition de familles naturelles. Paris: Treutel et Würtz, 1805. – 748 p.
26. Jussieu A. L. Genera Plantarum, secundum ordines naturales disposita juxta methodum in Horto Regio Parisiensi exaratam. Paris: apud viduam Herissant et Theophilum Barrois, 1789. – 498 p.
27. Kubitzki K., Rudal P.J., Chase M.S. Systematics and Evolution. The families and genera of vascular plants. – 1998. – Vol. III. – P. 23-33.
28. Lindley J. An introduction to the natural system of botany: or, A systematic view of the organization, natural affinities, and geographical distribution, of the whole vegetable kingdom: together with the uses of the most important species in medicine, the arts, and rural or domestic economy. – London: Longman, 1830. – 393 p.



29. Lindley J. The Vegetable Kingdom: or, the structure, classification, and uses of plants, illustrated upon the natural system. London: Bradbury, 1846. – 908 p.
30. Linnaeus C. Species plantarum, exhibentes plantas rite cognitatas, ad genera relatas, cum differentiis specificis, nominibus trivialibus, synonymis selectis, locis natalibus, secundum systema sexuale digestas. – Holmiae : L. Salvius, 1753. – Vol. I. – 1-560 s
31. Lotsy J. P. Vorträge über botanische stammesgeschichte, gehalten an der Reichsuniversität zu Leiden. Ein lehrbuch der pflanzen-systematick. III Cormophyta Siphonogamia. – Jena: G. Fischer, 1911. – 828 s.
32. McGary M. J. Bulbs of North America. – Timber Press, 2001
33. Meerow A. W., Fay M. F., Chase M. W., Guy C. L., Li Q.-B., Snijman D., Yang S.-L. Phylogeny of Amaryllidaceae: Molecules and morphology // Monocots: Systematics and Evolution. 2000. – pp. 372-386.
34. Meerow A.W., Fay M.F.; Guy, C.L.; Li, Q.-B.; Zaman, F.Q.; Chase, M.W. Systematics of Amaryllidaceae based on cladistic analysis of plastid rbcL and trnL-F sequence data // Am. J. Bot., 1999. – Vol. 86 (9). – 1325-1345
35. Meerow A. W. Snijman D. A. Flowering Plants Monocotyledons. 1998. – pp. 83-110.
36. Rahn K. Alliaceae // The Families and Genera of Vascular Plants, III Flowering Plants, Monocotyledons, No. III, 1998. – p. 70-78
37. Rina K., Hiroshi O. Ornamental Geophytes: From Basic Science to Sustainable Production. – CRC Press, 2012. – 597 p.
38. Stuessy T. F. Plant Taxonomy: The Systematic Evaluation of Comparative Data. – Columbia University Press, 2009. – 514 p.
39. Takhtajan A. Flowering plants. – Springer, 2009. – 871 p.
40. The angiosperm phylogeny group. An ordinal classification // Ann. Mo. Bot. Garden. – 1998. – Vol. 85, № 4. – P. 531-553.
41. The angiosperm phylogeny group. An update of the angiosperm phylogeny group classification for the orders and families of flowering plants APG II // Bot. J. Linn. Soc. – 2003. – Vol. 141, № 4. – P. 399 - 436.
42. The angiosperm phylogeny group. An update of the angiosperm phylogeny group classification for the orders and families of flowering plants APG III // Bot. J. Linn. Soc. – 2009. – 161, № 2. – P. 105-121.
43. Thorne R.F. A phylogenetic classification of the Angiospermae // Evol. Biol., 1976. – Vol. 9. – P.35-106.
44. Thorne R. F., Reveal J. L. An updated classification of the class Magnoliopsida // Bot. Rev., 2007. – Vol. 73, № 2. – P.67-182.



45. Traub H. P. Genera of the Amaryllidaceae. – La Jolla, California: American Plant Life Society, 1963. – pp. 15-43
46. Wettstein R. Handbuch der systematischen Botanik. – Leipzig; Wien: Deuticke, 1901. – T. 4. – 201 S.

Chapter 9.

1. Бурштинська Х.В., Шевчук В.М. Методика дослідження зміщень русла ріки Дністер. Геодезія, картографія і аерофотознімання. 2012, Вип. 76. С. 102-110.
2. Ободовский А.Г., Данько К.Ю., Почаевец Е.А., Порохивнык Т.А. Оценка современных колебаний водности рек Украинских Карпат в условиях изменений климата. Сб. науч. ст. Международной научн. конф. 5 – 8 мая 2015 г., Минск, 2015. С. 57-59
3. Горбачова Л.О., Барандіч С.Л. Просторово-часова мінливість максимального стоку води весняного водопілля та паводків змішаного походження річок України. Наук. праці Укр НДГМІ, 2016, Вип. 269. С. 107-114.
4. Остякова А. В., Каган П. Б. Экологические аспекты инженерных мероприятий по регулированию стока воды, реформированию русла и его очистке от загрязненных донных отложений. Научно-практический Интернет-журнал «Наука. Строительство. Образование». 2011. № 2. С. 1–8.
5. Шевчук В. М., Бурштинська Х. В. Методика моніторингу рік на урбанізованих територіях. Геодез., картогр. і аерофотознімання: укр. міжвід. наук.-техн. зб., 2011. Вип. 75. С. 73-82.
6. Snitynskyi Volodymyr, Khirivskyi Petro, Hnativ Ihor, Yakhno Oleh, Hnativ Roman Changing aquatic ecological systems of the foothills of the Dniester river basin under anthropogenic loading. INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE 15 – 16 November 2019, GABROVO. P. 279-283.
7. Іванов Євген Геокадастрові дослідження гірничопромислових територій: Монографія. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 372 с.
8. Український гідрометеорологічний центр
http://dnister.meteo.gov.ua/ua/hydro_operational_data#meteo-data-table
9. Дубіс Л. Ф., Ковальчук І. П., Михнович А. В. Небезпечні процеси у басейнових системах українських Карпат: поширення, інтенсивність розвитку, вплив на екологічний стан річкових русел. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. Наук. Збірник. 2006. Том 11. С. 59–69.



Chapter 10.

1. M. Deziani, Kh. Rahmani, S. J. Mirrezaei Roudaki & M. Kordloo, M. (2017) Feasibility study for reduce water evaporative loss in a power plant cooling tower by using air to Air heat exchanger with auxiliary Fan. Desalination Volume 40616, 119-124.
2. Reza Alizadeh kheneslu, Ali Jahangiri & Mohammad Ameri (2020) Interaction effects of natural draft dry cooling tower (NDDCT) performance and 4E (energy, exergy, economic and environmental) analysis of steam power plant under different climatic conditions. Sustainable Energy Technologies and Assessments Volume 37, 2020 Article 100599.
3. Peixin Dong, Xiaoxiao Li, Kamel Hooman, Yubiao Sun, & Hal Gurgenci. (2019) The crosswind effects on the start-up process of natural draft dry cooling towers in dispatchable power plants. International Journal of Heat and Mass Transfer Volume 135, Pages 950-961.
4. Z. Nourani, A. Naserbegi, Sh. Tayyebi & M. Aghaie. (2019) Thermodynamic evaluation of hybrid cooling towers based on ambient temperature. Thermal Science and Engineering Progress Volume 14, Article 100406.
5. A. Jahangiri, M. M. Yahyaabadi, & A. Sharif. (2019) Exergy and economic analysis of using the flue gas injection system of a combined cycle power plant into the Heller Tower to improve the power plant performance. Journal of Cleaner Production, Volume 2331, Pages 695-710.
6. Peixin Dong, Antonio S. Kaiser, Zhiqiang Guan, Xiaoxiao Li & Kamel Hooman. (2019) A novel method to predict the transient start-up time for natural draft dry cooling towers in dispatchable power plants. International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 145, Article 118794.
7. Xiaoxiao Li, Hal Gurgenci, Zhiqiang Guan, Xurong Wang & Sam Duniam. (2017) Measurements of crosswind influence on a natural draft dry cooling tower for a solar thermal power plant. Applied Energy Volume 20615 Pages 1169-1183.
8. Peixin Dong, Xiaoxiao Li, Zhiqiang Guan, & Hal Gurgenci. (2018) The transient start-up process of natural draft dry cooling towers in dispatchable thermal power plants. International Journal of Heat and Mass Transfer Volume 123 Pages 201-212.
9. «Tipovaya metodika ispyitaniy gradiren i ohladitelnyih bashen» MT 701000088-86. Utverzhdeniye Soyuztehenenergo Moskva 1986 g.
10. «Metodicheskie ukazaniya po ispyitaniyu tsirkulyatsionnyih nasosov i sistem tsirkulyatsionnogo vodosnabzheniya paroturbinnnyih ustanovok elektrostantsiy» MU 34-70-002-82. Utverzhdeniye Soyuztehenenergo Moskva 1986 g.



11. Bosak M., Cherniuk V., Matlai I., Bihun I. (2019) Studying the mutual interaction of hydraulic characteristics of water distributing pipelines and their spraying devices in the coolers at energy units. Eastern-European Journal of Enterpricse Technologies. – 2019. – № 3/8 (99). – Pages 23-29.



SCIENTIFIC EDITION

MONOGRAPH
ERBE DER EUROPÄISCHEN WISSENSCHAFT
MEDIZIN, CHEMIE, BIOLOGIE, ÖKOLOGIE, LANDWIRTSCHAFT
HERITAGE OF EUROPEAN SCIENCE
MEDICINE, CHEMISTRY, BIOLOGY, ECOLOGY, AGRICULTURE

MONOGRAPHIC SERIES «EUROPEAN SCIENCE»
BOOK 2. PART 4

Authors:

Barashkov N. (4), Bosak M.P. (10), Davydova I.V. (7), Dikhtiaruk E. (5), Fishchuk O.S. (8),
Grebenyuk A. (5), Hnativ I.R. (9), Hnativ R.M. (9), Irgibaeva I. (4),
Kharkovliuk-Balakina N. (3), Khirivskyi P.R. (9), Kulesha N.P. (1), Lyakh M.V. (2),
Lyakh Y.Y. (2), Maksimchuk R.A. (2), Matkovsky A. (5), Medvydchuk K.V. (3),
Melnychuk V.O. (2), Mendigaliyeva S. (4), Paientko V. (5), Pasichnikov V.E. (6),
Pitsyshyn B.S. (10), Sakhno T. (4), Snitynskyi V.V. (9), Vdovychuk S.M. (10),
Yakhno O.M. (9)

The scientific achievements of the authors of the monograph were also reviewed and recommended for publication at the international scientific symposium

«*Erbe der europäischen Wissenschaft* /
Heritage of European science»
(July 30-31, 2020)

The monograph is included in
International scientometric databases

Service sheet 9.82
Circulation 500 copies.
Signed: September 20, 2020

Published:
SWorld-Net Akhat AV
Lußstr 13,
Karlsruhe, Germany

in conjunction with Institute «SE&E»

e-mail: orgcom@sworld.education
www.sworld.education



Publisher is not responsible for accuracy
information and scientific results presented in the monograph

ISBN 978-3-982178-36-3



