

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению практических работ

По дисциплине: Б1.В.02.02 Бионеорганическая химия
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) А.Г. Касиков, доцент, к.х.н.
(ФИО, должность, ученая степень, (звание))

Пояснительная записка

1. Методические указания составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля)

Целью дисциплины «Бионеорганическая химия» является формирование компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки бакалавра и учебным планом для направления подготовки 04.03.01 Химия профиль «Неорганическая химия и химия координационных соединений»

Задачи: дать необходимые знания по основам современной бионеорганической химии, начиная от теоретического базиса вплоть до описания влияния соединений каждого элемента на организм человека и основных направлений применения бионеорганической химии в различных направлениях человеческой деятельности.

3. Планируемые результаты обучения в рамках данной дисциплины

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия профиль «Неорганическая химия и химия комплексных соединений»:

ПК-1-н – Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации;

ПК-2-н – Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы.

Таблица 1 - Результаты обучения

Код и содержание компетенции	Степень реализации компетенции	Этапы формирования компетенции; Индикаторы сформированности компетенций ¹ в реализуемой части
ПК-1-н – Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации	Компетенция реализуется частично в части «Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации», связанные с влиянием неорганических веществ на живые	Знать: <ul style="list-style-type: none">- классификацию элементов по их содержанию и роли в живых организмах;- влияние элементов на протекание важнейших биологических процессов, на жизнь растений, животных и человека;- практическое использование элементов в жизнедеятельности человека. Уметь: <ul style="list-style-type: none">- проводить поиск и обработку первичной научной и научно-технической информации;- использовать полученные знания в повседневной жизни и в профессиональной деятельности. Владеть: <ul style="list-style-type: none">- основными понятиями бионеорганической химии;- навыками представления знаний в виде презентаций и рефератов;- методами безопасного обращения с химическими

¹ Для ФГОС ВО 3++

	организмы	<p>веществами</p> <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ПК-1-н-1. «Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР», связанного с бионеорганической химией</p> <p>ПК-1-н-2. «Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР», связанных с бионеорганической химией</p> <p>ПК-1-н-3. «Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР», связанные с бионеорганической химией</p> <p>ПК-1-н-4. «Готовит объекты исследования», связанные с бионеорганической химией</p>
ПК-2-н – Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы	Компетенция реализуется частично в части «Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы», связанные с влиянием неорганических веществ на живые организмы	<p>Знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - классификацию элементов по их содержанию и роли в живых организмах; - влияние элементов на протекание важнейших биологических процессов, на жизнь растений, животных и человека; <p>Уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - проводить поиск и обработку первичной научной и научно-технической информации; - использовать полученные знания в повседневной жизни и в профессиональной деятельности. <p>Владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - основными понятиями бионеорганической химии; - методами безопасного обращения с химическими веществами <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ПК-2-н-1. Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных), связанной с бионеорганической химией</p>

Таблица 2 - Перечень практических работ

№ п/п	Наименование практических работ по теме прикладные аспекты бионеорганической химии	Кол-во часов	№ темы по абл. 4 в РП
1	Использование пестицидов для борьбы с вредителями сельского хозяйства	9	4-15
2	Биогеотехнологии и биовыщелачивание	10	4-15
3	Использование неорганических соединений в медицине	9	15
	Итого:	28	

Рекомендации к выполнению практических работ

Практическое задание №1.

Тема: «Использование пестицидов для борьбы с вредителями сельского хозяйства».

Студенты должны знать определение и классификацию пестицидов по направлению использования и по химическому составу, а также иметь представление о механизме их действия на вредителей и их токсичности по отношению к животным и человеку. Знать примеры наиболее эффективных и распространенных пестицидов.

Пестициды - химические вещества, применяемые для борьбы с вредными организмами. По направлению использования пестициды разделены на множество групп, среди которых: фунгициды - для борьбы с грибными болезнями растений; инсектициды - с вредными насекомыми; акарициды - с клещами; овициды - препараты, убивающие яйца насекомых и клещей. По химическому составу пестициды делятся на три группы: органические, неорганические и биологические. По способу проникновения и характеру воздействия различают пестициды контактного, системного, кишечного и фумигантного действия. Контактные - распределяются по поверхности растения и действуют лишь при непосредственном контакте с вредными организмами. Фунгицидная активность контактных препаратов зависит от времени нахождения их на поверхности растений и метеорологических условий. Период их защитного действия непродолжительный и составляет 7-10 дней, что требует частого повторения обработок.

Системные - проникают в сосудистую систему, распространяются по ней и вызывают гибель вредителей и возбудителей болезней. Системные препараты отличаются длительным защитным периодом, способностью подавлять патогена в различные стадии его развития, но они ускоряют процесс отбора устойчивых рас, что ведет к развитию резистентности. Поэтому рекомендуется применять их только в чередовании с контактными. Кишечные - вызывают отравление и гибель, попав в организм вместе с пищей; фумиганты - вызывают отравление при поступлении через органы дыхания.

По характеру действия на возбудителя болезни фунгициды делятся на защитного или профилактического и лечебного или искореняющего. Фунгициды защитного действия предупреждают заражение и применяются до начала развития и распространения инфекции. Фунгициды лечебного действия направлены против возбудителей болезней, на их зимующие стадии, а также уничтожают возбудителей болезней уже проникших в ткани растений. В критические периоды необходимо применять фунгициды, отличающиеся не только защитным, но и лечебным действием.

Медьсодержащие препараты: бордоская смесь, купроксат, медный купорос, куприкол, оксихлорид меди, абига-пик, ордан, цихом и др. - контактные фунгициды с длительным защитным действием. Препараты серы: кумулус ДФ, тиовит Джет, сера коллоидная - контактные фунгициды с защитным и лечущим действием, высокоэффективны при сухой погоде и температуре не ниже 20°C, при температуре выше 35°C вызывают ожог растений.

Фосфорорганические инсектициды: новактион, фуфанон, кемифос, Би-58 Новый, данадим, тагор и др. обладают контактно-кишечным и системным действием на взрослых особей и личинок грызущих и сосущих насекомых и клещей, почти не действуют на яйца вредителей. Целесообразно применять в первую половину вегетации при высокой численности вредителей.

Синтетические пиретроиды: фастак, кинмикс, децис, атом, ар-риво, ципи, интавир, шарпей, суми-альфа, сэмпай, фьюри и др.-контактно-кишечного действия, обладающие высокой начальной токсичностью против взрослых вредителей и их личинок, на яйца не действуют. И интенсивное применение пиретроидов в летний период вызывает вспышку развития клещей и других грызущих вредителей. Наиболее целесообразно использовать пиретроиды в первую половину вегетации, т.к. при температуре выше 23-25°C их эффективность снижается. Акарициды: омайт, маврик, демитан, ортус и др. -контактно-кишечного действия, уничтожают клещей и нетоксичны для других вредителей. Биоинсектициды: лепидоцид, битоксибацил-лин и др. - для борьбы с гусеницами младших возрастов грызущих вредителей, эффективны при температуре не ниже 15°C и не выше 25°C. Биофунгициды: интеграл, планриз, алирин и др. не являются эффективным средством борьбы с болезнями винограда, они лишь ослабляют их развитие и применять их надо в сочетании с другими приемами (например, устойчивость сорта и др.). Не являются радикальными средствами борьбы против болезней винограда и регуляторы роста, рекомендуемые для снижения вредоносности заболеваний, поэтому их надо применять в сочетании с другими средствами защиты. Они косвенно влияют на оздоровление растений путем активизации устойчивости или за счет ускорения их роста, оказывая при этом положительное влияние на развитие винограда. Способы применения пестицидов разнообразны — опыливание, опрыскивание, фумигация (окуривание), рассев (внесение в почву) и т.д.

Чтобы обезопасить человека и окружающую среду от вредного действия пестицидов, они должны отвечать следующим требованиям:

- быть высокоэффективными в борьбе с вредными организмами;
- обладать низкой токсичностью для человека, полезных животных и других объектов окружающей среды;
- не проявлять при длительном воздействии малых доз отрицательных эффектов, в том числе мутагенного (повреждение генного механизма), канцерогенного (появление опухолей), тератогенного (повреждение зародышей);
- отличаться доступностью сырья и простотой технологического процесса;
- быть экономически целесообразными в использовании.

Опасность применения пестицидов связана с наличием их остатков в пищевых продуктах, с загрязнением водоемов, почвы и других объектов. Поэтому из ассортимента должны быть исключены высокотоксичные, кумулятивные (накапливающиеся) препараты; персистентные (стойкие) заменены менее стойкими, разлагающимися в течение вегетативного сезона; препараты широкого спектра действия заменены селективными (избирательными).

В качестве действующих веществ пестицидов должны применяться перспективные фосфорорганические соединения, пиретроиды, неоникотиноиды и новые химические

соединения для предотвращения развития резистентности (привыкания), а также препараты мало- и среднетоксичные с низкими нормами расхода.

Традиционные препаративные формы (дусты, порошки, концентраты эмульсий) должны заменяться новыми — суспензионными концентратами, вододиспергируемыми гранулами, водными эмульсиями, водорастворимыми концентратами.

Ассортимент пестицидов постоянно обновляется вследствие повышения требований органов здравоохранения к их безопасности для человека и резистентности (привыкания) микроорганизмов, насекомых к известным препаратам. Ежегодно публикуется Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Для каждого химического препарата в нем указываются фирмы-производители, состав, даются инструкции по применению.

Инсектициды — это средства для борьбы с насекомыми-вредителями, опасными для человека, животных и садовоогородных растений.

Инсектицидные препараты, изготовленные на основе продуктов перегонки нефти, предназначены для опрыскивания плодовых и ягодных культур. При этом вредитель погибает из-за перекрытия дыхательных путей масляной пленкой. Следует помнить, что единственный разрешенный к применению «Препарат-30» не рекомендуется для личных подсобных хозяйств.

Преимуществами инсектицидов на основе фосфорорганических соединений (ФОС) — сложных эфиров фосфорной, тиофосфорной, дитиофосфорной, фосфоновой кислот — являются невысокая химическая токсичность и устойчивость. Большая часть ФОС разлагается в течение месяца. Тем не менее фосфорорганические соединения, как и хлорорганические (ДДТ, гексахлоран), остаются токсичными для человека и животных.

На рынке из фосфорорганических препаратов присутствуют карбофос, сульфидос, аэрозоли «Карбозоль», «Прима», «Нефрафос», «Неофос». Для вредителей садово-

Препараты на основе неоникотиноидов рекомендованы для цветочных и декоративных культур. Они способны проникать в листья и равномерно распределяться, что приводит к поражению паразитирующих насекомых при питании. Это препараты «Конфидор» и «Актара».

Инсектицидный биопрепарат битоксибациллин эффективен против более чем 30 видов насекомых-вредителей, в том числе шелкопряда, листовертки, огневки, лугового мотылька, капустной и репной белянки, совки, моли, яблонной плодовой жорки. Действующее вещество — споры, кристаллы и р-эзотоксин выделенной природной микробной культуры *Bacillus thuringiensis* var. *thuringiensis*. Битоксибациллин обладает кишечным действием: попадая в организм насекомого, вызывает угнетение секреции пищеварительных ферментов и нарушение функций кишечника, в результате резко сокращается объем питания. Массовая гибель насекомых наступает на вторые — пятые сутки. Выпускается препарат в виде таблеток и порошка.

Сегодня в розничной сети реализуются препараты «Фитоверм» и «Агравертин». Последний относится к группе инсектоакарицидов и рекомендован к применению против комплекса грызущих вредителей, клещей и нематод.

По характеру действия инсектицидные препараты делятся на препараты контактного действия — аэрозоли, используемые для борьбы с мухами, комарами, клопами, тараканами (Difox, «Дихлофос», «Дихлофос варан», «Перри Л», «Перфос Л», Pesguard NS,

«Пиретрось Л», Pif-Paf, Safrotin, «Фенозоль Л»), и фумиганты — жидкие, твердые и газообразные химические препараты, уничтожающие насекомых (например, комаров) путем выделения и испарения ядовитых паров («Альфацид», Alfagon, «Фенакс-2»). Электрофумигаторы — это небольшие устройства, состоящие из электронагревательного аппарата и пластинки, с поверхности которой испаряется инсектицид обычно пиретроидной группы («Фумитокс»). Имеются фумигаторы (например, Raid), испаряющие инсектицидную жидкость из флакона. Предлагаются пиротехнические фумигаторы (спирали и стики-карандаши), источающие отпугивающий и убивающий насекомых дым, — «Даст», «Пилигрим», «Пирос».

По назначению инсектицидные препараты подразделяются на средства для борьбы с ползающими бытовыми насекомыми (клопами, тараканами и др.), а также с вредителями садово-огородных культур и комнатных растений; средства для борьбы с летающими бытовыми насекомыми (мухами и др.); антимолевые средства для борьбы с молью и жуками-кожеедами; средства для уничтожения эктопаразитов на домашних животных.

К давно применяемым средствам для борьбы с ползающими бытовыми насекомыми (тараканами, клопами и др.) относятся препараты, содержащие буру и борную кислоту. Их наносят в виде приманок на поверхности в местах скопления и передвижения насекомых, что вызывает обезвоживание их организма и гибель. Следует иметь в виду, что тараканы быстро приспосабливаются к ядохимикатам, и это требует их частой смены.

Современные средства против тараканов чаще всего содержат либо фосфорорганические соединения — карбофос, хлорофос, сульфидофос, хлорпирофос, — либо пиретроиды, и тогда в качестве действующего вещества используют перметрин, циперметрин, дельтаметрин, суметрин.

Инсектицидные гели наиболее популярны в последние годы. Высокоэффективен препарат «Global гель» — паста темно-коричневого цвета с запахом шоколада. В качестве действующего вещества использован хлорпирофос (0,5 %), также содержатся пищевой аттрактант (97 %), гелеобразующие компоненты, консервант, стабилизатор.

«Киллер форте» и «Амизоль» — препараты универсального назначения. Средства нового поколения вызывают моментальную гибель большинства ползающих и летающих насекомых в первые секунды применения. «Дихлофос аллигатор» — наиболее эффективное средство защиты от тараканов, муравьев и других ползающих насекомых. Повышенное содержание активно действующего вещества — перметрина — обеспечивает быстрое уничтожение насекомых. Обладает остаточным действием в течение 24 дней.

Большинство инсектицидных средств против ползающих насекомых универсальны. Например, «Альфатокс» — инсектицидный препарат контактного действия на меловой основе — эффективен против тараканов, клопов, блох, муравьев, мух. Порошок «Каприн Ф» на основе фенвалерата также предназначен для уничтожения бытовых насекомых. Дуст «Торнадо», содержащий циперметрин и борную кислоту, уничтожает клопов, тараканов, муравьев, блох и мух.

На небольших участках садоводам-любителям обычно приходится сталкиваться с десятками видов вредителей, портящих урожай. Поэтому большой популярностью пользуются средства для борьбы с вредителями садово-огородных культур и комнатных растений. В универсальной инсектицидной таблетке «Искра», например, использованы два разных действующих вещества, что увеличивает ее эффективность и затрудняет

привыкание насекомых к препарату. При растворении таблетки в воде образуется очень устойчивая, равномерная по всему объему микродисперсная клейкая суспензия. При обработке растений она хорошо смачивает поверхность листьев и стеблей, прочно прилипает к ним, гарантированно уничтожая вредителей и создавая продолжительную защиту для растений. В качестве наполнителя в «Искре» использовано калийсодержащее удобрение. Поэтому «Искра» не только защищает растения от вредителей, но и предотвращает калийное голодание, а это увеличивает урожайность на 5 — 10 %.

К этой группе инсектицидов можно отнести «Лигидоцид» (применяется на капусте, свекле, моркови против капустной и репной белянки, моли, огневки, капустной совки, лугового мотылька путем опрыскивания каждого поколения вредителей с интервалом 7 — 8 дней), «Битоксибациллин» на картофеле, томатах, баклажанах и перцах применяется против колорадского жука; на капусте, моркови и свекле — против капустной совки и лугового мотылька; на огурцах в защищенном грунте — против паутинного клеща), «Боверин» (применяется на огурцах и томатах в защищенном грунте против табачного трипса путем опрыскивания с интервалом 10—15 дней), «Вертициллин» (используется на огурцах и томатах в защищенном грунте против тепличной белокрылки путем опрыскивания с интервалом 7—10 дней), «Фастак» (применяется против личинок колорадского жука на картофеле), «Инта-Вир» (применяется путем опрыскивания против белокрылки, тли, трипсов, белянок, совок, моли, мокрой мухи, листоблошек и других насекомых-вредителей на томатах в защищенном грунте, капусте, моркови. Хорошо действует против листогрызущих, в том числе колорадского жука. Действующее вещество — циперметрин, который обладает контактным действием, парализующим нервную систему насекомых).

Репелленты должны быть нетоксичны для человека, не раздражать кожу, не разрушать текстильные материалы, быть достаточно водостойкими и устойчивыми к механическим воздействиям. И самое главное — они должны эффективно защищать человека от кровососущих насекомых в различных климатических зонах.

Таежные и лесные клещи — основные переносчики возбудителей энцефалита, болезни Лайма и других заболеваний. Распространены клещи на всей территории России. Для индивидуальной защиты от клещей предлагаются высокоэффективные акарицидные средства: «Рефтамид таежный» в аэрозольной упаковке (ОАО «Сибиар»), действующее вещество (ДВ) — альфаметрин 0,2 %; «Москитол антиклещ» в аэрозольной упаковке (Франция), ДВ-альфаметрин 0,2 % , ДЭТА 7 %; «Гардекс антиклещ» в аэрозольной упаковке (Италия); «Претикс» бруском (ПБЮЮЛ П.Н.Добронравов), ДВ — альфаметрин 0,45%; «КРА-реп» в аэрозольной упаковке (ОАО «Хитон»); «Диптерол. Суперспрей» (Хорватия), может наноситься на кожу.

Акарициды рекомендуется применять для обработки верхней одежды. Уже через 5 мин после контакта с обработанной тканью клещи теряют способность к присасыванию и падают с одежды. Для отпугивания клещей можно применять и репелленты — «ДЭФИ тайга», «Гардель аэрозоль экстрим», «ДЭТА—ВОККО» — в аэрозольной упаковке. Новинкой ассортимента являются акарорепелленты на основе акрепа — «Акрофтал супер» и «Акрофтал новый».

Для клещей других родов, которые распространены в южных регионах России, также могут быть применены вышеназванные акарициды (при увеличении норм расхода).

Зооциды — химические вещества для уничтожения вредных теплокровных животных. Для этого используются фосфид цинка, сульфат таллия, карбонат бария и др. Эти препараты добавляют к пищевым продуктам в виде приманок. Они предназначены для борьбы с грызунами и выпускаются в виде порошков, паст, аэрозолей и зерновых приманок. Наиболее распространены препараты «Пароср», «Эфа», «Бальер», «Зоокумарин», «Зооцид», «Киллер», «Клерат», «Крысин», «Ланират», «Ратиндан», «Раденцид», «Штарм», «Фас», «Фаустпатрон».

Гербициды используются для избирательного или системного уничтожения нежелательных растений путем опрыскивания, опыливания и внесения в почву. Из 300 зарегистрированных в России гербицидов только пять разрешены для применения в приусадебном хозяйстве. Гербициды могут быть наружного действия — поражают надземные части растения, и внутреннего действия — вызывают гибель всего растения.

Обычно обработку системными (общеистребительными) гербицидами проводят до посадки культурных растений, при этом уничтожается вся растительность на дачном участке. После прекращения действия такого гербицида можно сажать огородные культуры. Тонкость заключается в том, что далеко не все гербициды, особенно предыдущих поколений, достаточно быстро теряют свою активность. Кроме того, некоторые применявшиеся ранее гербициды токсичны для человека и теплокровных животных, их продажа запрещена.

Разрешенными для применения в приусадебном хозяйстве и наиболее хорошо зарекомендовавшими себя системными гербицидами являются «Раундап», «Глифосат», «Тиалка», «Глисол» и «Ураган» (ДВ — глифосат и его производные). По сути, гербициды это и есть растворы глифосата различной концентрации, иногда с добавлением поверхностно-активных (моющих) веществ. «Раундап», «Ураган» и другие гербициды быстро распадаются в почве, совершенно безвредны для животных и человека. Их можно использовать как для предпосевной обработки, так и для текущей борьбы с сорняками при уже появившихся всходах культурных растений — для этого нужно аккуратно промазать листья каждого сорняка кисточкой с раствором гербицида, не допуская его попадания на полезное растение.

Препараты на основе глифосата блокируют синтез специфических аминокислот, что приводит к гибели не только листьев, но и корней сорняков. Поэтому на будущий год на участке не появляются многолетние осот, сурепка, пырей ползучий, хвощ полевой, вьюнок и т.д. Через почву от корней сорняка к корням полезного растения эти гербициды не переносятся. Обычно одной-двух упаковок гербицида достаточно для обработки территории садового участка.

Гербициды избирательного действия (селективные) подавляют нежелательную сорную растительность, произрастающую на том же поле, что и культурные растения, конкурирующие с ними за питательные вещества, свет и влагу. Если не бороться с сорной растительностью, потери урожая могут составлять от 40 до 100 % в зависимости от вида и численности сорняка, а также от способности культуры противостоять ему. Сорные растения, кроме того, являются переносчиками болезней и вредителей, осложняя процесс уборки и повышая затраты на очистку и сушку продукции.

Селективные гербициды представлены веществами различных химических классов (например, антидот, исключая фитотоксичность по отношению к культуре) с разным

механизмом действия, или разными способами проникновения в растение, или разными типами избирательности:

- биохимическая избирательность — способность культурных растений разрушать гербицид до нетоксичных соединений (например, даже на стадии произрастания растение кукурузы способно нейтрализовать гербицид, внесенный в токсичной для сорняков дозе);
- морфологическая избирательность основана на различиях во внешнем строении видов культурных растений (например, вертикальное положение листьев у колосовых зерновых), особенностях поверхности (восковой налет, опушенность, плотная волосистость), которая защищает растения от проникновения гербицида;
- топографическая избирательность предполагает, что внесенный гербицид фиксируется в верхних слоях почвы в результате абсорбции коллоидными почвенными частицами (глина, гумус) и потому не достигает корневой зоны культурного растения. Сорняки, прорастающие в верхних слоях почвы, уничтожаются.

Гербициды избирательного действия применяются в сельскохозяйственной практике во всем мире, обеспечивая высокоэффективную борьбу с сорными растениями. Компания «Сингента» занимает первое место в мире по производству гербицидов избирательного действия. Ассортимент препаратов компании помогает добиться высокой урожайности практически всех экономически важных культур.

Фунгициды токсичны для грибов, они подавляют развитие их спор и мицелия. Грибные болезни являются причиной значительных потерь урожая сельскохозяйственных культур (до 25 — 30%), а также снижения качества продукции. Опасность поражения растений болезнями увеличивается у многолетних культур, при возделывании сельскохозяйственных культур по интенсивной технологии и ведении монокультуры.

Системные фунгициды способны передвигаться по «сосудистой системе» растений и защищать новый прирост, появившийся после обработки, тогда как контактные фунгициды защищают только те части растений, на которые они наносятся. Системные фунгициды во многих случаях обладают защитным и лечебным действием, контактные — только защитным. Системные фунгициды быстро поглощаются растением, и поэтому их эффективность в меньшей степени, чем контактных, зависит от осадков.

Огромное количество патогенов являются возбудителями болезней растений. Значит, для решения всего комплекса проблем защиты растений от болезней требуются самые разные фунгициды, применяемые как последовательно, так и в чередовании.

Ассортимент фунгицидов (в скобках дано содержание активного вещества, %, количество вещества на 10 л воды, г; мл):

- бордоская жидкость — фунгицид контактного действия, готовится из медного купороса и извести непосредственно перед применением. Правильно приготовленная бордоская жидкость ярко-синего цвета, нейтральной или слабощелочной (предпочтительнее) реакции. Сильнощелочной раствор плохо удерживается на растении, а кислый может вызвать ожоги листьев и бурую сетку на плодах или их растрескивание. В садах бордоскую жидкость применяют на яблоне, груше, айве против монилиального ожога, парши, плодовой гнили и других пятнистостей, а также на косточковых культурах от клостероспориоза или дырчатой пятнистости, краснухи слив или полистегмоза, а также курчавости листьев персика, монилиального ожога, кармашек вишни и сливы. Приготовление бордоской жидкости трудоемко, она несовместима с инсектицидами.

Позже периода «начального распускания почек» лучше использовать ее медьсодержащие заменители — хлорокись меди (оксихлорид меди) и купроксат;

- медный купорос — растворимый порошок (98 %), целесообразно использовать в чистом виде для опрыскивания в период вегетации 1%-ным рабочим раствором на смородине и крыжовнике против антракноза, септориоза и других пятнистостей, на яблоне и груше от парши и других пятнистостей, монилиоза и усыханий, на абрикосе, персике, сливе и вишне от коккомикоза, курчавости, клястероспориоза и монилиоза. При ранневесеннем опрыскивании от тех же болезней на яблоне, груше (100 г), на абрикосе, персике, вишне, сливе, смородине и крыжовнике (50— 100 г). Для дезинфекции ран на плодовых деревьях, обеззараживания корней саженцев, особенно при удалении наростов корневого рака и других болезней древесины, для дезинфекции срезов, ран и дупел;
- хлорокись меди (оксихлорид) — на 90 % смачивающийся порошок, используется против монилиального ожога, парши, плодовой гнили на яблоне и груше, а также на косточковых культурах против клястероспориоза, краснухи, монилиального ожога. Может стимулировать образование бурой пятнистости у ряда сортов яблони. Комбинируется со всеми препаратами;
- оксихом — порошок на основе хлорокиси меди (67 %) и оксадиксила (13 %), дождеустойчивый препарат системного действия, разрешен для применения на винограде (20 г) против милдью (ложная мучнистая роса). Опрыскивание производится при появлении первых признаков заболевания, затем с интервалом 10— 14 дней до четырех обработок;
- купросат — концентрат суспензии (34,5 %) сульфата меди, медьсодержащий заменитель бордоской жидкости, дождестойкий, применяется на яблоне (25 — 50 г) двукратно — целесообразно в фазе «зеленого конуса» и, если нет критической ситуации для заражения паршой, в фазе «розового бутона». Комбинируется со всеми препаратами против вредителей. На плодах яблони с чувствительной кожицей вызывает образование сетки;
- картацид — смачивающийся порошок (50%), медьсодержащий препарат, используется на яблоне (40 — 60 г) перед распусканием бутонов, затем с интервалом 10 дней от парши до шести раз за сезон; на вишне (40 — 60 г) от монилиоза перед цветением, после цветения и 12—14 дней спустя; на сливе (60 г) перед распусканием бутонов, затем с интервалом 15 дней до шести обработок; на винограде (50 г) от милдью, оидиума, черной пятнистости, серой и белой гнили, первое опрыскивание проводят в конце мая — начале июня, затем с интервалом 15 дней до пяти-шести раз;
- «Агат-25К» — бактериальный препарат, разрешен к применению на декоративных деревьях и кустарниках (1 — 3 г) для повышения жизнеспособности и устойчивости к заболеваниям, улучшения декоративных качеств. Опрыскивают растения в первой половине вегетации один-два раза.
- сера коллоидная — используется на различных культурах от многих болезней, в том числе на яблоне и груше (80 %) против парши и мучнистой росы до шести раз за сезон; на смородине и крыжовнике (30 — 40 г) против мучнистой росы и антракноза до трех раз;
- «Топаз» — концентрат эмульсии (10 %), специфический фунгицид против мучнистой росы. На персике, винограде (5 мл), крыжовнике (4 мл), черной смородине (2 мл), розах (1 мл) при появлении первых признаков заболевания можно использовать до четырех раз за

сезон с интервалом 10—14 дней. Даже при сильном налете мучнистой росы после второго опрыскивания он исчезает. Не требует дополнительных обработок.

В последние годы появилось новое поколение фунгицидов — стробилурины. Этот класс веществ был разработан и выпущен на рынок для повышения эффективности защиты растений от основных болезней, таких, как ложная мучнистая роса, мучнистая роса, фитофтороз, ринхоспориоз, глазковая пятнистость.

Литература

1. Волова, Т. Г. Экологическая биотехнология учеб. пособие для ун-тов – Новосибирск : Сиб. хронограф, 1997. – 142 с. – Библиогр.: с. 137–140.
2. Каспаров В.А. Применение пестицидов за рубежом [Текст] / В. А. Каспаров, В. К. Промоненков. – М. : Агропромиздат, 1990. – 222, [2] с.
3. Курдюков В.А. Последствие пестицидов на растительные и животные организмы – М. : Колос, 1982. – 128 с.
4. Лагунов А.Г. Пестициды в сельском хозяйстве М. : Агропромиздат, 1985. – 142 с.
5. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2008 год: [справоч. изд.]. – М. : Журн. «Защита и карантин растений», 2008. – 539, [1] с., [16] л. ил. : ил. ; 26 см. – (Приложение к журналу «Защита и карантин растений», 2008, № 6). – Загл. на корешке : Список пестицидов и агрохимикатов . – Предм. указ. пестицидов и агрохимикатов: с. 359–364.

Практическое задание №2.

Тема: «Биогеотехнологии и биовыщелачивание»

Обучающиеся должны иметь представление о роли бактерий при выщелачивании металлов из руд и концентратов. Представлять механизм действия бактерий. Знать примеры использования бактериального выщелачивания для извлечения золота, меди, никеля и урана.

Биогеотехнология – использование геохимической деятельности микроорганизмов в горнодобывающей промышленности. 1922 г. – рождение биогеотехнологии как самостоятельной науки. Биогеотехнологии основаны на выщелачивании (или бактериальном выщелачивании металлов. Биовыщелачивание считается наиболее экологически чистой технологией, которая может стать в перспективе самой распространенной технологией извлечения металлов из руд. В ее основе лежит использование существующих в природе бактерий для извлечения драгоценных и цветных металлов из сульфидных руд или концентратов, в основном за счет ускорения естественного разложения сульфидов на оксиды. Биовыщелачивание позволяет экономить материалы и энергию, оно может заменить такие способы переработки минерального сырья, как обжиг, автоклавное выщелачивание, металлургическая плавка, которые загрязняют окружающую среду ядовитыми газами и токсичными химикатами. Эти бактерии безвредны для людей, питаются минералами, легко транспортируются, устойчивы к низким температурам и отсутствию питательной среды и могут существовать при температуре до 80оС.

Биовыщелачивание используется для добычи меди, цинка, никеля, урана и др. металлов из природных руд. Выщелачивание осуществляют аэробные бактерии *Thiobacillus* (*Acidithiobacillus*) *thiooxidans* и *Thiobacillus ferrooxidans*, а также археи рода *Sulfolobus*.

Thiobacillus ferrooxidans (*Th. ferrooxidans*), способные окислять сульфидные минералы и закисное железо до окисного (так называемые железобактерии), и *Thiobacillus thiooxidans* (так называемые серобактерии). Тионовые бактерии являются хемоавтотрофами, т. е. единственный источник энергии для их жизнедеятельности — процессы окисления закисного железа, сульфидов различных металлов и элементарной серы. Эта энергия расходуется на усвоение углекислоты, выделяемой из атмосферы или из руды. Получаемый углерод идёт на построение клеточной ткани бактерий. *Thiobacillus thiooxidans* окисляют сульфидные минералы до сульфатов прямым и косвенным путём (когда микроорганизмы окисляют серноокисное закисное железо до окисного, являющегося сильным окислителем и растворителем сульфидов):

Бактериальное выщелачивание металлов

Оптимальная температура для развития тионовых бактерий 25—35°C, а pH от 2 до 4. Тионовые бактерии ускоряют растворение халькопирита в 12 раз, арсенонирита и сфалерита в 7 раз, ковелина и борнита в 18 раз по сравнению с обычными химическими методами. Литоторфные микроорганизмы – организмы, использующие неорганические вещества в качестве окисляемых субстратов (доноров электронов). Различают фото – и хемолитотрофы. Фотолитотрофы используют молекулярный водород, соединения серы (пурпурные и зеленые бактерии, некоторые цианобактерии), воду (цианобактерии, водоросли) в качестве донора водорода, но энергию получают в результате поглощения света. Хемолитотрофы окисляют неорганический субстрат с целью получения энергии. При этом они могут использовать молекулярный водород (водородные бактерии), оксид углерода (карбоксидобактерии), восстановленные соединения серы (тионовые бактерии), соединения азота (нитрифицирующие бактерии). В качестве акцептора электронов они используют молекулярный кислород. В анаэробных условиях терминальным акцептором водорода может быть нитрат, нитрит и оксиды азота (денитрифицирующие бактерии), сера и (или) сульфат (сульфатредуцирующие бактерии), углекислота (метаногены, ацетогены) и некоторые др. соединения. Л. играют существенную роль в природе, являясь продуцентами органического вещества, участвуя в замыкании циклов биогенных элементов. Большое значение Л. имеют в геологических процессах, обуславливая выщелачивание металлов из горных пород, участвуя в формировании осадочных пород.

Способность *Thiobacillus thiooxidans* окислять сульфиды нашла практическое применение для бактериального выщелачивания бедных руд. В настоящее время этот процесс используется в основном для обогащения медных руд с настолько низким содержанием меди, что их неэкономично обрабатывать обычным способом. Роль бактерий в этом процессе была выяснена недавно. В 1958 г. одной американской фирмой был запатентован способ бактериальной регенерации серноокислого окисного железа, выщелачивания меди и цинка из бедных руд, а также метод биологического обогащения молибденовых, железохромовых и железотитановых концентратов -путем освобождения их от железа.

В настоящее время во многих странах микроорганизмы применяются для промышленного получения меди, урана и других металлов.

Бактериальное выщелачивание руд делится на кучное и чановое. Проводится кучное выщелачивание отвалов, которые складывают на подготовленной цементированной площадке. Крупные куски руды чередуют с мелкими, предусматривают вентиляционные ходы. Отвалы периодически орошают кислыми бактериальными растворами. Медь в результате окисления переходит в воду в виде медного купороса, затем ее выделяют из водного раствора. Чановое выщелачивание экономично проводить для более дорогого сырья, например для обогащения концентратов. При этом способе выщелачивания часто образуются высокие концентрации металлов, поэтому целесообразно применять культуры бактерий, предварительно приученные к высоким концентрациям меди, мышьяка и других элементов. Так, при чановом выщелачивании успешно протекает процесс освобождения оловянных и золотых концентратов от мышьяка. В этих концентратах мышьяк присутствует в основном в виде арсенопирита — сульфида, легко окисляемого *Th. ferrooxidans*. Процесс очистки концентратов, содержащих 4—6% мышьяка, протекает около 120 ч.

В настоящее время получает широкое распространение гидрометаллургия. Бактериальное выщелачивание занимает среди других гидрометаллургических методов одно из первых мест. Сульфидам часто сопутствуют редкие элементы. По геохимическим данным, количество таких элементов, как кадмий, галлий, индий, таллий, уменьшается в продуктах окисления сфалерита и галенита в 50 раз. Лабораторные опыты по воздействию бактерий на сульфиды, в кристаллической решетке которых цинк или свинец изоморфно замещается редким металлом, показали, что под действием бактерий в растворе создается в 2—6 раз большая концентрация редкого элемента, чем при химическом окислении.

Таким образом, в миграции редких элементов и в обеднении ими зоны окисления сульфидных месторождений бактерии играют большую роль.

В такие сульфиды, как пирит, арсенопирит, антимонит, бывают включены мельчайшие частицы золота, которые при химическом и бактериальном окислении сульфидов должны освободиться. Так, при окислении гравитационного концентрата под действием бактерий в раствор переходило около 0,5 мг/л золота.

Таким образом, бактерии способны воздействовать даже на такой инертный металл, как золото. Кроме *Th. ferrooxidans* и других тионовых бактерий, которые оказывают косвенное воздействие, существуют микроорганизмы, способные создавать вещества, вступающие в водно-растворимый комплекс с золотом. И. Паре были выделены гетеротрофные бактерии, которые образовывали на органических средах, содержащих пептон и соли органических кислот, вещества неизвестной природы, растворяющие золото. Под действием бактерий, определенных как *Bac. firmus* и *Bac. sphaericus*, в раствор переходило до 10 мг/л золота. Возможно, что расшифровка химической природы водно-растворимого комплекса золота даст промышленности новый растворитель.

Важнейший фактор бактериального выщелачивания — быстрая регенерация сернокислого окисного железа тионовыми бактериями (*Th. ferrooxidans*), что в некоторых случаях ускоряет процессы окисления и выщелачивания. В значительных промышленных масштабах бактериальное выщелачивание применяется для кучного извлечения полезных ископаемых (меди и урана) из руд на месте их залегания. Например, экономически целесообразно извлекать медь из забалансовых сульфидных руд. Это осуществляется

водными растворами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в присутствии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 и тионовых бактерий *Th. ferrooxidans*. Раствор подаётся по шлангам в скважины, пробурённые в рудном теле.

В различных странах ведутся исследования по выщелачиванию с участием тионовых бактерий для извлечения металлов (Zn, Co, As, Mn и др.). Ведутся работы по выявлению бактерий иных видов для извлечения др. полезных ископаемых. Например, для растворения и извлечения золота предложено использовать гетеротрофные бактерии *Aeromonas*, выделенные из рудничных вод золотоносных приисков.

Простота аппаратуры для бактериального выщелачивания, даёт возможность быстрого размножения бактерий, особенно при возвращении в процесс отработанных растворов, содержащих живые организмы, открывает возможность не только резко снизить себестоимость получения ценных полезных ископаемых, но и значительно увеличить сырьевые ресурсы за счёт использования бедных, забалансовых и потерянных руд в месторождениях, отвалов из отходов обогащения, пыли, шлаков и др. В перспективе это открывает возможности создания полностью автоматизированных предприятий по получению металлов из забалансовых и потерянных руд непосредственно из недр Земли, минуя сложные горнообогатительные комплексы.

Орошение руды в отвале или в рудном теле осуществляется водными растворами H_2SO_4 , содержащими Fe^{3+} и бактерии. Раствор подаётся через скважины при подземном или путём разбрызгивания на поверхности при кучном выщелачивании. В руде в присутствии O_2 и бактерий идут процессы окисления сульфидных минералов и медь переходит из нерастворимых соединений в растворимые. Раствор, содержащий медь, поступает на цементационную или др. установки (сорбция, экстракция) для извлечения меди, затем на отвал или рудное тело (схема замкнутая). Интенсификация выщелачивания достигается активизацией жизнедеятельности тионовых и др. сульфидоокисляющих бактерий, присутствующих в самой руде и адаптированных к конкретным условиям среды (тип руды, химический состав растворов, температура и т.д.). Для этого необходимы pH 1,5-2,5, высокий окислительно - восстановительный потенциал (E_h 600-750 мВ), благоприятный и стабильный хим. состав растворов, что достигается путём их регенерации и режима аэрирования и увлажнения (орошения) руды. В отдельных случаях следует добавлять соли азота и фосфора, а также бактерии, выращенные на оборотных растворах в прудах-регенераторах. Число клеток бактерий в выщелачивающем растворе и руде должно быть не ниже 10^6 - 10^7 соответственно в 1 мл или 1 г. Себестоимость 1 т меди, полученной этим способом, в 1,5-2 раза ниже, чем при обычных гидрометаллургических или пирометаллургических способах.

Б. в. упорных сульфидных концентратов проводится прямоточно в серии последовательно соединённых чанов с перемешиванием и аэрацией аэрлифтом при t 30°C, pH 2,0-2,5 и концентрации клеток *Th. ferrooxidans* 10^{10} - 10^{11} в 1 мл пульпы. Схема переработки сульфидных концентратов замкнутая. Обратные растворы после частичной или полной регенерации используются в качестве питательной среды для бактерий и выщелачивающего раствора. Наиболее активными являются культуры бактерий, адаптированные к комплексу факторов (pH, тяжёлые металлы, тип концентрата и т.д.) в условиях активного процесса Б. в. Примеры Б. в. в чанах: из коллективных медно-цинковых концентратов за 72-96 ч извлекаются в раствор до 90-92% Zn и Cd при извлечении Cu и Fe соответственно около 25% и 5%; из свинцовых концентратов можно

полностью извлечь Cu, Zn и Cd. В растворах достигаются концентрации металлов: Cu до 50 г/л, Zn до 100 г/л и т.д. В олово- и золотосодержащих мышьяковистых концентратах арсенопирит практически полностью разрушается за 120 ч, что позволяет в одних случаях очистить концентраты от вредной примеси мышьяка, в других - при последующем цианировании извлечь до 90% золота.

Финская компания «Talvivaara Mining Company Plc.» (ТМСР) является владельцем никелевого рудника на месторождении полиметаллических руд с одноименным названием (Talvivaara), расположенного в субарктической зоне на северо-востоке Финляндии. Измеренные и исчисленные запасы месторождения определены величиной 642 млн т руды со средней массовой долей никеля 0,23%. Кроме никеля, руда содержит в качестве попутных ценных компонентов медь (0,13%), кобальт (0,02%) и цинк (0,51%). Главные сульфидные минералы в руде — пирротин, пирит, халькопирит, сфалерит и петландит, суммарная массовая доля которых составляет в среднем 21%. Данная сырьевая база является достаточной для поддержания объема производства предприятия на период более 60 лет, при годовой добыче никеля 33 тыс. т, цинка — 60 тыс. т, меди — 10 тыс. т и кобальта — 1,2 тыс. т. До последнего времени месторождение оставалось не востребованным из-за низкого качества руд. Было сделано заключение, что его эксплуатация с использованием общепринятых (главным образом, пирометаллургических) методов, экономически не оправдывается. По ранее выполненным в исследовательском центре Оутокумпу технологическим исследованиям, проведенных после 2004 г. в ТМСР, был составлен проект предприятия с ориентацией на технологию кучного бактериального выщелачивания металлов. Предусмотренная проектом технолого-аппаратурная схема включает в себя 4 стадии: горные работы, дробление, кучное биовыщелачивание и извлечение металлов из растворов с получением соответствующей товарной продукции. В качестве метода добычи руды приняты открытые горные работы, планируемые в объеме примерно 15 млн. т в год. Дробление руды осуществляется в 3 стадии. Дробленую руду подвергают агломерации. Затем руду с помощью конвейера укладывают в кучи высотой 8 м на соответствующие «подушки» для проведения первичного биовыщелачивания металлов, рассчитанного на период до 1,5 лет. Кучи снабжены трубами для аэрации. Кучи орошают выщелачивающими растворами, рециркулирующими в обороте до тех пор, пока концентрация металлов в растворах не достигает необходимого уровня. После 1,5-годового биовыщелачивания руду убирают с первичных оснований с укладкой ее на новые основания, где руда выщелачивается повторно для доизвлечения металлов. В цикле извлечения металлов никель, медь, цинк и кобальт осаждают из растворов сероводородом. Летом 2005 г. непосредственно на руднике была создана демонстрационная биовыщелачивающая установка на производительность 17 тыс. т руды. Орошение кучи начато в августе 2005 г. Пилотная куча была инокулирована местными бактериями, отобранными на месторождении. Температура раствора достигала более 50°C. Повышенные температуры сохранялись и в зимних условиях.

Зимой 2007 г. кучу подвергли рештабелированию и началась фаза вторичного биохимического окисления. Бактерии, используемые в процессе биовыщелачивания на Talvivaara, присутствуют и развиваются в исходной руде. Таким образом, они являются эндемическими (т.е. свойственными данной местности) и поэтому хорошо приспособлены

к условиям окружающей среды, что существенно повышает эффективность рассматриваемой технологии.

Одновременно с процессом КБВ в 2005–2006 гг. проведены испытания по осаждению металлов из получаемых технологических растворов. Принятые на Talvivaara методы извлечения никеля и сопутствующих ему цветных металлов (кобальта, меди, цинка) разработаны предприятием в содружестве с фирмой OMG Kokkola Chemicals (Финляндия).

В 1994 г в Австралии построена установка VASOX фирмы VasTech. Она позволила на фабрике производительностью 60 000 унций/год повысить извлечение золота из огнеупорной руды с 40 до 90 %. Такие же установки были установлены в Тасмании и в Китае. Новая технология, разработанная этой фирмой совместно с компанией Mintech, позволяет повысить извлечение золота до 99,5%.

На фабрике Mansa Mina установка BioCOP будет установлена между секцией флотации и цехом гидрометаллургии. Щелочной раствор из установки BioCOP, насыщенный медью, будет смешан с раствором, отобранном после выщелачивания в кучах, и направлен в гидрометаллургический цех для дальнейшей обработки и электролиза. Эта схема будет полностью запущена в эксплуатацию в 2003г. В фирме Gensoг созданы биоустановки для выщелачивания меди, никеля и цинка.

В России в настоящее время проводятся интенсивные исследования по биовыщелачиванию никеля из сульфидных никель-кобальтовых руд месторождения Шануч, которое находится на Камчатке.

В различных странах ведутся также исследования по бактериальному выщелачиванию металлов из отходов обогащения, пыли, шлаков и т.д. Разрабатываются способы бактериального выщелачивания золота, марганца, цветных металлов, а также обогащения бокситов с помощью гетеротрофных микроорганизмов (микроскопические грибы, дрожжи, бактерии). Эти микроорганизмы в качестве источника энергии и углерода используют органические вещества. Ведущее значение при выщелачивании с помощью гетеротрофов играют процессы комплексообразования органических соединений с металлами, а также перекиси и гуминовые кислоты. Внедрение бактериального выщелачивания, как и др. гидрометаллургических способов добычи металлов, имеет большое экономическое значение. Расширяются сырьевые ресурсы за счёт использования бедных и потерянных в недрах руд и т.д. Б. в. обеспечивает комплексное и более полное использование минерального сырья, повышает культуру производства, не требует создания сложных горнодобывающих комплексов, благоприятно для охраны окружающей среды.

Литература

1. <http://www.infomine.com>

2. Иванов В.И., Степанов Б.А., Применение микробиологических методов в обогащении и гидрометаллургии, М., 1960;

3. Соколова Г.А., Каравайко Г.И., Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий, М., 1964; VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых, Л., 1968;

4. Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд, М., 1968;

5. Лодейщиков В.В., «Золотодобыча», №132, Ноябрь, 2009.

6. Трухин Ю.П., Хайсанова Т.С., Левенец О.О. Разработка технологии бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды // Вестник ДВО РАН.-2001.-№4.С.101-104.

Практическое задание №3.

Тема: «Использование неорганических соединений в медицине».

При освоении курса студенты должны знать примеры использования простых и комплексных соединений элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева в качестве медицинских препаратов, а также при диагностировании различных заболеваний. При этом обучающиеся должны иметь представление о дозировке препаратов, так как многие металлы в больших дозах являются токсичными.

Простые некомплексные соединения металлов I и II групп издавна нашли применение в качестве антисептических средств, например CuSO_4 , AgNO_3 , HgNH_2Cl , HgCl_2 , ZnS , ZnO и др., а также и сами чистые металлы Cu , Ag , Au в тонкоизмельченном виде. Комплексы меди с тиосемикарбазонами и Шиффовыми основаниями применяются в качестве бактерицидных средств. Лечение препаратами золота, называемое хризотерапией, было известно еще с 2500 г. до н.э. в Китае. В виде официальных фармацевтических средств соединения золота нашли применение с 20-ых годов XX в. как средства для борьбы с туберкулезом, артритом и др.

Действие препаратов Au начинается с того, что вводимые внутривенно комплексы диссоциируют в плазме крови, и свободные ионы Au^+ связываются с тиоловыми (-SH) группами белков крови и быстро разносятся по организму. Считают, что ионы Au^+ блокируют избыточные сульфгидрильные группы, но могут и действовать по-другому, например, ингибируя активные формы радикалов OH и O_2^- . Главным недостатком препаратов Cu , Ag , Au является плохая переносимость желудком. Отклонения от нормы в содержании меди приводит к тяжелым и часто необратимым заболеваниям. Так, например, выведение меди из соединительной ткани физиологическим путем или под действием некоторых лекарств ведет к красной волчанке, а накопление меди в печени или мозге – к ревматоидному артриту – болезни Вильсона.

Соединения Al в сочетании с оксидами MgO , SiO_2 давно известны как антациды. Интересно, что Al , широко распространенный в геосфере, практически не усваивается живыми организмами. Причиной этого является плохая растворимость гидроксида и фосфата Al , которая не позволяет этим соединениям накапливаться в организме. Однако, комплексы Al с такими биолигандами, как углеводы и жиры, содержащими большое количество донорных атомов кислорода, являются нейротоксичными и, отлагаясь в тканях мозга, способствуют развитию болезни Альцгеймера. Поэтому в настоящее время рекомендуют избегать алюминиевой посуды для приготовления пищи. Соединения Ga , а именно нитрат галлия был известен как первый «неплатиновый» канцеростатик, то есть препарат, останавливающий рост опухолевых клеток. Механизм действия препарата не выяснен, но предполагают, что ионы Ga^{3+} могут частично ингибировать ДНК- и РНК-зависящую полимеразу, а также подавляют захват ионов Ca молекулами АТФ. Изотоп

индия ^{111}In в виде его комплекса с этилендиаминтетраметилефосфоновой кислотой используется в радиофармации.

Представителем Ge-содержащих препаратов является спирогерманий, обладающий свойствами иммуностимулятора и цитостатика. Препарат олова – сталинон применяют против фурункулёза, а раствор трибутилбензоата олова в смеси пропилового спирта с водой – как эффективное противогрибковое средство.

Препараты на основе соединений висмута известны около 200 лет и используются для лечения желудочно-кишечных заболеваний. Современным эффективным препаратом из этого ряда признан комплексный цитрат висмута $\text{K}_3(\text{NH}_4)_2\text{Bi}_6\text{O}_3(\text{OH})_5(\text{Hcit})_4$.

Из лекарственных средств, содержащих элементы VIII группы, широко известны препараты железа, используемые для лечения железистой анемии (глюконат железа, гемостимулин и др.), для лечения красной и лекарственной волчанки (сидопирин – комплекс железа с пиридоксином и его производными – компонентами витамина B6. Считают, что причиной возникновения так называемого «системного» заболевания – волчанки, является «уход» меди из координационного узла полисахаридов соединительных тканей из-за принудительной координации меди лигандами некоторых лекарственных препаратов (противогипертонического средства апрессина или, например, противотуберкулезного препарата тубазида). Сидопирин, содержащий $\text{Fe}(3+)$ в комплексе с биолигандом пиридоксином, подавляет высвобождение меди из нативного комплекса, защищая соединительные ткани от разрушения. Известно также, что нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, который известен с 50-ых годов XX в., служит средством для понижения артериального давления, так как этот препарат расслабляет мускулатуру сосудов. Комплексы Co и Ni с тиосемикарбазонами и основаниями Шиффа проявляют слабые бактерицидные свойства.

Особую роль в последние 40 лет приобрели комплексные соединения платины, применяемые для лечения онкологических заболеваний. Первым препаратом был комплекс цис-дихлородиамминплатина (ЦДДП), предложенный в 1969 г. Розенбергом и Ван Кампом. В последующие годы были синтезированы и исследованы сотни комплексов платины и других металлов VIII группы, но лишь единичные из них проявляли заметную противоопухолевую активность. Так, например, были получены и опробованы в клинических испытаниях для лечения карциномы Эрлиха оксиды, галогениды, цианиды, аммины Cu, Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os. Оказалось, что лишь слабую активность проявляют соединения Pb, Cr и Mn. Лучшими канцеростатиками были признаны только соединения платины, которые позволяют в 80 – 90% случаев продлить жизнь пациентам. Мишенью действия платиновых препаратов является ДНК.

Было доказано, что плоские комплексы платины внедряются между нитями ДНК, распирая их и предотвращая нежелательное деление и рост клеток. Отмечено, что наличие у Pt^{2+} конфигурации d8 требует квадратноплоской конфигурации комплекса. Такая же конфигурация может быть у комплексов $\text{Pd}(2+)$, $\text{Au}(3+)$, $\text{Rh}(1+)$, $\text{Ir}(1+)$, но эти ионы либо легко восстанавливаются, либо стремятся перейти в неплоский координационный полиэдр.

Координационные соединения Pd с аминокислотами, катехоламинами и некоторыми гетероциклическими азотсодержащими лигандами нашли применение в качестве

эффективных иммуномодуляторов, способствующих восстановлению клеток после, например, радиационного поражения.

Излучение, создаваемое ^{137}Cs , используется в рентгенотерапии. Кюри-Терапия (Дистанционная - Telecurietherapy) - вид лучевой терапии, при которой источник воздействующего на организм человека излучения находится на некотором расстоянии от больного. Первоначально в качестве источника излучения использовался радий; в настоящее время для этой цели применяются искусственные радиоактивные изотопы (например, ^{137}Cs или ^{60}Co).

Рекомендуемая литература

№ п\п	Название учебников, учебных пособий и других источников	Авторы (под ред.)	Издательство	Год издания
1	2	3	4	5
Основная:				
1	Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов.	Ершов Ю.А. и др.	М.: Высшая школа	2003
2	Бионеорганическая химия : учебное пособие https://e.lanbook.com/book/120064	Егоров, В.В.	Санкт-Петербург : Лань	2019
Дополнительная:				
3	Биохимия http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=485267&sr=1	Барышева, Е.	Оренбург : ОГУ	2017
4	Бионеорганическая химия: учебное пособие. — 3-е изд., стер. 2019. — 412 с. https://e.lanbook.com/reader/book/120064/#1	Егоров В.В.	Санкт-Петербург : Лань	2019. — 412 с.
5	Общая и бионеорганическая химия. Ч. 2: Органическая химия : конспект лекций http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785209035633.html?SSr=270134171a0929261b20518	Ковальчукова О.В..	М. : Издательство РУДН, 123 с.	2011
6	Краткий курс теоретической неорганической химии : учебное пособие https://e.lanbook.com/reader/book/93591/#1	Е.Г. Гончаров, В.Ю. Кондрашин, А.М. Ховив, Ю.П. Афиногенов.	Санкт-Петербург : Лань	2017

7	Неорганическая химия. Химия элементов. Учебник в 2-х томах Т.1.537 с.	Третьяков Ю.Д. Мартыненко Л.И., Григорьев, А.Ю и др	М.:Изд-во МГУ; ИКЦ Академкнига,	2007
8	БИОФИЗИКА: В 2 т. Т. 1: Теоретическая биофизика : учебник http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN5211061101.html?SSr=300134171b092c2ecebe518	Рубин А.Б.	М. : Издательство Московского государственного университета	2004
9	Основы биогеохимии http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=458066&sr=1	Лабутова, Н.М.	Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургского Государственного Университета	2013