

Пятая международная научная конференция PlantGen2019

Влияние условий выращивания различных генотипов гуара (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.) на свойства камеди семян

И.В. Кручина-Богданов¹, Е.В. Мирошниченко², Р.А. Шаухаров², Е.Н. Кантемирова², М.А. Головина², К.М. Абдуллаев², А.В. Балашов³, Е.В. Русинова³, П.Г. Русинов³, Е.К. Потокина²✉

¹ ООО «АМТ», Санкт-Петербург, Россия

² Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова (ВИР), Санкт-Петербург, Россия

³ ООО «НИКА Петротэк», Екатеринбург, Россия

✉ e-mail: e.potokina@vir.nw.ru

Галактоманнан (камедь) – растворимый в воде полисахарид, используется в качестве гелеобразующего агента в жидкостях, в том числе в нефте- и газодобывающей промышленности для гидравлического разрыва пласта. Самым эффективным источником этого ценного растительного сырья (гуаровой камеди) являются семена гуара (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.), новой для Российской Федерации сельскохозяйственной культуры. Хотя за последние годы были достигнуты определенные успехи в селекции сортов гуара, адаптированных к условиям РФ, вопрос о наиболее подходящем регионе возделывания этой культуры остается открытым. Цель проведенных исследований заключалась в том, чтобы установить, в какой степени регион и технология выращивания гуара могут влиять на основные показатели конечного целевого продукта – содержание и вязкость камеди в семенах различных генотипов гуара. Для решения этого вопроса в 2017–2018 гг. были проведены эколого-географические испытания образцов гуара коллекции ВИР на опытных станциях института, климатические условия которых отвечают критериям теплообеспеченности этой культуры. Для сравнительного изучения свойств камеди в семенах различных генотипов гуара впервые предложен ускоренный лабораторный метод получения вытяжек камеди для вискозиметрической оценки. Разработанный метод позволяет проводить ускоренный скрининг исходного материала для селекции сортов гуара, перспективных с точки зрения использования камеди из их семян в нефтедобывающей промышленности. В результате лабораторной оценки содержания и вязкости камеди, содержащейся в семенах 13 образцов гуара, обнаружено, что выход и свойства камеди одного и того же сорта сильно варьируют в зависимости от условий произрастания. Эксперимент 2018 г. по выращиванию одного и того же набора 13 образцов на Волгоградской, Астраханской, Дагестанской и Кубанской опытных станциях ВИР показал, что максимальные показатели удельной вязкости получены для семян репродукции Астраханской ОС ВИР, где гуар выращивался на поливе. С другой стороны, максимальное процентное содержание камеди в семенах у всех образцов гуара было зафиксировано при их выращивании в условиях Волгоградской ОС ВИР на капельном орошении. Результаты дополнительного тестирования образцов порошковой формы гуаровой камеди, полученной из семян сортов отечественной селекции, позволяют сделать вывод о пригодности продукта для использования в качестве гелеобразователя в процессах интенсификации добычи нефти методом гидравлического разрыва пласта. Данный опыт является уникальным для России.

Ключевые слова: гуар; камедь; содержание и вязкость; методика оценки; сорта; экологические испытания; регионы выращивания.

Для цитирования: Кручина-Богданов И.В., Мирошниченко Е.В., Шаухаров Р.А., Кантемирова Е.Н., Головина М.А., Абдуллаев К.М., Балашов А.В., Русинова Е.В., Русинов П.Г., Потокина Е.К. Влияние условий выращивания различных генотипов гуара (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.) на свойства камеди семян. Вавиловский журнал генетики и селекции. 2019;23(7):941-948. DOI 10.18699/VJ19.570

Impact of growing conditions on the gum properties of different genotypes of guar (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.)

I.V. Kruchina-Bogdanov¹, E.V. Miroshnichenko², R.A. Shaukharov², E.N. Kantemirova², M.A. Golovina², K.M. Abdullaev², A.V. Balashov³, E.V. Rusinova³, P.G. Rusinov³, E.K. Potokina²✉

¹ AMT, Ltd., St. Petersburg, Russia

² Federal Research Center the N.I. Vavilov All-Russian Institute of Plant Genetic Resources (VIR), St. Petersburg, Russia

³ NIKA PetroTech, Ekaterinburg, Russia

✉ e-mail: e.potokina@vir.nw.ru

Galactomannan (gum), a water-soluble polysaccharide, is widely used as a gelling agent in liquids, including in the oil and gas industry for hydraulic fracturing. The most effective source of this valuable plant material is seeds of guar (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.), a legume crop new for Russia. Although in recent years progress has been made in the selection of guar varieties adapted to the conditions of the Russian Federation, the question of the most appropriate region for the cultivation of this crop remains open. The purpose of the study was to investigate how a region and technology of guar cultivation can affect the main indicators of the final target product: the content and viscosity of guar gum extracted from the seeds of various guar genotypes. To understand this, ecogeographical tests of 13 guar accessions from the VIR collec-

tion were conducted at the experimental stations of the Vavilov Institute (VIR), where climatic conditions correspond to the temperature requirements of the crop. To compare the properties of gum extracted from the seeds of various genotypes, a fast-tracked laboratory method was suggested allowing gum extracts to be obtained for assessing their viscosity. The method allows fast screening of the breeding material and selecting guar genotypes with beneficial properties of guar gum which are in demand by the oil industry. Applying the fast laboratory method for assessing the properties of gum in seeds of 13 guar varieties showed that the content and viscosity of gum of the same variety vary greatly depending on growing conditions. The same set of 13 guar accessions was grown in 2018 at the Volgograd, Astrakhan, Dagestan and Kuban VIR experimental stations. As a result, the maximum viscosity values were obtained for the seeds reproduced at the Astrakhan region, where the guar was grown on irrigated lands. On the other hand, the maximum gum content in the seeds of all accessions was recorded when they were grown in the Volgograd region. The results showed that the guar gum extracted from seeds of guar plants grown in the Russian Federation can be used as a gelling agent in the processes of intensification of oil production by the method of hydraulic fracturing. This experience is new to the Russian Federation. Key words: *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.; guar; method for assessing guar gum content and viscosity; guar varieties; ecological testing; regions of propagation.

For citation: Kruchina-Bogdanov I.V., Miroshnichenko E.V., Shaukharov R.A., Kantemirova E.N., Golovina M.A., Abdullaev K.M., Balashov A.V., Rusinova E.V., Rusinov P.G., Potokina E.K. Impact of growing conditions on the gum properties of different genotypes of guar (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.). *Vavilovskii Zhurnal Genetiki i Selektcii* = Vavilov Journal of Genetics and Breeding. 2019;23(7):941-948. DOI 10.18699/VJ19.570 (in Russian)

Введение

Семена гуара (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.), новой для Российской Федерации сельскохозяйственной культуры, являются источником ценного растительного сырья – гуаровой камеди. Последняя представляет собой полисахарид галактоманнан, способный значительно увеличивать вязкость водного раствора, даже в малых концентрациях. Галактоманнан, наряду с целлюлозой, крахмалом, ксилоглюканом, ксантановой камедью, декстраном, относится к экономически наиболее востребованным полисахаридам. Он содержится в эндосперме многих растений, и хотя в качестве возможного источника получения этого вещества рассматриваются несколько видов, для промышленного получения растительной камеди используются только три вида бобовых – гуар, рожковое дерево (*Ceratonia siliqua* L.) и цезальпиния колючая, или тара (*Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze) (Thombare et al., 2016). При этом гуаровая камедь добывается наиболее простым и дешевым способом, что вызывает повышенный интерес к гуару как сельскохозяйственной культуре (McArdle et al., 2011).

Гуар относится к редкой группе бобовых растений, семена которых содержат эндосперм и лишены крупных семядолей, присущих большинству зернобобовых культур (Hanson, 2015). В клеточных стенках эндосперма гуара, а также в межклеточном пространстве этой запасующей ткани концентрируются включения галактоманнана, который служит для питания развивающегося растения. Используются все части семени гуара, и получаемое из них сырье имеет специфическое название: семенная кожура (churi) покрывает две половинки эндосперма семени гуара (splits), в клетках которого запасается галактоманнан. Эндосперм, в свою очередь, скрывает под собой две семядоли с зародышем (kotma).

Технология получения порошковой камеди из семян гуара является ноу-хау различных коммерческих производств. Общая схема этого процесса сводится к нескольким этапам: семена разделяют на две половинки (split), подсушивают их при высокой температуре, после чего семядоли с зародышем отделяются от эндосперма. Отделенные доли эндосперма нагревают, в результате чего семенная кожура размягчается и затем отделяется от

эндосперма с помощью различных устройств – механических шлифовальных машин, шаровых и истирающих мельниц. Как только эндосперм освобожден от других тканей семени, его размалывают в муку, из которой галактоманнан экстрагируют и несколько раз пересаживают этанолом, а затем высушивают. Полученный таким образом продукт – гуаровая камедь – представляет собой однородный порошок белого цвета, похожий по текстуре на пшеничную муку. Основные показатели качества порошковой камеди – размер частиц и вязкость водного раствора, причем для оценки последней обычно используют вискозиметр Брукфильда (Abidi et al., 2015). Уровень вязкости связан с концентрацией и молекулярно-массовым распределением фракции галактоманнана, которые могут сильно варьировать в зависимости от сорта и условий выращивания растений гуара (Ellis et al., 2001). Отсюда следует, что правильный подбор регионов и условий возделывания этой культуры на территории РФ является таким же важным фактором для его успешной интродукции, как и выведение новых сортов.

Во всех регионах РФ основной лимитирующий фактор для культуры гуара – это сумма эффективных температур за период вегетации. Из результатов анализа температурных и влажностных параметров агроклиматических зон РФ следует, что для выращивания гуара на территории РФ подходит ряд районов Крыма, Краснодарского края, Дагестана, Ставропольского края, Ростовской области и Нижнего Поволжья, где сумма эффективных температур воздуха $>10\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет не менее 3400–3500 $^{\circ}\text{C}$ (Лебедев и др., 2017).

Хотя в России селекция гуара началась сравнительно недавно, в 2018 г. в Государственном реестре селекционных достижений уже было зарегистрировано пять сортов, допущенных к возделыванию на территории РФ. Однако вопрос о наиболее подходящем регионе возделывания этой культуры остается открытым, в том числе из-за отсутствия информации о качестве гуаровой камеди, получаемой из семян разной географической репродукции. Для решения этой задачи в ВИР им. Н.И. Вавилова в 2017–2018 гг. проводились эколого-географические испытания образцов коллекции гуара на опытных станциях, климатические условия которых отвечают критериям теплообеспечен-

ности культуры. Цель испытаний состояла прежде всего в том, чтобы установить, в какой степени регион и технология выращивания могут влиять на основные показатели конечного целевого продукта – содержание и вязкость камеди в семенах различных генотипов гуара.

В настоящее время не существует единого общепринятого стандартного или арбитражного метода непосредственной оценки перспективности семян различных генотипов гуара как сырья для получения камеди той или иной заданной вязкости. Во всех опубликованных работах описаны два независимых процесса: 1) выделение и очистка камеди из семян для оценки выхода последней и 2) приготовление раствора полученной камеди с измерением удельной вязкости (Serqueira et al., 2009; Eldirany et al., 2015). Эти методики, как правило, выполняются разными исполнителями и разделены во времени. В нашей работе впервые предложен метод оценки качества семян гуара по показателям как выхода, так и удельной вязкости камеди в одну экспресс-стадию, что открывает возможность для обширного скрининга сортов компактными доступными средствами.

Материал и методы

В эколого-географическое изучение были включены образцы, перспективные с точки зрения их хозяйственно ценных характеристик по результатам первичной оценки образцов коллекции в Кубанском филиале ВИР в 2017 г. В 2018 г. во все географические пункты изучения был отправлен один и тот же набор образцов единой репродукции Кубанского филиала ВИР с числом семян, достаточным для изучения на площади 10 м² (табл. 1).

Определение содержания и вязкости камеди из семян гуара. Массовый скрининг проводили согласно экспресс-методике лабораторной оценки содержания и вязкости камеди в семенах гуара. Среднюю пробу семян, отобранную в количестве 2.0 г (точная навеска) помещали в широкий лабораторный стакан вместимостью 150 см³. Семена в стакане заливали 15 см³ дистиллированной воды и помещали в автоклав. Разваривание осуществляли путем выдерживания замоченных семян в течение 30 мин при температуре 121 °С.

После отделения замочной воды разваренные семена помещали в химический стакан с 50 см³ дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 ч при комнатной температуре. Полученный экстракт отделяли центрифугированием при 7000 мин⁻¹ в течение 15 мин. Отделенный осадок повторно экстрагировали в 50 см³ дистиллированной воды на магнитной мешалке в течение 1 ч при комнатной температуре. Процедуру центрифугирования и экстракции повторяли еще один раз, причем осветленные растворы после центрифугирования объединяли, получая конечный объем экстракта 140–160 см³. При помощи мерного цилиндра измеряли полученный конечный объем экстракта камеди с точностью 1 мл.

Динамическую вязкость полученного осветленного раствора измеряли при комнатной температуре на ротационном вискозиметре Брукфильда. Используемый шпиндель – L2, скорость вращения 100 мин⁻¹. Величину вязкости регистрировали в течение 40 мин, отмечая на-

Таблица 1. Список образцов гуара коллекции ВИР, участвующих в экологических испытаниях 2018 г.

№ п/п	Номер в каталоге ВИР	Откуда получен материал	Название
1	52568	Аргентина	Без названия
2	52569	Пакистан	Без названия
3	52571	Крым	Без названия
4	52572	Краснодарский край	Вавиловский 130
5	52573	»	Кубанский
6	52574	»	Вектор
7	52575	»	Синус
8	52580	Ростовская область	Без названия
9	52581	»	Без названия
10	52584	США	Santa Cruz
11	52585	»	Kinman
12	52586	»	Lewis
13	52742	Краснодарский край	Кубанский юбилейный

чалное и конечное значение. В растворе после измерения вязкости определяли концентрацию «сырой камеди» как содержание сухих веществ согласно ГОСТ 33977–2016.

За окончательный результат принимали значения вязкости в конце измерений. По измеренным значениям вязкости и концентрации камеди рассчитывали показатель приведенной вязкости:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c},$$

где η и η_0 – вязкость раствора камеди и растворителя, мПа·с, соответственно (для воды $\eta_0 = 1$ мПа·с); c – концентрация камеди в экстракте, %.

Содержание камеди в зерне (в %) рассчитывали как отношение количества камеди, перешедшего в раствор, к исходной массе семян:

$$ГК = \frac{c \cdot \rho \cdot V}{a},$$

где ρ – плотность экстракта камеди (при концентрации камеди менее 0.6 % следует принять $\rho = 1$ г/см³); V – измеренный конечный объем экстракта камеди, см³; a – навеска семян, взятая для экстракции, г.

Изучение производственных свойств образцов порошковой гуаровой камеди, включая стабильность и параметры работы в качестве гелеобразователя для жидкости гидроразрыва пласта, проводили в лаборатории ООО «НИКА-Петротэк». Использовали общепринятый в нефтедобывающей промышленности метод измерения вязкости 0.48 % раствора гуара. Этот раствор обычно называют «гелем 40 фунтов», так как он содержит 40 фунтов гуара, смешанного с 1000 галлонов воды и при оборотах шпинделя 511 с⁻¹ дает вязкость 30–45 мПа·с, в зависимости от качества гуаровой камеди (Abidi et al., 2015).

Статистическую обработку данных проводили с использованием программы Statistica 12.

Результаты

Эколого-географические посевы образцов гуара в филиалах ВИР

Испытания единого набора 13 образцов гуара (см. табл. 1) проводились в 2018 г. в четырех филиалах ВИР: на Кубанской опытной станции (ОС) (пос. Ботаника, Гулькевичский район Краснодарского края), Астраханской ОС (г. Астрахань), Волгоградской ОС (г. Волгоград), Дагестанской ОС (г. Дербент). Особенности агроклиматических условий этих четырех географических пунктов приведены ниже.

Кубанская ОС. Посев был произведен в последней декаде мая. Орошение не применялось. В период всходов и далее с 28 мая по 26 июля наблюдались аномально высокие температуры воздуха – от 30 до 37.6 °С, при полном отсутствии осадков и сильных суховеях, которые привели к иссушению почвенного горизонта на глубину 20–25 см. Температура почвы на глубине 20 см в первой декаде июня составила 21.8 °С, во второй – 23.8 °С, вызвав растрескивание почвенного пахотного горизонта с широкими расщелинами (до 2–5 см) на глубину 50–60 см. Такие показатели имеют отклонение от средних многолетних данных с периодичностью повторения один раз в 15–20 лет и считаются аномальными для проведения посевов культуры гуара.

Дагестанская ОС. В почвенно-климатических условиях Дагестанской ОС (полусухие субтропики) в 2018 г. гуар выращивался впервые. Использовался полив (поливные борозды). До фазы созревания растения развивались быстро и дружно, однако в середине августа выпали сильные осадки, после чего у растений, находящихся в фазе начала созревания нижних бобов, было зафиксировано поражение альтернариозом, которое к сентябрю переросло в эпифитотию (4–5 баллов поражения по 5-балльной шкале). Это отрицательно сказалось на всех показателях урожайности.

Волгоградская ОС. Климат Нижнего Поволжья, где располагается опытная станция, – резко континентальный. Весна сухая, с быстрым нарастанием дневных температур и частыми ветрами. Лето сухое знойное (температура воздуха более 40 °С), практически без осадков. В течение всего периода вегетации гуара использовали систему капельного орошения. Семена гуара высевали в середине мая в хорошо прогретую почву, предварительно пролив бороздки водой. Глубина заделки 2–3 см. В конце мая–начале июня наблюдалось резкое похолодание, которое отрицательно сказалось на развитии гуара (растения пожелтели, были частичные выпадки). Тем не менее в дальнейшем, при довольно засушливой погоде, высокой температуре воздуха и капельном поливе растения выросли мощные и ветвистые (до 123 см). В период вегетации гуара вели мониторинг на заселенность растений тлей и альтернариоз – было отмечено лишь незначительное поражение единичных растений.

Астраханская ОС расположена в южной части Астраханской области в дельте р. Волги. Климат Астраханской области – самый засушливый на территории России, в целом характеризуется как резко континентальный. Срок посева – первая декада мая. Посев был произведен в по-

ливную борозду, семена заделывали во влажную почву по центру борозды, вручную. В целях сохранения влаги и предотвращения появления почвенной корки было проведено ручное боронование рядков на 5–6-й день после посева. В дальнейшем уход за посевами заключался в своевременных ручных прополках, междурядных культивациях и поливе путем капельного орошения.

Ускоренная лабораторная оценка содержания и вязкости камеди в семенах гуара

С целью массового скрининга исходного материала для селекции гуара на содержание и качество камеди нами был предложен ускоренный лабораторный метод получения вытяжек камеди из семян гуара для вискозиметрической оценки без выделения самой камеди в чистом виде. Разработанный метод основан на экстракции камеди из предварительно разваренных семян гуара. Условия разваривания (120 °С, 30 мин) были подобраны экспериментально так, чтобы обеспечить достаточное набухание полисахаридов эндосперма для перфорации оболочки семян, но при этом предотвратить потери камеди из-за растворения в замочной воде. Таким образом, вместо многочасовой замочки семян с препарированием и сушкой эндосперма (Eldirany et al., 2015) вся процедура укладывается в 6 ч, включая измерение вязкости и расчет содержания сухих веществ.

Вязкость полученного экстракта с концентрацией сухих веществ 0.35–0.55 % измеряют при помощи ротационного вискозиметра. Измеренную величину приводят к концентрации сухих веществ экстракта, получая значение приведенной удельной вязкости. Определению не мешают другие растворимые в воде компоненты семян гуара.

Общепринятая оценка вязкости растворов гуаровой камеди предполагает использование ротационной вискозиметрии при концентрациях камеди около 0.5 % (см. FAO JECFA Monographs 5, 2008). Взятые для анализа количество семян (2.0 г) из расчета содержания камеди в семенах от 30 до 50 % и конечного объема экстракта 150–200 см³ позволяет обеспечить концентрацию камеди в водной вытяжке на уровне искомых 0.5 %.

Доступность полисахаридов эндосперма для экстракции определяется полнотой их гидратации. Из данных литературы известно, что для гидратирующей обработки семян требуется замочка продолжительностью примерно 16 ч (Eldirany et al., 2015). В ходе постановки методики нами экспериментально установлено, что степень гидратации семян (по объему и остаточной твердости набухшей фазы), соответствующая 16 ч замочки при комнатной температуре, может быть достигнута за 2 ч кипячения при атмосферном давлении или за 30 мин варки при 121 °С.

Выход полисахаридов камеди в раствор оценивали по изменению вязкости экстракта в зависимости от продолжительности экстракции (рис. 1).

Найденные экспериментально условия экстракции (три цикла за 4 ч) обеспечивают выход камеди не менее 95 % от определенного весовым методом после препарирования семян и позволяют выполнить всю процедуру анализа, включая разваривание и измерение вязкости, за 6 ч. Масса камеди в очищенном центрифугированном растворе составляет не менее 90–95 % от содержания сухих веществ, что позволяет с достаточной для экспресс-метода

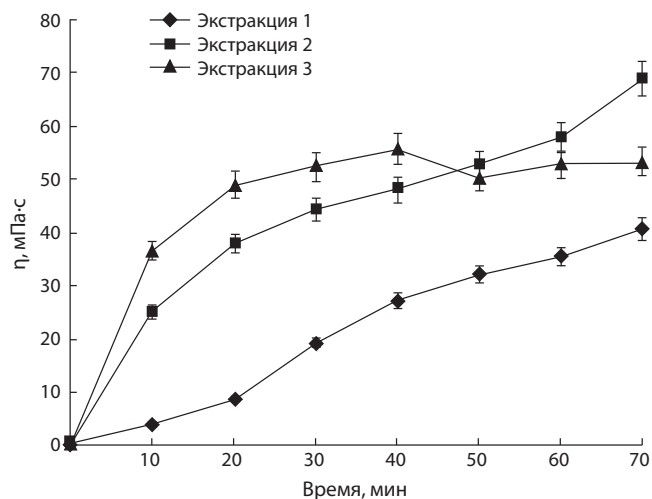


Рис. 1. Кинетика изменения вязкости (η) трех последовательных вытяжек из разваренных семян гуара.

точно приравнять ее содержание в вытяжке к общему содержанию сухих веществ.

Предлагаемая методика дает возможность по данным двух измерений – вязкости и содержания сухих веществ в экстракте – при известной массе образца, взятого для анализа, и объеме полученного экстракта рассчитать два показателя семян: содержание камеди и ее приведенную удельную вязкость. Последний показатель безразмерен, при его расчете учитывается концентрация сухих веществ в экстракте, динамическая вязкость которого измеряется ротационным вискозиметром (в сП или мПа·с), что позволяет свести в единую шкалу для сравнительной оценки данные неизвестных образцов с различным содержанием искомой камеди и, соответственно, различной ее концентрацией в получаемых экстрактах.

В качестве оценки эффективности метода для сортов Кубанский и Кубанский юбилейный была проведена оценка вязкости камеди традиционным способом, после выделения очищенного сухого препарата последней. Результаты совпали с полученными по предлагаемой авторами методике в пределах метрологической относительной погрешности $\pm 10\%$, что может служить веским доводом для внедрения экспресс-метода в повседневную лабораторную практику.

Показатели камеди в семенах гуара, выращенного в различных эколого-географических условиях

Разработанная методика оценки содержания и вязкости вытяжек камеди из семян гуара позволила провести анализ 13 образцов, выращенных в четырех географических пунктах экологических испытаний. Среднее процентное содержание камеди в семенах испытываемых образцов варьировало от 35.4 % (Кубанская ОС) до 40.7 % (Волгоградская ОС). По результатам примененного критерия Стьюдента (*t*-test for dependent samples), семена гуара, выращенные в условиях Волгоградской ОС, содержали достоверно больше камеди по сравнению с семенами, выращенными на Астраханской ($p < 0.008$), Дагестанской ($p < 0.011$) и Кубанской ($p < 0.009$) опытных станциях

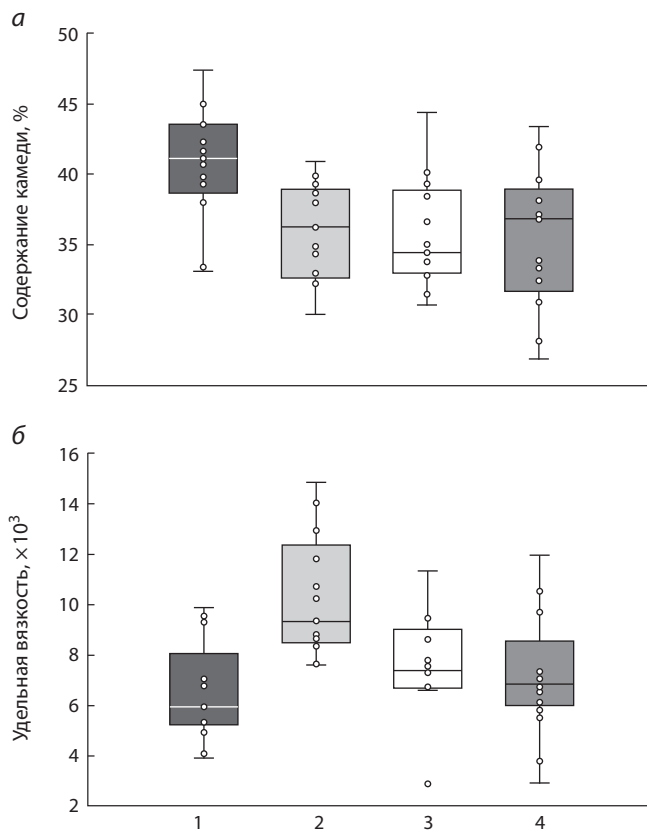


Рис. 2. Сравнение средних показателей процентного содержания камеди (а) и удельной (приведенной) вязкости вытяжек камеди (б) в семенах 13 образцов гуара, выращенных на Волгоградской (1), Астраханской (2), Дагестанской (3) и Кубанской (4) опытных станциях ВИР.

(рис. 2, а). Среднее значение приведенной удельной вязкости вытяжек камеди было максимальным у семян репродукции Астраханской ОС (10305) и достоверно превышало этот показатель у семян, полученных на Волгоградской ($p < 0.0005$), Дагестанской ($p < 0.003$) и Кубанской ($p < 0.001$) опытных станциях (см. рис. 2, б).

При сравнении семян одних и тех же образцов, выращенных в разных условиях, степень корреляции как по показателю содержания камеди, так и по приведенной удельной вязкости камеди оказалась недостоверной (рис. 3, а, б). Таким образом, внешние условия культивирования существенно влияют на уровень накопления и свойства камеди как резервного полисахарида семян гуара.

Получение образцов порошковой камеди сортов гуара в лабораторных условиях

Помимо лабораторной оценки содержания и вязкости вытяжек камеди из семян гуара разработанным экспресс-методом, авторы также предприняли попытку получить в лабораторных условиях образцы порошковой камеди из семян трех из 13 испытанных образцов гуара. Это одни из первых сортов гуара отечественной селекции: сорта Кубанский, Кубанский юбилейный и Синус. Исследовались семена репродукции Астраханской ОС.

На первом этапе получения порошковой камеди семена гуара после замачивания фракционировали путем отделе-

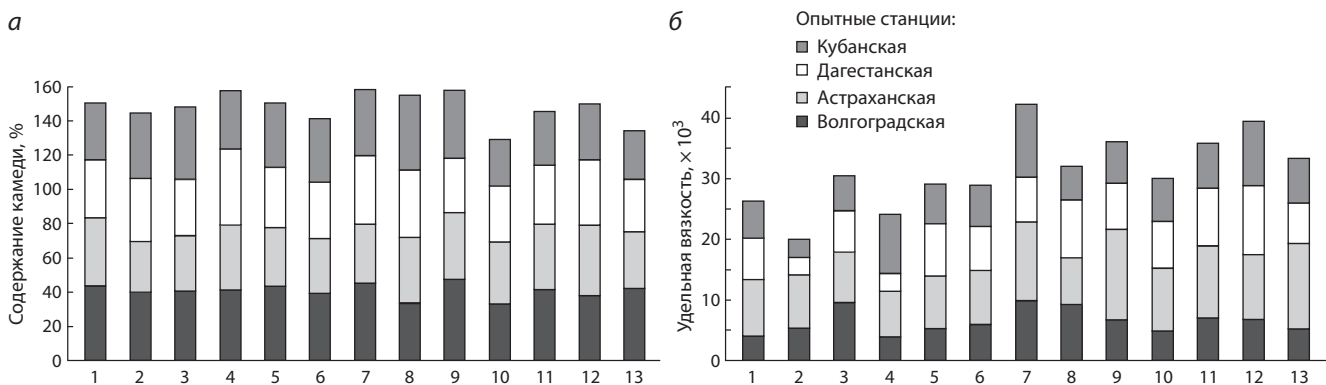


Рис. 3. Сравнение показателей количества и качества камеди в семенах отдельных образцов, выращенных на разных опытных станциях ВИР: а – содержание камеди (%) в семенах образцов; б – приведенная удельная вязкость вытяжек камеди из семян образцов.

Номера 1–13 соответствуют номерам образцов в табл. 1.



Рис. 4. Получение образцов порошковой камеди сортов гуара в лабораторных условиях: а – фракции зародыша (korma), семенной оболочки (shuri) и эндосперма, содержащего камедь; б – вид полученной в лабораторных условиях порошковой камеди после одной (1), двух (2) и трех (3) стадий очистки.

ния семядолей от оболочки и зародыша и высушивания весовым способом (Sabahelkheir et al., 2012) (рис. 4, а). Дальнейшее выделение камеди из эндосперма проводили после разваривания 100 г зерен (30 мин при 121 °С) и трех стадий экстракции при комнатной температуре (по 1 ч). Нерастворимые остатки удаляли центрифугированием. После каждой экстракции фракцию камеди высаживали ацетоном, сушили при 105 °С на воздухе и измельчали (см. рис. 4, б). Полученные лабораторным путем для трех образцов семян гуара (№ 5, 7 и 13) навески порошковой камеди были переправлены в лабораторию ООО «НИКА-Петротэк» для дальнейшего анализа.

Оценка камеди гуара как гелеобразователя для жидкости гидроразрыва пласта

Одним из наиболее эффективных методов повышения продуктивности добывающих скважин является гидравлический разрыв пласта (ГРП), в результате которого увеличивается его конечная нефтеотдача (Силин и др., 2013). Гидравлическим разрывом пласта называется процесс, при котором давление жидкости воздействует непосредственно на породу пласта вплоть до ее разрушения и возникновения трещины.

Для создания гидравлических трещин в пласте и переноса расклинивающего наполнителя (проппанта) при ГРП используют водный полисахаридный гель. В качестве загустителей при получении линейных гелей уже более 50 лет употребляются жидкости на гуаровой основе и гуаровые производные. С конца 1960-х гг. и до настоящего времени применяют так называемые сшитые жидкости ГРП – растворы полисахаридов, «сшитых» борсодержащими сшивателями. При взаимодействии линейных систем со сшивателем образуются комплексные связи между цепочками полимеров. Благодаря этому появляется сшитая система: жидкость с низкой вязкостью (линейный гель) превращается в высоковязкий структурированный флюид, способный удерживать и транспортировать расклинивающий агент (проппант) в пласт для повышения проводимости.

В лаборатории ООО «НИКА-Петротэк» было проведено тестирование трех образцов порошковой камеди, полученных в лабораторных условиях из семян трех разных сортов гуара репродукции Астраханской ОС. Целью тестирования было установить способность гелеобразователя (образцов порошка гуаровой камеди) обеспечивать стабильный гель с высокими песконесущими харак-



Рис. 5. Внешний вид сшитого геля, полученного из лабораторного образца порошковой камеди (сорт Кубанский).

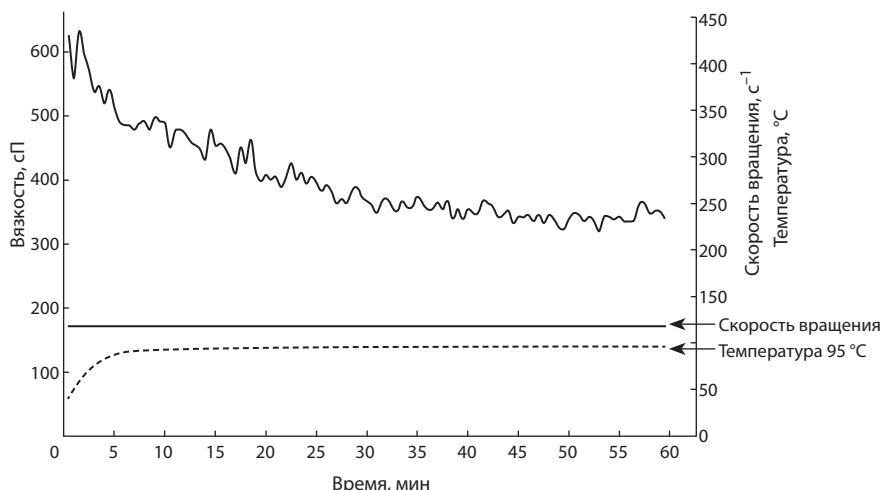


Рис. 6. График температурной стабильности сшитого гуарово-боратного геля, полученного при температуре 95 °С из обр. № 5 порошковой камеди образцов гуара репродукции Астраханской ОС (верхняя ломаная линия).

Левая ось ординат отражает показатель вязкости в сП (Брукфильд). По правой оси отложены две постоянные величины: сплошная горизонтальная линия отражает постоянную скорость вращения стакана с образцом (117.6 об./с); штриховая – температуру системы в градусах Цельсия (95 °С).

теристиками, сшитый борсодержащими сшивающими агентами. Оценочной качественной характеристикой сшитой жидкости гидроразрыва пласта является наличие «языка». Образование «языка», в свою очередь, говорит о плотности сшитого геля (рис. 5). Количественной характеристикой геля служит вязкость. Рабочей принято считать вязкость линейного геля равную 40–45 мПа·с; при этом вязкость сшитой системы находится в диапазоне более 300–400 мПа·с, в зависимости от исходных требований.

Конечная вязкость раствора (линейного геля) порошковой камеди сортов Кубанский и Кубанский юбилейный спустя 30 мин достигла необходимого порогового уровня – 41.1 и 36.2 мПа·с соответственно (табл. 2). Это свидетельствует о потенциальной возможности получения порошковой камеди с заданными свойствами из

семян гуара, произведенных на территории РФ. По скорости набора вязкости, которая определяется отношением показателя вязкости после 3 мин гидратации к максимальному значению вязкости, выделился сорт Синус.

Сшитый гель отвечает минимальным требованиям к качеству жидкости гидроразрыва пласта (рис. 6). Снижение вязкости в течение первых 35 мин является допустимым и характерным термическим разжижением системы, с 35-й по 60-ю минуту средняя вязкость стабилизируется и составляет 350 мПа·с. Стандартная концентрация сухого гелеобразователя в жидкости ГРП равна 3.6 кг/м³. Высокая концентрация продукта (4.8 кг/м³) говорит о том, что необходимо доработать процесс очистки сухого продукта, а также провести дополнительные исследования по молекулярно-массовому распределению получаемого полимера.

Обсуждение

Галактоманнан (гуаровая камедь) – растворимый в воде резервный полисахарид семян гуара – используется в качестве гелеобразующего агента в жидкостях, в том числе в нефте- и газодобывающей промышленности для гидравлического разрыва пласта. В ходе проведенного исследования установлено, что семена разных сортов гуара характеризуются разными показателями общего содержания и удельной (приведенной) вязкости камеди, причем эти показатели могут значительно варьировать в зависимости от сорта гуара и условий его выращивания.

Для сравнительного изучения свойств камеди в семенах различных генотипов гуара был предложен ускоренный лабораторный метод получения вытяжек

Таблица 2. Физико-химические параметры порошковой формы гуаровой камеди, полученной из семян трех сортов гуара репродукции Астраханской ОС ВИР

Показатель	Кубанский	Температура, °С	Кубанский юбилейный	Температура, °С	Синус	Температура, °С
Вязкость раствора порошка камеди, мПа·с						
начальная (3 мин)	4.7	20.7	2.3	21.9	10.2	21.2
конечная (30 мин)	41.1	21.4	36.2	22.4	29.2	19.0
ед. рН	7.16	20.7	6.59	22.1	6.65	19.0

камеди для вискозиметрической оценки. Разработанный метод позволяет проводить ускоренный скрининг исходного материала для селекции сортов гуара, перспективных с точки зрения использования камеди из их семян в нефтедобывающей промышленности. Результаты применения этой экспресс-методики для лабораторной оценки содержания и вязкости камеди, содержащейся в семенах 13 образцов гуара, показали, что выход и свойства камеди одного и того же сорта сильно варьируют в зависимости от условий произрастания.

До настоящего времени попытки выращивания гуара в производственных посевах проводились в Краснодарском крае (Лебедь и др., 2017) и в Крыму, где гуар выращивается без полива (на богаре). Определенные успехи в получении урожая в этих регионах были достигнуты, однако выявлены также и риски потери урожая при отсутствии осадков в критические периоды развития растений. Результаты экологических испытаний гуара в разных регионах страны свидетельствуют о перспективности производственных посевов этой культуры в Нижнем Поволжье.

Так, в эксперименте 2018 г. по выращиванию одного и того же набора 13 образцов гуара на Волгоградской, Астраханской, Дагестанской и Кубанской опытных станциях ВИР максимальные показатели удельной вязкости были получены для семян репродукции Астраханской ОС ВИР, где гуар выращивался на поливе. Последующий анализ образцов порошковой камеди, полученных в лабораторных условиях из семян трех сортов гуара репродукции Астраханского филиала, также показал их потенциальную пригодность для промышленного использования. С другой стороны, максимальное процентное содержание камеди в семенах всех испытанных образцов гуара было зафиксировано при их выращивании в условиях Волгоградской ОС ВИР на капельном орошении. Представленные результаты являются предварительными, поскольку основаны на данных экологических испытаний одного года. Однако они свидетельствуют о том, что идея о возделывании гуара на орошении в Астраханской и Волгоградской областях может быть перспективной и получить поддержку со стороны агробизнеса при наличии разработанной технологии возделывания этой культуры в необычных для нее условиях произрастания.

Заключение

Результаты тестирования образцов порошковой формы гуаровой камеди, полученной из семян сортов отечественной селекции, позволяют сделать вывод о пригодности продукта для использования в качестве гелеобразователя в процессах интенсификации добычи нефти методом гидроразрыва пласта. Данный опыт является уникальным для РФ.

Список литературы / References

- Лебедь Д.В., Костенкова Е.В., Волошин М.И. Агротомическое обоснование размещения посевов *Cyamopsis tetragonoloba* L. на юге европейской части России. Тавр. вестн. аграр. науки. 2017; 1(9):53-64.
- [Lebed D.V., Kostenkova E.V., Voloshin M.I. Agronomic rationale for the placement of *Cyamopsis tetragonoloba* L. in the south of the European part of Russia. Tavricheskiy Vestnik Agrarnoy Nauki = Taurida Herald of the Agrarian Sciences. 2017;1(9):53-64. (in Russian)]
- Силин М.А., Магадова Л.А., Чирина Л.А. Исследование влияния ионов бора и минеральных солей, содержащихся в подтоварной воде, на качество полисахаридных жидкостей ГПП. Вести газовой науки. 2013;1(12):73-78.
- [Silin M.A., Magadova L.A., Chirina L.A. Investigation of the effect of boron ions and mineral salts present in tank water on the quality of hydrofracturing polysaccharide liquids. Vesti Gazovoy Nauki = Gas Science News. 2013;1(12):73-78. (in Russian)]
- Abidi N., Liyanage S., Auld D., Imel R.K., Norman L., Grover K., Angadi S., Singla S., Trostle C. Challenges and opportunities for increasing guar production in the United States to support unconventional oil and gas production. In: Uddameri V. et al. (Eds.). Hydraulic Fracturing Impacts and Technologies. CRC Press, Boca Raton, 2015;207-226. DOI 10.1201/b18581.
- Cerqueira M.A., Pinheiro A.C., Souza B.W., Lima A.M.P., Ribeiro C., Miranda C., Teixeira J.A., Moreira R.A., Coimbra M.A., Gonçalves M.P., Vicente A.A. Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. Carbohydrate Polymers. 2009;75(3):408-414.
- ECFA, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Monographs 5, Compendium of Food Additive Specifications from 69th JEFCA Meeting, Rome, June 17–26, 2008. Available at: <http://www.fao.org/3/a-at870e.pdf>
- Eldirany A.A., Azhari A. Mohamed N., Khadir E.K., Gadeen K.A., Ibrahim M.A.E.M. Physicochemical and functional properties of four new genotypes (*Cyamopsis tetragonoloba* L.) of guar gum. Am. J. Food Sci. Health. 2015;1(2):43-50.
- Ellis P.R., Qi Wang, Rayment P., Ren Y., Ross-Murphy S.B. Guar gum: agricultural and botanical aspects, physicochemical and nutritional properties and its use in the development of functional foods. In: Cho S.S. (Ed.). Handbook of Dietary Fiber. CRC Press, 2001; 613-659.
- Hanson T. The Triumph of Seeds: How grains, nuts, kernels, pulses, and pips conquered the plant kingdom and shaped human history. New York: Basic Books, 2015.
- McArdle R., Hamill R., Kerry J.P. Utilisation of hydrocolloids in processed meat systems. In: Kerry J.P., Kerry J.F. (Eds.). Processed Meats: Improving Safety, Nutrition and Quality. 1st edn. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd., 2011;243-269. DOI 10.1016/B978-1-84569-466-1.50028-3.
- Sabahelkheir M.K., Abdalla A.H., Nouri S.H. Quality assessment of guar gum (endosperm) of guar (*Cyamopsis tetragonoloba*). ISCA J. Biol. Sci. 2012;1(1):67-70.
- Thombare N., Jha U., Mishra S., Siddiqui M.Z. Guar gum as a promising starting material for diverse applications. Int. J. Biol. Macromol. 2016;88:361-372. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2016.04.001.

ORCID ID

E.K. Potokina orcid.org/0000-0002-2578-6279

Благодарности. Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках проекта RFMEFI60417X0168 (соглашение № 14.604.21.0168).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 04.06.2019. После доработки 04.09.2019. Принята к публикации 05.09.2019.