



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

# ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
Новая серия



Научный журнал  
2019 Том 19

ISSN 1816-9775 (Print)  
ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 4

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918, «Ученых записок СГУ» 1923–1962,  
«Известий Саратовского университета. Новая серия» 2001–2004

## СОДЕРЖАНИЕ

### Научный отдел

#### Химия

**Данилина Т. Г., Смирнова Т. Д., Брышкина А. Д., Левина Н. А., Неврюева Н. В.** Влияние мицелл поверхностно-активных веществ на флуоресцентные свойства комплекса иттрия с левофлоксацином 372

**Залов А. З., Ибрагимова Ш. А.** Экстракционно-фотометрическое определение кобальта (II) с гидрокситиофенолами и гидрофобными аминами 379

**Монахова Ю. Б., Кузнецова И. В.** Использование хемометрических алгоритмов для контроля качества молока методом рН-метрического титрования 387

**Ивонин М. А., Фомин А. С., Бурьгин Г. Л., Сорокин В. В.** Сравнение цитотоксической активности соединений рядов бензимидазолохиназолина и пиридопиримидина 396

**Межуева М. А., Данилина В. В., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г.** Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин 401

**Савельева А. В., Савельев С. Н., Левин А. С., Фридланд С. В.** Исследование процесса окисления компонентов сернисто-щелочной сточной воды с использованием в качестве катализатора  $Ni^{2+}$ -содержащего гальваностока 415

#### Биология

**Седельникова Л. Л.** Морфогенез и репродуктивная способность монокарпического побега *Hosta sieboldiana* (Hook.) Engl. (Hostaceae) в условиях Новосибирской области 421

**Зинченко Е. М., Климова М. М., Широков А. А., Наволокин Н. А., Мартынов Д. В., Антонова Т. С., Блохина И. А., Агранович И. М., Терсков А. В., Семячкина-Глушкова О. В.** Изменение проницаемости гематоэнцефалического барьера при развитии болезни Альцгеймера у мышей 427

**Анрианова А. В., Каропова Е. Д., Лепьяк М. П.** Особенности пространственного распределения донной фауны в р. Кан (приток Среднего Енисея, Красноярский край) 440

**Сажнев А. С., Володченко А. Н., Лаврентьев М. В., Трушов Д. А.** Дополнительные данные по весенней фауне жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) памятника природы «Озеро Рассказань» (Саратовская область) 453

#### Экология

**Воронин М. Ю.** Многолетний мониторинг макрозообентоса водоема-охладителя Балаковской АЭС 461

**Егорова Н. Ю.** Онтогенетические тактики и стратегии выживания *Oxus palustris* Pers. в болотных экосистемах таежной зоны (Кировская область) 473

**Глинская Е. В., Савельева А. С., Воронин М. Ю.,** Бактериообрастания в системе технического водоснабжения Нововоронежской атомной электростанции 481

### Приложение

#### Personalia

**Захарова Т. В.** К 100-летию Софьи Борисовны Пиркес 485

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (специальности: 02.00.02; 02.00.03; 02.00.04; 03.01.02; 03.02.01; 03.02.04; 03.02.05; 03.02.08 (биологические науки))

Зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Запись о регистрации СМИ ПИ № ФС77-76649 от 26 августа 2019 г.

Индекс издания в объединенном каталоге «Пресса России» 36013, раздел 30 «Научно-технические издания. Известия РАН. Известия вузов». Журнал выходит 4 раза в год

**Директор издательства**  
Бучко Ирина Юрьевна

**Редактор**  
Митенева Елена Анатольевна

**Художник**  
Соколов Дмитрий Валерьевич

**Редактор-стилист**  
Кочкаева Инна Анатольевна

**Верстка**  
Ковалева Наталья Владимировна

**Технический редактор**  
Каргин Игорь Анатольевич

**Корректор**  
Певная Татьяна Константиновна

**Адрес учредителя, издателя и издательства (редакции):**  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83  
**Тел.:** (845-2) 51-45-49, 52-26-89  
**E-mail:** izvestiya@info.sgu.ru

Подписано в печать 20.11.19.  
Подписано в свет 02.12.19.  
Формат 60×84 1/8.  
Усл. печ. л. 14,18 (15,25).  
Тираж 500 экз. Заказ 157-Т.  
Цена свободная

Отпечатано в типографии  
Саратовского университета.  
**Адрес типографии:**  
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2019



## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по аналитической химии, органической химии, физической химии, биофизике (биологические науки), ботанике, зоологии, экологии, (по отраслям) (биологические науки), энтомологии.

Объем публикуемой статьи не должен превышать 16 страниц в формате MS Word для Windows.

Статья должна быть оформлена строго в соответствии с требованиями журнала и тщательно отредактирована.

Для публикации статьи автору необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

– текст статьи в электронном виде;

– два экземпляра подписанного Лицензионного договора на право использования научного произведения.

Структура подачи материала:

– на русском языке: индекс УДК, название статьи, имена, отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность, место работы/учебы (структурное подразделение, организация, почтовый адрес), город, страна, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и источники финансирования работы (если есть), список литературы;

– на английском языке: название статьи, имена (полностью), отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ORCID, место работы/учебы (организация, почтовый адрес организации), e-mail); аннотация, ключевые слова, благодарности и источники финансирования работы (если есть).

Требования к аннотации и библиографическому списку:

– аннотация не должна содержать сложных формул, ссылок на список литературы, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования; оптимальный объем 150–200 слов;

– в списке литературы должны быть указаны только процитированные в статье работы; ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Образцы оформления различных источников приведены в правилах для авторов по адресу: <http://www.ichbe.sgu.ru/ru/ru/dlya-avtorov>.

Датой поступления статьи считается дата поступления ее окончательного варианта. Возвращенная на доработку статья должна быть прислана в редакцию не позднее чем через 3 месяца. Возвращение статьи на доработку не означает, что статья будет опубликована, после переработки она вновь будет рецензироваться. Материалы, отклоненные редколлегией, не возвращаются.

Адреса для переписки с редколлегией серии: [ichbe-sgu@yandex.ru](mailto:ichbe-sgu@yandex.ru); 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология». Website: <http://ichbe.sgu.ru>

## CONTENTS

### Scientific Part

#### Chemistry

- Danilina T. G., Smirnova T. D., Bryshkina A. D., Levina N. A., Nevryueva N. V.** The Effect of Surfactant Micelles on the Fluorescent Properties of a Complex of Yttrium with Levofloxacin 372
- Zalov A. Z. oglu, Ibragimova Sh. A. K.** Extraction-Photometric Determination of Cobalt (II) with Hydroxytiophenols and Hydrophobic Amines 379
- Monakhova Y. B., Kuznetsova I. V.** Chemometric Algorithms for the Monitoring of Milk Quality by Potentiometric Titration 387
- Ivonin M. A., Fomin A. S., Burygin G. L., Sorokin V. V.** Comparison of Cytotoxic Activity of Compounds from the Benzimidazolequinazoline and Pyridopyrimidine Series 396
- Mezhueva M. A., Danilina V. V., Kurskiy V. F., Cherkasov D. G.** Extractive Crystallization of Salt and Phase Equilibria in the Ternary System Sodium Nitrate – Water – Dipropylamine 401
- Savelyeva A. V., Savelyev S. N., Levin A. S., Fridland S. V.** Researching the Oxidation Process of Sulfur-Alkaline Sewage Components Using Ni<sup>2+</sup> Catalyst – Containing Galvanic Wastewater 415

#### Biology

- Sedelnikova L. L.** Morphogenesis and Reproductive Ability Monocarpic Escape *Hosta sieboldiana* (Hook.) Engl. (Hostaceae) in the Conditions of the Novosibirsk Region 421
- Zinchenko E. M., Klimova M. M., Shirokov A. A., Navolokin N. A., Martynov D. V., Antonova T. S., Blohina I. A., Agranovich I. M., Terskov A. V., Semyachkina-Glushkovskaya O. V.** Changes in the Permeability of the Blood-Brain Barrier in the Development of Alzheimer's Disease in Mice 427
- Andrianova A. V., Karepova E. D., Lepyavko M. P.** Peculiarities of Spatial Distribution of the Bottom Fauna in the River Kan (Tributary of the Middle Yenisei, Krasnoyarsk Region) 440
- Sazhnev A. S., Volodchenko A. N., Lavrentiev M. V., Trushov D. A.** The Additional Data about Spring Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of the Natural Monument «Rasskazan' Lake» (Saratov Province) 453

#### Ecology

- Voronin M. Yu.** Long-Term Monitoring of Macrozoobenthos in the Reservoir-Cooler of Balakovo NPP 461
- Egorova N. Yu.** Ontogenetic Tactics and Strategies of *Oxyccoccus palustris* Pers. Survival in Boggy Ecosystems of Taiga Zones (Kirov Region) 473
- Glinskaya E. V., Saveleva A. S., Voronin M. Yu.** Bacteria Fouling in the Systems of Technical and Circulating Water Supply of the Novovoronezh Nuclear Power Station 481

### Appendices

#### Personalia

- Zacharova T. V.** The Centennial of Sofya Borisovna Pirkes 485



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА  
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.  
СЕРИЯ: Химия. Биология. Экология»**

**Главный редактор**

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

**Заместитель главного редактора**

Федотова Ольга Васильевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

**Ответственный секретарь**

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

**Члены редакционной коллегии:**

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Берберова Надежда Титовна, доктор химических наук, профессор (Астрахань, Россия)  
Богатырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Самара, Россия),  
Горбунов Олег Григорьевич, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)  
Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)  
Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Ерошенко Галина Александровна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник (Саратов, Россия)  
Захаров Владимир Михайлович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Москва, Россия)  
Золотухин Вадим Викторович, доктор биологических наук, доцент (Ульяновск, Россия)  
Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ и Республики Башкортостан (Уфа, Россия),  
Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)  
Максимов Георгий Владимирович, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)  
Никитина Валентина Евгеньевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Позднякова Наталия Николаевна, доктор биологических наук (Саратов, Россия)  
Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)  
Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Тольятти, Россия)  
Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)  
Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Щеголев Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)  
Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL  
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.  
SERIES: Chemistry. Biology. Ecology»**

**Editor-in-Chief** – Gennady V. Shlyakhtin (Saratov, Russia)

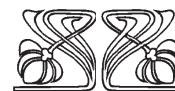
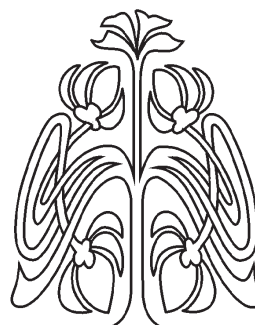
**Deputy Editor-in-Chief** – Olga V. Fedotova (Saratov, Russia)

**Executive Secretary** – Elena V. Glinskay (Saratov, Russia)

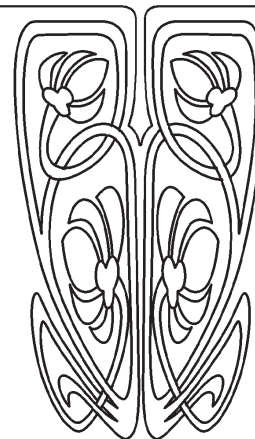
**Members of the Editorial Board:**

Vasili V. Anikin (Saratov, Russia)  
Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)  
Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)  
Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)  
Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)  
Irina Ju. Goryacheva (Saratov, Russia)  
Lev A. Dykman (Saratov, Russia)  
Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)  
Vladimir M. Zacharov (Moscow, Russia)  
Vadim V. Zolotuhin (Ulyanovsk, Russia)  
Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)  
Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)  
Elena I. Kulish (Ufa, Russia)  
Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)  
Valentina E. Nikitina (Saratov, Russia)  
Michail L. Oparin (Saratov, Russia)  
Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)  
Viktor V. Revin (Saransk, Russia)  
Gennady S. Rozenberg (Toliatty, Russia)  
Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)  
Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)  
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)  
Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ  
КОЛЛЕГИЯ**





## ХИМИЯ

УДК 543.426

### Влияние мицелл поверхностно-активных веществ на флуоресцентные свойства комплекса иттрия с левофлоксацином

Т. Г. Данилина, Т. Д. Смирнова, А. Д. Брышкина,  
Н. А. Левина, Н. В. Неврюева

Данилина Татьяна Григорьевна, аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, danilina.tatyana.a@gmail.com

Смирнова Татьяна Дмитриевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, smirnovatd@mail.ru

Брышкина Анастасия Дмитриевна, студент Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, a.brushkina@yandex.ru

Левина Наталья Алексеевна, студент Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, levina3009@mail.ru

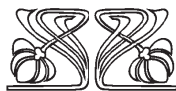
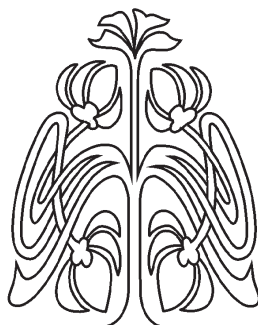
Неврюева Наталья Владимировна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей, биоорганической и фармацевтической химии, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, natasha.k.83@mail.ru

Изучено влияние на флуоресцентные свойства левофлоксацина реакции комплексообразования с ионами иттрия и мицеллярных сред поверхностно-активных веществ. Люминесценция левофлоксацина зависит от кислотности среды и максимальна в кислой среде. Показано, что комплексообразование с ионами иттрия способствует росту собственной флуоресценции левофлоксацина в 2 раза. В слабощелочной среде образование комплекса сопровождается увеличением интенсивности в 1,3 раза и bathochromным смещением полосы поглощения в спектрах биологически активного лиганда. Комплексообразование в мицеллярных средах сопровождается дополнительным увеличением сигнала эмиссии в 3 раза. Установлены диапазоны концентраций левофлоксацина, в которых наблюдается линейная зависимость от интенсивности люминесценции исследуемых систем. Найдены оптимальные условия максимального сигнала флуоресценции левофлоксацина в водных и мицеллярных средах поверхностно-активных веществ.

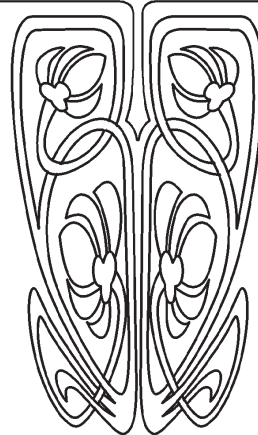
**Ключевые слова:** флуоресценция, левофлоксацин, комплексообразование с ионами иттрия, мицеллярные среды ПАВ.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-372-378>

Антибиотики группы фторхинолонов синтезированы в 80-х годах прошлого столетия путем фторирования и присоединения пиперазина к молекуле хинолона. Химическая модификация хинолонов значительно расширила спектр антибактериальных свойств исходных веществ, благодаря чему вновь синтезированные препараты находят широкое применение в клинике и ветеринарии. Один из представителей фторхинолонов – левофлоксацин (ЛФ) – является



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





левовращающим изомером офлоксацина, а его использование в клинической практике особенно актуально в связи с возможной резистентностью организма к энрофлоксацину.

Широкое и не всегда оправданное применение антибиотиков вызывает необходимость контроля их содержания в разных объектах. В объектах окружающей среды, биологических жидкостях и фармацевтических препаратах левофлоксацин определяют современными хроматографическими методами с привлечением масс-спектрометрических детекторов. В то же время для проведения рутинного анализа не теряют актуальности простые, доступные и экспрессные люминесцентные методики, основанные на измерении интенсивности флуоресценции хелатов металлов иттрия, лантана, лютеция или алюминия. Являясь бидентатными хелатирующими агентами, фторхинолоны проявляют наибольшее сродство к жестким кислотам Льюиса, образуя устойчивые комплексы со многими двухвалентными переходными и трехвалентными ионами металлов [1]. Особый интерес представляет комплексообразование фторхинолонов с ионами металлов диагностического и терапевтического медицинского назначения, такими как  $Al^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и  $Y^{3+}$ .

Фторхинолонам свойственна собственная флуоресценция, которая зависит от природы растворителя, pH среды, концентрации и природы самого фторхинолона [2]. Как правило, интенсивность флуоресценции протонированной формы фторхинолонов больше, чем у цвиттер-иона. В присутствии ионов трехвалентных металлов (Mo, V, W, Al, La, Sc, Y) собственная флуоресценция фторхинолонов в нейтральной и слабокислой среде усиливается за счет образования комплексов [3]. Возрастание сигнала собственной флуоресценции лиганда связано с повышением «жесткости» структуры флуоресцирующего центра. Отсутствие в ионах комплексообразователей электронов на 4f-оболочке или полностью заполненной 4f-оболочки, наличие которых обычно приводит к тушению люминесценции органического лиганда в результате безызлучательных переходов, способствует увеличению сигнала эмиссии. Причины усиления сигнала флуоресценции заключаются в формировании более протяженной плоскостной структуры  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения, значительном уменьшении диссипации энергии возбуждения в результате ингибирования подвижности гидроксильных и карбоксильных групп лиганда.

Дополнительно увеличить интенсивность флуоресценции аналитической системы мож-

но проводя реакцию комплексообразования в мицеллярных средах поверхностно-активных веществ [4].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) на флуоресцентные свойства левофлоксацина и его комплексов с ионами  $Y^{3+}$ .

### Материалы и методы

**Реагенты.** Левофлоксацин «Sigma-aldrich» (не менее 99% основного вещества), раствор  $1.0 \cdot 10^{-3}$  М готовили растворением точной навески в 0.1 М HCl; хлорид цетилпиридиния (не менее 96%)  $1 \cdot 10^{-1}$  М; Тритон-х 100, «Sigma» (не менее 99%)  $1 \cdot 10^{-1}$  М; Бридж-35 «Acros» (не менее 99%)  $1 \cdot 10^{-1}$  М; Твин-80 «Sigma» (не менее 99%), раствор  $1 \cdot 10^{-1}$  М; додецилсульфат натрия «AppliChem» (не менее 99%), раствор  $1 \cdot 10^{-1}$  М.

Неорганические и органические кислоты, щелочи и соли: кислота уксусная, ГОСТ 61-75, х.ч.; гидроксид натрия, 0,1 М стандарт-титр; аммиак водный, ГОСТ 3760-79, ч.д.а.; вода бидистиллированная ГОСТ 6709-72; иттрия (III) хлорид гексагидрат «AcrosOrganics» (99,0%).

**Аппаратура и техника измерений.** Спектры флуоресценции регистрировали при помощи спектрофлуориметра LS-55 фирмы «Perkin-Elmer» с источником возбуждения – импульсной ксеноновой лампой. Ширина дифракционной щели возбуждения – 10 нм, флуоресценции – 5 нм. Скорость регистрации спектров – 300 нм/мин. Измерения проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрировали под углом  $90^\circ$  к возбуждающему свету в режиме время-разрешенной флуоресценции, время задержки измерения сигнала составляло 0,03 мс.

Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и УФ-области спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см («Shimadzu»). Оптическую плотность измеряли относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме определяемого.

Значение pH контролировали на pH-метре (pH-673 М) со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

### Результаты и их обсуждение

**Спектры поглощения левофлоксацина и его комплексов с  $Y^{3+}$ .** Левофлоксацин в зависимости от кислотности среды в растворе находится в катионной, цвиттер-ионной или анионной форме [2]. В кислой среде при



pH < 5 в результате протонирования кислорода карбонильной группы и азота пиперазинового кольца образуется катионная форма фтохинолона. Хромофор левофлоксацина, включающий

пиперазиновое кольцо и карбоксильную группу, характеризуется в спектре поглощения высокоинтенсивной полосой при 290–300 нм и менее интенсивной при 255 нм (рис. 1).

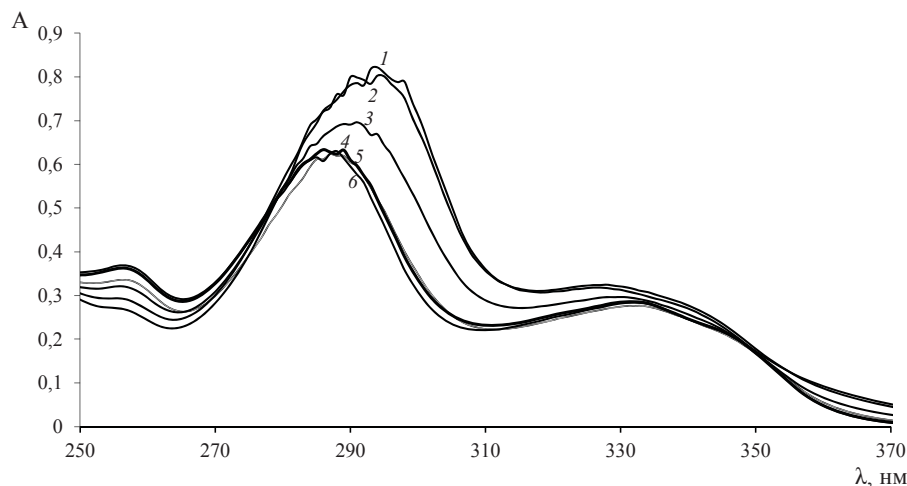


Рис. 1. Спектры поглощения левофлоксацина при pH: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 6; 4 – 7; 5 – 8, 6 – 9;  $C_{\text{ЛФ}}=1 \cdot 10^{-6}$  М

Fig. 1. Levofloxacin absorption spectra: 1 – pH 3; 2 – pH 5; 3 – pH 6; 4 – pH 7; 5 – pH 8 and 6 – pH 9,  $C_{\text{LF}}=1 \cdot 10^{-6}$  М

В кислых средах с увеличением концентрации протонированной формы левофлоксацина максимум поглощения при 300 нм возрастает, в то время как интенсивность полосы при 255 нм уменьшается. В слабокислой, нейтральной и щелочной средах при pH > 5 наблюдается гипохромное и незначительное гипсохромное смещение максимума практически на 8–9 нм, что, по-видимому, связано с диссоциацией карбоксильной группы. Полоса поглощения в спектре левофлоксацина при 335 нм не изменяется во всем интервале pH. Рассчи-

танные нами коэффициенты молярного светопоглощения полос при pH 6–7 равны  $\epsilon_{255} = 1.9 \times 10^4$ ,  $\epsilon_{290} = 3.5 \times 10^4$  и позволяют отнести их к  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам в сопряженных системах реагента.

Нами установлено, что в слабощелочной среде (pH 7–8) образование комплексного соединения левофлоксацина с ионами  $Y^{3+}$  сопровождается изменениями в спектрах поглощения – увеличением интенсивности в 1,3 раза при  $\lambda = 290$  нм и bathochromным смещением максимума на 5 нм (рис. 2). Взаимодействие

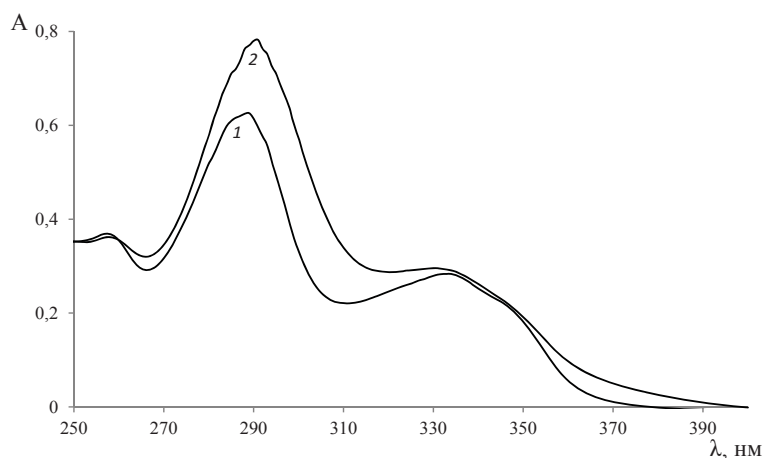


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 – ЛФ, 2 – ЛФ –  $Y^{3+}$ ;  $C_{\text{ЛФ}}=1.0 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{Y^{3+}}=1.0 \cdot 10^{-4}$  М, pH 8.0

Fig. 2. Absorption spectra 1 – LF and 2 – LF –  $Y^{3+}$ ,  $C_{\text{LF}}=1.0 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{Y^{3+}}=1.0 \cdot 10^{-4}$  М, pH 8.0



иона металла возможно по карбонильному кислороду пиридинового кольца и второму карбонильному кислороду карбоксильной группы антибиотика [2].

**Спектры люминесценции.** Фторхинолоны обладают выраженными флуоресцентными свойствами, которые зависят от кислотности среды.

Как видно на рис. 3, интенсивность флуоресценции левофлоксацина максимальна в кислой среде и уменьшается в щелочной. Установлено, что линейная зависимость интенсивности флуоресценции левофлоксацина от концентрации антибиотика наблюдается в интервале  $5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5}$  М и составляет около двух порядков (таблица).

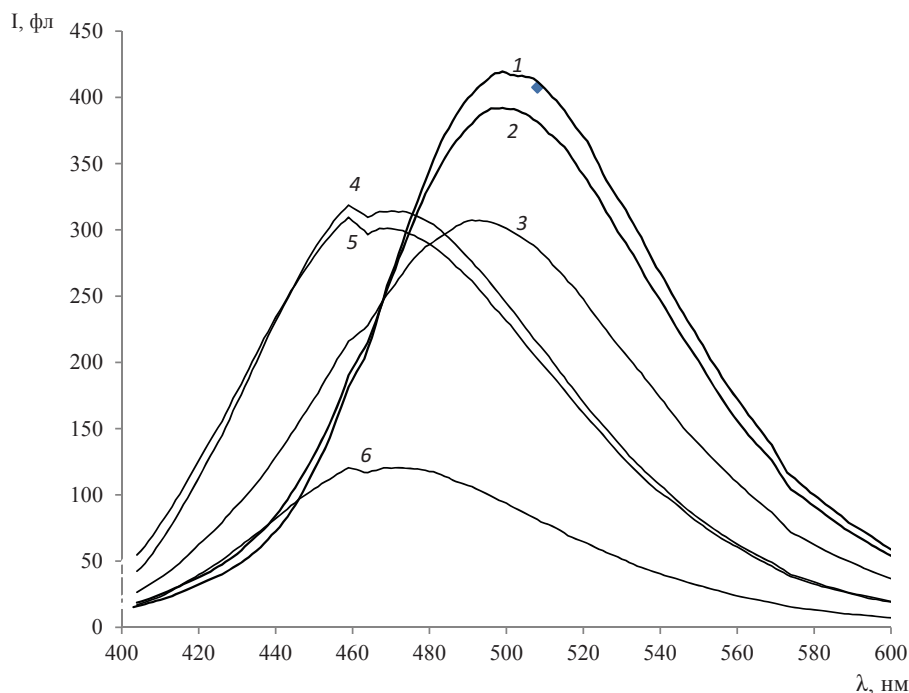


Рис. 3. Спектры флуоресценции левофлоксацина при pH: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 6; 4 – 7; 5 – 8; 6 – 9;  $C_{\text{ЛФ}} = 10^{-6}$  М,  $\lambda_{\text{возб}} = 290$  нм

Fig. 3. Fluorescence spectra of levofloxacin 1 – pH 3, 2 – pH 5, 3 – pH 6, 4 – pH 7, 5 – pH 8, 6 – pH 9;  $C_{\text{LF}} = 10^{-6}$  М,  $\lambda_{\text{ex}} = 290$  nm

**Некоторые метрологические характеристики флуориметрического определения левофлоксацина**  
Some metrological characteristics of the levofloxacin fluorimetric determination

Аналитическая система / Analytical system	Диапазон концентраций, М / Range of concentration, M	R <sup>2</sup>	Уравнение прямой / Straight line equation
Собственная флуоресценция левофлоксацина / Levofloxacin's own fluorescence	$5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5}$	0,995	$Y = -0.81x + 7.24$
Левофлоксацин – Y <sup>3+</sup> / Levofloxacin – Y <sup>3+</sup>	$1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5}$	0,991	$Y = -0.60x + 6.20$
Левофлоксацин – Y <sup>3+</sup> – ДДС / Levofloxacin – Y <sup>3+</sup> – DDS	$1 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-5}$	0,991	$Y = -0.42x + 5.40$

**Влияние комплексообразования.** Возрастание интенсивности флуоресценции левофлоксацина в 2 раза в присутствии ионов Y<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{возб}} = 292$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 580$  нм, рис. 4) установлено в нейтральной и слабощелочной средах. Интенсивность флуоресценции комплекса левофлоксацина с ионами Y<sup>3+</sup> зависит от кислотности среды и максимальна при pH 8. В присутствии ионов Y<sup>3+</sup> диапазон

концентраций левофлоксацина, где сохраняется линейная зависимость от интенсивности флуоресценции, незначительно расширяется и уменьшается значение нижнего предела определения антибиотика (см. таблицу).

**Влияние мицелл ПАВ.** Известно, что интенсивность люминесценции флуоресцирующего центра возрастает при переходе от гомогенных

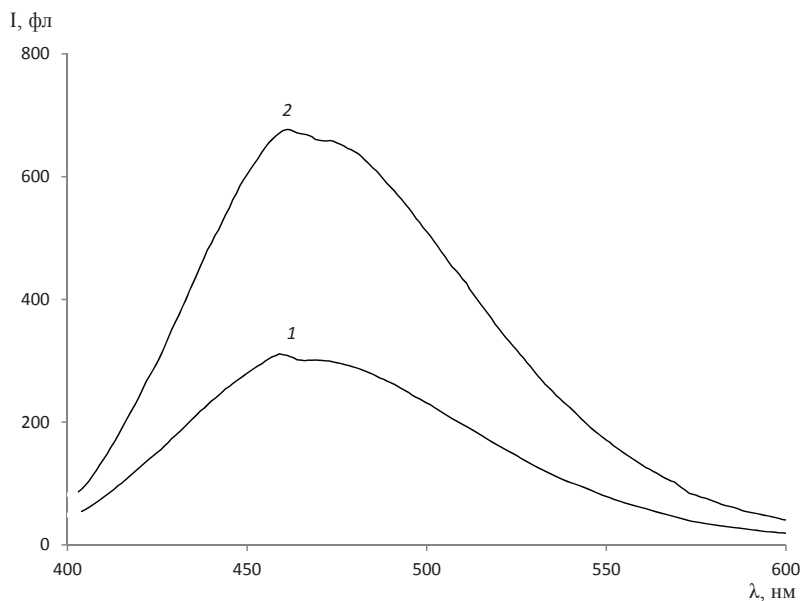


Рис. 4. Спектры флуоресценции: 1 – ЛФ и 2 – ЛФ –  $Y^{3+}$ ,  $C_{ЛФ} = 1.0 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{Y^{3+}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  М, рН = 8,  $\lambda_{возб} = 292$  нм  
Fig. 4. Fluorescence spectra: 1 – LF and 2 – LF –  $Y^{3+}$ ,  $C_{LF} = 1.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{Y^{3+}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M, рН = 8,  $\lambda_{ex} = 292$  nm

растворов к микрогетерогенным организованным средам – мицеллярным растворам ПАВ. Роль мицелл как нанореакторов состоит в концентрировании и сближении компонентов реакции, увеличении устойчивости и «жесткости» структуры хелата, защите его от влияния тушителей [4]. Нами изучено влияние природы мицелл

ПАВ на интенсивность сигнала флуоресценции хелата левофлоксацина с ионами  $Y^{3+}$ . Показано, что мицеллы катионных (хлорида цетилпиридиния) и неионогенных ПАВ (Тритон-Х100 и Бридж-35) практически не влияют на флуоресценцию комплекса (рис. 5). Установлено, что в среде мицелл анионных ПАВ, додецилсульфата

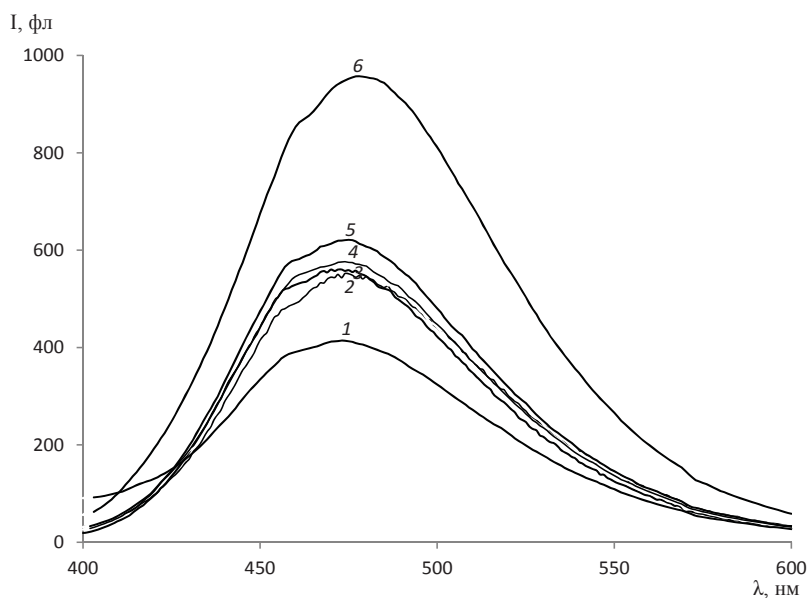


Рис. 5. Спектры флуоресценции комплекса  $Y^{3+}$ -ЛФ в мицеллярных растворах: 1 – Твин-80; 2 – Бридж-35; 3 – без ПАВ; 4 – ЦПХ; 5 – ЦТАБ; 6 – ДДС;  $C_{ЛФ} = 1.0 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{Y^{3+}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  М; рН = 8,  $\lambda_{возб} = 292$  нм  
Fig. 5. Fluorescence spectra of  $Y^{3+}$ -LF complex in micellar solutions: 1 – Tween-80; 2 – Bridge-35; 3 – without surfactant; 4 – CPCl; 5 – CTAB; 6 – DSD;  $DDS = 1.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $C_{Y^{3+}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M; рН = 8,  $\lambda_{ex} = 292$  nm





натрия наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции в 2 раза. При этом диапазон концентраций левофлоксацина, в котором наблюдается линейная зависимость интенсивности эмиссии комплекса, составляет практически три порядка, нижняя граница определяемых концентраций уменьшается в 10 раз (см. таблицу) [4]. Возрастание интенсивности эмиссии комплексов в среде додецилсульфата натрия связано с его эффективной сольбилизацией, которой способствовали электростатические взаимодействия между остаточным положительным зарядом хелата и отрицательно заряженной поверхностью мицеллы. Более «жесткая» структура флуоресцирующего центра, удаление молекул воды из ближайшего окружения лиганда и экранирование его от посторонних тушителей способствовали увеличению интенсивности флуоресценции в присутствии мицелл анионных ПАВ в 2 раза.

#### Выводы

Установлено, что флуоресцентные свойства левофлоксацина зависят от кислотности среды. Собственная флуоресценция антибиотика максимальна в кислой среде при  $\text{pH} < 5$ .

Увеличить сигнал флуоресценции в 2 раза возможно связывая левофлоксацин в комплекс с ионами  $\text{Y}^{3+}$ . Максимальный сигнал эмиссии наблюдается в нейтральной и слабощелочной средах.

Реакции комплексообразования в мицеллярной среде додецилсульфата натрия сопровожда-

ются дополнительным увеличением интенсивности люминесценции в 3 раза.

Показано, что линейная зависимость интенсивности флуоресценции комплекса левофлоксацина с ионами  $\text{Y}^{3+}$  от концентрации антибиотика наблюдается в широком диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  М, которая позволяет предположить возможность использования исследуемой аналитической системы для определения фторхинолона в биологических жидкостях, продуктах питания и объектах окружающей среды.

#### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01029).

#### Список литературы

1. Roy S. M., Roy D. R. Levofloxacin capped Ag-nanoparticles : A new highly selective sensor for cations under joint experimental and DFT investigation // Spectrochim. Acta. A. 2017. Vol. 179. P. 178–187.
2. Полищук А. В., Карасева Э. Т., Медков М. А., Карасев В. Е. Фторхинолоны: состав, строение и спектроскопические свойства // Вестник ДВО РАН. 2005. № 2. С. 128–137.
3. Kaur K., Singh B., Malik A. K. Chemiluminescence and spectrofluorimetric methods for determination of fluoroquinolones : a review // Anal. Lett. 2011. Vol. 44, № 9. P. 1602–1639.
4. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах : основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. № 10. С. 1018–1028.

#### Образец для цитирования:

Данилина Т. Г., Смирнова Т. Д., Брышклина А. Д., Левина Н. А., Неврюева Н. В. Влияние мицелл поверхностно-активных веществ на флуоресцентные свойства комплекса иттрия с левофлоксацином // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 372–378. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-372-378>

#### The Effect of Surfactant Micelles on the Fluorescent Properties of a Complex of Yttrium with Levofloxacin

T. G. Danilina, T. D. Smirnova, A. D. Bryshkina, N. A. Levina, N. V. Nevryueva

Tatyana G. Danilina, <https://orcid.org/0000-0001-7956-2716>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, danilina.tatyana.a@gmail.com

Tatyana D. Smirnova, <https://orcid.org/0000-0002-3391-1092>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, smirnovatd@mail.ru

Anastasia D. Bryshkina, <https://orcid.org/0000-0001-7662-9399>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, a.brushkina@yandex.ru

Natalya A. Levina, <https://orcid.org/0000-0002-0128-9921>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, levina3009@mail.ru

Natalya V. Nevryueva, <https://orcid.org/0000-0002-3457-1317>, Saratov State Medical University, 112 Bolshaya Kazachya St., Saratov 410012, Russia, natasha.k.83@mail.ru

The effect of complexation with yttrium ions and micellar media of surfactants on the fluorescent properties of levofloxacin was studied. The luminescence of levofloxacin depends on the acidity of the medium



and is maximum in an acidic medium. It was shown that complexation with yttrium ions promotes the growth of the intrinsic fluorescence of levofloxacin by a factor of 2. In a weakly alkaline medium, complex formation is accompanied by an increase in intensity of 1.3 times and a bathochromic shift of the absorption band in the spectra of the biologically active ligand. Complexation in micellar media is accompanied by an additional increase in the emission signal by 3 times. The concentration ranges of levofloxacin in which there is a linear dependence on the luminescence intensity of the studied systems are established. The optimal conditions for the maximum fluorescence signal of levofloxacin in aqueous and micellar media of surfactants are found.

**Keywords:** fluorescence, levofloxacin, complexation with yttrium ions, micellar surfactant media.

**Acknowledgements:** *This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-03-01029).*

## References

1. Roy S. M., Roy D. R. Levofloxacin capped Ag-nanoparticles: A new highly selective sensor for cations under joint experimental and DFT investigation. *Spectrochim. Acta A.*, 2017, vol. 179, pp. 178–187.
2. Polishchuk A. V., Karaseva E. T., Medkov M. A., Karasev V. E. Fluoroquinolones: composition, structure and spectroscopy properties. *FEB RAS*, 2005, no. 2, pp. 128–137 (in Russian).
3. Kaur K., Singh B., Malik A. K. Chemiluminescence and spectrofluorimetric methods for determination of fluoroquinolones: a review. *Anal. Lett.*, 2011, vol. 44, no. 9, pp. 1602–1639.
4. Shtykov S. N. Chemical analysis in nanoreactors: main concepts and applications. *Anal. Chem.*, 2002, no. 10, pp. 1018–1028 (in Russian).

---

### Cite this article as:

Danilina T. G., Smirnova T. D., Bryshkina A. D., Levina N. A., Nevryueva N. V. The Effect of Surfactant Micelles on the Fluorescent Properties of a Complex of Yttrium with Levofloxacin. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 372–378 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-372-378>

---



УДК 543.49.062:546.56

## Экстракционно-фотометрическое определение кобальта (II) с гидрокситиофенолами и гидрофобными аминами



А. З. Залов, Ш. А. Ибрагимова

Залов Али Зал оглы, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и органической химии, Азербайджанский государственный педагогический университет, zalov1966@mail.ru

Ибрагимова Шахла Адалат кызы, докторант кафедры аналитической химии, Бакинский государственный университет, zalov1966@mail.ru

Изучена возможность применения гидрокситиофенолов (ГТФ) для фотометрического определения кобальта (II). В качестве гидрофобного амина использованы аминофенолы (АФ): 2-(N,N-метиламинометил)-фенол (АФ<sub>1</sub>) и 2-(N,N-метиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>2</sub>). Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.5–99.5% кобальта в виде комплекса. Комплекс кобальта (II) экстрагируется в хлороформ в диапазоне pH 3.6–6.3. Комплексы кобальта с ГТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях, не разлагаются в течение двух суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80 °С. Результаты изучения соотношения  $V_в/V_0$  на извлечение Co (II) в виде разнолигандного комплекса (РЛК) показали, что оптимальным  $V_в/V_0$  является 5/5–80/5. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с ГТФ и Ам наблюдается при 540–565 нм. Молярный коэффициент поглощения равен  $(2.62–3.01) \times 10^4$ . Соотношение компонентов в комплексах составляет M : ГТФ : АФ = 1 : 2 : 2. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой кобальта является  $Co^{2+}$ . При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы ГТФ, оказалось равным 1. Экстракты комплексов кобальта подчиняются основному закону светопоглощения при концентрации 1.25–20 мкг/мл. На основании результатов спектрофотометрического исследования кобальта(II) с ГТФ и АФ разработаны методики определения кобальта в разных объектах.

**Ключевые слова:** кобальт, гидрокситиофенолы, экстракционно-фотометрический метод.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-379-386>

Кобальт (II) является биологически активным металлом. Установлено, что избыточное «техногенное» поступление соединений кобальта в организм оказывает токсичное действие на метаболизм. Избыток солей кобальта вызывает морфологические изменения в клетке и тем са-

мым оказывает канцерогенное действие на нее. Соли кобальта играют большую роль в биологических процессах, протекающих в организме, и являются индикатором некоторых заболеваний. Например, отсутствие кобальта в организме вызывает акабальтоз [1].

Постоянный мониторинг техногенных загрязнителей и миграций токсичных веществ в окружающей среде необходим для оперативного и надежного контроля содержания тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами.

Для фотометрического определения кобальта довольно селективными являются реагенты с о-нитрозофенольной группировкой или аналогичного строения с оксимной группировкой [2, 3]. Наибольшее распространение получили методы, в которых используются органические реагенты – производные нитрозоафтолов, пиридиновые азосоединения, в том числе 4-(2-пиридилазо)-резорцин [4].

Разработан спектрофотометрический метод определения Co (II) с N-(O-гидроксидбензильден) пиридин-2-амином. Предложенный метод применен для определения Co(II) в фармацевтических образцах [5]. Найдены оптимальные условия проведения эксперимента для количественной сорбции Co(II)-4-(2-пиридилазо)резорцин. Предложенный метод применен для определения кобальта в различных пробах воды [6]. Исследованы комплексообразования кобальта с дитиолфенолами и гидрофобными аминами. Предложены экстракционно-фотометрические методики для определения кобальта в разных природных и промышленных объектах [7].

Для экстракционно-фотометрического определения кобальта в разных природных и промышленных объектах использованы разнолигандные комплексы (РЛК) кобальта с 4-(2-пиридилазо)резорцином и 1,4-дифенил-3-(фениламино)-1Н-1,2,4-триазолом [8], с 4-(2-пиридилазо)резорцином и тетразолиевыми солями [9].

Нами изучена возможность применения 2-гидрокси-5-нитротиофенола (ГНТФ) и 2-гидрокси-5-аминтиофенола (ГАТФ) для фотометрического определения кобальта (II). В качестве гидрофобного амина использованы



аминофенолы (АФ): 2-(N,N-метиламинометил)-фенол (АФ<sub>1</sub>) и 2-(N,N-метиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>2</sub>).

### Материалы и методы

**Реагенты и растворы.** Исходный раствор (1 мг/мл) Co(II) готовили растворением точной навески CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в воде, содержащей 2 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и разбавляли водой до 1 л [2].

В работе использовали 0.01M раствор ГТФ и АФ в хлороформе. ГТФ очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В качестве экстрагента применяли очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную  $\mu = 0,1$ , поддерживали постоянным введением рассчитанного количества KNO<sub>3</sub>. Для создания необходимой кислотности растворов применяли ацетатный буферный раствор. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

**Аппаратура.** Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2. Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре СФ-26. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Spercord-M80».

**Построение градуировочных графиков.** В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 10–80 мкг кобальта с интервалом 10 мкг, 2 мл 0.01M раствора ГТФ и 2.4 мл 0.01M раствора АФ, объем органической фазы доводят до 5 мл, контролируют pH, разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность растворов относительно воды. По полученным данным строят градуировочные графики.

### Результаты и их обсуждение

Кобальт (II) с гидрокситиофенолами (ГТФ) образует окрашенные комплексы, которые не растворяются в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали анионный характер однороднолигандного комплекса (ОЛК). При изучении электромиграции комплексов установлено, что окрашенные дитиолфеноляты перемещаются к катоду. При определении знака заряда ОЛК методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция этих соединений в органическую

фазу в виде РЛК. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.5–99.5% кобальта в виде комплекса. Комплекс кобальта (II) экстрагируется в хлороформ в диапазоне pH = 3.6–6.3. С уменьшением pH водной фазы экстракция Co(II) постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы ГТФ и, вероятнее всего, в растворе они находятся в недиссоциированном виде. При pH  $\geq 7.5$  РЛК практически не экстрагируются, что, видимо, связано с понижением степени протонизации АФ. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, pH<sub>опт</sub> шире, чем в случае двухкомпонентного соединения.

Оптимальным условием образования и экстракции соединений является  $(0.72–1.08) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ГТФ. Для максимального связывания анионных комплексов в разнолигандный, необходима  $(0.56–1.08) \times 10^{-3}$  моль/л – АФ (рис. 1).

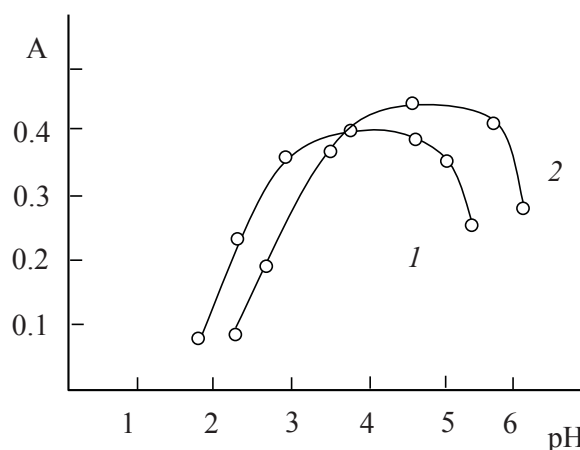


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплекса от pH водной фазы: 1 – Co-HNTP-AP<sub>1</sub> и 2 – Co-HATP-AP<sub>1</sub>; C<sub>Co(II)</sub> = 3.38 × 10<sup>-5</sup> M; C<sub>R</sub> = 8.5 × 10<sup>-4</sup> M; КФК-2, λ = 490 nm, l = 1 cm

Fig. 1. The dependence of the optical density of the complex on the pH of the aqueous phase: 1 – Co-HNTP-AP<sub>1</sub> and 2 – Co-HATP-AP<sub>1</sub>; C<sub>Co(II)</sub> = 3.38 × 10<sup>-5</sup> M; C<sub>R</sub> = 8.5 × 10<sup>-4</sup> M; КФК-2, λ = 490 nm, l = 1 cm

Комплексы кобальта с ГТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях, не разлагаются в течение двух суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80 °C. Результаты изучения соотношения V<sub>в</sub>/V<sub>о</sub> на извлечение Co(II) в виде РЛК показали, что оптимальным V<sub>в</sub>/V<sub>о</sub> является 5/5–80/5.



Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с ГТФ и АФ наблюдается при 540–565 нм. ГТФ максимально поглощают при 270–275 нм. Батохромный сдвиг составляет 270–295 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет  $(2.62\text{--}3.01)\times 10^4$  (рис. 2).

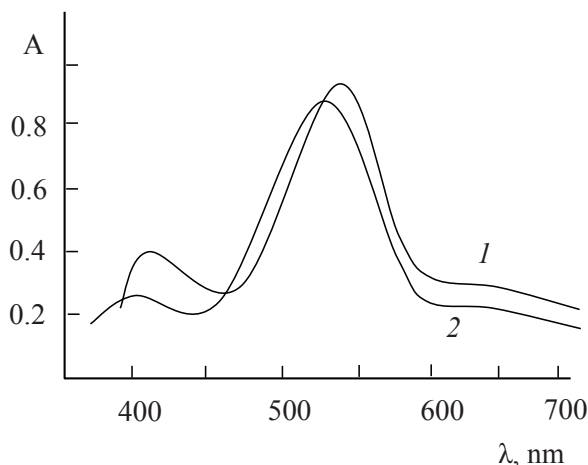


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов Co-ГНТФ-АФ<sub>2</sub> (1) и Co-ГАТФ-АФ<sub>2</sub> (2);  $C_{\text{Co(II)}} = 3.38 \times 10^{-5}\text{M}$ ;  $C_{\text{R}} = 8.5 \times 10^{-4}\text{M}$ ; СФ-26,  $l = 1\text{ см}$

Fig. 2. Spectra of light absorption of Co-HNTF-AP<sub>2</sub> (1) and Co-HATP-AP<sub>2</sub> (2) complexes;  $C_{\text{Co(II)}} = 3.38 \times 10^{-5}\text{M}$ ;  $C_{\text{R}} = 8.5 \times 10^{-4}\text{M}$ ; СФ-26,  $l = 1\text{ см}$

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами: сдвига равновесия, относительного выхода Старика и Барбанеля и прямой линии [10]. Все методы показали, что

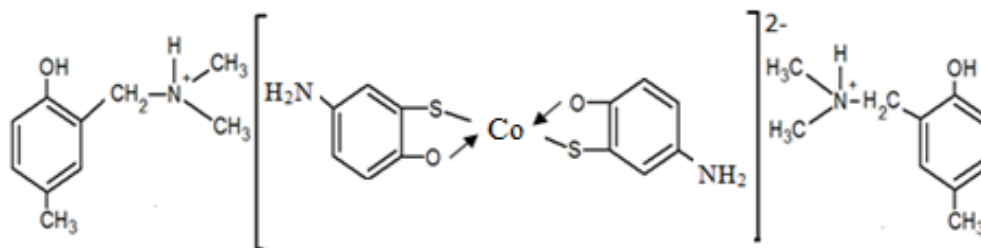
соотношение компонентов в комплексах составляет  $\text{Co} : \text{ГТФ} : \text{АФ} = 1 : 2 : 2$ .

Исчезновение ярко выраженной полосы при  $2585\text{ см}^{-1}$  и  $3460\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектрах ГТФ, говорит о том, что -SH и -OH группы участвуют в образовании комплекса. Полосы поглощения в интервале  $2415\text{--}2410\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые только в спектрах РЛК, указывают на участие амина фенола в комплексообразовании в протонированном виде [11, 12].

Термогравиметрическое исследование комплексов Co-ГАТФ-АФ<sub>1</sub> показало, что его термическое разложение происходит в три этапа. О дегидратации комплексов свидетельствует температура дегидратации ( $90\text{--}110\text{ °C}$ ) на кривых ДТА эндотермическим эффектом (потеря веса – 5.09%). В интервале температур  $385\text{--}450\text{ °C}$  наблюдается максимальная скорость потери массы, что связано с удалением АФ<sub>1</sub> (потеря веса 39.88%). Дальнейшая потеря массы вещества обусловлена горением ГАТФ. При  $540\text{--}590\text{ °C}$  потеря веса составляет 46.67%. Конечным продуктом термоллиза комплекса является CoO.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой кобальта является  $\text{Co}^{2+}$  [13, 14]. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы ГТФ, оказалось равным 1.

На основании соотношения компонентов в образующихся комплексах, числа вытесняемых протонов и ионной формы кобальта можно представить вероятную структуру комплексов на примере Co-ГАТФ-АФ<sub>2</sub>:



В табл. 1 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения Co(II) с ГТФ и АФ.

Установлено, что с ГТФ и Ам окрашенные комплексы образуют также ионы Fe(III), V(IV), Cu(II), Ni(II), Mo(VI), Pt(II), Pd(II) и  $\text{UO}_2^{2+}$ . Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды (табл. 2). При использовании 0.01M раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), Fe(III) и Ni(II). Большие

количества фторид-, оксалат-, тиосульфат-, бромид-, хлорид-, тартрат-, сульфат-, ацетат- и цитрат-ионов не мешают определению. Тиоцианат, тиомочевина и фосфат-ион мешают, даже когда присутствуют в малых количествах,

Произведенные расчеты показали, что комплексы в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме. Экстракты комплексов кобальта подчиняются основному закону светопоглощения при концентрации  $1.25\text{--}20\text{ мкг/мл}$ . Данные, полученные для построения градуировочного графика, были обработаны методом



Таблица 1 / Table 1

**Условия образования и некоторые химико-аналитические свойства РЛК Co(II) с ГТФ и АФ**  
**Formation conditions and some chemical-analytical properties of Co(II) MLC with HTP and AP**

Соединение / Compound	рН		$\lambda_{\max}^{\text{нм}} / \lambda_{\max}^{\text{nm}}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lg K_p / \lg K_{\text{eq}}$	$\lg K_{\text{эк}} / \lg K_{\text{ex}}$	$\lg \beta$	R, %
	Обр. / Formation	Опт. / Opt.						
Со-ГНТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-HNTP-AP <sub>1</sub>	2.3–6.1	3.6–4.9	562	2.96	5.8	13.68	10.93	99.3
Со-ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-HNTP-AP <sub>2</sub>	2.5–6.2	3.8–5.0	565	3.01	5.9	12.92	10.02	99.5
Со-ГАТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-HATP-AP <sub>1</sub>	3.5–7.2	4.8–6.2	540	2.62	5.7	12.84	10.65	97.5
Со-ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-HATP-AP <sub>2</sub>	3.6–7.3	4.9–6.3	542	2.68	5.6	13.02	10.79	97.7

Таблица 2 / Table 2

**Влияние посторонних ионов на определение кобальта (II) с ГАТФ и АФ<sub>2</sub> (взято 30 мкг Co(II), n=3, P=0.95)**  
**The influence of foreign ions on the determination of cobalt (II) with HATP and AP<sub>2</sub> (30  $\mu\text{g}$  of Co(II) taken, n = 3, P = 0.95)**

Ион / Ion	Мольный избыток иона / Molar excess of the ion	Маскирующий реагент / Masking agent	Найдено, мкг / Found, mg	S <sub>r</sub>
Ni(II)	50	ЭДТА / EDTA	29.8	0.05
Fe(II)	200	–	29.8	0.04
Cd(II)	200	–	30.5	0.03
Al(III)	180	–	29.6	0.03
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	30.2	0.05
Zr(IV)	50	–	29.8	0.05
Cu(II)	25	Тиомочевина / Thiourea	29.8	0.04
Hg(II)	40	–	30.4	0.05
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	29.6	0.03
V(IV)	20	–	30.5	0.04
Mo(VI)	10	ЭДТА / EDTA	29.8	0.05
W(VI)		–	29.8	0.03
Cr(III)	120	–	30.2	0.03
Nb(V)	50	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	29.7	0.05
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	30.2	0.03
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50	–	29.8	0.03
Салициловая кислота / Salicylic acid	25	–	29.8	0.05
Сульфосалициловая кислота / Sulfosalicylic acid	30	–	30.5	0.04
Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	120	–	29.6	0.03
Винная кислота / Wine acid	120	–	30.2	0.03
Оксалат / Oxalate	48	–	29.8	0.05
Фторид / Fluoride	45	–	29.5	0.05
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30	–	30.4	0.04
Тиомочевина / Thiourea	20	–	29.6	0.03



наименьших квадратов [15]. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения кобальта (табл. 3).

В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик

определения кобальта (II) с некоторыми уже известными [3, 16] методиками. Как видно из табл. 4, предложенные нами методики достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью, позволяют определять даже малые количества кобальта и получить воспроизводимые результаты.

Таблица 3 / Table 3

**Аналитические характеристики РЛК Co(II) с ГТФ и АФ**  
**Analytical characteristics of Co(II) MLC with HTP and AP**

Соединение / Compound	Уравнения градуировочных графиков / Calibration equations	Область подчинения закону Бэра, мкг/мл / Beer's law range, µg/mL	Предел обнаружения, нг/см <sup>3</sup> / Limit of detection, ng /mL	Предел количественного определения, нг/см <sup>3</sup> / Limit of quantification, ng /mL
Co-ГНТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-ННТР-АР <sub>1</sub>	0.045 + 0.022x	1.25–20	14	46
Co-ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-ННТР-АР <sub>2</sub>	0.051 + 0.023x	1.25–20	13	43
Co-ГАТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-НАТР-АР <sub>1</sub>	0.038 + 0.018x	1.40–17	16	52
Co-ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-НАТР-АР <sub>2</sub>	0.025 + 0.021x	1.38–17	15	49

Таблица 4 / Table 4

**Сравнительные характеристики методик определения кобальта**  
**Comparative characteristics of cobalt determination methods**

Реагент / Reagent	pH	Растворитель / Solvent	λ, нм / λ, nm	ε × 10 <sup>-4</sup>	Область подчинения закону Бэра, мкг/мл / Beer's law range, µg/ mL
-нитрозоафтол-2 [3] / 1-nitrosonaphthol-2	pH ≥ 3	Хлороформ / Chloroform	415	2.9	–
Нитрозо R-соль [3] / Nitroso R-salt	Слабокислая / Weakly acidic	–	500	1.5	–
Бромпирогаллол красный [16] / Bromopirogall red	2.0	–	575	1.08	0.25–110
ПАР+хлорид 2-(4-иодфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолия [9] / PAR + chloride 2-(4-iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2H-tetrazolium	4.7	–	515	1.4	–
Co-ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-ННТРФ-АР <sub>2</sub>	3.8–5.0	Хлороформ / Chloroform	565	3.01	0.25–4.0
Co-ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-НАТР-АР <sub>2</sub>	4.9–6.0	Хлороформ / Chloroform	542	2.68	0.28–3.4

На основании результатов спектрофотометрического исследования кобальта (II) с ГТФ и АФ разработаны методики определения кобальта в растениях, сточных водах и донных отложениях.

**Определение кобальта в растениях.** Навеску растений разложили по методике [17]. Оптическую плотность полученного окра-

шенного раствора измеряли на КФК-2 в кювете с толщиной слоя 0.5 см. Количество Co(II) определено по градуировочным графикам на основании измеренного значения оптической плотности. Полученные результаты обработаны методами математической статистики. Результаты определения представлены в табл. 5.



Таблица 5 / Table 5

Результаты определения кобальта (II) в растениях ( $n = 6, P = 0.95$ )  
The results of the determination of cobalt (II) in plants ( $n = 6, P = 0.95$ )

Методика / Methods		Найдено в образце, мг/кг / Found in the sample, mg / kg	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Фасоль / Beans	1-нитрозофтаол-2 / 1-nitrosophthal-2	0.20	0.024	0.20±0.0053
	8-меркаптохиолин / 8-mercaptoquinoline	0.19	0.023	0.19 ±0.0050
	ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / HNTP-AP <sub>2</sub>	0,18	0.019	0.18±0.0039
Горох / Peas	1-нитрозофтаол-2 / 1-nitrosophthal-2	0.11	0.035	0.11±0.0040
	8-меркаптохиолин / 8-mercaptoquinoline	0.12	0.038	0.12±0.0048
	ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / HNTPP-AP <sub>2</sub>	0.13	0.049	0.13±0.0058

**Определение кобальта (II) в сточных водах и донных отложениях.** Для анализа брали 1 л сточной воды (в случае донных отложений – 250 мл), выпаривали до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворяли в 5 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>, переводили в колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. В

аликвотных частях определяли содержание Co(II) с ДФ и Ам. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряли при 490 нм в кювете толщиной поглощающего слоя 0.5 см. Неизвестные концентрации Co(II) определяли по соответствующим градуировочным графикам. Результаты определения представлены в табл. 6.

Таблица 6 / Table 6

Результаты определения кобальта (II) в сточных водах и донных отложениях ( $n = 6, P = 0.95$ )  
The results of determination of cobalt (II) in wastewater and bottom sediments ( $n = 6, P = 0.95$ )

Объект анализа / Object analysis		Введено, мг/л / Injected, mg/L	Найдено, мг/кг (с добавкой) / Found, mg/kg (with addition)	$\bar{X}$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$
Сточная вода / Waste water	Проба 1 / Sample 1	2.0	2.48	0.48	0.48±0.07	0.073
	Проба 2 / Sample 2	5.0	6.15	1.15	1.15±0.12	0.082
Донные отложения / Bottom sediments	Проба 1 / Sample 1	5.0	6.26	1.26	1.26±0.05	0.064
	Проба 2 / Sample 2	5.0	6.95	1.95	1.95±0.07	0.069

### Список литературы

1. Садовникова Л. К., Орлов Д. С., Лозановская И. Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М. : Высш. шк., 2006. 334 с.
2. Марченко З., Бальцежак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. 286 с.
4. Пятницкий И. В. Аналитическая химия никеля. М. : Наука, 1965. 260 с.
5. Makhijani R. M., Barhate V. D. Development of extractive spectrophotometric determination of cobalt (II) with [N-(O-hydroxy benzylidene)pyridine-2-amine] // International Journal of Scientific and Research Publications. 2016. Vol. 6, № 4. P. 108–111.
6. Ciftci H. Solid phase extraction method for the determination of cobalt in water samples on duolite XAD-761 resin using 4-(2-Pyridylazo) resorcinol by FAAS // Current Analytical Chemistry. 2010. Vol. 6, № 2. P. 154–160.
7. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // American Journal of Chemistry. 2016. Vol. 6, № 4. P. 95–103. DOI:10.5923/j.chemistry.20160604.02
8. Racheva P. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Complex formation in a liquid-liquid extraction





- system containing cobalt(II), 4-(2-pyridylazo) resorcinol, and nitron // *Journal of Materials*. Vol. 2013. 7 pages. DOI:10.1155/2013/897343
9. Divarova V. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts // *Chemija*. 2013. Vol. 24, № 2. P. 81–87.
  10. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. : Химия, 1986. 432 с.
  11. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. М. : Высш. шк., 1984. 336 с.
  12. Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алтайского государственного университета, 2009. 118 с.
  13. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Журн. аналит. химии*. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
  14. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР*. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
  15. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высш. шк., 1991. 250 с.
  16. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt(II) as complexes with brompirogallol red in micellar media // *Journal of The Chemical Society of Pakistan*. 2006. Vol. 22, № 5. P. 444–447.
  17. Практикум по агрохимии : учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. академика РАСХН В. Г. Минеева. М. : Изд-во МГУ, 2001. 689 с.

#### Образец для цитирования:

Залов А. Э., Ибрагимова Ш. А. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта (II) с гидрокситиофенолами и гидрофобными аминами // *Изв. Саратовского государственного университета. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 379–386. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-379-386>

#### Extraction-Photometric Determination of Cobalt (II) with Hydroxythiophenols and Hydrophobic Amines

Ali Zal oglu Zalov, Shakhla Adalat Kyzy Ibragimova

Zalov Ali Zal oglu, Azerbaijan State Pedagogical University, Az 1000 Baku, 68, Uz Gadzhibekova St., zalov1966@mail.ru

Ibragimova Shakhla Adalat Kyzy, Baku State University, Az 1000 Baku, 21, Akademika Z. Khalila St., zalov1966@mail.ru

The possibility of using hydroxythiophenols (HTP) for the photometric determination of cobalt (II) has been studied. Amino-phenols (AP) were used as hydrophobic amine: 2-(N,N-methylaminomethyl)-phenol (AP<sub>1</sub>) and 2-(N,N-methylaminomethyl)-4-methylphenol (AP<sub>2</sub>). Dichloroethane, chloroform and carbon tetrachloride turned out to be the best extractants. With a single extraction with chloroform, 97.5–99.5% of cobalt is recovered as a complex. The cobalt (II) complex is extracted into chloroform in the pH range of 3.6–6.3. Cobalt complexes with HTP and AR are stable in aqueous and organic solvents, do not decompose for two days and after extraction do not break down for more than a month. Maximum optical density is achieved within 5 minutes. The complex is stable when heated to 80° C. The results of studying the ratio  $V_{aq}/V_{org}$  for extracting Co (II) in the form of a MLC showed that the optimum  $V_{aq}/V_{org}$  is 5/5–80/5. The maximum analytical signal with the complexation of cobalt with HTP and Am is observed at 540–565 nm. The molar absorption coefficient is  $(2.62–3.01) \times 10^4$ . The ratio of components in the complexes is Co: HTP: AP = 1:2:2. According to the Nazarenko method it has been established that the complexing form of cobalt is  $Co^{2+}$ . At the same time, the number of hydrogen atoms displaced by them from one HTP molecule turned out to be 1. Extracts of cobalt complexes obey the basic law of light absorption at a concentration of 1.25–20 µg/ml. Based on the results of spectrophotometric

studies of cobalt (II) with HTP and AP methods for determining cobalt in different objects have been developed.

**Keywords:** cobalt, hydroxy thiophenols, extraction-photometric method.

#### References

1. Sadovnikova L. K., Orlov D. S., Lozanovskaya I. N. *Ekologiya i okhrana okruzhayushchey sredy pri khimicheskom zagryaznenii* [Ecology and environmental protection during chemical pollution]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2006. 334 p. (in Russian).
2. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize* [Spectrophotometry methods in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 711 p. (in Russian).
3. Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G. *Kompleksnyye soyedineniya v analiticheskoy khimii* [Complex compounds in analytical chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1975. 286 p. (in Russian).
4. Peshkova V. M., Sovostina V. M. *Analiticheskaya khimiya nikelya* [Analytical chemistry of cobalt]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 200 p.
5. Makhijani R. M., Barhate V. D. Development of extractive spectrophotometric determination of cobalt (II) with [N-(O-hydroxy benzylidene)pyridine-2-amine]. *Int. J. of Scientific and Research Publications*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 108–111.
6. Ciftci H. Solid phase extraction method for the determination of cobalt in water samples on duolite XAD-761 resin using 4-(2-Pyridylazo) resorcinol by FAAS. *Current Analytical Chemistry*, 2010, vol. 6, no. 2, pp. 154–160.



7. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines. *American Journal of Chemistry*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 95–103.
8. Racheva P. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing cobalt (II), 4-(2-pyridylazo)resorcinol, and nitron. *Journal of Materials*, vol. 2013, 7 pages.
9. Divarova V. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts. *Chemija*, 2013, vol. 24, no. 2, pp. 81–87.
10. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photocolometric and spectrophotometric methods of analysis]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 432 p. (in Russian).
11. Ioffe B. V., Kostikov R. R., Razin V. V. *Fizicheskiye metody opredeleniya stroyeniya organicheskikh soyedineniy* [Physical methods for determining the structure of organic compounds]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984. 336 p. (in Russian).
12. Anisimova N. A. *Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy* [Identification of organic compounds]. Gorno-Altaysk, RIO Gorno-Altayskogo gosuniversiteta, 2009. 118 p. (in Russian).
13. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. Study of the chemistry of the reactions of ions of multivalent elements with organic reagents. *J. of Analytical Chemistry*, 1967, vol. 22, no. 1, pp. 57–64.
14. Nazarenko V. A. *Vzaimodeystviye ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami* [Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents]. *Tr. komis. po analit. khimii AN SSSR* [Transactions of the Commission for Analytical Chemistry of the USSR Academy of Sciences]. Moscow, Nauka Publ., 1969. Vol. 17. P. 22.
15. Dorokhova Ye. N., Prokhorova G. V. *Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskiye metody analiza)* [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 250 p. (in Russian).
16. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt(II) as complexes with brompirogallol red in micellar media. *J. of the Chemical Society of Pakistan*, 2006, vol. 22, no. 5, pp. 444–447.
17. *Praktikum po agrokhimii: ucheb. posobiye* [Praktikum on Agrochemistry: Textbook]. 2nd ed., recycled. and add. Ed. V. G. Mineev. Moscow, Izd-vo MGU, 2001. 689 p. (in Russian).

---

**Cite this article as:**

Zalov A. Z. oglu, Ibragimova Sh. A. K. Extraction-Photometric Determination of Cobalt (II) with Hydroxytiophenols and Hydrophobic Amines. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 379–386 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-379-386>

---



УДК 543.42

## Использование хемометрических алгоритмов для контроля качества молока методом рН-метрического титрования



Ю. Б. Монахова, И. В. Кузнецова

Монахова Юлия Борисовна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, yul-monahova@mail.ru

Кузнецова Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ivkuznetsova2013@mail.ru

Актуальной проблемой в анализе молочной продукции является рН-метрическое определение активной и общей титруемой кислотности пастеризованного молока разных производителей и их сравнение с таковыми для сырого коровьего молока. Кроме того, для различных экспертных целей представляет интерес экспрессное определение фирмы – производителя данной продукции. Уточнены условия рН-метрического титрования пастеризованного молока. Показано, что величины общей титруемой кислотности пастеризованного молока, выработанного разными производителями, различаются незначительно, поэтому для исследовательского анализа кривых рН-метрического титрования образцов молока применены методы ИСА и МГК. ИСА превосходит МГК в надежности разделения групп объектов. Методом ИСА решена классификационная задача по отнесению образцов молока к определенному производителю, близости к образцам сырого коровьего молока, а также обнаружению продуктов, произведенных либо из разного исходного сырья, либо по разным технологиям.

**Ключевые слова:** хемометрический анализ, активная кислотность, общая титруемая кислотность, сырое коровье молоко, пастеризованное молоко.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-387-395>

### Введение

Использование хемометрических алгоритмов в аналитической практике значительно расширило возможности химического контроля объектов сложного состава. Среди наиболее успешных можно выделить методы главных и независимых компонент (МГК и ИСА), которые в настоящее время уже рутинно применяются для обработки спектрометрических сигналов разной природы (оптической плотности в абсорбционной, химических сдвигов в ЯМР- или волновых чисел в ИК-спектрометрии) [1–7]. Методы МГК и ИСА можно использовать для нахождения концентрации отдельных аналитов в сложных смесях, а также для оценки таких сложных ин-

тегральных характеристик качества образцов, как, например, предприятие-производитель, токсичность, принадлежность к определенному классу и т. д. Можно также решать задачи повышения селективности определения за счет использования соответствующих математических методов вместо усложнения пробоподготовки, процедуры измерений или приборного оформления. С этой точки зрения одним из интересных объектов исследования является питьевое молоко.

Большинство питьевого молока, выпускаемого разными предприятиями и реализуемого торговой сетью до 2013 года, выпускалось по ГОСТ Р 52090-2003, а после 2013 г. – по ГОСТ 31450-2013, совпадающими в части основных физико-химических показателей. Поэтому все молоко характеризуется одинаковыми значениями массовой доли белка, плотности, кислотности и др. В домашних условиях оно может быть использовано в том числе для приготовления йогуртов, сыров и творога, так как, например, промышленно выпускаемые йогурты иногда содержат добавки, не всегда полезные для здоровья. Аналогично некоторые потребители по разным причинам предпочитают домашние творог и сыры. Однако, несмотря на одинаковые показатели, не любое молоко件годно для этих целей. При этом объективных критериев пригодности нет, так как на упаковке не указано, из какого сырья изготовлено данное молоко. ГОСТы допускают использование молока коровьего, молока сухого, сливок сухих, масла сливочного несоленого и пахты сладко-сливочного масла.

Одним из важнейших показателей качества молока питьевого является общая титруемая кислотность, которая, согласно тем же ГОСТам, не должна превышать 20–21 °Т. Ее определяют [8, 9] титриметрическим или рН-метрическим методом. Известен также показатель активной кислотности, составляющий рН 6,6–6,7. Учитывая нижнее возможное значение общей титруемой кислотности, получаем допустимые вариации от 16 до 21 °Т. Таким образом, можно предположить, что различить и выбрать наиболее пригодное молоко можно либо по определенному



значению общей титруемой кислотности, либо по корреляции общей и активной кислотности, либо применением для обработки экспериментальных данных хемометрических алгоритмов.

Несмотря на несомненную перспективность, известны лишь отдельные упоминания об использовании хемометрики в электрохимических методах [10, 11], где объекты, как правило, – биологические жидкости и фармацевтические препараты. Применительно к молоку многомерный анализ был использован для определения содержания коровьего молока в козьем продукте и ослином молоке методами ИК-спектроскопии и хроматографии [12, 13]. Кластерный анализ и метод главных компонент использовались для проверки подлинности коровьего молока на основе большой выборки образцов [14]. Данные по хемометрическому анализу кривых рН-метрического титрования в литературе отсутствуют.

Поэтому целью данной работы явились рН-метрическое определение активной и общей титруемой кислотности молока питьевого, а также оценка возможности определения завода-производителя с использованием хемометрических методов главных и независимых компонент (МГК и ИСА) для выбора продукта, наиболее приближенного к сырому коровьему и пригодного для дальнейшей переработки в домашних условиях.

### Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны коммерчески доступные образцы молока, производимые и реализуемые в Саратовском регионе:

– молоко пастеризованное «Белая долина» ОАО «Молочный комбинат Энгельсский» г. Энгельс 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «Анютино деревенское» ООО «Торговый Дом «Анютино»» Марковский р-н пос. Осиновский 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «ГОСТ» ООО Молочный завод «Атикс-МТ» Татищевский район, с. Ягодная Поляна 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное ОАО «Саратовский молочный комбинат» г. Саратов 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «Волжские просторы» ОАО «Маслодел» г. Маркс 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное «Российское» ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев ТУ-9222-150-00419785-04 2.5 м.д.ж., срок хранения 5 суток;

– молоко пастеризованное ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев 2.5 м.д.ж. ГОСТ Р 52090-2003, срок хранения 5 суток;

– молоко коровье сырое деревенское.

Измерения рН проводили на рН-метре рН 410 со стеклянным индикаторным электродом АКВИЛОН ЭСЛК-01.7 и хлоридсеребряным электродом сравнения при комнатной температуре  $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , что соответствует требованиям ГОСТ. Для калибровки использовали стандарттитры для приготовления рабочих растворов эталонов рН 2-го и 3-го разрядов.

Отбор проб проводили в лаборатории из упакованного молока, приобретенного в торговой сети, при комнатной температуре  $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

Для определения активной и общей титруемой кислотности молока в химический стакан помещали 20 мл молока, погружали стеклянный электрод и электрод сравнения и титровали при постоянном перемешивании 0,5 М раствором гидроксида натрия до резкого изменения рН с последующим незначительным изменением аналитического сигнала. По результатам титрования строили интегральную и дифференциальную кривые титрования. По первой точке титрования определяли активную кислотность, а по эквивалентному объему щелочи, найденному по дифференциальной кривой, – общую титруемую кислотность. Титриметрическая кривая имела сглаженный S-образный характер и четко выраженный экстремум на дифференциальной кривой. Значения общей титруемой кислотности, полученные в моль/л, пересчитывали в градусы Тернера.

Для хемометрических расчетов использовали Matlab 2015a (The Math Works, Natick, MA, USA), а также программные комплексы SAISIR (Statistics Applied to the Interpretation of Spectra in the InfraRed) и Mutual Information Least Dependent Component Analysis (MILCA) для MATLAB [15, 16]. Перед моделированием матрицы данных при необходимости центрировали и/или шкалировали.

Для построения моделей использовали данные интегральных и дифференциальных кривых титрования для всех параллельных измерений. Значения счетов представляли в двумерной системе координат, соответствующей выбранным главным или независимым компонентам (ГК или ICs).

### Результаты и их обсуждение

Так как в своей работе мы использовали иное оборудование, нежели рекомендовано ГОСТ, для уточнения влияния матричного фона и методики рН-метрического титрования пастеризованного



молока нами было проведено сравнение значений ионной силы молока и стандартных буферных растворов. Значения ионной силы стандартных буферных растворов находились в диапазоне 0,03–0,10 М, который включает и значение ионной силы молока 0,079–0,089 М. Следовательно, ошибка определения pH в молоке не должна превышать таковую для водных растворов неорганических веществ.

Далее было проверено влияние матричного фона пастеризованного молока на поверхность стеклянного электрода. В качестве контролируемого показателя выбрано значение крутизны

электродной функции стеклянного электрода, полученное в стандартных буферных растворах для pH-метрии, приготовленных в разных средах и при разной подготовке электрода (табл. 1). Измерения в буферных растворах с добавлением KCl, обеспечивающим постоянную ионную силу ( $I = 2$  М), кроме выявления матричного эффекта, также проводили с целью исключения влияния колебаний ионной силы стандартных буферных растворов на pH-метрические измерения. Концентрацию фонового электролита выбирали таким образом, чтобы колебания ионной силы стандартных буферных растворов не превышали 5% [17].

Таблица 1 / Table 1

**Результаты определения значений крутизны электродной функции стеклянного электрода,  $S$ , мВ/ΔpH,  $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ,  $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**   
**The results of determining the electrode function steepness values of the glass electrode,  $S$ , mV/ΔpH,  $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ,  $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**

Водный раствор / Aqueous solution	$I(\text{KCl}) = 2$ М	После кондиционирования электрода в молоке в течение 30 мин / After 30 min conditioning the electrode in milk	После кондиционирования электрода в молоке в течение 30 мин при ионной силе $I(\text{KCl}) = 2$ М / After 30 min conditioning the electrode in milk at ionic strength $I(\text{KCl}) = 2$ М	Метод стандартных добавок / Method of standard addition
$55.62 \pm 0.65$	$55.75 \pm 0.13$	$55.81 \pm 0.07$	$55.82 \pm 0.08$	$55.79 \pm 0.15$

При определении крутизны электродной функции методом добавок исходный объем молока оставался постоянным, а объемы добавок 1М раствора соляной кислоты и последующую добавку молока варьировали. Метод добавок, как известно, применяется в объектах сложного со-

става, так как матричный фон одинаково влияет и на определяемый показатель, и на добавку. Нами также было исследовано изменение значений крутизны электродной функции в водных стандартных буферных растворах в течение всего периода проведения исследований (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Мониторинг значений крутизны электродной функции в водных стандартных буферных растворах,  $S$ , мВ/ΔpH,  $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ,  $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**   
**Monitoring the slope values of the electrode function in standard aqueous buffer solutions,  $S$ , mV/ΔpH,  $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ,  $t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**

Через 1 месяц после начала эксперимента / 1 month after the start of the experiment	Через 2 месяца после начала эксперимента / 2 months after the start of the experiment	Через 2,5 месяца после начала эксперимента / 2,5 months after the start of the experiment	Через 3 месяца после начала эксперимента / 3 months after the start of the experiment
$55.62 \pm 0.65$	$55.76 \pm 0.07$	$55.79 \pm 0.08$	$55.72 \pm 0.61$

Сравнение дисперсий крутизны электродной функции по критерию Кохрена и нескольких средних по критерию Хартли показало, что дисперсии однородны, а различия между средними незначимы. Следовательно, матричный фон на относительно коротком временном интервале и небольшой выборке значений не влияет на измерение pH и в дальнейшем определении активной и общей титруемой кислотности ме-

тодом pH-метрического титрования проводили непосредственно в молоке без дополнительной пробоподготовки и регенерации электродов.

С целью дальнейшей оптимизации методики проводили подбор концентрации щелочи (0,01–0,5 М) и степени разбавления пастеризованного молока. Установлено, что титрование следует проводить при концентрации гидроксида натрия 0,5 М. В этом случае наблюдался наиболее



четкий максимум на дифференциальной кривой титрования. Анализировать можно как чистое, так и разбавленное пастеризованное молоко.

Далее нами были проанализированы 2 вида пастеризованного молока разных производителей и сырого коровьего деревенского молока (табл. 3). Как видно из полученных данных, значения активной кислотности удовлетворительно совпадают с данными литературы, а общей ти-

труемой кислотности пастеризованного молока практически равны и соответствуют требованиям ГОСТ. Значение общей титруемой кислотности коровьего сырого молока отличается. Также видно, что выбрать пастеризованное молоко для дальнейшей переработки в домашних условиях не представляется возможным, а деревенское сырое молоко не является свежесвыдоенным и сортовым.

Таблица 3 / Table 3

**Значения активной и общей титруемой кислотности различных видов свежего молока,  $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**   
**Values of active and total titratable acidity of various types of fresh milk,  $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**

Молоко пастеризованное «Анютино деревенское» / Pausterized milk «Anutino derevenskoe»		Молоко пастеризованное «СПСК Возрождение» / Pausterized milk «SPSK Vozrogdenie»		Молоко коровье сырое деревенское / Rural row cow milk	
Активная кислотность / Active acidity, pH	Титруемая кислотность / Titratable acidity, К, °Т	Активная кислотность / Active acidity, pH	Титруемая кислотность / Titratable acidity, К, °Т	Активная кислотность / Active acidity pH	Титруемая кислотность / Titratable acidity, К, °Т
6.66±0.06	20±1	6.63±0.05	19±1	6.52±0.03	24±1

Значения общей титруемой кислотности можно в том числе использовать для проверки заявленных сроков хранения переработанного продукта и их сравнения с таковыми для сырого молока. С этой целью три вида молока делили на 2 части каждый. Одну часть хранили в холодильнике, другую оставляли в лаборатории при комнатной температуре. Анализ всех проб проводили ежедневно. В табл. 4 приведены результаты определения активной и общей титруемой кислотности свежего и скисшего молока разных производителей. Видно, что значения кислотности свежего пастеризованного молока, произ-

веденного на разных предприятиях, одинаковы. Это строгий контролируемый показатель. Но все виды молока скисают по-разному. Значения общей титруемой кислотности всех видов в разные дни различаются между собой. Оба вида пастеризованного молока, оставленных в лаборатории, прокисают уже на второй день хранения, а коровье деревенское – на третий день. Пастеризованное молоко, оставленное в холодильнике, выдерживает заявленный срок хранения. Такое поведение при хранении косвенно может свидетельствовать либо об использовании разного исходного сырья, либо о разных технологиях переработки.

Таблица 4 / Table 4

**Сравнение результатов определения общей титруемой кислотности молока пастеризованного разных производителей (срок хранения 5 суток) и коровьего сырого в зависимости от условий и сроков хранения,  $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**

**Comparison of total titratable acidity of pasteurized milk of various manufacturers (storage time 5 days) and raw cow depending on the storage conditions and period of storage,  $n = 5, P = 0.95, t = (20 \pm 5) ^\circ\text{C}$**

Сроки хранения, день / Storage time, day	«Анютино деревенское» «Anutino derevenskoe»		«СПСК Возрождение» «SPSK Vozrogdenie»		Коровье сырое Row cow milk	
	При комнатной температуре / At room temperature	В холодильнике / In a refrigerator	При комнатной температуре / At room temperature	В холодильнике / In a refrigerator	При комнатной температуре / At room temperature	В холодильнике / In a refrigerator
	К, °Т	К, °Т	К, °Т	К, °Т	К, °Т	К, °Т
1-й / 1st	20 ± 3		18 ± 5		25 ± 3	
2-й / 2nd	53 ± 5	20 ± 3	53 ± 3	18 ± 3	25 ± 3	25 ± 3
3-й / 3rd	63 ± 3	20 ± 3	58 ± 3	18 ± 5	48 ± 3	23 ± 3
4-й / 4th	68 ± 2	20 ± 5	58 ± 3	20 ± 3	53 ± 3	23 ± 3
5-й / 5th	70 ± 3	20 ± 5	58 ± 3	20 ± 3	63 ± 5	25 ± 3



Таким образом, действительно, пастеризованное молоко разных производителей отличается друг от друга и от сырого деревенского молока, что является причиной их разного поведения при дальнейшем получении из них творога, йогурта и т. п. в домашних условиях. Но для достоверного выбора этих данных недостаточно. Более надежные результаты могут быть получены лишь при хемометрическом моделировании рН-метрических кривых.

Для хемометрического анализа использовали данные рН-метрического титрования 7 образцов пастеризованного молока разных производителей и сырого коровьего, для которых получены две группы экспериментальных данных. Первая группа представляла собой результаты определения общей титруемой кислотности молока (5 образцов одного производителя, 3 параллельных измерения;  $n = 15$ ), вторая группа – это результаты определения общей титруемой кислотности сыворотки, полученной центрифугированием в течение 10 мин при частоте вращения барабана 9000 об./мин ( $n = 5$  для одного образца). Таким образом, размер экспериментальной матрицы для одного образца соответствовал  $20 \times 16$  (объем щелочи 0–1.5 мл с шагом 0.1 мл).

Для исследовательского анализа данных многомерных экспериментов рекомендуется проводить моделирование методом МГК для выявления

наличия «спрятанной» в экспериментальных данных информации о качественных характеристиках объекта (например, место производства продукта, фальсификация, подтверждение подлинности маркировки). Другой задачей исследовательского анализа является обнаружение выбросов с последующим удалением их из набора данных [18, 19].

При моделировании всей выборки данных на графике МГК счетов в координатах ГК1-ГК3 были обнаружены выбросы (все три параллельных измерения образца молока классов  $g$  и  $b$ ), которые имеют экстремальные значения счетов по ГК1. По-видимому, эти молочные продукты произведены с нарушением технологии.

После удаления вышеописанных образцов график МГК счетов выглядит следующим образом (рис. 1). На графике МГК счетов видны две группы образцов  $ad$ , измеренные в разное время после закупки (слева образцы, измеренные в 5-й, 1-й и 4-й день, а в правой группе образцы 3-го и 2-го дня закупки). Также очевидны группы образцов других производителей ( $mk$ ,  $dn$ ,  $go$ ,  $vp$  и  $bd$ ). Кластер сырого коровьего молока ( $dn$ ) отличается от образцов молока пастеризованного. Наиболее приближенным к кластеру сырого коровьего молока является пастеризованное молоко ГОСТ Р 52090-2003 с. Ягодная Поляна и пастеризованное молоко ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев ГОСТ Р 52090-2003.

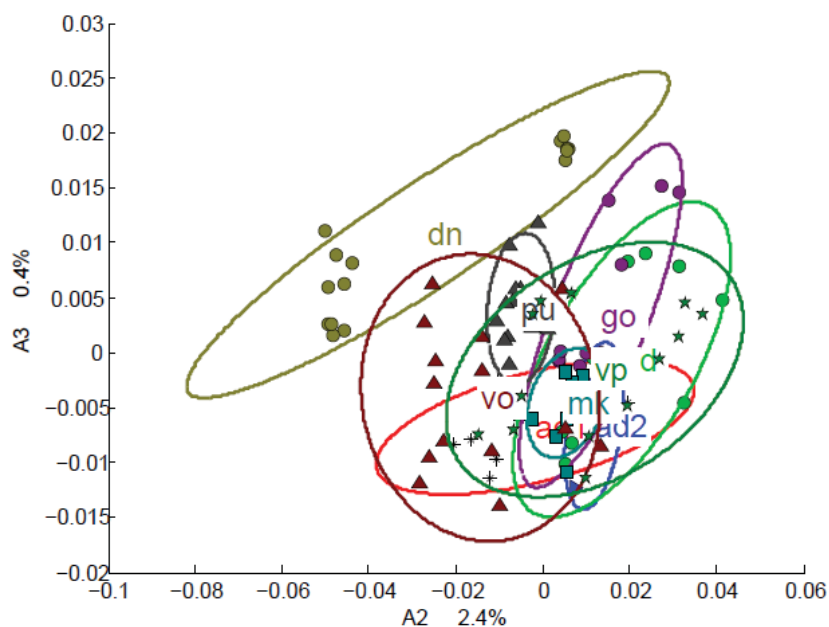


Рис. 1. График МГК счетов по данным общей титруемой кислотности молока и сыворотки. Эллипсы отражают границы кластеров для отдельных производителей с 95% вероятностью; A2 и A3 соответствуют МГ2 и МГ3

Fig. 1. PCA scores chart based on experimental data (total titratable acidity of milk and serum). Ellipses denote cluster borders for certain milk producers with 95% probability; A2 and A3 correspond to PC2 and PC3



Ранее была показана возможность нестандартного применения метода независимых компонент (ICA) в хемометрике, а именно для поиска закономерностей в многомерных наборах данных. Для апробации нового подхода использовались только спектрометрические данные (РФ, ИК и ЯМР) [20]. В представленной работе метод независимых компонент в варианте MILCA использован для моделирования рН-экспериментальных данных. При анализе всех кривых титрования метод также идентифицировал шесть выбросов образцов молока *g* и *b*, как и в случае МГК. При удалении этих выбросов остальные образцы могут быть качественно раз-

делены на классы, соответствующие разным производителям (рис. 2). Кластер, соответствующий пастеризованному молоку «Российское» ООО «СПСК Возрождение» ТУ-9222-150-00419785-04 (*pu* на графике счетов) имеет экстремальные значения по первой независимой компоненте, что свидетельствует о том, что технология производства «Технические условия» отличается от технологии, соответствующей ГОСТ Р 52090-2003. Все проанализированные заводские виды пастеризованного молока отличаются по качеству от сырого коровьего молока, что невозможно было достоверно выявить только по данным измерений общей титруемой кислотности.

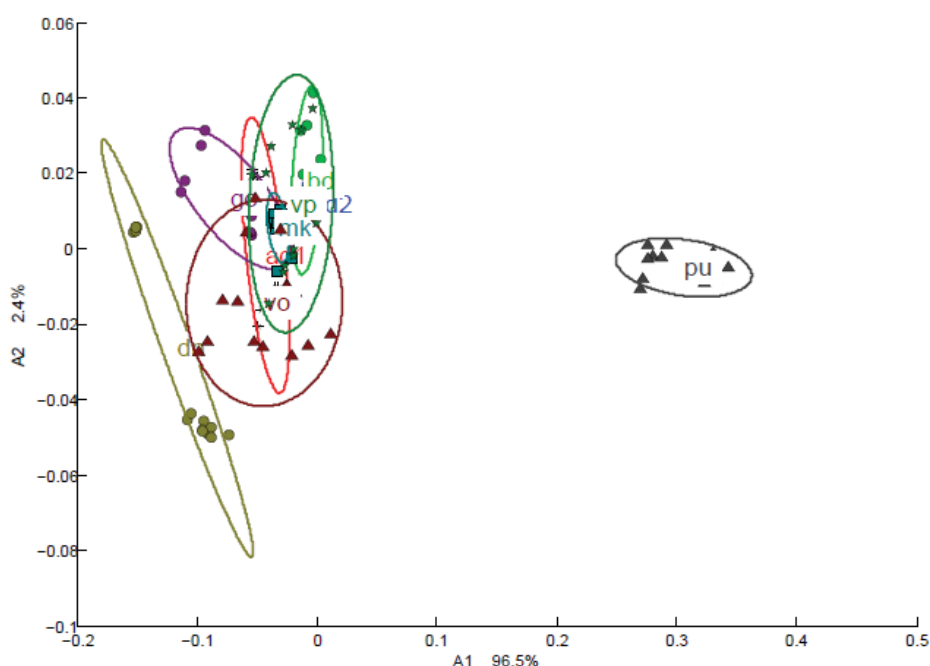


Рис. 2. График ICA счетов по данным титрования общей титруемой кислотности молока и сыворотки. Эллипсы отражают границы кластеров для отдельных производителей с 95% вероятностью; A1 и A2 соответствуют IC2 и IC3

Fig. 2. ICA score chart based on experimental data (total titratable acidity of milk and serum). Ellipses denote cluster borders for certain milk producers with 95% probability; A2 and A3 correspond to IC2 and IC3

### Заключение

Оптимальным методом обработки данных рН-метрического титрования молока с целью различения завода-производителя и выбора наиболее близкого по качеству к сырому коровьему является метод независимых компонент в варианте MILCA. Данный хемометрический подход может быть положен в основу разработки методики оценки подлинности молочных продуктов питания.

Для многомерного моделирования были использованы данные определения общей тит-

руемой кислотности пастеризованного молока 7 производителей, полученные рН-метрическим титрованием без дополнительной пробоподготовки и регенерации электродов. С одной стороны, это обусловлено отсутствием влияния матричного фона на относительно коротком временном интервале. С другой стороны, найденные величины общей титруемой кислотности свежего пастеризованного молока, изготовленного разными производителями, практически не отличаются между собой и незначительно отличаются от сырого коровьего молока. Но





так как процесс скисания протекает по-разному, можно предположить либо использование разного исходного сырья, либо разные технологии изготовления. Наиболее приближенным к сырному коровьему молоку является пастеризованное молоко ГОСТ Р 52090-2003 с. Ягодная Поляна и пастеризованное молоко ООО «СПСК Возрождение» г. Пугачев ГОСТ Р 52090-2003. Данные виды молока можно рекомендовать для переработки в творог, йогурт и т. п. в домашних условиях.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10009).

### Список литературы

1. Siqueira L. F., Lima K. M. MIR-biospectroscopy coupled with chemometrics in cancer studies // *Analyst*. 2016. Vol. 141, № 16. P. 4833–4847.
2. Monakhova Y. B., Holzgrabe U., Diehl B. W. K. Current role and future perspectives of multivariate (chemometric) methods in NMR spectroscopic analysis of pharmaceutical products // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. Vol. 147. P. 580–589.
3. Efenberger-Szmechtyk M., Nowak A., Kregiel D. Implementation of chemometrics in quality evaluation of food and beverages // *Crit Rev Food Sci. Nutr.* 2018. Vol. 58, № 10. P. 1747–1766.
4. Peets P., Leito I., Pelt J., Vahur S. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. Vol. 173. P. 175–181.
5. Elmi F., Movaghar A. F., Elmi M. M., Alinezhad H., Nikbakht N. Application of FT-IR spectroscopy on breast cancer serum analysis // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. Vol. 187. P. 87–91.
6. Ardila J. A., Funari C. S., Andrade A. M., Cavalheiro A. J., Carneiro R. L. Cluster analysis of commercial samples of *Bauhinia* spp. using HPLC-UV/PDA and MCR-ALS/PCA without peak alignment procedure // *Phytochem. Anal.* 2015. Vol. 26, № 5. P. 367–373.
7. Mejia A. F., Nebel M. B., Eloyan A., Caffo B., Lindquist M. A. PCA leverage : outlier detection for high-dimensional functional magnetic resonance imaging data // *Biostatistics*. 2017. Vol. 18, № 3. P. 521–536.
8. ГОСТ 32892-2014. Молоко и молочная продукция. Метод измерения активной кислотности. М., 2015. 10 с.
9. ГОСТ Р 54669-2011. Молоко и продукты переработки молока. Методы определения кислотности. М., 2013. 11 с.
10. Ni Y., Kokot S. Does chemometrics enhance the performance of electroanalysis? // *Anal. Chim. Acta*. 2008. Vol. 626, № 2. P. 130–146.
11. Yaroshenko I., Kirsanov D., Kartsova L., Sidorova A., Borisova I., Legin A. Determination of urine ionic composition with potentiometric multisensor system // *Talanta*. 2015. Vol. 131. P. 556–561.
12. Terouzi W., Omari S., Boutoal K., Oussama A. Quantitative Detection of Cow Milk in Goat Milk by Chemometrics Analysis Based on Mid Infrared Spectroscopy *Journal of Research in Agriculture and Animal // Science*. 2016. Vol. 4, № 1. P. 1–7.
13. Cossignani L., Blasi F., Blasi F., Bosi A., Damiani P. Detection of cow milk in donkey milk by chemometric procedures on triacylglycerol stereospecific analysis results // *J. of Dairy Research*. 2011. Vol. 78, № 3. P. 335–342.
14. Souza S. S., Cruz A. G., Walter E. H. M., Fari J. A. F., Celeghini R. M. S., Ferreira M. M. C., Granatod D., Sant'Ana A. de S. Monitoring the authenticity of Brazilian UHT milk // *A Chemometric Approach Chemistry*. 2011. Vol. 124, № 2. P. 692–695.
15. Cordella C. B. Y., Bertrand D. SAISIR A new general chemometric toolbox // *Trends Anal. Chem.* 2014. Vol. 54, № 2. P. 75–82.
16. Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S. A., Grassberger P. Least-dependent-component analysis based on mutual information // *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter. Phys.* 2004. Vol. 70, № 6. P. 066123.
17. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М. : Мир, 1994. 360 с.
18. Монахова Ю. Б., Кубалла Т., Лахенмайер Д. В. Хемометрические методы в ЯМР-спектроскопическом анализе пищевых продуктов // *Журн. анал. химии*. 2013. Т. 68, № 9. С. 837–849.
19. Monakhova Y. B., Kuballa T., Leitz J., Andlauer C., Lachenmeier D. W. NMR spectroscopy as a screening tool to validate nutrition labeling of milk, lactose-free milk, and milk substitutes based on soy and grains // *Dairy Sci. Technol.* 2012. Vol. 92, № 2. P. 109–120.
20. Монахова Ю. Б., Цикин А. М., Муштакова С. П. Метод независимых компонент как альтернатива методу главных компонент и дискриминантным алгоритмам в обработке спектрометрических данных // *Журн. анал. химии*. 2015. Т. 70, № 9. С. 925–932.

### Образец для цитирования:

Монахова Ю. Б., Кузнецова И. В. Использование хемометрических алгоритмов для контроля качества молока методом рН-метрического титрования // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 387–395. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-387-395>



## Chemometric Algorithms for the Monitoring of Milk Quality by Potentiometric Titration

Y. B. Monakhova, I. V. Kuznetsova

Yulia B. Monakhova, <https://orcid.org/0000-0001-6176-239X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, yul-monakhova@mail.ru

Irina V. Kuznetsova, <https://orcid.org/0000-0002-4979-832X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, ivkuznetsova2013@mail.ru

The acute problem in the analysis of dairy products is the potentiometric determination of the active and total titrated acidity of pasteurized milk from different manufacturers and their comparison with those for raw cow milk. In addition, for various expert purposes, fast definition of the manufacturer of this product is necessary. The conditions of potentiometric titration of pasteurized milk are specified. It is shown that the total acidity of pasteurized milk produced by different manufacturers differs insignificantly. Therefore, for modelling potentiometric titration curves of milk samples ICA and PCA methods were applied. ICA surpasses PCA in terms of reliability of class separation. ICA method solved the classification problem of assigning milk samples to a specific manufacturer, similarity with raw cow milk samples, as well as detecting products made from different raw materials or using different technologies.

**Keywords:** chemometric modelling, active acidity, total acidity, raw cow milk, pasteurized milk.

*Acknowledgements:* This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 18-73-10009).

## Reference

1. Siqueira L. F., Lima K. M. MIR-biospectroscopy coupled with chemometrics in cancer studies. *Analyst*, 2016, vol. 141, no. 16, pp. 4833–4847.
2. Monakhova Y. B., Holzgrabe U., Diehl B. W. K. Current role and future perspectives of multivariate (chemometric) methods in NMR spectroscopic analysis of pharmaceutical products. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2018, vol. 147, pp. 580–589.
3. Efenberger-Szmechtyk M., Nowak A., Kregiel D. Implementation of chemometrics in quality evaluation of food and beverages. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2018, vol. 58, no. 10, pp. 1747–1766.
4. Peets P., Leito I., Pelt J., Vahur S. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, vol. 173, pp. 175–181.
5. Elmi F., Movaghar A. F., Elmi M. M., Alinezhad H., Nikbakhsh N. Application of FT-IR spectroscopy on breast cancer serum analysis. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, vol. 187, pp. 87–91.
6. Ardila J. A., Funari C. S., Andrade A. M., Cavalheiro A. J., Carneiro R. L. Cluster analysis of commercial samples of *Bauhinia* spp. using HPLC-UV/PDA and MCR-ALS/PCA without peak alignment procedure. *Phytochem. Anal.*, 2015, vol. 26, no. 5, pp. 367–373.
7. Mejia A. F., Nebel M. B., Eloyan A., Caffo B., Lindquist M. A. PCA leverage: outlier detection for high-dimensional functional magnetic resonance imaging data. *Biostatistics*, 2017, vol. 18, no. 3, pp. 521–536.
8. GOST 32892-2014. *Moloko i molochnaia produktsiia. Metod izmereniia aktivnoi kislotnosti* [State Standard 32892-2014 Milk and Dairy Products: Active Acidity Measurement Technique]. Moscow, 2015. 10 p. (in Russian).
9. GOST R 54669-2011. *Moloko i produkty pererabotki moloka. Metody opredeleniia kislotnosti* [Russian State Standard 54669-2011 Milk and Dairy Products. Acidity Measurement Techniques]. Moscow, 2013. 11 p. (in Russian).
10. Ni Y., Kokot S. Does chemometrics enhance the performance of electroanalysis? *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 626, no. 2, pp. 130–146.
11. Yaroshenko I., Kirsanov D., Kartsova L., Sidorova A., Borisova I., Legin A. Determination of urine ionic composition with potentiometric multisensor system. *Talanta*, 2015, vol. 131, pp. 556–561.
12. Terouzi W., Omari S., Boutoia K., Oussama A. Quantitative Detection of Cow Milk in Goat Milk by Chemometrics Analysis Based on Mid Infrared Spectroscopy Journal of Research in Agriculture and Animal. *Science*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 1–7.
13. Cossignani L., Blasi F., Blasi F., Bosi A., Damiani P. Detection of cow milk in donkey milk by chemometric procedures on triacylglycerol stereospecific analysis results. *J. of Dairy Research*, 2011, vol. 78, no. 3, pp. 335–342.
14. Souza S. S., Cruz A. G., Walter E. H. M., Fari J. A. F., Celeghini R. M. S., Ferreira M. M. C., Granatod D., Sant'Ana A. de S. Monitoring the authenticity of Brazilian UHT milk. *A Chemometric Approach Chemistry*, 2011, vol. 124, no. 2, pp. 692–695.
15. Cordella C. B. Y., Bertrand D. SAISIR A new general chemometric toolbox. *Trends Anal. Chem.*, 2014, vol. 54, no. 2, pp. 75–82.
16. Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S. A., Grassberger P. Least-dependent-component analysis based on mutual information. *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter. Phys.*, 2004, vol. 70, no. 6, pp. 066123.
17. Harlee F. R., Burgess C., Alcock R. M. Solution Equilibria. Hemel Hempstead. Horwood Ellis, Ltd. 1980. 362 p. (Russ. ed.: F. Khartli K. Berges R. Olkok Ravnovesiia v rastvorakh. Moscow, Mir Publ., 1994. 360 p.).



18. Monakhova Yu. B., Kuballa T., Lachenmeier D. V. Chemometric Methods in NMR Spectroscopic Analysis of Food Products. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, iss. 9, pp. 755–766. DOI: 10.1134/S1061934813090098
19. Monakhova Y. B., Kuballa T., Leitz J., Andlauer C., Lachenmeier D. W. NMR spectroscopy as a screening tool to validate nutrition labeling of milk, lactose-free milk, and milk substitutes based on soy and grains. *Dairy Sci. Technol.*, 2012, vol. 92, no. 2, pp. 109–120.
20. Monakhova Yu. B., Tsikin A. M., Mushtakova S. P. Independent Component Analysis as an Alternative to Principal Component Analysis and Discriminant Algorithms in the Processing of Spectroscopic Data. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, iss. 9, pp. 1055–1061. DOI: 10.1134/S1061934815090117

---

**Cite this article as:**

Monakhova Y. B., Kuznetsova I. V. Chemometric Algorithms for the Monitoring of Milk Quality by Potentiometric Titration. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 387–395 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-387-395>

---



УДК 547.856.1+547.856.7+579.66

## Сравнение цитотоксической активности соединений рядов бензимидазолохиназолина и пиридопиримидина



М. А. Ивонин, А. С. Фомин, Г. Л. Бурьгин, В. В. Сорокин

Ивонин Максим Андреевич, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ivonin.m@list.ru

Фомин Александр Сергеевич, научный сотрудник, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, strazth87@bk.ru

Бурьгин Геннадий Леонидович, старший научный сотрудник, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, burygingl@gmail.com

Сорокин Виталий Викторович, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, sorokinvv@info.sgu.ru

Колориметрически с помощью МТТ-теста проведен скрининг цитотоксической активности 5-арил-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазоло[1,2-а]хиназолинов и таутомерной смеси 4-амино-2-фенил-6Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбонитрила с 2-(фенил(пиридин-2-иламино)метил)-малонитрилом, полученных трехкомпонентной конденсацией ароматических альдегидов (бензальдегид, 3-бромбензальдегид, 4-метоксибензальдегид), гетероциклических аминов (2-аминобензимидазола либо 2-аминопиридина) и циклогексанонона либо динитрила малоновой кислоты, в сравнении с исходными аминами. Соединения исследованы в концентрациях 100, 50, 25, 12,5, 6,25, 3,12 и 1,61 мкг/мл на монослойных клеточных линиях почки африканской зеленой мартышки (*Vero*). Наибольшую активность проявили 5-(4-метоксифенил)-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазоло[1,2-а]хиназолин и таутомерная смесь 4-амино-2-арил-6Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбонитрила с 2-(фенил(пиридин-2-иламино)метил)-малонитрилом,  $IC_{50}$  которых составила соответственно 75 и 50 мкг/мл. Для 5-фенил-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазоло[1,2-а]хиназолина  $IC_{50}$  составила 100 мкг/мл. Для остальных соединений  $IC_{50}$  не выявлена, а исходные 2-аминобензимидазол и 2-аминопиридин ингибировали метаболическую активность лишь на 20-30% при максимальных концентрациях. Значения полунгибирующей концентрации, определенные с помощью МТТ-теста, схожи с данными по цитотоксичности подобных гетероциклов, полученными ранее с применением AlamarBlue-теста.

**Ключевые слова:** бензимидазолохиназолины, пиридопиримидины, цитотоксическая активность, AlamarBlue-тест, МТТ-тест, *Vero*.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-396-400>

Цитотоксическое действие – это прямое или косвенное поражение внутриклеточной структуры и генетического аппарата клетки, процессов дыхания и других видов пластического обмена. Исследование цитотоксической активности синтетических соединений является важным этапом поиска новых лекарственных препаратов, пестицидов и гербицидов. Известно, что среди производных бензимидазолохиназолинов и пиридопиримидинов находят соединения, обладающие противоаллергической, противомикробной, антигипертензивной, фунгицидной и иной активностью [1–7]. В связи с широким спектром потенциального применения внимание могут заслуживать соединения, как показавшие высокие значения цитотоксической активности, так и не проявившие таковой.

### Материалы и методы

Ранее нами колориметрически с использованием индикатора AlamarBlue была изучена цитотоксическая активность по отношению к клеткам почки африканской зеленой мартышки (*Vero*) для новых гетероциклических соединений ряда пиролокарбонитрила, бензимидазолохиназолина и пиридопиримидинкарбонитрила, полученных на основе трехкомпонентной конденсации гетероциклических аминов (2-аминобензимидазола либо 2-аминопиридина) либо гидразинон (гидразин, фенилгидразин, 4-нитрофенилгидразин) с ароматическими альдегидами (бензальдегид, 3-бромбензальдегид, 4-метоксибензальдегид), циклоалканами (циклогексанон, циклопентанон) и динитрила малоновой кислоты [8, 9]. Первичный скрининг цитотоксичности выявил карбонитрилы и бензимидазолохиназолин, проявляющие активность в концентрациях 50–120 мкг/мл.

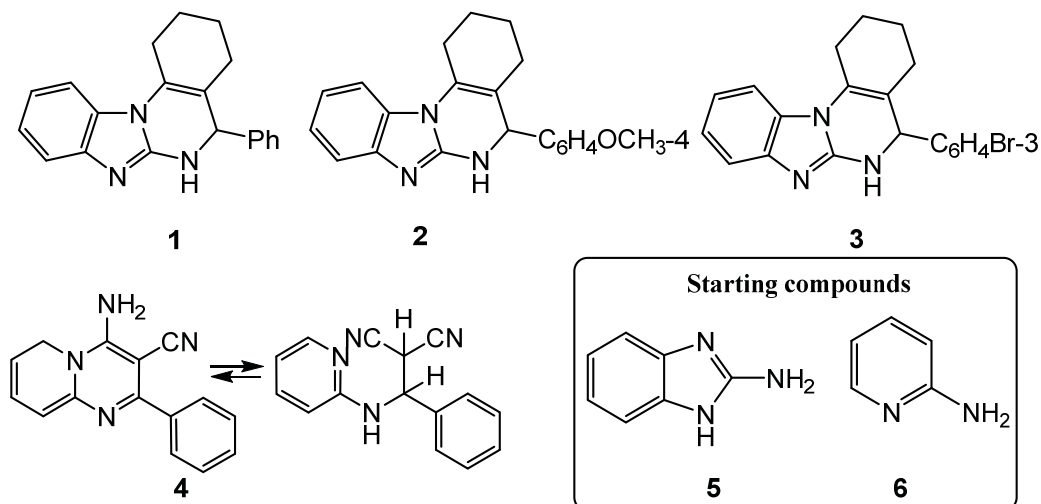
В настоящей работе с помощью колориметрического МТТ-теста изучены бензимидазолохиназолины, различающиеся заместителями в фенильном кольце, а также новый представитель пиридопиримидина. МТТ-тест является стандартным методом проверки цитотоксичности различных соединений и основывается на способности бесцветной соли тетразолия (3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-



дифенилтетразолия бромид, МТТ) восстанавливаться до окрашенного формазана в присутствии митохондриальных ферментов живых клеток.

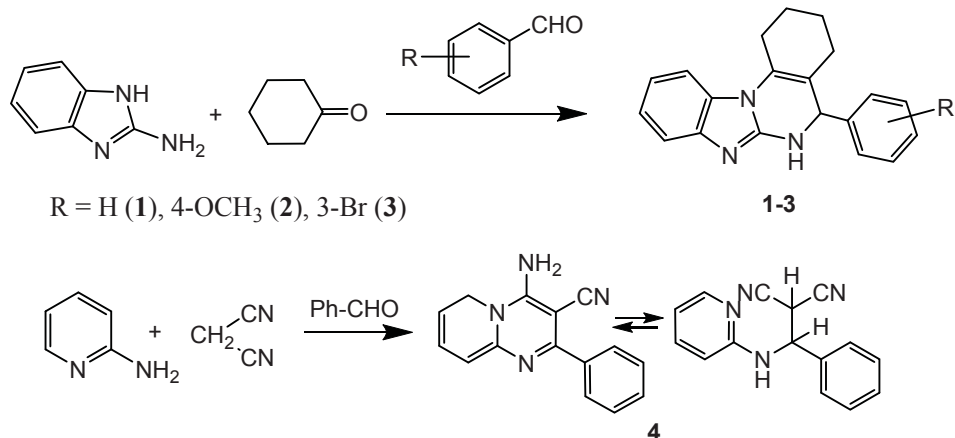
Протестированы следующие соединения: 5-фенил-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазола[1,2-*a*]хиназолин **1**, 5-(4-метоксифенил)-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазола[1,2-*a*]

хиназолин **2**, 5-(3-бромфенил)-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазола[1,2-*a*]хиназолин **3** и 4-амино-2-фенил-6*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбонитрил **4** (в виде смеси с таутомерным 2-(фенил(пиридин-2-иламино)метил)-малононитрилом), а также исходные амины – 2-аминобензимидазол **5** и 2-аминопиридин **6**.



Соединения **1–4** получены нами путем опрот взаимодействия ароматических альдегидов (бензальдегид, 3-бромбензальдегид, 4-меток-

сигензальдегид), гетероциклических аминов и циклогексанона либо динитрила малоновой кислоты:



Сравнительный анализ цитотоксической активности соединений **1–6** проводился на монослойных клеточных линиях *Vero*, представленных сотрудниками лаборатории нанобиотехнологии ИБФРМ РАН. Клетки культивировали в питательной среде ДМЕМ с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки. Лиофильно высушенные соединения **1–6** перед исследованием ресуспендировали в диметилсульфоксиде (ДМСО). Определение дыхательной активности проводили по способности клеток восстанавливать нитротетразолевый синий (3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-

2,5-дифенилтетразолия бромид) до формазана по общепринятому методу [10] на базе ЦКП «Симбиоз» ИБФРМ РАН.

В лунки 96-луночного планшета вносили клетки, по достижении клеточного монослоя 70–90% удаляли старую питательную среду и вносили новую, содержащую раствор исследуемого препарата в концентрациях от 1,6 до 100 мкг/мл. В качестве контрольного препарата использовали ДМСО в концентрации, соответствующей содержанию растворителя в исследуемых образцах. Клетки инкубировали при



37° С в атмосфере, содержащей 5% углекислого газа. Через 24 часа удаляли питательную среду и вносили раствор нитротетразолевого синего (0,5 мг на 100 мл забуференного физиологического раствора), культивировали 1 час. Содержимое лунок удаляли и вносили ДМСО. Далее измеряли оптическую плотность раствора в лунках при длине волны 540 нм на планшетном анализаторе Multiscan Ascent (Thermo Scientific, Финляндия). Препараты вносились в 5 повторах, эксперимент независимо повторяли 3 раза.

### Результаты и их обсуждение

Соединение **1** (5-фенил-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазол[1,2-а]хиназолин) в концентрациях 12,5 мкг/мл и менее не оказывало достоверного изменения метаболической активности ( $p \geq 0,08$ ) относительно контроля. Угнетение метаболической активности клеток линии *Vero* до  $50,3\% \pm 3,8\%$  отмечалось при концентрации 100 мкг/мл ( $p < 0,01$ ). Соответственно,  $IC_{50}$  для соед. **1** составило 100 мкг/мл.

Соединение **2** (5-(4-метоксифенил)-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазол[1,2-а]хиназолин) в концентрации 1,6 мкг/мл не оказывало достоверного изменения метаболической активности ( $p = 0,49$ ). Угнетение метаболической активности до  $42,7\% \pm 7,8\%$  было выявлено при концентрации 100 мкг/мл ( $p < 0,01$ ).  $IC_{50}$  для соед. **2** составило 75 мкг/мл.

Соединение **3** (5-(3-бромфенил)-1,2,3,4,5,6-гексагидробенз[4,5]имидазол[1,2-а]хиназолин) в концентрациях 25 мкг/мл и меньше не оказывало влияния на метаболическую активность клеток ( $p \geq 0,12$ ). Снижение метаболической активности до  $63,5\% \pm 4,8\%$  было отмечено при концентрации 100 мкг/мл ( $p < 0,01$ ).  $IC_{50}$  для соед. **3** нами не была выявлена.

Соединение **4** (таутомерная смесь 4-амино-2-арил-6*H*-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбо-

нитрила с 2-(фенил(пиридин-2-иламино)метил)-малононитрилом в концентрации менее 6,3 мкг/мл не оказывало достоверного изменения метаболической активности относительно контрольного препарата. Угнетение метаболической активности клеток линии *Vero* до  $43,3 \pm 6,2\%$  было установлено при концентрации 100 мкг/мл ( $p < 0,01$ ). Рассчитано, что  $IC_{50}$  для соед. **4** составляло 50 мкг/мл.

Соединение **5** (2-аминобензимидазол) в концентрациях 25 мкг/мл и меньше не оказывало влияния на метаболическую активность клеток ( $p = 0,65$ ). Подавление метаболической активности до  $69,1\% \pm 0,8\%$  относительно контроля отмечалось при концентрации 100 мкг/мл ( $p < 0,01$ ).  $IC_{50}$  для соед. **5** не был выявлен.

Соединение **6** (2-аминопиридин) в концентрации менее 50 мкг/мл не вызывало изменений в метаболической активности клеток. Угнетение метаболической активности до  $77,3\% \pm 13,4\%$  относительно активности в контроле отмечалось при концентрации 100 мкг/мл ( $p = 0,01$ ).  $IC_{50}$  для соед. **6** также не был нами выявлен.

По результатам проведенных тестов (таблица) можно утверждать, что среди бензимидазолохиназолинов наиболее активными являются представители с 4-метоксифенильным заместителем (соединение **2**,  $IC_{50} = 75$  мкг/мл) и фенильным заместителем (соединение **1**,  $IC_{50} = 100$  мкг/мл), а среди всех протестированных образцов наиболее активным является таутомерная смесь пиридопиримидина с его открытой формой (соединение **4**,  $IC_{50} = 50$  мкг/мл). Для остальных соединений  $IC_{50}$  нами выявлен не был. Тем не менее по угнетению метаболической активности клеток линии *Vero* соединениями **3**, **5** и **6** при концентрации в среде, равной 100 мкг/мл, и характеру зависимости ингибирования активности от концентрации можно предположить, что  $IC_{50}$  для них составляло немногим более 100 мкг/мл.

### Изменение метаболической активности клеточной линии *Vero* в зависимости от концентрации соединений 1–6 Change in metabolic activity of the *Vero* cell line depending on the concentration of compounds 1–6

Клеточная линия <i>Vero</i> , концентрация мкг/мл / <i>Vero</i> cell line concentration, µg/ml						
Контроль / Control	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
	100 ± 5,1	100 ± 9,7	100 ± 4,2	100 ± 7,7	100 ± 7,4	100 ± 3,4
100	50,3 ± 3,8	42,7 ± 7,8	63,5 ± 4,8	43,3 ± 6,2	69,1 ± 0,8	77,3 ± 13,4
50	72,4 ± 11,4	57,1 ± 13,9	79,6 ± 8,9	49,7 ± 7,8	74,2 ± 7,9	86,5 ± 5,1
25	74,2 ± 8,9	61,5 ± 5,4	91,9 ± 9,7	55,3 ± 8,7	83,5 ± 7,9	87,4 ± 7,3
12,5	91,6 ± 11,5	64,8 ± 7,9	99,1 ± 8,5	67,9 ± 4,7	82,4 ± 6,9	92,9 ± 7,8
6,25	105 ± 3,7	79,1 ± 5,4	102,7 ± 5,9	80,7 ± 4,8	90,9 ± 6,7	94,3 ± 3,4
3,12	107,8 ± 3,2	81,4 ± 7,3	99,1 ± 2,4	89,7 ± 5,4	93,1 ± 3,8	93,5 ± 1,8
1,61	101,1 ± 5	103 ± 6,0	101,7 ± 4,4	96,9 ± 6,2	98,1 ± 8,8	99,3 ± 9,2



Таким образом, результаты цитотоксичности (выраженные в показателе полуингибирования IC<sub>50</sub>) при использовании двух разных колориметрических тестов (AlamarBlue-тест, МТТ-тест) позволяют констатировать цитотоксическую активность для бензимидазолохиназолинов и пиридопиримидинкарбонитрилов в концентрациях 50–100 мкг/мл. Полученные данные позволяют прогнозировать перспективность дальнейших прикладных исследований указанных соединений.

### Список литературы

1. *Hermecz I., Horvath A., Rodriguez L., Meszaros Z.* Nitrogen bridgehead compounds. 44. New antiallergic 4*H*-pyrido[1,2-*a*]pyrimidin-4-ones // *Journal of Medicinal Chemistry*. 1984. Vol. 27, № 10. P. 1253–1259. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm00376a003>
2. *Donkor I. O., Klein C. L., Liang L., Zhu N.* Synthesis and antimicrobial activity of 6,7-annulated pyrido[2,3-*d*]pyrimidines // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1995. Vol. 84, № 5. P. 661–664. DOI: <https://doi.org/10.1002/jps.2600840526>
3. *Thompson A. M., Bridges A. J., Fry D. W.* Tyrosine kinase inhibitors. 7-Amino-4-(phenylamino)-and 7-amino-4-[(phenylmethyl)amino]pyrido[4,3-*d*]pyrimidines: a new class of inhibitors of the tyrosine kinase activity of the epidermal growth factor receptor // *Journal of Medicinal Chemistry*. 1995. Vol. 38, № 19. P. 3780–3788. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm00019a007>
4. *Bansal Y., Silakari O.* The therapeutic journey of benzimidazoles : a review // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2012. Vol. 20, № 21. P. 6208–6236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.09.013>
5. *Pastor A., Alajarin R., Vaquero J. J.* Synthesis and structure of new pyrido[2,3-*d*]pyrimidine derivatives with calcium channel antagonist activity // *Tetrahedron*. 1994. Vol. 50, № 27. P. 8085–8098. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)85291-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)85291-1)
6. *Bennett L. R., Blankley C. J., Fleming R. W.* Antihypertensive activity of 6-arylpyrido[2,3-*d*]pyrimidin-7-amine derivatives // *Journal of Medicinal Chemistry*. 1981. Vol. 24, № 4. P. 382–389. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm00136a006>
7. *Quiroga J., Cisneros C., Insuasty B.* Microwave-assisted three-component synthesis and in vitro antifungal evaluation of 6-cyano-5,8-dihydropyrido[2,3-*d*]pyrimidin-4-(3*H*)-ones // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2006. Vol. 43, № 2. P. 299–306. DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570430208>
8. *Ивонин М. А., Бурьгин Г. Л., Мещерякова А. А., Тюлькина И. П., Сорокин В. В.* Цитотоксическая активность некоторых представителей ряда бензимидазоло[1,2-*a*]хиназолина, пиридо[1,2-*a*]пиримидина и пиразолокарбонитрилов // *Межвуз. сб. науч. тр. XIII Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Саратовский источник, 2018. С. 37–39.*
9. *Ивонин М. А., Дымолазова Д. К., Сорокин В. В., Кривенько А. П.* Синтез орто-*R*-фенил бензимидазоло-гексагидрохиназолинов с угловым сочленением колец // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 370–371. DOI: [10.18500/1816-9775-2016-16-4-370-371](https://doi.org/10.18500/1816-9775-2016-16-4-370-371)
10. *Mosmann T.* Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival : application to proliferation and cytotoxicity assays // *Journal of Immunological Methods*. 1983. Vol. 65, № 1–2. P. 55–63. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(83\)90303-4](https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4)

### Образец для цитирования:

Ивонин М. А., Фомин А. С., Бурьгин Г. Л., Сорокин В. В. Сравнение цитотоксической активности соединений рядов бензимидазолохиназолина и пиридопиримидина // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 343–349. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-343-349>

### Comparison of Cytotoxic Activity of Compounds from the Benzimidazolequinazoline and Pyridopyrimidine Series

M. A. Ivonin, A. S. Fomin, G. L. Burygin, V. V. Sorokin

Maxim A. Ivonin, <https://orcid.org/0000-0003-1379-704X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [ivonin.m@list.ru](mailto:ivonin.m@list.ru)

Alexander S. Fomin, <https://orcid.org/0000-0001-5766-3583>, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences (IBPPM RAS), 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia, [strazh87@bk.ru](mailto:strazh87@bk.ru)

Gennady L. Burygin, <https://orcid.org/0000-0001-8031-9641>, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms,

Russian Academy of Sciences (IBPPM RAS), 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia, [burygingl@gmail.com](mailto:burygingl@gmail.com)

Vitaliy V. Sorokin, <http://orcid.org/0000-0002-5861-3307>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [sorokinvv@info.sgu.ru](mailto:sorokinvv@info.sgu.ru)

Colorimetrically using the MTT assay the cytotoxic activity of 5-aryl-1,2,3,4,5,6-hexahydrobenz[4,5]imidazo[1,2-*a*]quinazolines and a tautomeric mixture of 4-amino-2-phenyl-6*H*-pyrido[1,2-*a*]pyrimidin-3-carbonitrile with 2-(phenyl(pyridin-2-ylamino)methyl)malononitrile was screened. These compounds were obtained by the three-component condensation of aromatic aldehydes (benzaldehyde, 3-bromobenzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde), heterocyclic amines (2-aminobenzimidazole or 2-aminopyridine) and cyclohexanone or malonic acid dinitrile in comparison with the starting amines. Compounds were tested at concentrations of 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.12, and 1.61 µg/ml on monolayer cell



lines of the African green monkey kidney (*Vero*).  $IC_{50}$  values for the most active compounds (5-(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4,5,6-hexahydrobenz[4,5]imidazo[1,2-*a*]quinazoline and a tautomeric mixture of 4-amino-2-aryl-6H-pyrido[1,2-*a*]pyrimidine-3-carbonitrile with 2-(phenyl(pyridin-2-ylamino)methyl)-malononitrile were 75 and 50  $\mu\text{g/ml}$ , respectively. For 5-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydrobenz[4,5]imidazo[1,2-*a*]quinazoline, the  $IC_{50}$  value was 100  $\mu\text{g/ml}$ . For the remaining compounds,  $IC_{50}$  was not detected, and the starting 2-aminobenzimidazole and 2-aminopyridine inhibited the metabolic activity by only 20–30% at maximum concentrations. The values of the half-inhibitory concentration determined using the MTT assay are similar to the values, which were obtained earlier in the cytotoxic studies of similar heterocyclic compounds by AlamarBlue assay.

**Keywords:** benzimidazoloquinazolines, pyridopyrimidines, cytotoxic activity, AlamarBlue assay, MTT assay, *Vero*.

## References

1. Hermez I., Horvath A., Rodriguez L., Meszaros Z. Nitrogen bridgehead compounds. 44. New antiallergic 4H-pyrido[1,2-*a*]pyrimidin-4-ones. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1984, vol. 27, no. 10, pp. 1253–1259. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm00376a003>
2. Donkor I. O., Klein C. L., Liang L., Zhu N. Synthesis and antimicrobial activity of 6,7-annulated pyrido[2,3-*d*]pyrimidines. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1995, vol. 84, no. 5, pp. 661–664. DOI: <https://doi.org/10.1002/jps.2600840526>
3. Thompson A. M., Bridges A. J., Fry D. W. Tyrosine kinase inhibitors. 7-Amino-4-(phenylamino)- and 7-amino-4-[(phenylmethyl)amino]pyrido[4,3-*d*]pyrimidines: a new class of inhibitors of the tyrosine kinase activity of the epidermal growth factor receptor. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1995, vol. 38, no. 19, pp. 3780–3788. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm00019a007>
4. Bansal Y., Silakari O. The therapeutic journey of benzimidazoles: a review. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2012, vol. 20, no. 21, pp. 6208–6236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.09.013>
5. Pastor A., Alajarin R., Vaquero J. J. Synthesis and structure of new pyrido[2,3-*d*]pyrimidine derivatives with calcium channel antagonist activity. *Tetrahedron*, 1994, vol. 50, no. 27, pp. 8085–8098. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)85291-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)85291-1)
6. Bennett L. R., Blankley C. J., Fleming R. W. Antihypertensive activity of 6-arylpyrido[2,3-*d*]pyrimidin-7-amine derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1981, vol. 24, no. 4, pp. 382–389. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm00136a006>
7. Quiroga J., Cisneros C., Insuasty B. Microwave-assisted three-component synthesis and in vitro antifungal evaluation of 6-cyano-5,8-dihydropyrido[2,3-*d*]pyrimidin-4-(3H)-ones. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2006, vol. 43, no. 2, pp. 299–306. DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570430208>
8. Ivonin M. A., Burygin G. L., Meshcheryakova A. A., Tyul'kina I. R., Sorokin V. V. Citotoksicheskaya aktivnost' nekotorykh predstavitelej ryada benzimidazolo[1,2-*a*]hinazolina, pirido[1,2-*a*]pirimidina i pirazolokarbonitrilov [Cytotoxic activity of some representatives of a number of benzimidazolo [1,2-*a*] quinazoline, pyrido [1,2-*a*] pyrimidine and pyrazolocarbitriles]. *Mezhvuz. sb. nauch. tr. XIII Vseros. konf. molodykh uchenykh s mezhdunar. uchastiem [Interuniv. Coll. of Sci. Papers of XIII All-Russia Conf. for Young Scientists with Intern. participation]*. Saratov, Saratovskiy istochnik, 2018, pp. 37–39 (in Russian).
9. Ivonin M. A., Dymolazova D. C., Sorokin V. V. Synthesis of *orto*-R-phenyl benzimidazolo-heksahydroquinazoline with angular articulation rings. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2016, vol. 16, iss. 4, pp. 370–371. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2016-16-4-370-371>
10. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *Journal of Immunological Methods*, 1983, vol. 65, no. 1–2, pp. 55–63. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(83\)90303-4](https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4)

## Cite this article as:

Ivonin M. A., Fomin A. S., Burygin G. L., Sorokin V. V. Comparison of Cytotoxic Activity of Compounds from the Benzimidazolequinazoline and Pyridopyrimidine Series. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 396–400 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-396-400>





УДК 544.344.016+536.44:544.344.013-16-14+544.344.3

## Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин



М. А. Межуева, В. В. Данилина, В. Ф. Курский, Д. Г. Черкасов

Межуева Маргарита Алексеевна, магистрант кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, mezhueva.rita@yandex.ru

Данилина Вероника Владимировна, ассистент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, danilinaa-3@mail.ru

Курский Виктор Федорович, кандидат химических наук, доцент кафедры уголовного процесса, криминалистики и судебных экспертиз, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kurskiyvf@rambler.ru

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dgcherkasov@mail.ru

Визуально-политермическим методом в интервале  $-10.0$ – $90.0$  °C изучены фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин, где составляющая двойная жидкостная система характеризуется тенденцией к образованию нижней критической температуры растворения (НКТР). Обнаружено, что введение в систему вода – дипропиламин нитрата натрия приводит к значительному уменьшению взаимной растворимости компонентов. На основе полученных политермических данных построены изотермические фазовые диаграммы изученной тройной системы при  $-10.0$ ,  $-1.5$ ,  $-1.9$ ,  $0.0$ ,  $0.9$ ,  $1.5$ ,  $5.0$ ,  $25.0$ ,  $50.0$  и  $90.0$  °C. Графически определены составы жидких фаз монотектического состояния и рассчитаны коэффициенты распределения дипропиламин между этими фазами при  $10$ ,  $15$ ,  $20$ ,  $25$ ,  $30$ ,  $35$ ,  $40$ ,  $50$ ,  $60$  и  $90$  °C. Найдено, что нитрат натрия является эффективным высаливателем дипропиламина в интервале  $10$ – $90$  °C. Установлено, что эффект высаливания дипропиламина из водных растворов нитратом натрия усиливается с повышением температуры и принимает максимальное значение ( $961.0$ ) при  $90$  °C. Оценена эффективность применения дипропиламина в экстрактивной кристаллизации нитрата натрия из его ненасыщенных водных растворов, содержащих  $43.0$ ,  $44.0$ ,  $45.0$  и  $46.0$  мас.% соли в интервале  $10$ – $60$  °C. Найдены зависимости выхода твердого нитрата натрия от количества введенного дипропиламина. Установлено, что максимальный выход нитрата натрия ( $81\%$ ) наблюдается для сечения, содержащего  $46$  мас.% соли, при  $90$  мас.% введенного амина и  $35.0$  °C.

**Ключевые слова:** растворимость, экстрактивная кристаллизация, высаливание, фазовые равновесия, равновесие жидкость – жидкость, тройная система, дипропиламин, нитрат натрия.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414>

Среди нитратов щелочных металлов наибольшее значение и самую широкую область применения имеет нитрат натрия. Он представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, имеющие плотность  $2.26$  г/см<sup>3</sup>, с температурой плавления  $306.6$  °C [1]. Эта соль является распространенным удобрением для кислых почв, входит в состав взрывчатых веществ разного типа, используется в пиротехнике и для производства ракетного топлива. Кроме того, нитрат натрия находит широкое применение в пищевой и стекольной промышленности, а также в качестве компонента закалочных ванн в металлообрабатывающем производстве.

К современным промышленным способам получения нитрата натрия относятся абсорбция оксидов азота раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , обменное разложение других нитратов, а также катионный обмен. Как и нитраты других щелочных металлов (например,  $\text{KNO}_3$ ),  $\text{NaNO}_3$  в промышленности получают посредством взаимодействия хлорида натрия и азотной кислоты [2]. Нитрат натрия среди прочих нитратов щелочных металлов обладает самым маленьким температурным коэффициентом растворимости, а также очень хорошо растворим в воде, что затрудняет получение данной соли традиционным методом упаривания ее водных растворов.

Одним из перспективных способов получения солей, в частности нитрата натрия, является метод экстрактивной кристаллизации данной соли из водных растворов под действием антирастворителя. Этот способ является экологически более чистым и экономически выгодным по сравнению с другими методами получения высокорастворимых солей. Суть процесса экстрактивной кристаллизации состоит в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель, который хорошо растворим в воде при относительно низких температурах, в то время как при повышенных температурах его растворимость в воде должна быть минимальной. Введение органического растворителя, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению растворимости соли, и



большая ее часть выпадает в осадок, а с другой стороны – наблюдается расслаивание раствора на две жидкие фазы [3].

Большинство исследований, касающихся экстрактивной кристаллизации солей, относится к получению кристаллического хлорида натрия из его водных растворов [3–6]. Предложено этим методом получать некоторые другие соли, в частности формиат и сульфат лития [7], сульфаты калия [8], цезия [9] и магния [10]. Нами найдены всего две работы [11, 12], в которых предложено получать нитраты методом экстрактивной кристаллизации.

В [11] авторы исследовали растворимость, фазовые равновесия и плотность насыщенных растворов нитратов калия и аммония в смесях воды и изопропанола в интервале температур от 25 до 75 °С. Оба нитрата хорошо растворимы в воде, и их растворимость значительно возрастает с повышением температуры. В обоих случаях при кристаллизации образуется безводная соль. Поскольку нитраты калия и аммония практически не растворимы в спиртах, авторы предложили проводить эффективную кристаллизацию этих солей путем добавления изопропилового спирта с контролируемой скоростью в насыщенный водный раствор соли. Установлено, что выход соли возрастает при увеличении количества добавленного спирта и достигает 68%. В [12] предложено получать нитрат цезия из водных растворов путем добавления метилового, этилового, пропилового, изопропилового и третбутилового спиртов. Отмечено, что любой из изученных в работе спиртов значительно снижает растворимость нитрата цезия в воде. Авторы указывают на преимущества этой технологии по сравнению с упариванием, поскольку кристаллы получают большей степени чистоты при температуре окружающей среды и с лучшим выходом [12]. В работе [13] изучаются фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – триэтиламин в интервале –17–25 °С. Показано, что эффект высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия усиливается с повышением температуры. Растворимость соли значительно снижается в присутствии амина, однако авторы не дают количественной оценки наблюдаемому эффекту.

Во многих исследованиях, посвященных экстрактивной кристаллизации солей, отмечается преимущество алифатических аминов перед другими антирастворителями, в частности алифатическими спиртами [14]. Причина состоит в очень низкой растворимости аминов в водных

растворах солей, что позволяет легко регенерировать амин и повторно использовать его в технологическом процессе. В [15] показано, что нитрат натрия хорошо высаливает дипропиламин. Представляет интерес выяснение возможности получения нитрата натрия в этой системе в процессе экстрактивной кристаллизации.

Цель нашего исследования – выявление возможности применения нитрата натрия для высаливания дипропиламина из его водных растворов и нахождение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации этой соли на основе изучения фазовых равновесий в трехкомпонентной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин в широком интервале температур.

### Материалы и методы

Воду и дипропиламин подготовили к работе и идентифицировали, как описано в [16]. Нитрат натрия квалификации «ч.д.а.» (Реахим, содержание основного вещества 99.8 мас.%) предварительно осушали как описано в [17].

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин изучали визуально-политермическим методом [18] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале –10–90 °С. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [19]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 и низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью 0.1 °С. Температуру измеряли калиброванными десятичными ртутными термометрами с погрешностью 0.1 °С. Равновесие жидкость – жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерения температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализа. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы описана в [20]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ±0.5–1.0%.



### Результаты и их обсуждение

В ранее не исследованную тройную систему нитрат натрия – вода – дипропиламин входят три двойные системы. Кратко охарактеризуем растворимость и фазовые равновесия в них.

Диаграмма растворимости двойной системы нитрат натрия – вода характеризуется эвтектическим равновесием при  $-17.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный нитрат натрия [21, 22]. Значения растворимости этой соли в воде в широком интервале температур приведены в справочнике [23].

Фазовые равновесия в двойной системе вода – дипропиламин изучены рядом авторов [16, 24, 25]. В [24] определили растворимость компонентов в данной двойной системе в интервале  $-4.8\text{--}74.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отмечено, что указанная жидкостная система характеризуется нижней критической температурой растворения (НКТР) при  $-4.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Авторы привели состав смеси, отвечающей критической точке (примерно 34 мас.% дипропиламина), однако не указали метод, с помощью которого он был установлен. В [25] автор исследует взаимную растворимость воды и дипропиламина в интервале от 0 до  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что растворимость воды в дипропиламин и дипропиламина в воде с повышением температуры понижается.

Наиболее подробно фазовая диаграмма двойной системы вода – дипропиламин в интервале  $-25\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  исследована в [16]. Изучение фазовых состояний выявило, что на диаграмме при  $-1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  поле кристаллизации льда  $\ell_1 + S$  соприкасается с полем расслоения, образуя трехфазное неинвариантное монотектическое состояние ( $\ell_1 + \ell_2 + S$ ), твердая фаза которого представляет собой лед. С повышением температуры взаимная растворимость воды и дипропиламина уменьшается и область расслоения расширяется. Часть бинодальной кривой, отделяющей поле расслоения от поля гомогенно-жидкого состояния, ниже  $-1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответствует метастабильному состоянию и фазовые равновесия наблюдаются в переохлажденных жидких смесях. На этой части бинодальной кривой располагается нижняя критическая точка (НКТ) при температуре  $-4.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  и содержании амина 27.2 мас.%. Таким образом, двойная система вода – дипропиламин не относится к двойным расслаивающимся системам с НКТР, поскольку критическая точка находится в метастабильной области диаграммы, т. е. является неравновесной. Найденная НКТР ( $-4.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) совпала в пределах погрешности с критической температурой в работе [24], однако состав критической смеси сильно отличается.

Данных по растворимости нитрата натрия в дипропиламин не обнаружено. Мы установили, что эта соль практически не растворима в дипропиламин, поскольку показатель преломления ее насыщенного раствора не отличался от значения показателя преломления чистого растворителя при температурах в интервале  $25.0\text{--}55.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Составы смесей компонентов изменялись по пятнадцати сечениям треугольника состава изучаемой системы. Смеси компонентов по сечениям I–X характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 11 : 89 (I), 20 : 80 (II), 23.5 : 76.5 (III), 26 : 74 (IV), 27.5 : 72.5 (V), 32 : 68 (VI), 38 : 62 (VII), 44 : 56 (VIII), 65 : 35 (IX), 80 : 20 (X). Смеси компонентов по сечениям III–V и VII исследовались в узком температурно-концентрационном интервале с целью установления максимальной температуры существования гомогенного жидкого состояния. Сечения XI–XIII характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс нитрата натрия и воды: 4 : 96 (XI), 10 : 90 (XII), 22 : 78 (XIII). Смеси компонентов по этим сечениям были исследованы в узком температурно-концентрационном интервале для уточнения границ поля расслоения. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были исследованы смеси компонентов по сечениям XIV и XV треугольника состава, которые также характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс нитрата натрия и воды: 50 : 50 (XIV), 63 : 37 (XV). Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы.

Подробнее рассмотрим политермы сечений, в смесях компонентов которых реализуется наибольшее число фазовых состояний. Установлено, что политермы фазовых состояний по сечениям I, II, VI, VIII качественно аналогичны. В качестве примера на рис. 1 приведена политерма сечения I. Она состоит из пяти кривых, четыре из которых сходятся в одной точке и отделяют друг от друга шесть полей фазовых состояний: поле гомогенно-жидкого состояния  $\ell$ , два поля расслоения  $\ell_1 + \ell_2$  и  $\ell_1' + \ell_2'$  ( $\ell_1$  – органическая фаза,  $\ell_2$  – водная фаза), монотектики с солью  $\ell_1 + \ell_2 + S$  ( $S$  –  $\text{NaNO}_3$ ), монотектики со льдом  $\ell_1 + \ell_2 + S_1$  ( $S_1$  – лед) и поле насыщенных в отношении льда растворов  $\ell + S_1$ .

Интересно отметить, что линия, разделяющая поле гомогенно-жидкого состояния  $\ell$  и расслоения  $\ell_1 + \ell_2$ , проходит через максимум. Это указывает, что введение нитрата натрия вначале приводит к увеличению растворимости

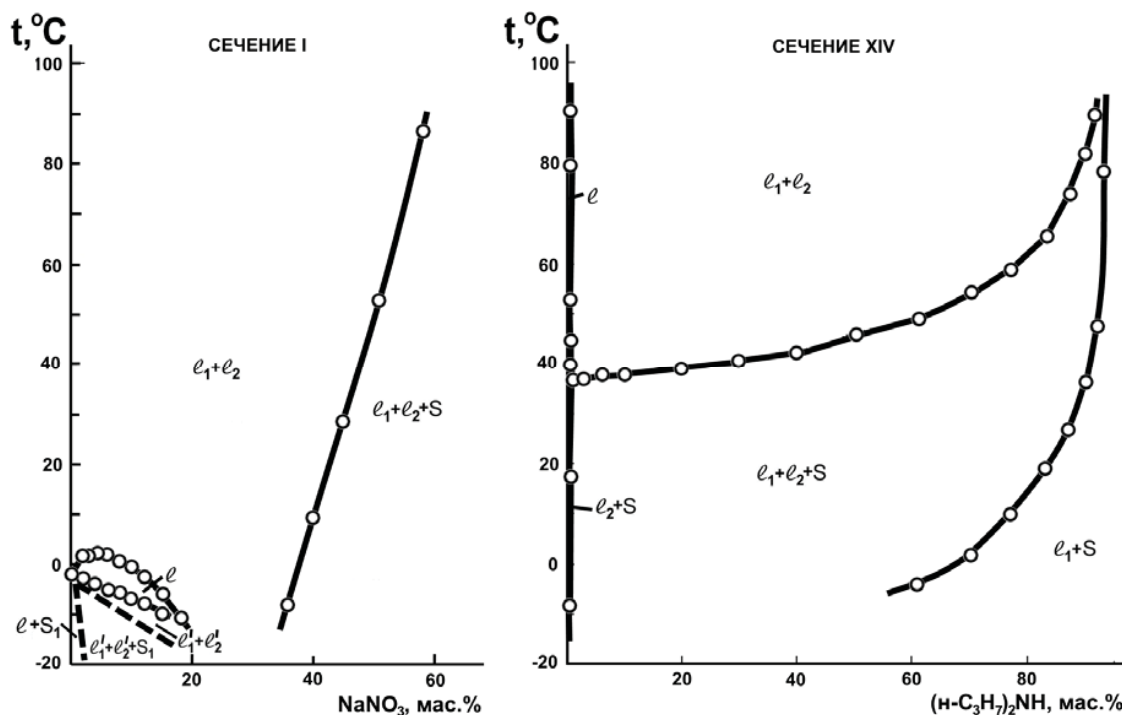


Рис. 1. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин по сечениям I и XIV треугольника состава

Fig. 1. Polytherms of the phase states of the sodium nitrate – water – dipropylamine system on sections I and XIV of the composition triangle

двух жидких фаз, то есть соль оказывает всаливающее действие до концентрации примерно 5 мас.%, в то время как с дальнейшим увеличением ее содержания в растворе наблюдается снижение взаимной растворимости двух жидких фаз, то есть эффект высаливания. Граница, отделяющая поля  $l+S_1$  и  $l_1+l_2+S_1$ , обозначена пунктиром, поскольку она определена с большой погрешностью вследствие сложности визуальных исследований при низких температурах.

Политерма фазовых состояний по сечению XIV (см. рис. 1) состоит из четырех кривых, отделяющих друг от друга пять полей фазовых состояний: расслоения  $l_1+l_2$ , насыщенных растворов ( $l_1+S$  и  $l_2+S$ ), монотектики  $l_1+l_2+S$  и гомогенно-жидкого состояния  $l$ . Кривая, отделяющая поля насыщенных растворов и монотектики, состоит из двух ветвей, которые могли бы пересечься в критической точке критической ноды монотектического состояния. Однако качественные исследования фазовых состояний в смесях компонентов этого сечения показали возникновение ниже  $-20^\circ\text{C}$  четырехфазного состояния  $l_1+l_2+S+S_1$ , критическая нода монотектического состояния не реализуется.

На политермах сечений I–VIII тщательно определяли состав смеси, отвечающей макси-

мальной температуре существования гомогенного жидкого состояния. На основе полученных данных была построена зависимость максимальных температур существования гомогенного жидкого состояния по сечениям I–VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в изучаемой тройной системе (рис. 2). Установлено, что данная кривая характеризуется экстремумом, приходящим на сечение III (23.5 мас.% дипропиламина) с содержанием нитрата натрия 3.99 мас.% при температуре  $0.9^\circ\text{C}$ . Смесь указанного состава характеризовалась равенством объемов жидких фаз, то есть находилась в критическом состоянии. Можно предположить, что при указанной температуре на изотермической фазовой диаграмме будет осуществляться контакт двух полей двухжидкофазных состояний по критической точке.

На основе полученных политермических данных графически определена растворимость компонентов в изучаемой тройной системе при  $90.0, 50.0, 25.0, 5.0, 1.5, 0.9, 0.0, -1.5, -1.9$  и  $-10.0^\circ\text{C}$  (табл. 1). На рис. 3–6 представлены изотермические фазовые состояния изучаемой системы при указанных температурах. При построении изотерм были использованы литературные данные по растворимости нитрата натрия в воде [23] и дипропиламина в воде [16].

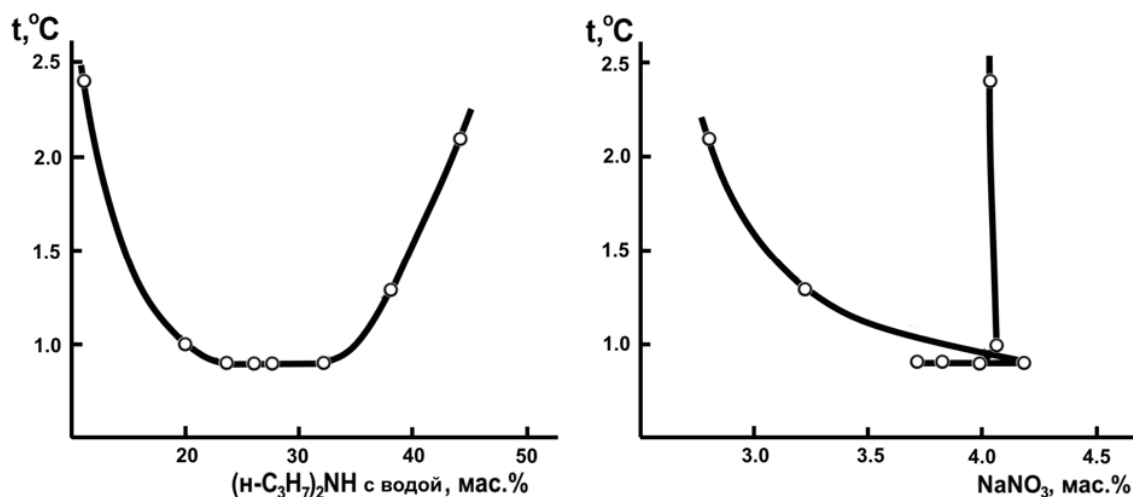


Рис. 2. Зависимость максимальных температур существования гомогенного жидкого состояния по сечениям I–VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин

Fig. 2. Dependence of the maximum temperatures of the existence of a homogeneous liquid state on sections I–VIII on the content of dipropylamine in a mixture with water and content of sodium nitrate in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine

Таблица 1 / Table 1

**Растворимость компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин**  
**Solubility of the components in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine**

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt. %					
	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
-10.0	35.7	64.3	0.0	25.2	74.8	0.0
	18.5	72.6	8.9	15.8	74.9	9.3
	15.1	67.9	17.0	14.2	68.1	17.2
	13.9	65.9	20.2	13.3	66.3	20.4
	12.8	59.3	27.9	7.8	51.6	40.6
	9.9	50.5	39.6	2.1	34.3	63.6
	6.7	32.7	60.6	0.0	24.4	75.6
	0.4	19.9	79.7			
-5.0	41.0	59.0	0.0	15.0	85.0	0.0
	21.3	75.5	3.2	6.2	83.5	10.3
	14.2	76.7	9.4	5.0	76.0	19.0
	11.7	70.6	17.7	4.7	72.9	22.4
	10.8	68.2	21.0	4.0	65.3	30.7
	9.3	61.7	29.0	2.8	54.4	42.8
	8.0	51.5	40.5	0.2	34.9	64.9
	5.8	33.0	61.2	0.0	33.6	66.4
0.6	19.9	79.5				
-1.9	41.8	58.5	0.0	6.9	52.1	41.0
	19.5	77.9	2.6	4.8	33.3	61.9
	11.5	78.8	9.7	0.7	19.9	79.4
	8.8	73.0	18.2	8.0	92.0	0.0
	8.0	70.4	21.6	0.0	90.0	10.0
7.1	63.2	29.7	0.0	53.0	47.0	



Окончание таблицы 1 / End of table 1

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt.%					
	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
0.0	42.2	57.8	0.0	0.9	19.8	79.3
	21.5	76.3	2.2	0.0	90.8	9.2
	9.5	80.5	10.0	0.6	88.5	10.9
	7.0	74.4	18.6	2.0	78.4	19.6
	6.4	71.6	22.0	2.2	74.8	23.0
	5.6	64.2	30.2	1.6	66.9	31.5
	5.4	53.0	41.6	0.7	55.6	43.7
	4.1	33.6	62.3	0.0	48.4	51.6
0.9	42.4	57.6	0.0	0.8	19.8	79.4
	21.6	76.5	1.9	0.0	91.2	8.8
	9.3	84.0	6.7	0.8	88.3	10.9
	8.2	81.7	10.1	3.6	77.1	19.3
	4.5	76.4	19.1	4.0	73.4	22.6
	4.0	73.4	22.6	3.6	71.3	25.1
	3.7	71.3	25.0	3.7	70.1	26.5
	3.8	69.7	26.5	3.9	65.3	30.8
	4.2	65.1	30.7	2.1	60.7	37.2
	4.3	59.3	36.4	1.0	55.4	43.6
	5.0	53.2	41.8	0.0	48.4	51.6
	3.9	33.6	62.5			
1.5	42.6	57.4	0.0	1.7	55.2	43.4
	21.5	76.3	2.2	2.4	57.3	40.3
	9.3	84.2	6.8	4.1	53.7	42.2
	3.5	84.2	12.6	3.6	33.7	62.7
	0.0	91.7	8.3	0.7	19.9	79.4
	0.0	47.0	53.0			
5.0	43.4	56.9	0.0	0.0	40.8	59.2
	21.6	76.5	1.9	1.9	34.3	63.8
	9.5	85.0	5.5	0.5	20.2	79.6
	0.0	92.5	7.5			
25.0	47.5	52.5	0.0	0.0	95.8	4.2
	21.8	77.1	1.1	0.0	22.8	77.2
	9.7	87.7	2.6	0.3	19.9	79.8
50.0	52.8	47.2	0.0	9.8	88.6	1.6
	49.9	85.0	0.3	0.0	98.0	2.0
	21.9	77.3	0.8	0.0	11.2	88.8
90.0	62.0	38.0	0.0	10.0	89.5	0.5
	49.8	49.7	0.5	0.0	98.6	1.4
	22.0	77.8	0.2	0.0	6.2	93.8

В интервале температур от 90.0 до 5.0 °C фазовая диаграмма системы (например, при 90.0, 50.0, 25.0, 5.0 °C, рис. 3) отвечает высаливанию двойной жидкостной гетерогенной системы вода – дипропиламин. В указанном интервале

температур на всех изотермах присутствует большой треугольник монотектического состояния  $l_1+l_2+S$  с примыкающим к нему большим полем расслоения  $l_1+l_2$  и относительно небольшими полями насыщенных растворов  $l_1+S$  и  $l_2+S$ .

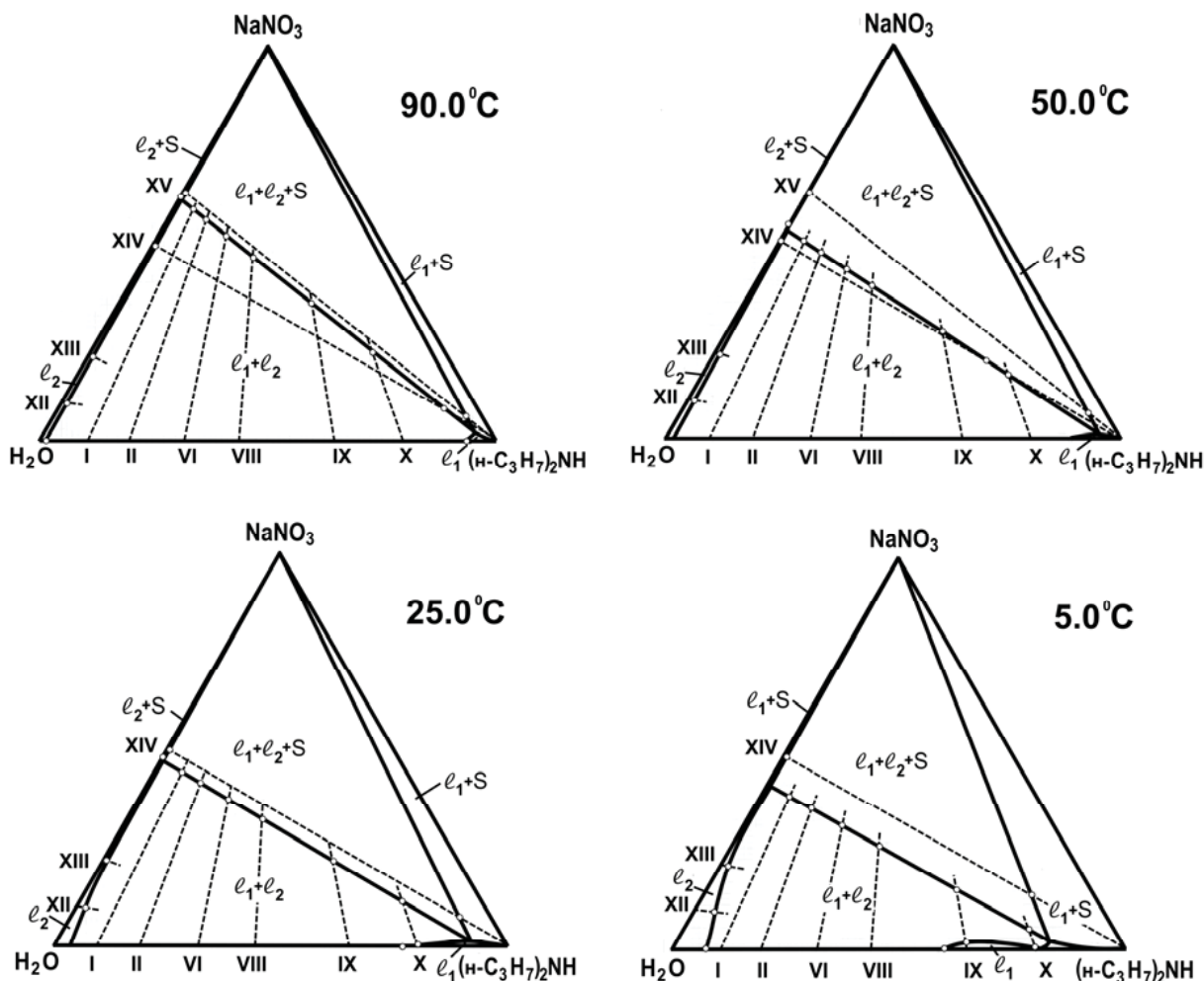


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при 90,0, 50,0, 25,0 и 5,0 °С

Fig. 3. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at 90.0, 50.0, 25.0 and 5.0 °C

С понижением температуры как на водной, так и на органической ветви бинадальной кривой появляется ярко выраженный экстремум (например, на изотерме 1.5 °С, рис. 4). Такой вид фазовой диаграммы свидетельствует о том, что нитрат натрия при введении его в гетерогенные смеси воды и дипропиламина оказывает сначала всаливающее действие, которое при возрастании концентрации соли переходит в высаливающее. Например, введение небольших концентраций нитрата натрия в гетерогенные смеси сечения VIII приводит к их гомогенизации, в то время как дальнейшее его добавление приводит к расслаиванию. Таким образом, впервые установлено, что нитрат натрия при относительно невысоких концентрациях и относительно низких температурах способен оказывать всаливающее действие на гетерогенные водно-органические растворы. С дальнейшим понижением температуры происходит усиление эффекта всаливания соли, что

приводит при 0.9° С (см. рис. 4) к появлению на фазовой диаграмме двух изолированных полей расслоения  $l_1+l_2$  и  $l_1'+l_2'$ , контактирующих по критической точке К.

При более низких температурах (например, изотерма при 0 °С, рис. 5) поля расслоения уже не соприкасаются. При температуре -1.9 °С (см. рис. 5) в двойной системе вода – дипропиламин реализуется монотектическое равновесие  $l_1+l_2+S_1$ , твердой фазой которого является лед ( $S_1$ ). На диаграмме тройной системы при этой же температуре возникает второе монотектическое равновесие на стороне треугольника состава вода – дипропиламин, существует поле кристаллизации льда  $l_2+S_1$ , а область двух жидких фаз  $l_1'+l_2'$  вырождается в линию. С дальнейшим понижением температуры монотектика со льдом трансформируется в треугольник монотектического состояния. Например, на изотермах при -5.0 и -10.0 °С (рис. 6) на треугольнике состава

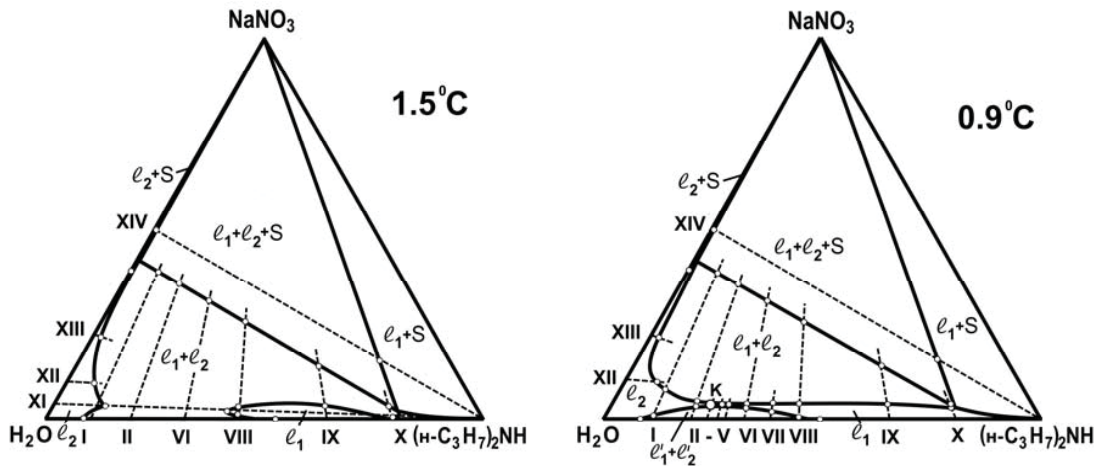


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при 1.5 и 0.9 °С

Fig. 4. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at 1.5 and 0.9 °C

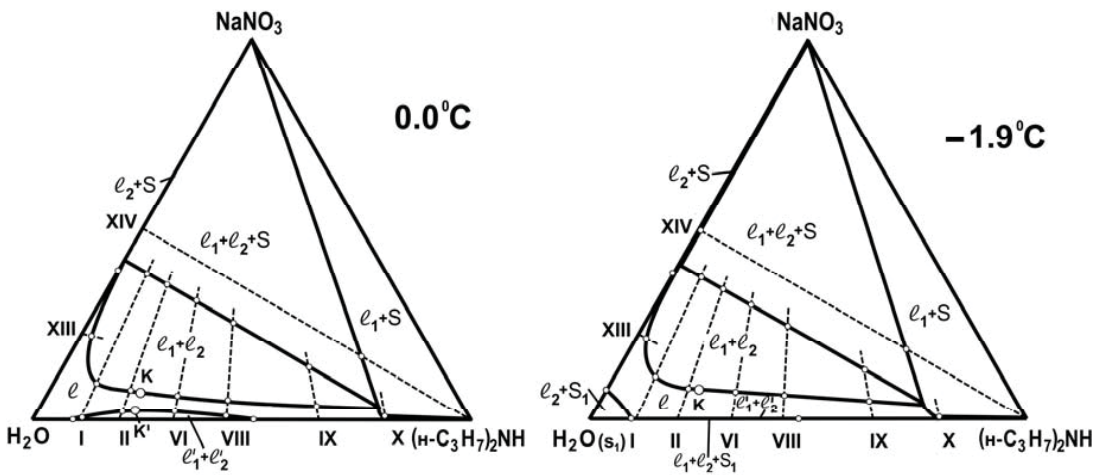


Рис. 5. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при 0.0 и -1.5 °С

Fig. 5. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at 0.0 and -1.5 °C

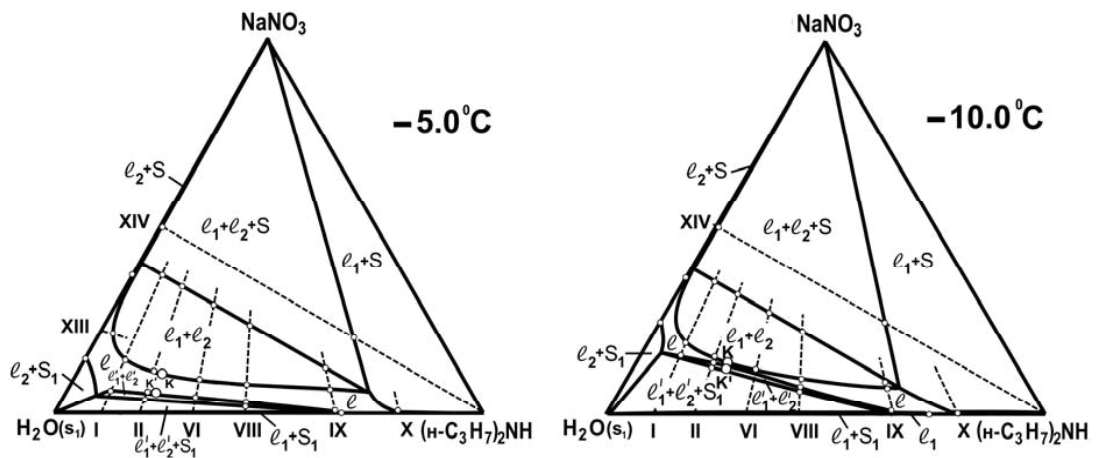


Рис. 6. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при -1.9 и -10.0 °С

Fig. 6. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at -1.9 and -10.0 °C





будет существовать второй треугольник монотектического состояния  $l_1^1+l_2^1+S_1$  с примыкающим к нему полем расслоения  $l_1^1+l_2^1$  и полями насыщенных в отношении льда растворов  $l_1^1+S$  и  $l_2^1+S$ .

Для количественной оценки эффекта высаливания дипропиламина из его водных растворов нитратом натрия на основе полученных политермических данных нами построены треугольники монотектического состояния при десяти температурах (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 90 °С, рисунки не приводятся) и графически определе-

ны составы равновесных жидких фаз монотектического состояния (табл. 2). Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения  $K_p$ , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия при разных температурах. При каждой температуре коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций дипропиламина в органической и водной фазах монотектики (см. табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Состав жидких фаз монотектического состояния, находящихя в равновесии с твердым  $\text{NaNO}_3$  (мас.%) и коэффициенты распределения  $K_p$  дипропиламина в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин**  
**Composition of the liquid phases of the monotectic state, equilibrating with solid  $\text{NaNO}_3$  (wt.%), and the coefficients  $K_p$  of the distribution of dipropylamine in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine**

$t, ^\circ\text{C}$	Водная фаза / Water phase			Органическая фаза / Organic phase			$K_p$
	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	
10.0	43.7	56.1	0.2	2.0	13.1	84.9	424.5
15.0	44.7	55.1	0.2	1.8	11.0	87.2	436.0
20.0	45.8	54.0	0.2	1.5	9.2	89.3	446.5
25.0	47.0	52.8	0.2	1.3	7.6	91.1	455.5
30.0	48.3	51.6	0.1	1.0	6.4	92.6	926.0
35.0	49.5	50.4	0.1	0.8	5.5	93.7	937.0
40.0	50.7	49.2	0.1	0.5	4.7	94.8	948.0
50.0	53.3	46.6	0.1	0.3	4.3	95.4	954.0
60.0	55.2	44.7	0.1	0.2	4.0	95.8	958.0
90.0	61.5	38.4	0.1	0.1	3.8	96.1	961.0

Анализ этих данных (см. табл. 2) показывает, что при указанных температурах органическая фаза значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его содержание незначительно.

Зависимость коэффициента распределения  $K_p$  дипропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры представлена на рис. 7. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Особенно резкий рост величины  $K_p$  (см. табл. 2, рис. 7) наблюдается в интервале между 25.0 и 30.0 °С. Высокие значения коэффициента распределения дипропиламина (более 900) выше 30 °С свидетельствуют, что нитрат натрия является весьма эффективным высаливателем данного амина, концентрация которого в водной фазе при этих условиях очень мала.

Для оценки эффективности применения дипропиламина в экстрактивной кристаллиза-

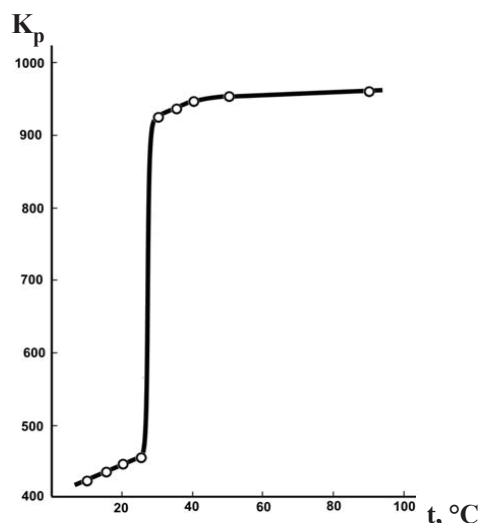


Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения  $K_p$  дипропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры  
 Fig. 7. Temperature dependence of the distribution coefficient  $K_d$  of dipropylamine between equilibrium liquid monotectic phases



ции в изученной системе проведен расчет массы твердой фазы нитрата натрия, находящегося в равновесии с двумя жидкими фазами с использованием правила центра тяжести треугольника. Для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием дипропиламина нами были выбраны ненасыщенные водно-солевые растворы, содержащие 43, 44, 45 и 46 мас.% нитрата натрия.

Были построены с использованием программы «Wolfram Mathematica» зависимости выхода нитрата натрия от содержания введенного амина и температуры (рис. 8, табл. 3), которые

позволили определить оптимальные условия для проведения экстрактивной кристаллизации в изученной системе. Поскольку построенные трехмерные диаграммы при всех соотношениях нитрата натрия и воды аналогичны, на рис. 8 приведены графические зависимости только для двух сечений, содержащих 43.0 и 46.0 мас.% соли. Анализ полученных данных (см. табл. 3) показал, что для любой концентрации водно-солевого раствора наибольший выход нитрата натрия наблюдается при температуре 35 °С и содержании амина 90 мас.%.

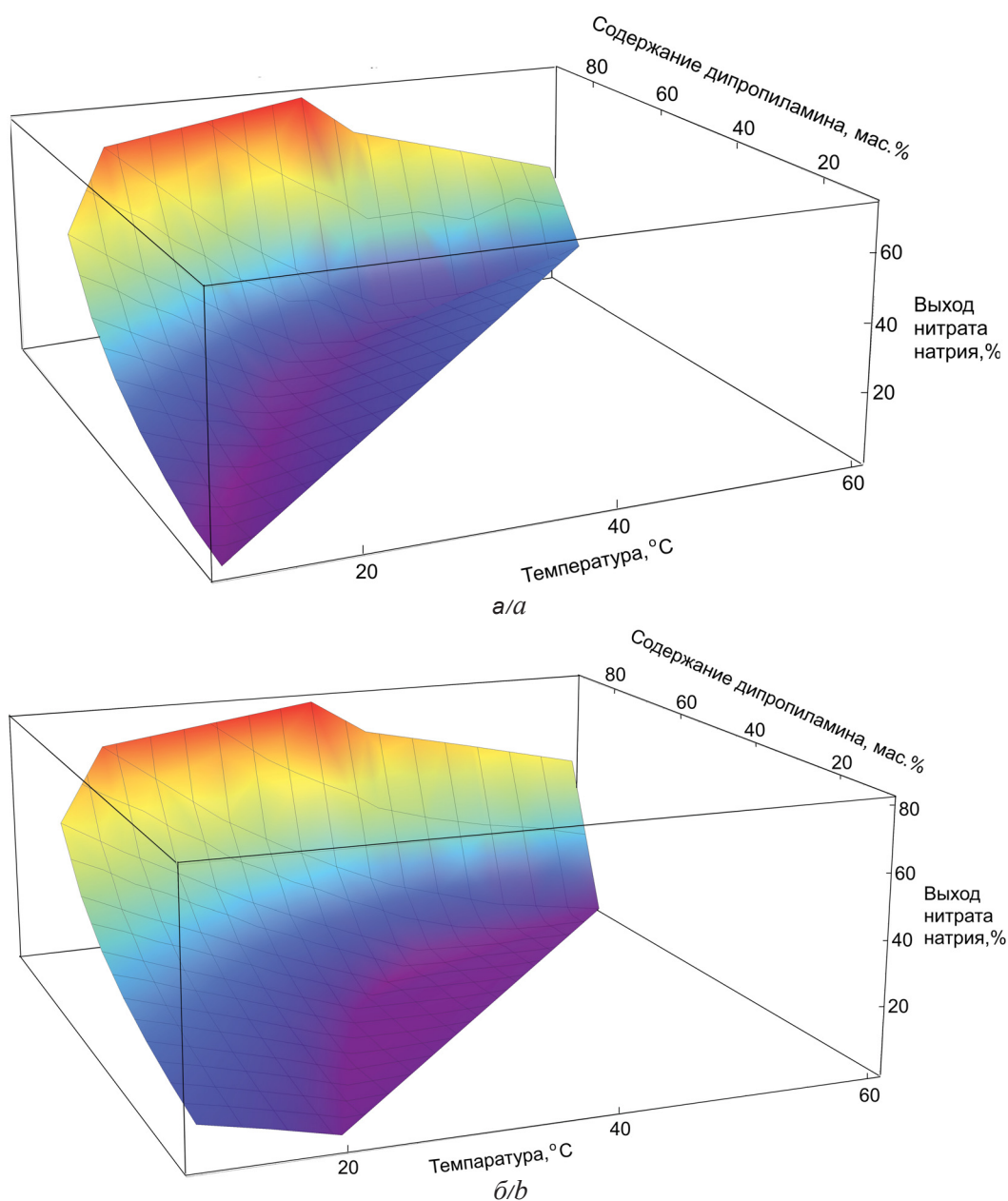


Рис. 8. Зависимость выхода нитрата натрия от содержания введенного амина и температуры в ненасыщенных водно-солевых растворах, содержащих 43 мас.%  $\text{NaNO}_3$  (а) и 46 мас.%  $\text{NaNO}_3$  (б)

Fig. 8. Dependence of the yield of sodium nitrate on the content of the introduced amine and temperature in unsaturated aqueous-salt solutions containing 43 wt.%  $\text{NaNO}_3$  (a) and 46 wt.%  $\text{NaNO}_3$  (b)

**Зависимость выхода твердого нитрата натрия от содержания введенного дипропиламина по сечению (постоянное соотношение соли и воды) при разных температурах в тройной системе  
нитрат натрия – вода – дипропиламин**

**Dependence of solid sodium nitrate yield on the content of introduced dipropylamine on section (constant ratio of salt and water) at different temperatures in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine**

$t, ^\circ\text{C}$	Выход кристаллов $\text{NaNO}_3$ (%) в зависимости от концентрации дипропиламина (мас.%) / The yield of $\text{NaNO}_3$ crystals (%) depending on the concentration of dipropylamine (wt.%)								
	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0
Сечение 43 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 57 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 43 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 57 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	0.8	2.3	6.3	11.7	19.2	30.4	49.2	–	–
15.0	–	–	0.6	5.1	11.4	20.9	36.8	68.4	–
20.0	–	–	–	1.5	3.9	12.2	25.9	53.2	–
25.0	–	–	–	–	–	2.9	14.5	37.8	–
30.0	–	–	–	–	–	–	5.2	26.1	–
35.0	–	–	–	–	–	–	3.6	15.5	72.6
40.0	–	–	–	–	–	–	–	6.0	59.3
50.0	–	–	–	–	–	–	–	6.6	49.7
60.0	–	–	–	–	–	–	–	17.7	39.8
Сечение 44 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 56 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 44 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 56 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	3.3	6.3	10.2	15.5	22.8	33.8	52.1	–	–
15.0	1.2	1.4	4.7	9.1	15.3	24.6	40.1	71.0	–
20.0	–	–	1.1	2.7	8.1	16.1	29.5	56.2	–
25.0	–	–	–	–	0.3	7.1	18.5	41.2	–
30.0	–	–	–	–	–	0.8	9.4	29.9	–
35.0	–	–	–	–	–	–	1.0	19.6	75.5
40.0	–	–	–	–	–	–	6.8	10.5	62.6
50.0	–	–	–	–	–	–	–	1.6	53.4
60.0	–	–	–	–	–	–	–	12.2	44.0
Сечение 45 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 55 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 45 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 55 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	7.1	10.1	13.9	19.1	26.2	37.0	54.9	–	–
15.0	2.8	5.3	8.6	12.9	19.0	28.1	43.2	73.5	–
20.0	–	0.2	3.0	6.8	12.0	19.8	32.9	59.1	–
25.0	–	–	–	–	4.5	11.2	22.3	44.5	–
30.0	–	–	–	–	–	3.6	13.5	33.5	–
35.0	–	–	–	–	–	–	5.4	23.6	78.2
40.0	–	–	–	–	–	–	–	14.8	65.7
50.0	–	–	–	–	–	–	–	3.2	57.0
60.0	–	–	–	–	–	–	–	7.0	48.0
Сечение 46 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 54 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 46 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 54 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	10.9	13.8	17.5	22.5	29.5	40.0	57.6	–	–
15.0	6.7	9.2	12.4	16.6	22.5	31.4	46.2	75.8	–
20.0	2.1	4.2	7.0	10.6	15.6	23.4	36.2	61.8	–
25.0	–	–	1.1	4.2	8.5	15.1	25.9	47.7	–
30.0	–	–	–	–	1.8	7.7	17.5	37.0	–
35.0	–	–	–	–	–	0.7	9.6	27.4	80.8
40.0	–	–	–	–	–	–	2.3	18.9	68.7
50.0	–	–	–	–	–	–	–	7.8	60.4
60.0	–	–	–	–	–	–	–	2.0	51.8



Возможно, при 35 °С в тройной системе происходит перестройка структуры растворов, что находит отражение в уменьшении растворимости нитрата натрия в водно-органических растворах. С увеличением содержания амина и повышением концентрации водно-солевого раствора выход соли возрастает. Очевидно, что максимальный выход соли наблюдается в водно-солевом растворе нитрата натрия, содержащем 46 мас.% соли при указанных условиях, и составляет немногим более 80%. Можно считать оптимальной и температуру 30° С, при которой наблюдается хороший выход соли и коэффициент распределения амина принимает значение более 900 (см. табл. 2), что благоприятно для его последующей регенерации и циклического проведения процесса экстрактивной кристаллизации. Установлено также, что при концентрациях водно-солевого раствора, содержащего менее 40 мас.% соли, проведение экстрактивной кристаллизации нецелесообразно, так как выпадение соли не происходит ни при каких условиях.

Следует подчеркнуть, что оценку эффективности и выявления оптимальных условий проведения экстрактивной кристаллизации нам удалось осуществить без применения аналитических методов, отбора и химического анализа фаз, только с использованием методов физико-химического анализа. Правильность полученных расчетных данных по выходу соли была подтверждена экспериментально для ряда смесей компонентов.

#### Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц М. : Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т. 1–5.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей : в 2 ч. Л. : Химия, 1974. Ч. 2. 1547 с.
3. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution // *Ind. Eng. Chem.* 1999. Vol. 30, № 3. P. 490–501.
4. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. van, Graauw J. de. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride // *Ind. Eng. Chem. Des.* 2000. Vol. 39, № 5. P. 1330–1337.
5. Zijlema T. G., Witkamp G. J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropanol-ethanol – H<sub>2</sub>O – NaCl Mixture // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. Vol. 44, № 6. P. 1338–1340.
6. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents // *Separation and Purification by Crystallization.* 1997. Chapter 19. P. 230–241.
7. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid-Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. Vol. 45, № 2. P. 260–264.
8. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol // *J. Chem. Eng. Data.* 1989. Vol. 34. P. 124–126.
9. Hu M., Zhai Q., Jiang Y., Liu Z. Solid-Liquid Phase Equilibria of Some Aliphatic Alcohols + Cesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49. P. 1070–1073.
10. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic + Magnesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. Vol. 42. P. 1241–1243.
11. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions // *Ind. and Eng. Chemistry.* 1945. Vol. 37, № 12. P. 1244–1248.
12. Hu M., Jin L., Jiang Y., Li S., Zhai Q. Solubility of Cesium Nitrate in Aqueous Alcohol Solutions at (25, 35, and 45)° C // *J. Chem. Eng. Data.* 2005. Vol. 50. P. 1361–1364.
13. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84, № 3. С. 396–402. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
14. Hanson D. N., Lynn S. Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions. U. S. Patent 4.879.042, 1989.
15. Межуева М. А., Данилина В. В., Черкасов Д. Г. Влияние нитрата натрия на фазовое поведение двойной системы вода – дипропиламин в интервале –17.0–90.0° С // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. Саратов : Саратовский источник, 2018. С. 10–12.*
16. Смотров М. П., Уметчиков В. А., Данилина В. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и растворимость компонентов в двойной системе вода – дипропиламин // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18, вып. 4. С. 378–382. DOI: [10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382](https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382)
17. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84, № 3. С. 434–438. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024410030052>
18. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
19. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
20. Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
21. Поспелов А. А., Степаненко Е. К., Чухланцев В. Г. Особенности замерзания водных растворов нитрата натрия вблизи эвтектической точки // *Журн. физ. химии.* 1969. Т. 43, № 3. С. 513–517.



22. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
23. Справочник по растворимости. Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М.; Л.: АН СССР, 1963. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.
24. Hobson R. W., Hartman R. J., Kanning E. W. A Solubility Study of Di-n-propylamine // *J. Am. Chem. Soc.* 1941. Vol. 63. P. 2094–2095.
25. Stephenson R. M. Mutual Solubility of Water and Aliphatic Amines // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. Vol. 38, № 4. P. 625–629.

#### Образец для цитирования:

Межуева М. А., Данилина В. В., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г. Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2019. Т. 19, вып. 4. С. 401–414. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414>

### Extractive Crystallization of Salt and Phase Equilibria in the Ternary System Sodium Nitrate – Water – Dipropylamine

M. A. Mezhueva, V. V. Danilina,  
V. F. Kurskiy, D. G. Cherkasov

Margarita A. Mezhueva, <https://orcid.org/0000-0001-5390-7456>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, mezhueva.rita@yandex.ru

Veronica V. Danilina, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, danilinaa-3@mail.ru

Victor F. Kurskiy, <https://orcid.org/0000-0002-3403-8715>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, kurskiyvf@rambler.ru

Dmitry G. Cherkasov, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, dgcherkasov@mail.ru

Phase equilibria in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine where the constituent binary liquid system is characterized by a trend to form a lower critical solution temperature (LCST) were studied using the visual-polythermal method in the range –10.0–90.0° C. It was found that the introduction of sodium nitrate into the water – dipropylamine system led to a significant decrease in the mutual solubility of the components. Based on the polythermal data obtained isothermal phase diagrams of the studied ternary system were plotted at –10.0, –1.5, –1.9, 0.0, 0.9, 1.5, 5.0, 25.0, 50.0, and 90.0° C. The compositions of the liquid phases of the monotectic state were graphically determined and the distribution coefficients of dipropylamine between these phases were calculated at 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 and 90° C. Sodium nitrate was found to be an effective salting-out agent of dipropylamine in the range of 10–90° C. It was established that the effect of salting-out of dipropylamine from aqueous solutions with sodium nitrate amplifies with increasing temperature and takes on the maximum value (961.0) at 90° C. The effectiveness of the use of dipropylamine in extractive crystallization of sodium nitrate from its unsaturated aqueous solutions containing 43.0, 44.0, 45.0 and 46.0 wt.% of the salt in the range of 10–60° C was estimated. The dependences of the yield of solid sodium nitrate on the amount of dipropylamine introduced were found. It was established that the maximum yield of sodium nitrate (81%) was observed for the section containing 46 wt.% of the salt, at 90 wt. % of the introduced amine and 35.0° C.

**Keywords:** solubility, extractive crystallization, salting-out, phase equilibria, liquid-liquid equilibrium, ternary system, sodium chloride, dipropylamine.

#### References

1. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t.* [Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Ed. by I. L. Knunyants. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1988–1998), vols. 1–5 (in Russian).
2. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh soley: v 2 ch.* [Technology of mineral salts: in 2 parts]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974, part 2. 1547 p. (in Russian).
3. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem.*, 1999, vol. 30, no. 3, pp. 490–501. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00051a009>
4. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., van Rosmalen G. M., de Graauw J. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride. *Ind. Eng. Chem. Des.*, 2000, vol. 39, no. 5, pp. 1330–1337. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie990221h>
5. Zijlema T. G., Witkamp G. J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropoxyethanol – H<sub>2</sub>O – NaCl Mixture. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, vol. 44, no. 6, pp. 1338–1340. DOI: <https://doi.org/10.1021/je9900880>
6. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents. In: *Separation and Purification by Crystallization*, 1997, chapter 19, pp. 230–241. DOI: [10.1021/bk-1997-0667.ch019](https://doi.org/10.1021/bk-1997-0667.ch019)
7. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid – Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, vol. 45, no. 2, pp. 260–264. DOI: <https://doi.org/10.1021/je990235u>
8. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 1989, vol. 34, pp. 124–126. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00055a033>
9. Hu M., Zhai Q., Jiang Y., Liu Z. Solid-Liquid Phase Equilibria of Some Aliphatic Alcohols + Cesium Sulfate + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, pp. 1070–1073. DOI: <https://doi.org/10.1021/je049914h>
10. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic Alcohol + Magnesium Sulfate + Water.



- J. Chem. Eng. Data*, 1997, vol. 42, pp. 1241–1243. DOI: <https://doi.org/10.1021/je970060t>
11. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, vol. 37, no. 12, pp. 1244–1248. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50432a031>
  12. Hu M., Jin L., Jiang Y., Li S., Zhai Q. Solubility of Cesium Nitrate in Aqueous Alcohol Solutions at (25, 35, and 45)° C. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, pp. 1361–1364. DOI: <https://doi.org/10.1021/je050072b>
  13. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Polythermal study of the salting-out of triethylamine from aqueous solutions with sodium nitrate. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 388–394 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
  14. Hanson D. N., Lynn S. Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions. U. S. Patent 4.879.042, 1989.
  15. Mezhueva M. A., Danilina V. V., Cherkasov D. G. Vliyaniye nitrata natriya na fazovoe povedenie dvoynoy sistemy voda – dipropilamin v intervale –17.0–90.0° C [The effect of sodium nitrate on the phase behavior of the water – dipropylamine binary system in the range of –17.0–90.0° C]. *Sovremennyye problemy teoreticheskoy i eksperimental'noy khimii: mezhvuz. sb. nauch. tr.* [Current Problems of Theoretical and Experimental Chemistry. Interuniv. Coll. of Sci. Papers]. Saratov, Saratovskiy istochnik, 2018, pp. 10–12 (in Russian).
  16. Smotrov M. P., Umetchikov V. A., Danilina V. V., Cherkasov D. G. Phase Equilibria and Component Solubility in the Binary System Water + Dipropylamine. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 4, pp. 378–382 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382>
  17. Il'in K. K., Cherkasov D. G., Kurskiy V. F. Phase equilibria and critical phenomena in a sodium nitrate – water – diethylamine ternary system. *Russ. J. of Phys. Chem. A.*, 2010, vol. 84, no. 3, pp. 370–374 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024410030052>
  18. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Principles of Physicochemical Analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 504 p. (in Russian).
  19. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 724 p. (in Russian).
  20. Cherkasov D. G., Kurskiy V. F., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram for the ternary system cesium nitrate-water-acetonitrile. *Russ. J. of Inorganic Chem.*, 2008, vol. 53, no. 1, pp. 139–145 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
  21. Pospelov A. A., Stepanenko E. K., Chukhlantsev V. G. Features of freezing of aqueous solutions of sodium nitrate near the eutectic point. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 43, no. 3, pp. 513–517 (in Russian).
  22. Kirgintsev A. N., Trushnikova L. N., Lavrent'eva V. G. *Rastvorimost' neorganicheskikh veschestv v vode* [Solubility of Inorganic Substances in Water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 248 p. (in Russian).
  23. *Spravochnik po rastvorimosti. Binarnyye sistemy* [Manual in Solubility: Binary Systems]. Ed. by V. V. Kafarov. Moscow, Leningrad, Akad. Nauk SSSR, 1963, vol. 1, books 1, 2. 1960 p. (in Russian).
  24. Hobson R. W., Hartman R. J., Kanning E. W. A Solubility Study of Di-n-propylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, vol. 63, pp. 2094–2095. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01853a019>
  25. Stephenson R. M. Mutual Solubility of Water and Aliphatic Amines. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, vol. 38, no. 4, pp. 625–629. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00012a039>

**Cite this article as:**

Mezhueva M. A., Danilina V. V., Kurskiy V. F., Cherkasov D. G. Extractive Crystallization of Salt and Phase Equilibria in the Ternary System Sodium Nitrate – Water – Dipropylamine. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 401–414 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414>



УДК 628.349.094.3

## Исследование процесса окисления компонентов сернисто-щелочной сточной воды с использованием в качестве катализатора $Ni^{2+}$ -содержащего гальваностока



А. В. Савельева, С. Н. Савельев, А. С. Левин, С. В. Фридланд

Савельева Анна Владимировна, аспирант кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, [savelyeva\\_anna@rambler.ru](mailto:savelyeva_anna@rambler.ru)

Савельев Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, [savelyevsn@rambler.ru](mailto:savelyevsn@rambler.ru)

Левин Александр Сергеевич, магистр кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, [lev-joker@mail.ru](mailto:lev-joker@mail.ru)

Фридланд Сергей Владимирович, доктор химических наук, профессор кафедры инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, [fridland@kstu.ru](mailto:fridland@kstu.ru)

Исследования влияния различных концентраций ионов никеля (II) на интенсивность окисления поллютантов смесевой сточной воды озono-воздушной смесью в течение 30 минут с концентрацией озона 3 мг/л показали, что при добавлении ионов никеля (II) в концентрации 300 мг/л достигается максимальная степень очистки сточной воды в результате проведения окислительных процессов по значению химического потребления кислорода (ХПК), равная 40,4%, что на 10,1% больше по сравнению с каталитическим окислением поллютантов исследуемой сточной воды с участием кислорода воздуха. В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия для реализации эффективной очистки сточных вод химического производства с использованием в качестве катализатора  $Ni^{2+}$ -содержащей сточной воды гальванического производства – окисление поллютантов озono-воздушной смесью с содержанием 300 мг/л ионов никеля (II) в течение 30 минут барботирования. Достигнуты суммарные степени очистки сточной воды по показателям ХПК и щелочности, равные 90,0% и 94,2% соответственно. Выявлен наибольший эффект очистки при использовании в качестве катализатора  $Ni^{2+}$ -содержащей гальванической сточной воды по сравнению с применением  $Cu^{2+}$ -содержащего гальванического стока, при этом разница степени очистки сточной воды на стадии окисления поллютантов по значению ХПК составила 10,1%.

**Ключевые слова:** углеводороды, ионы никеля (II), кислород воздуха, озono-воздушная смесь.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-415-420>

В настоящее время особую экологическую опасность представляют сернисто-щелочные сточные воды (СЩСВ), образующиеся в результате щелочной промывки пирогаза от кислых

компонентов на предприятиях химического и нефтехимического производства, ввиду содержания в них токсичных органических соединений, сульфидов, обуславливающих высокие значения ХПК и щелочности [1–4]. В качестве эффективного метода очистки СЩСВ от углеводородов, сульфидов наиболее перспективно применение жидкофазного каталитического окисления, приводящего к достижению высокой степени очистки и являющегося экологически безопасным [5–7]. Применение катализаторов приводит к значительной интенсификации процесса, а также позволяет избежать недостатков традиционных технологий и обеспечить существенные преимущества при незначительной реконструкции существующих очистных сооружений [8].

Особую актуальность приобретают исследования в области применения в качестве катализаторов ионов металлов переменной валентности, являющихся отходами гальванического производства, что не только имеет большое экономическое значение, но и приводит к решению проблемы минимизации образования сточных вод (СВ), содержащих токсичные соединения [9–13].

В продолжение работы [14], где в качестве катализатора окислительных процессов использовалась  $Cu^{2+}$ -содержащая гальваническая сточная вода, в настоящей работе изучалось влияние  $Ni^{2+}$ , содержащихся в сточной воде гальванического производства (ГСВ), на интенсивность протекания процессов окисления поллютантов СЩСВ.

### Материалы и методы

Объектами исследования данной работы являлись СЩСВ, образующиеся в результате щелочной промывки пирогаза от кислых компонентов, прошедшие стадии предварительной очистки – нейтрализацию и простую перегонку [14], – и  $Ni^{2+}$ -содержащая ГСВ.

Исходя из результатов, полученных в работе [14], перед проведением процесса каталитического окисления поллютантов, содержащихся в исследуемых сточных водах, проводилось высаживание сульфидов ионами тяжелых металлов (ИТМ), содержащихся в ГСВ. Этап высаживания



сульфидов заключался в дозировании  $\text{Ni}^{2+}$ -содержащей ГСВ в СЩСВ до момента прекращения образования осадка [15].

Процессы окисления поллютантов исследуемой сточной воды проводили при температуре  $20 \pm 1$  °С на лабораторной установке, состоящей из компрессора, блока очистки воздуха, генератора озона, реактора окисления. Барботирование кислородом воздуха осуществляли на той же установке, но напряжение на генератор озона при этом не подавалось.

При проведении контрольного эксперимента в реактор окисления заливали 100 мл предварительно подготовленной СВ, барботировали кислород воздуха с расходом 80 л/ч или озон-воздушную смесь (ОВС) с тем же расходом и концентрацией озона 3 мг/л в течение 30 минут.

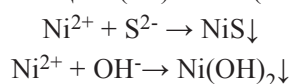
В отобранных пробах после 5, 10, 20, 30 минут обработки окислителем определяли значения ХПК и щелочность.

Эксперименты по каталитическому окислению компонентов СЩСВ отличались от контрольного только добавленным количеством  $\text{Ni}^{2+}$ , содержащихся в ГСВ.

Принимая во внимание неорганический состав СЩСВ, проведены исследования высаждения сульфидов  $\text{Ni}^{2+}$ , содержащихся в ГСВ, показавшие возможность снижения значения ХПК смешанной воды до 3290 мг $\text{O}_2$ /л, что соответствует 83,7 % степени очистки сточной воды по данному показателю.

Достигнутый эффект снижения значений ХПК более чем в 3,6 раза объясняется тем, что при смешении указанных сточных вод, вероятно, протекают реакции соединения, обмена, комплексообразования, приводящие к их очистке.

Так, эффективное удаление сульфид-ионов объясняется их связыванием с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  с образованием сульфидов и гидроксидов соответствующего металла в виде черного осадка, включающего примеси зеленого цвета при достигнутом соотношении СЩСВ ( $\text{S}^{2-}$ ) : ГСВ ( $\text{Ni}^{2+}$ ) = 5 : 1:



Выделение из сточной воды образующегося осадка привело также к снижению щелочности с 530 до 235 мг-экв/л, что соответствует 89,3% степени очистки СВ по указанному показателю.

### Результаты и их обсуждение

Результаты окисления поллютантов смешанной сточной воды кислородом воздуха с добавлением разных концентраций  $\text{Ni}^{2+}$ , содержащихся в ГСВ, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что процесс окисления поллютантов смешанной сточной воды кислородом воздуха протекает эффективнее с повышением концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  до 300 мг/л.

Так, при концентрации  $\text{Ni}^{2+}$ , равной 300 мг/л, окисление углеводов протекает наиболее интенсивно на протяжении всего времени бар-

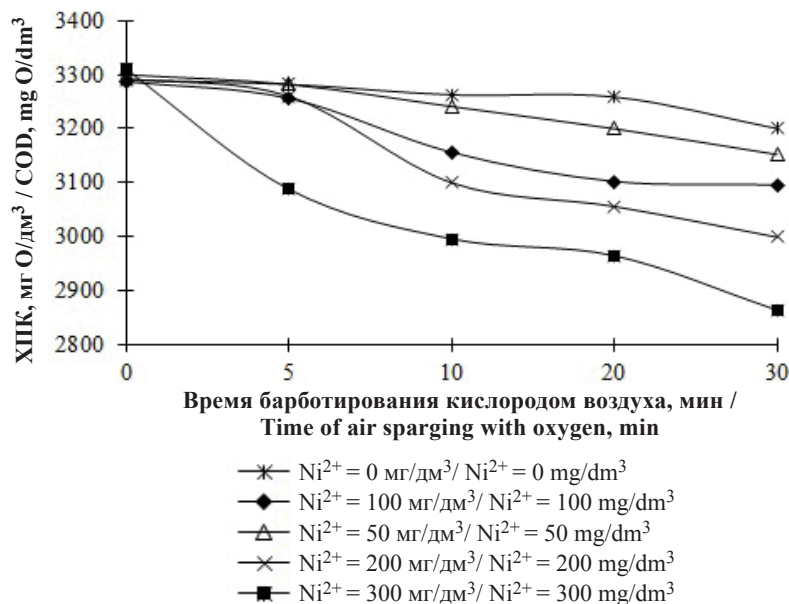


Рис. 1. Зависимость изменения значений ХПК смешанной сточной воды от времени барботирования кислородом воздуха с добавлением разных концентраций  $\text{Ni}^{2+}$

Fig. 1. The dependence of the change in the COD values of mixed wastewater on the time of air sparging with oxygen with the addition of  $\text{Ni}^{2+}$  various concentrations





ботирования, что приводит к достижению наилучшего значения ХПК, равного 2926,6 мгО<sub>2</sub>/л.

Степень очистки смешевой сточной воды в результате проведения окислительного процесса при этом составила 12,9%, что на 10,2% эффективнее по сравнению с некаталитическим окислением.

Результаты экспериментов в виде кинетических кривых, представленных на рис. 2, показывают, что процесс окисления поллютантов смешевой сточной воды ОВС наиболее эффективно проходит в течение 30 минут при добавлении 300 мг/л Ni<sup>2+</sup>, приводя к снижению значения

ХПК до 1962 мгО<sub>2</sub>/л. При этом степень очистки сточной воды в результате проведения окислительных процессов достигнута равной 40,4%, что на 16,1% больше по сравнению с контрольным экспериментом. Из рис. 2 также видно, что на протяжении всего времени барботирования смешевой СВ в присутствии Ni<sup>2+</sup> в концентрации 50, 100, 200 и 400 мг/л кинетические кривые, характеризующие эффективность окисления поллютантов, практически совпадают. При этом степень очистки сточной воды по значению ХПК в результате 30-минутного окисления компонентов ОВС составила 32,7%.

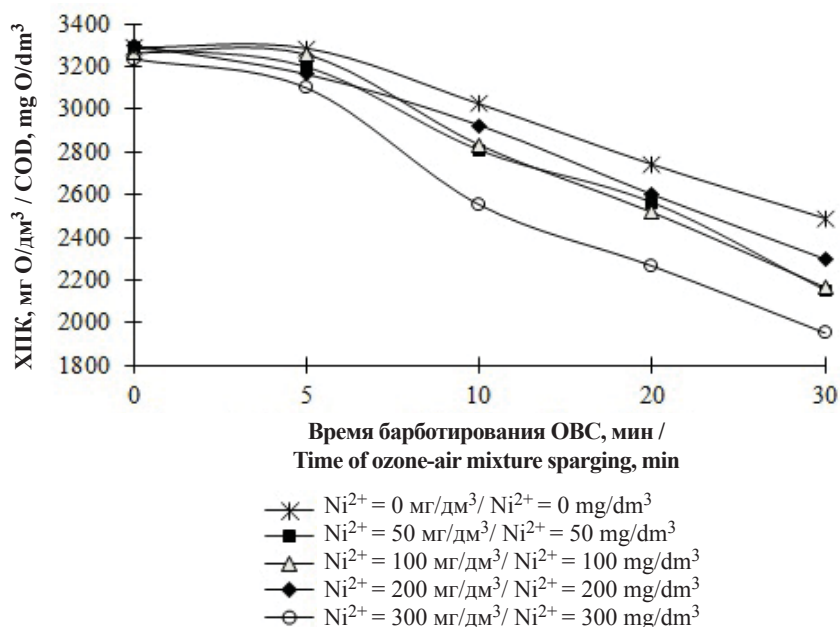


Рис. 2. Зависимость изменения значений ХПК смешевой сточной воды от времени барботирования ОВС с добавлением разных концентраций Ni<sup>2+</sup>

Fig. 2. The dependence of the change in the COD values of mixed wastewater on the time of ozone-air mixture sparging with the addition of Ni<sup>2+</sup> various concentrations

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что максимальная степень очистки СЩСВ на стадии окисления по значению ХПК, равная 40,4%, достигнута при обработке СЩСВ ОВС в течение 30 минут в присутствии Ni<sup>2+</sup> в концентрации 300 мг/л, что на 27,5% больше по сравнению с вышепредставленным каталитическим окислением поллютантов с участием кислорода воздуха. При этом значение щелочности снизилось до 126,6 мг-экв/л, что соответствует 94,2% суммарной степени очистки исследуемой сточной воды по значению щелочности.

Следует отметить, что остаточного содержания щелочности достаточно для последующего практически полного высаждения ИТМ после стадии озонирования.

В результате проведенного исследования выявлено, что по сравнению с результатами работы [14], где в качестве катализатора окислительных процессов использовалась Cu<sup>2+</sup>-содержащая ГСВ, наилучший каталитический эффект в процессе окисления поллютантов ОВС выявлен при добавлении Ni<sup>2+</sup>. При этом разница степени очистки смешевой сточной воды по значению ХПК в результате проведения каталитического окисления компонентов составила 10,1%. Наилучшая активность катализатора в виде Ni<sup>2+</sup>-содержащей сточной воды гальванопроизводства объясняется тем, что в ряду каталитической активности металлов, участвующих в окислительных процессах очистки сточных вод от органических соединений, наиболее эффективным является никель:



Co >> Mn > Ni > Pb, Cr, Ag, Mg, Cd, Fe, Sr, Cu, Zn, Sn [16, 17].

Кроме того, исследования авторов [18–20] показали большую эффективность применения в окислительных процессах соединений никеля в качестве гетерогенных катализаторов по сравнению с другими металлами переменной валентности. Результаты проведенных исследований настоящей работы подтвердили также наилучшие каталитические свойства  $Ni^{2+}$  в сравнении с  $Cu^{2+}$  при осуществлении жидкофазного окисления поллютантов в гомогенно-каталитической системе.

Таким образом, в настоящей работе показана перспективность применения комплексной очистки СЦСВ от загрязняющих веществ с использованием в качестве реагента и катализатора ГСВ. При этом больший эффект очистки выявлен при использовании в качестве катализатора  $Ni^{2+}$ -содержащей ГСВ по сравнению с применением  $Cu^{2+}$ -содержащего гальванического стока.

#### Список литературы

1. Мураков А. П., Гребенчиков Е. Н. Очистка сильнозагрязненных сточных вод химических производств // Экология и промышленность России. 2000. № 10. С. 9–12.
2. Савельев С. Н., Савельева А. В., Фридланд С. В. Исследование коагуляционно-флокуляционной очистки сточной воды производства органического синтеза // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2018. № 1. С. 173–176.
3. Савельев С. Н., Савельева А. В., Загитова А. Ф., Фридланд С. В., Дмитриева Е. А. Исследование влияния сверхнизких концентраций N,N'-дифенилгуанидиновой соли бис(гидроксил)метиловой кислоты на интенсивность окисления углеводородов, содержащихся в сернисто-щелочной сточной воде // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2017. № 13. С. 137–139.
4. Бадикова А. Д., Мурзакова А. Р., Кудашева Ф. Х., Цадкин М. А., Гимаев Р. Н. Поиск путей очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий // Электронный научный журнал. 2005. № 2. С. 24–29.
5. Фаттахова А. М., Кирсанова А. Г., Хангильдин Р. И., Мартяшева В. А. Применение катализаторов в окислительных процессах очистки природных и сточных вод // Вестн. СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2011. № 2. С. 83–87.
6. Коноров О. А., Занавескин Л. Н., Сурис А. Л., Ускач Я. Л. Переработка отходов хлорорганических производств методом каталитического окисления // Экология и промышленность России. 2003. № 1. С. 8–11.
7. Галстян С. Г., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в среде уксусного ангидрида // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2011. № 1/9. С. 27–29.
8. Фаттахова А. М., Абдрахманова Ю. Ф., Кирсанова А. Г., Хангильдин Р. И., Мартяшева В. А., Шарфутдинова Г. М. Катализаторы для процесса окисления в водной среде // Башкирский химический журнал. 2010. № 5. С. 16–20.
9. Савиных Д. С., Конькова Т. В., Либерман Е. Ю., Почиталкина И. А., Перешишко О. П. Синтез и исследование катализаторов для жидкофазного окисления органических веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2008. № 9. С. 87–91.
10. Данов С. М., Сулимов А. З., Федосов А. Е. Катализаторы на основе силиката титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 13–18.
11. Лунин А. В., Данов С. М. Кинетика жидкофазного окисления n-алканов пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе ДП-1 // Вестн. МИТХТ. 2014. № 1. С. 59–63.
12. Кочетков А. Ю., Панфилова И. В., Коваленко Н. А., Кочеткова Р. П. Новые гетерогенные катализаторы на полимерных носителях НПО «Катализ» // Экология и промышленность России. 2002. № 5. С. 34–36.
13. Леонтьева А. И., Деревякина С. В. Наноструктурированные катализаторы деструкции органических соединений в технологии очистки сточных вод // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2010. № 1. С. 116–119.
14. Савельев С. Н., Савельева А. В., Биктагиров А. Э., Фридланд С. В. Исследование очистки сернисто-щелочных сточных вод и медьсодержащих отработанных гальванических растворов химическими методами // Вода : химия, экология. 2018. № 1–3. С. 55–61.
15. Савельев С. Н., Савельева А. В., Тазова О. О., Фридланд С. В. Оценка возможности совместной очистки сернисто-щелочных сточных вод и отработанных гальванических растворов // Безопасность жизнедеятельности. 2018. № 6. С. 48–50.
16. Овчинников В. И., Назимок В. Ф., Симонова Т. А. Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира. М. : Химия, 1982. 232 с.
17. Виноградова Е. Н. Исследование катализаторов на основе оксидов никеля, меди и кобальта в процессе окисления // Успехи в химии и химической технологии. 2009. № 2. С. 43–47.
18. Матиенко Л. И., Мосолова Л. А., Бинюков В. И., Заиков Г. Е. Металлокомплексный катализ в селективном окислении алкиларенов молекулярным кислородом. Роль супрамолекулярных наноструктур в механизме катализа комплексами никеля  $Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$  ( $MSt = Na, Li$ ) // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. 2013. № 2. С. 111–123.
19. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М. : Мир, 1969. 592 с.
20. Заманов В. В., Кричко А. А., Озеренко А. А., Фросин С. Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. 2005. № 3. С. 67.



**Образец для цитирования:**

Савельева А. В., Савельев С. Н., Левин А. С., Фридланд С. В. Исследование процесса окисления компонентов сернисто-щелочной сточной воды с использованием в качестве катализатора  $Ni^{2+}$ -содержащего гальваностока // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 415–420. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-415-420>

**Researching the Oxidation Process of Sulfur-Alkaline Sewage Components Using  $Ni^{2+}$  Catalyst – Containing Galvanic Wastewater**

**A. V. Savelyeva, S. N. Savelyev, A. S. Levin, S. V. Fridland**

Anna V. Savelyeva, <https://orcid.org/0000-0002-7792-2586>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, [savelyeva\\_anna@rambler.ru](mailto:savelyeva_anna@rambler.ru)

Sergei N. Savelyev, <https://orcid.org/0000-0003-4617-4068>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, [savelyevsn@rambler.ru](mailto:savelyevsn@rambler.ru);

Aleksandr S. Levin, <https://orcid.org/0000-0001-7204-5978>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, [lev-joker@mail.ru](mailto:lev-joker@mail.ru)

Sergei V. Fridland, <https://orcid.org/0000-0002-5369-7417>, Kazan National Research Technological University, 61 Karl Marks St., Kazan 420015, Russia, [fridland@kstu.ru](mailto:fridland@kstu.ru).

The effect of different concentrations of nickel (II) ions on the oxidation rate of mixed wastewater pollutants with ozone-air mixture for 30 minutes with an ozone concentration of 3 mg/l was studied. It was shown that adding nickel (II) ions at a concentration of 300 mg/l reaches the maximum degree purification of wastewater as a result of oxidative processes on the COD value, equal to 40.4%, which is 10.1% more compared to the catalytic oxidation of the investigated wastewater pollutants with the air oxygen participation. As a result of the conducted research, optimal conditions for the implementation of effective wastewater treatment of chemical production using  $Ni^{2+}$  catalyst-containing electroplating wastewater that is oxidation of pollutants with ozone-air mixture containing 300 mg/l of nickel (II) ions for thirty-minute sparging. At the same time, total degrees of wastewater treatment in terms of COD and alkalinity, equal to 90,0% and 94,2%, respectively, were achieved. The greatest purification effect was revealed when using  $Ni^{2+}$ -containing galvanic wastewater as a catalyst as compared to using  $Cu^{2+}$ -containing galvanic effluent, while the difference in the degree of purification of wastewater at the stage of oxidation of pollutants by COD value was 10.1%.

**Keywords:** hydrocarbons, nickel ions (II), air oxygen, ozone-air mixture.

**References**

1. Murakov A. P., Grebenchikov E. N. Treatment of highly polluted wastewater of chemical industries. *Ecology and Industry of Russia*, 2000, no. 10, pp. 9–12 (in Russian).
2. Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Fridland S. V. Investigation of coagulation-flocculation treatment of wastewater

- of organic synthesis production. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2018, no. 1, pp. 173–176 (in Russian).
3. Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Zagitova A. F., Fridland S. V., Dmitrieva E. A. Investigation of the effect of ultra-low concentrations of N,N'-diphenylguanidien salt bis (hydroxyl)methyl acid on the oxidation intensity of hydrocarbons contained in sulfur-alkaline wastewater. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2017, no. 13, pp. 137–139 (in Russian).
4. Badikova A. D., Murzakova A. R., Kudasheva F. H., Cadkin M. A., Gimaev R. N. Search for ways of purification of sulfur-alkaline effluents of oil refineries. *Electronic Scientific Journal*, 2005, 2, pp. 24–29 (in Russian).
5. Fattahova A. M., Kirsanova A. G., Hangil'din R. I., Martyasheva V. A. The use of catalysts in the oxidation processes of purification of natural and wastewaters. *Messenger of SGASU. Urban Planning and Architecture*, 2011, no. 2, pp. 83–87 (in Russian).
6. Konorev O. A., Zanaevskin L. N., Suris A. L., Uskach Ya. L. The waste of chlororganic production spheres by means of catalytic oxidation. *Ecology and Industry of Russia*, 2003, no. 1, pp. 8–11 (in Russian).
7. Galstyan S. G., Tyupalo N. F., Galstyan A. G. Kinetics and mechanism of catalytic reaction of ozone with toluene in acetic anhydride. *Eastern European Journal of Advanced Technology*, 2011, no. 1/9, pp. 27–29 (in Russian).
8. Fattakhova A. M., Abdrahmanova Yu. F., Kirsanova A. G., Hangil'din R. I., Martyasheva V. A., Sharafutdinova G. M. Catalysts for the oxidation process in an aqueous medium. *Bashkir Chemical Journal*, 2010, 5, pp. 16–20 (in Russian).
9. Savinykh D. S., Kon'kova T. V., Liberman E. Yu., Pochitalkina I. A., Pereshivko O. P. Synthesis and research of catalysts for liquid-phase oxidation of organic substances. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2008, no. 9, pp. 87–91 (in Russian).
10. Danov S. M., Sulimov A. Z., Fedosov A. E. Catalysts based on titanium silicate for selective liquid-phase oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide. *Catalysis in Industry*, 2007, no. 6, pp. 13–18 (in Russian).
11. Lunin A. V., Danov S. M. Kinetics of liquid-phase oxidation of n-alkanes by hydrogen peroxide on heterogeneous catalyst DP-1. *Bulletin of MITHT*, 2014, no. 1, pp. 59–63 (in Russian).
12. Kochetkov A. Yu., Panfilova I. V., Kovalenko N. A., Kochetkova R. P. New heterogeneous catalysts on polymer carriers NPO «Catalysis». *Ecology and Industry of Russia*, 2002, no. 5, pp. 34–36 (in Russian).
13. Leont'ev A. I., Derevyakina S. V. Nanostructured catalysts for destruction of organic compounds in wastewater treat-



- ment technology. *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*, 2010, no. 1, pp. 116–119 (in Russian).
14. Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Biktagirov A. E., Fridland S. V. Investigation of treatment of sulfur-alkaline wastewater and copper-containing waste galvanic solutions by chemical methods. *Water: Chemistry, Ecology*, 2018, no. 1–3, pp. 55–61 (in Russian).
  15. Savel'ev S. N., Savel'eva A. V., Tazova O. O., Fridland S. V. Assessment of the possibility of joint treatment of sulfur-alkaline wastewater and waste galvanic solutions. *Safety of Life*, 2018, no. 6, pp. 48–50 (in Russian).
  16. Ovchinnikov V. I., Nazimok V. F., Simonova T. A. *Proizvodstvo tereftalevoy kisloty i ee dimetilovogo efira* [Production of Terephthalic Acid and Its Dimethyl Ether]. Moscow, Himiya Publ., 1982. 232 p. (in Russian).
  17. Vinogradova E. N. Study of catalysts based on nickel, copper and cobalt oxides in the oxidation process. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2009, no. 2, pp. 43–47 (in Russian).
  18. Matienko L. I., Mosolova L. A., Binyukov V. I., Zaiikov G. E. Metal complex catalysis in selective oxidation of alkylarenes by molecular oxygen. The role of supramolecular nanostructures in the mechanism of catalysis by Nickel complexes Ni II (acac) 2 • MSt • PhOH (MSt = Na, Li). *Bulletin of Volgograd State University*, 2013, no. 2, pp. 111–123 (in Russian).
  19. Kotton F., Uilkinson Dzh. *Sovremennaya neorganicheskaya himiya* [Modern Inorganic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1969. 592 p. (in Russian).
  20. Zamanov V. V., Krichko A. A., Ozerenko A. A., Frosin S. B. Processing of mixtures of crude coke benzene and distillates. *Chemistry of Solid Fuel*, 2005, no. 3, pp. 67 (in Russian).

---

**Cite this article as:**

Savelyeva A. V., Savelyev S. N., Levin A. S., Fridland S. V. Researching the Oxidation Process of Sulfur-Alkaline Sewage Components Using Ni<sup>2+</sup> Catalyst – Containing Galvanic Wastewater. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 415–420 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-415-420>

---



## БИОЛОГИЯ

УДК 581.4:582.4(571.1/5)

### Морфогенез и репродуктивная способность монокарпического побега *Hosta sieboldiana* (Hook.) Engl. (Hostaceae) в условиях Новосибирской области

Л. Л. Седельникова

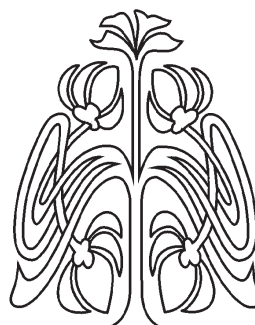
Седельникова Людмила Леонидовна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник, Центральный сибирский ботанический сад Сибирского отделения РАН, Новосибирск, lusedelnikova@yandex.ru

Представлены результаты изучения морфогенеза монокарпического побега в период сезонного развития *Hosta sieboldiana*. Показано, что процессы образования генеративных органов происходят у *H. sieboldiana* в период весенне-летней вегетации побега. Генеративный побег формируется за 75–76 дней до цветения. Установлено, что конус нарастания побега дифференцируется внутривеично со II по VIII этап органогенеза. Цветки закладываются в акропетальном направлении. Продолжительность цветения составляла 25–38 дней, плодоношения – 29–30 дней. Реальная семенная продуктивность в 3–4 раза ниже, чем потенциальная. Фертильность пыльцы составляет 55–60%. В предзимний период в почках возобновления формируются зачаточные вегетативные органы. Конус нарастания побега зимует на II этапе органогенеза в условиях лесостепной зоны Западной Сибири.

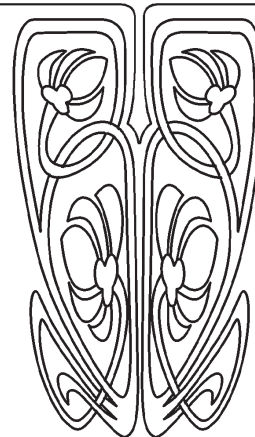
**Ключевые слова:** *Hosta sieboldiana*, органогенез, монокарпический побег, Западная Сибирь.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-421-426>

Монокарпический побег травянистых растений представляет собой побег возобновления, малый жизненный цикл которого состоит из надземного и подземного развития. После плодоношения надземный побег отмирает, а нижняя часть в виде резиды, на которой располагаются почки возобновления, входит в состав многолетней побеговой системы [1, 2]. В связи с этим формообразовательные процессы в ходе развития претерпевают адаптацию уже на ранних этапах органогенеза. Поэтому исследование растений инорайонных флор, не свойственных их эколого-географическому происхождению, требует комплексного подхода для выявления особенностей морфогенеза у видов в специфических условиях возделывания. Достаточно широкий адаптивный потенциал имеют виды и садовые культивары из рода *Hosta* Tratt., обитающие в природе в муссонном климате Японии, Китая, Кореи и Приморского края, которые используются в декоративном садоводстве во многих регионах России [3–6]. В настоящее время проявляется тенденция исследования анатомо-морфологических, ритмологических, репродуктивных, биохимических особенностей этой культуры как критериев их функциональной адаптации и репрезентативности [7–10]. Среди них *Hosta sieboldiana* (Hook.) Engl. – хоста Зибольда,



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





семейство Хостовых (*Hostaceae* Tratt.) родом из Японии (о. Хонсю). Разные аспекты биологии этого вида исследуются нами с 2008 г. [11–13], однако процесс образования репродуктивных органов монокарпического побега у этого вида не изучен, что явилось основанием выполнения данной работы.

Цель работы – определить особенности морфогенеза генеративных органов и репродуктивную способность *Hosta sieboldiana* в период сезонного развития в условиях лесостепной зоны Новосибирской области.

### Материалы и методы

Объектом изучения служил вид *Hosta sieboldiana* – представитель восточноазиатской флоры. При подготовке публикации использовались материалы биоресурсной научной коллекции ЦСБС СО РАН «Коллекции живых растений в открытом и закрытом грунте», УНУ № USU 440534.

Изучение морфогенеза с описанием этапов органогенеза конуса нарастания монокарпического побега проведено по методике [14]. Фертильность пыльцы определена ацетокарминовым методом [15] на временных препаратах. Семенная продуктивность изучена согласно общепринятым методикам [16–17]. Число измерений по каждому показателю проведено в десятикратной повторности. Апикальная зона состояния монокарпического побега проанализирована с помощью стереомикроскопа Carl Zeiss Stereo Discovery V 12 с использованием микрофотографий, полученных в центре коллективного пользования ЦСБС СО РАН. Статистический анализ данных выполнен с использованием пакета прикладных программ Statistica 6.1 и Microsoft Office Excel 2007.

### Результаты и их обсуждение

Исследование показало, что монокарпический побег (побег возобновления) у *H. sieboldiana* закладывается за год до цветения (август–сентябрь) в виде почки возобновления на укороченной части корневища. В предзимье у побега формируются только зачаточные вегетативные органы – листья (4–5 шт.). Конус нарастания побега находится на II этапе органогенеза (10.10.2017 г.), и его размер в пределах 0,5–1,0 мм. В таком состоянии растения переходят в период зимнего покоя (рис. 1, а).

Весеннее отрастание *H. sieboldiana* наступает во второй-третьей декаде мая при сумме положительных температур 240–250° С. В ходе

морфологического анализа установлено, что в этот период в базальной части конуса нарастания побега продолжают закладываться зачаточные листья, а в апикальной зоне начинается дифференциация меристематических клеток на генеративные органы, что характерно для III этапа органогенеза (см. рис. 1, б).

В связи с ростом суммы положительных температур в период весенней вегетации внутривиточное развитие генеративных органов у *H. sieboldiana* происходит очень быстро. Уже на период 17 мая у растений наблюдали дифференциацию конуса нарастания побега на цветочные бугорки и формирование соцветия – IV–V этапы органогенеза (см. рис. 1, в). А через семь дней (24.05) отмечено начало образования органов у первых нижних цветков, что соответствует VI этапу органогенеза (рис. 1, г). При этом внутривиточное формирование цветков и дальнейшее их внепочечное распускание в соцветии происходит строго в акропетальном порядке. Процессы формирования мужского и женского гаметофита (VII–VIII этапы органогенеза) происходят в течение июня–июля и требуют дополнительного дальнейшего исследования. Таким образом, зачаточное соцветие формируется за 75–76 дней до надземного развития.

Цветение монокарпического побега *H. sieboldiana* (IX этап органогенеза), по многолетним данным, в условиях лесостепной зоны Западной Сибири отмечено с 02.08 по 10.09, а плодоношение 27.08–25.09 (X–XII этапы органогенеза). Цветение одного цветка продолжается 5–7 дней, причем у генеративного побега одновременно наблюдается плодоношение нижних цветков и цветение верхних. Это обеспечивает достаточно продолжительное цветение одного соцветия в течение 25–38 дней и плодоношение 29–30 дней. В целом сумма положительных температур на развитие данных фаз составляла 1238–1829° С. Однако многолетнее изучение показало, что репродуктивная способность у *H. sieboldiana* низкая. Плод характеризуется как локулицидная трехстворчатая коробочка длиной 1,3–1,6 см и шириной 0,5–0,6 см. Семена мелкие, коричневого цвета, продолговатой формы, однокрылые (рис. 2).

Морфометрические показатели семян представлены в таблице. Несмотря на то что в соцветии формируется от 7 до 16 коробочек, их продуктивность низкая. Реальная семенная продуктивность составляла 4,7–5,3 шт. семян в коробочке, что в 3–4 раза меньше потенциальной продуктивности. Диссеминации за все годы наблюдения

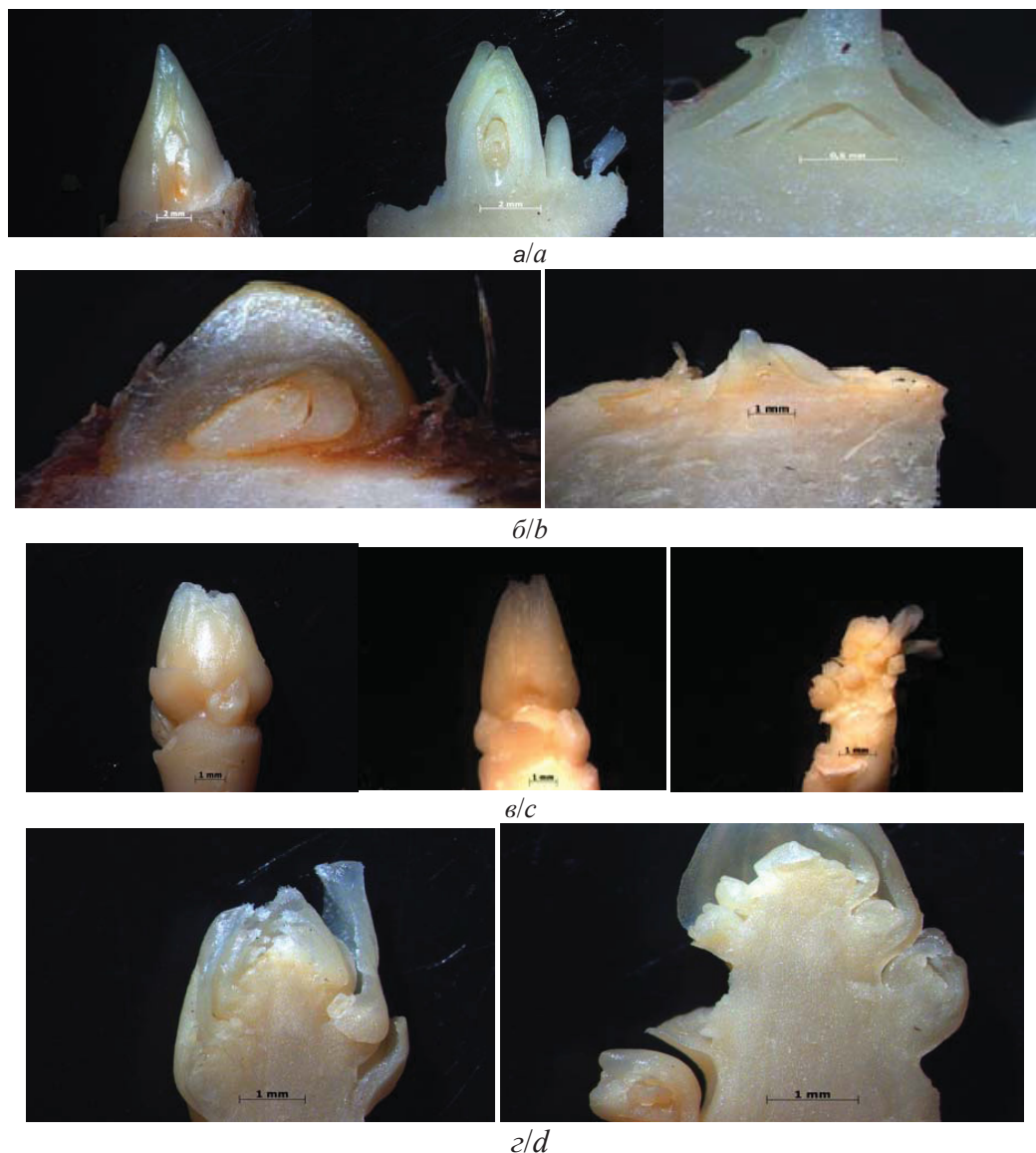


Рис. 1. Этапы органогенеза монокарпического побега *H. Sieboldiana*: а – II, б – III, в – IV–V, г – VI  
 Fig. 1. Stages of organogenesis of *H. sieboldiana* monocarpic shoot: а – II, б – III, в – IV–V, г – VI

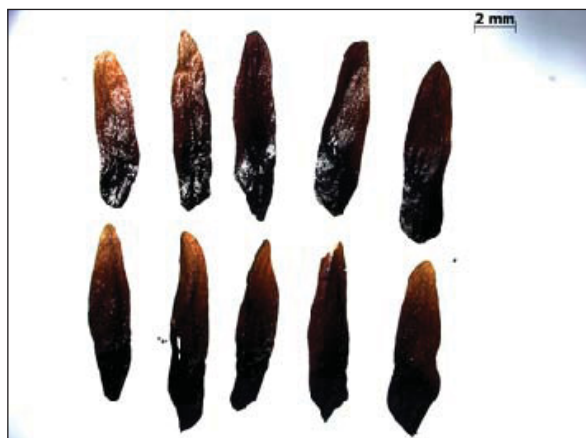


Рис. 2. Семена *H. sieboldiana*  
 Fig. 2. *H. sieboldiana* seeds

не обнаружено. Причин низкой репродуктивной способности семян, требующих дальнейших исследований, несколько – среди них длительный период зачаточного развития цветков в соцветии, наличие неблагоприятных погодных факторов в период цветения, отсутствие лета насекомых-опылителей в период повышенной влажности, а также стерильность пыльцы и семязачатков.

Нами была определена фертильность пыльцы в период массового цветения. Она составляла 55–60%, что, очевидно, в дальнейшем частично не обеспечивало формирования полноценных семян. Фертильная пыльца круглая, в диаметре 100 мкм, стерильная – серповидная, продолговатой формы (рис. 3).



**Морфометрические показатели семян *Hosta sieboldiana* новосибирской репродукции**  
**Morphometric parameters of *Hosta sieboldiana* seeds of Novosibirsk reproduction**

№	Показатели / Indicators	Min	Max	M ± m
1	Длина, мм / Length, mm	7,40	9,38	8,43 ± 0,51
2	Ширина, мм / Width, mm	2,38	1,85	2,03 ± 0,17
3	Соотношение, ширина : длина, мм / Ratio, width : length, mm	0,20	0,29	0,25 ± 0,03
4	Периметр, мм / perimeter, mm	18,33	20,90	19,37 ± 0,80
5	Площадь, кв. мм / Area, mm	10,79	15,13	12,77 ± 1,32

Примечание. Min – минимальное, Max – максимальное значение, M – среднее значение, ± m – ошибка средней.

Note. Min – minimum, Max – maximum value, M – average value, ± m – average error.

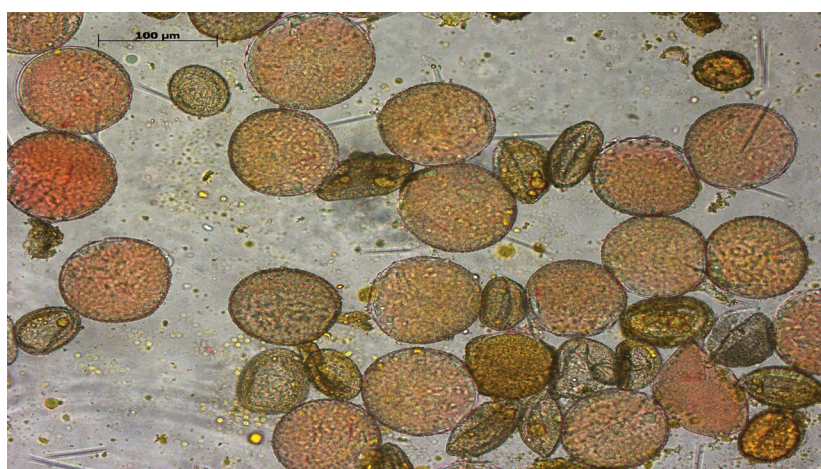


Рис. 3. Пыльца *H. sieboldiana*  
Fig. 3. The pollen of *H. sieboldiana*

### Заключение

Таким образом, особенность надземного развития генеративного монокарпического побега выражена в формировании цветков в соцветии от 20 до 30 шт., причем растения средневозрастного состояния формируют ежегодно 5–6 шт. генеративных побегов. Однако длительный период развития цветков в соцветии с невысокой фертильностью пыльцы способствует низкой семенной продуктивности. Почки возобновления формируются в летне-осенний период и уходят в зиму в вегетативном состоянии на II этапе органогенеза. По всей вероятности, меристематические ткани побега *H. sieboldiana* как теплолюбивого по происхождению растения чувствительны к низким положительным температурам в предзимье, что предохраняет от вымерзания в период вынужденного зимнего покоя апекс побега, на котором лишь весной с ростом сумм положительных температур формируются репродуктивные органы.

Формирование генеративных органов происходит в период весенне-летней вегетации за 2,5 месяца до надземного развития. У монокарпического побега в акропетальном направлении закладываются зачатки цветков, что соответствует последовательному прохождению III–VIII этапов органогенеза. Состояние монокарпического побега *H. sieboldiana* в предзимний и его внутрипочечное развитие в весенне-раннелетний период связано с адаптивной стратегией вида к условиям лесостепной зоны Западной Сибири.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Центрального сибирского ботанического сада СО РАН по проекту № АААА-А17-1170126100053-9 «Выявление путей адаптации растений к контрастным условиям обитания на популяционном и организменном уровнях».





## Список литературы

1. Серебрякова Т. И. Типы большого жизненного цикла и структура наземных побегов у цветковых растений // Бюл. Моск. об-ва испыт. природы. Отд. биол. 1971. Т. 76, № 1. С. 105–119.
2. Жмылев П. Ю., Алексеев Ю. Е., Карпущина Е. А. Основные термины и понятия современной биоморфологии. М. : Изд-во МГУ, 1993. 147 с.
3. Бойко И. В. Сучасний ареал поширення представників роду *Hosta* Tratt. // Автохтонні та інтродуковані рослини. 2015. Вип. 11. С. 16–20.
4. Давлетбаева С. Ф., Миронова Л. Н., Реут А. А. Хосты для зеленого строительства на Южном Урале // Вестн. Удмурт. гос. ун-та. Сер. Биология. Науки о Земле. 2015. Т. 5, вып. 2. С. 51–57.
5. Казакова И. С. Интродукция видов рода хоста (*Hosta* Tratt.) в предгорном Крыму // Вестн. КрасГАУ. 2015. № 10. С. 45–51.
6. Игнатова Е. Д. Методика оценки декоративных качеств сортов рода Хоста (*Hosta* Tratt.) // Современные научные исследования и инновации. 2016. № 4 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2016/04/66618> (дата обращения: 10.05.18).
7. Казакова И. С., Репецкая А. И., Бирюлева Э. Г., Дильдина О. О., Бурилова В. Д. Анатомо-морфологические особенности видов рода *Hosta* Tratt. как реализация адаптивного потенциала в условиях интродукции в предгорном Крыму // Ученые записки Тавр. нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Сер. Биология, химия. 2011. Т. 24 (63), № 4. С. 83–94.
8. Zonneveld B. J. M. Nuclear DNA content of ploidy chimeras of *Hosta* Tratt. (Hostaceae) demonstrate three apical layers in all organs, but not in the adventitious root // Plant Systematics and Evolution. 2007. Vol. 269, № 1/2. P. 29–38.
9. Jia-Xi Liu, Chun-Hai Zhao, Xiao-Rui Liu, Yi-Zhen Xi, Yu-Long Zhang. Pollen morphology of *Hosta* Tratt. in China and its taxonomic significance // Plant Systematics and Evolution. 2011. Vol. 294, № 1/2. P. 99–107.
10. Jia-Xi Liu, Jiao Zhang, Hong-Juan Liu, Min Wang, Zu-Keng Chen, Yi-Zhen Xi. Anther structure and pollen ontogeny of *Hosta* Tratt. and its systematic significance // Plant Systematics and Evolution. 2011. Vol. 297, № 3/4. P. 253–260.
11. Седельникова Л. Л. Анатомическое строение эпидермы листа у видов рода *Hosta* Tratt. // Вестн. Оренб. гос. ун-та. 2008. № 12. С. 23–28.
12. Седельникова Л. Л. Сравнительный морфогенез интродуцентов из рода *Hemerocallis*, *Hosta*, *Iris* в лесостепной зоне Западной Сибири // Ученые записки Тавр. нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Сер. Биология, химия. 2014. Т. 27 (66), № 5. С. 148–153.
13. Седельникова Л. Л. Декоративнолиственные хосты при интродукции в Сибири // Ученые записки ЗабГУ. Сер. Биологические науки. 2018. Т. 13, № 1. С. 25–31. DOI: 10.21209/2500-1701-2018-13-1-25-31
14. Куперман Ф. М. Морфофизиология растений. М. : Высш. школа, 1977. 288 с.
15. Справочник по ботанической микротехнике. Основы и методы. М. : Изд-во МГУ, 2004. 312 с.
16. Методические указания по семеноведению интродуцентов / под ред. В. Ф. Войтенко, Л. Л. Еременко. Р. Е. Левиной. М. : Наука, 1980. 64 с.
17. Николаева М. Г., Лянгузова И. В., Поздова Л. М. Биология семян. СПб. : НИИ химии СПбГУ, 1999. 232 с.

## Образец для цитирования:

Седельникова Л. Л. Морфогенез и репродуктивная способность монокарпического побега *Hosta sieboldiana* (Hook.) Engl. (Hostaceae) в условиях Новосибирской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 421–426. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-421-426>

## Morphogenesis and Reproductive Ability Monocarpic Escape *Hosta sieboldiana* (Hook.) Engl. (Hostaceae) in the Conditions of the Novosibirsk Region

L. L. Sedelnikova

Lyudmila L. Sedelnikova, <https://orcid.org/0000-0002-1122-2421>, Central Siberian Botanical garden of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, 101 Zolotodolinskay St., Novosibirsk 630090, Russia, [lusedelnikova@yandex.ru](mailto:lusedelnikova@yandex.ru)

The results of studying the morphogenesis of monocarpic escape during the seasonal development of *Hosta sieboldiana* are presented. It is shown that organ-forming processes of generative organs occur in the spring-summer vegetation of the shoot. Generative shoot is formed at 75–76 of days to flowering. Established, that the cone of increase of the escape differentiates intrarenal II to

VIII stages of organogenesis. The flowers are laid in the acropolis direction. Duration of flowering was 25–38 days, fruiting 29–30 days. Real seed productivity is 3–4 times lower than potential. Pollen fertility is 55–60%. In the pre-winter period, rudimentary vegetative organs are formed in the kidneys of renewal. The cone of growth of escape winters at the II stage of organogenesis in the forest-steppe zone of Western Siberia.

**Keywords:** *Hosta sieboldiana*, organogenesis, monocarpic escape, Western Siberia.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state task of the Central Siberian Botanical garden SB RAS under the project No. AAA-A17-1170126100053-9 “Identification of ways of adaptation of plants to contrasting living conditions at the population and organizational levels.”



## References

1. Serebryakova T. I. Types of large life cycle and structure of ground shoots in flowering plants. *Bulletin Moscow Societies Experienced Natures. Ser. Biology*, 1971, vol. 76, no. 1, pp. 105–119 (in Russian).
2. Zhmylev P. Yu., Alekseev Yu. E., Karpukhina E. A. *Osnovnye terminy i ponyatiya sovremennoy biomorfologii* [Basic terms and concepts of modern biomorphology]. Moscow, Izd-vo MGU, 1993. 147 p. (in Russian).
3. Boyko I. V. The modern distribution range of representatives of the genus *Hosta* Tratt. *Autochthonous and Introduced Plants*, 2015, iss. 11, pp. 16–20 (in Ukraine).
4. Davletbaeva S. F., Mironova L. N., Reut A. A. Hosts for green construction in the southern Urals. *Bulletin of the Udmurt State University, Ser. Biology, Earth Science*, 2015, vol. 5, iss. 2, pp. 51–57 (in Russian).
5. Kazakova I. S. Introduction of species of the genus *Hosta* (*Hosta* Tratt.) in the Foothills of the Crimea. *The Bulletin Krasnoyarsk State Agrarian University*, 2015, no. 10, pp. 45–51 (in Russian).
6. Ignatova E. D. Methods of assessing the decorative qualities of varieties of the genus *Hosta* (*Hosta* Tratt.). *Modern Scientific Research and Innovation*, 2016, no. 4. Available at: <http://web.snauka.ru/issues/2016/04/66618> (accessed 10 May 2018) (in Russian).
7. Kazakova I. S., Repetskaya A. I., Biruleva E. G., Dildina O. O., Burilova V. D. Anatomical and morphological features of species of the genus *Hosta* Tratt. as realization of adaptive potential in conditions of introduction in foothill Crimea. *Scientific Notes Taurida National University Named V. I. Vernadsky, Ser. Biology, Chemistry*, 2011, vol. 24 (63), no. 4, pp. 83–94 (in Russian).
8. Zonneveld B. J. M. Nuclear DNA content of ploidy chimeras of *Hosta* Tratt. (Hostaceae) demonstrate three apical layers in all organs, but not in the adventitious root. *Plant Systematics and Evolution*, 2007, vol. 269, no. 1/2, pp. 29–38.
9. Jia-Xi Liu, Chun-Hai Zhao, Xiao-Rui Liu, Yi-Zhen Xi, Yu-Long Zhang. Pollen morphology of *Hosta* Tratt. in China and its taxonomic significance. *Plant Systematics and Evolution*, 2011, vol. 294, no. 1–2, pp. 99–107.
10. Jia-Xi Liu, Jiao Zhang, Hong-Juan Liu, Min Wang, Zu-Keng Chen, Yi-Zhen Xi. Anther structure and pollen ontogeny of *Hosta* Tratt. and its systematic significance. *Plant Systematics and Evolution*, 2011, vol. 297, no. 3/4, pp. 253–260.
11. Sedelnikova L. L. Anatomical structure of the leaf epidermis in species of the genus *Hosta* Tratt. *Westn. Orenburg State University*, 2008, no. 12, pp. 23–28 (in Russian).
12. Sedelnikova L. L. Comparative morphogenesis of introducers from the genus *Hemerocallis*, *Hosta*, *Iris* in the forest-steppe zone of Western Siberia. *Scientific Notes Taurida National University named V. I. Vernadsky, Ser. Biology, Chemistry*, 2014, vol. 27 (66), no. 5, pp. 148–153 (in Russian).
13. Sedelnikova L. L. Decorative leaf hosts at introduction in Siberia. *Scientific Notes of Transbaikal State University, Ser. Biological Science*, 2018, vol. 13, no. 1, pp. 25–31 (in Russian). DOI: 10.21209/2500-1701-2018-13-1-25-31
14. Kuperman F. M. *Morfofiziologiya rasteniy* [Morphophysiology of Plants]. Moscow, Vyssh. shkola Publ., 1977. 288 p. (in Russian).
15. *Spravochnik po botanicheskoy mikrotekhnike. Osnovy i metody* [Handbook of Botanical Microtechnics. Basics and Methods]. Moscow, Izd-vo MGU, 2004. 312 p. (in Russian).
16. *Metodicheskie ukazaniya po semenovedeniyu introducentov* [Methodical Instructions on Seed Science of Introducers]. Moscow, Nauka Publ., 1980. 64 p. (in Russian).
17. Nikolaeva M. G., Lyanguzova I. V., Pozdova L. M. *Biologiya semyan* [Seed Biology]. St. Petersburg, NII khimii SPbGU, 1999. 232 p. (in Russian).

## Cite this article as:

Sedelnikova L. L. Morphogenesis and Reproductive Ability Monocarpic Escape *Hosta sieboldiana* (Hook.) Engl. (Hostaceae) in the Conditions of the Novosibirsk Region. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 421–426 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-421-426>



УДК 612.825

## Изменение проницаемости гематоэнцефалического барьера при развитии болезни Альцгеймера у мышей



Е. М. Зинченко, М. М. Климова, А. А. Широков, Н. А. Наволокин,  
Д. В. Мартынов, Т. С. Антонова, И. А. Блохина, И. М. Агранович,  
А. В. Терсков, О. В. Семячкина-Глушковская

Зинченко Екатерина Михайловна, кандидат биологических наук, доцент кафедры консультативной психологии факультета психологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Odonata1108@yandex.ru

Климова Мария Максимовна, студент биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, mari-1997@mail.ru

Широков Александр Александрович, старший научный сотрудник лаборатории иммунохимии, руководитель Центра коллективного пользования «Симбиоз», Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, shirokov\_a@ibppm.ru

Наволокин Никита Александрович, ассистент кафедры патологической анатомии, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, nik-navolokin@yandex.ru

Мартынов Дмитрий Валерьевич, студент биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, martinow.dmitr@yandex.ru

Антонова Татьяна Сергеевна, студент биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, titatiana@gmail.com

Блохина Инна Андреевна, студент биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, inna-474@yandex.ru

Агранович Илана Михайловна, аспирант кафедры физиологии человека и животных биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ilana.agranovich@yandex.ru

Терсков Андрей Витальевич, студент биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, terskow.andrey@gmail.com

Семячкина-Глушковская Оксана Валерьевна, доктор биологических наук, доцент, заведующая кафедрой физиологии человека и животных биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, glushkovskaya@mail.ru

На мышах с инъекционной моделью болезни Альцгеймера оценивали детекцию  $\beta$ -амилоида в тканях мозга с использованием иммуногистохимического и конфокального анализа. Показано, что в экспериментальной группе отмечается скопления токсичного белка у мышей в различных зонах мозга, преимущественно в коре больших полушарий и в гиппокампе (место введения бета-амилоида). Для подтверждения развития болезни были проведены нейрофункциональные тесты. Установлено, что  $\beta$ -амилоид оказывает значимое патогенное воздействие на общее развитие сенсорной, двигательной, координаторной сфер, а также вызывает нарушение памяти у животных. Оценка состояния гематоэнцефалического барьера с применением флуоресцентного  $\beta$ -амилоида и конфокальной микроскопии выявила нарушения в барьерной функции мозга, что выразилось в выходе патогенного белка в ткани мозга. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения инъекционной модели болезни Альцгеймера у мышей для изучения негенетических механизмов развития нейродегенеративного заболевания, ассоциированных с нарушением барьерной функции мозга.

**Ключевые слова:** болезнь Альцгеймера,  $\beta$ -амилоид (A $\beta$ ), иммуногистохимический и конфокальный анализ, нейропсихологические функции, гематоэнцефалический барьер, мыши.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-427-439>

### Введение

Болезнь Альцгеймера (БА) представляет собой нейродегенеративное заболевание и является одной из самых частых причин развития деменции у лиц пожилого и старческого возраста, характеризующейся нарушением когнитивных функций [1–4]. В настоящее время от этого заболевания страдает примерно 47 млн человек в возрасте 65 лет и старше [4, 5], согласно мировым тенденциям в ближайшие 30 лет можно ожидать увеличения числа больных БА в 3–4 раза, до 131,5 млн человек в 2050 г. [5, 6]. При БА нейродегенерация развивается преимущественно в базальных ядрах Мейнерта, гиппокампе и фронтальной коре. Дегенерирующие популяции нейронов модулируют двигательные акты, обучение, память, обработку сенсорной информации и процессы принятия решений [7–9].



В настоящее время существует несколько гипотез патогенеза БА. Наиболее признанной стала «амилоидная гипотеза», согласно которой развитие и прогрессирование БА связано с накоплением в тканях мозга токсичного белка  $\beta$ -амилоида [10, 11]. Указанные отложения способствуют снижению числа синапсов и развитию когнитивного дефицита при БА [5, 7, 12–18]. Одной из причин может быть нарушение кальциевого гомеостаза, участвующего в проведении импульса в синапсах, в силу чего нарушаются процессы функционального взаимодействия нервных центров и, как следствие, развиваются деменция и когнитивная слабость [19–22]. Генетическая обусловленность БА также рассматривается как важная причина патогенеза болезни [23–26].

В последнее время отмечается значительный прогресс в понимании механизмов развития БА, а также в диагностике патофизиологических проявлений патологии. Но, к сожалению, на данный момент не существует лечения, способного повернуть вспять или хотя бы остановить прогрессирование нейродегенеративного процесса при БА, а существующая фармакотерапия является симптоматической [27].

Как одна из причин прогрессирования БА рассматривается нарушение барьерной функции мозга. Гематоэнцефалический барьер (ГЭБ) контролирует транспорт продуктов метаболизма в мозг, определяет устойчивость его клеток к воздействию повреждающих факторов. Считается, что нарушение проницаемости ГЭБ для  $\beta$ -амилоида приводит к тому, что белок плохо выводится из тканей мозга в кровь [28]. Есть клинические данные, указывающие на тот факт, что неинвазивное открытие ГЭБ с помощью фокусного ультразвука оказывает терапевтические эффекты в отношении симптомов болезни Альцгеймера [28]. В опытах на животных также было выявлено, что открытие ГЭБ приводит к улучшению памяти у животных и снижению отложения  $\beta$ -амилоида в тканях мозга [29–31].

Вместе с тем есть научные работы, указывающие на тот факт, что развитие БА сопровождается высокой проницаемостью ГЭБ [32–34].

Данные, полученные методами высокоразрешающей нейровизуализации, продемонстрировали нарушение проницаемости ГЭБ в гиппокампе и многочисленных областях серого и белого вещества у лиц с небольшими когнитивными нарушениями [34–38]. Развитие данной патологии связано с токсичностью  $\beta$ -амилоида в отношении эндотелиоцитов и дальнейшим развитием нейровоспаления и цитокининдуцированным повреждением клеток – компонентов ГЭБ [39].

Таким образом, патология ГЭБ представляет собой один из ключевых факторов развития нейродегенеративного заболевания.

При этом открытие ГЭБ рассматривается как ранний признак развития БА [40], но противоречит данным о возможности применения технологии неинвазивного открытия ГЭБ с целью лечения БА. Тем не менее в настоящее время отсутствуют данные о связи клеточно-молекулярных механизмов, контролирующих проницаемость ГЭБ, с процессами нейродегенерации. Изучение данного вопроса поможет разработать эффективные методы фармакотерапии, направленные на длительную нейропротекцию при БА и ограничение развития когнитивных дисфункций.

В последнее время также уделено большое внимание фактору роста нервов (NGF), который играет важную роль в развитии БА. Обнаружено изменение его содержания в тканях мозга при различных нейродегенеративных заболеваниях [41, 42]. NGF препятствует образованию амилоидных бляшек и нейрофибриллярных сплетений в головном мозге путем подавления образования белка – предшественника амилоида (APP) и гиперфосфорилирования тау-белка, образующего нейрофибриллярные белки [43, 44].

В экспериментальных исследованиях было показано, что непосредственное введение NGF в структуры мозга противодействует дегенерации холинергических нейронов, обеспечивая сохранение их биохимического и морфологического фенотипа, а также восстанавливает нарушенные когнитивные функции [45, 46]. Однако использование нативного NGF в клинике связано с определенными трудностями, а именно с его плохой способностью проникать через ГЭБ и плейотропностью [47]. В связи с этим ведутся разработки по созданию низкомолекулярных миметиков факторов роста [48–50]. Так, например, ГК2 (низкомолекулярный миметик, синтезированный ФГБУ НИИ фармакологии им. В. В. Закусова РАН) свободно проходит через гематоэнцефалический барьер и способен восстанавливать высшие психические функции у животных [47]. Учитывая, что NGF и низкомолекулярные миметики обладают антиамилоидогенной активностью, снижая накопление  $\beta$ -амилоида [51], можно предположить его дальнейшее выведение из тканей мозга за счет очистительной системы. В данном случае речь идет о лимфатических сосудах головного мозга.

С целью исследования изменения барьерной функции мозга при развитии БА в данной работе изучали проницаемость ГЭБ к флуоресцентному  $\beta$ -амилоиду у мышей с использованием инъ-



екционной модели патологии с применением конфокального и иммуногистохимического анализа присутствия и распределения токсичного  $\beta$ -амилоида в тканях мозга.

#### Материалы и методы

**Объекты исследования.** Во всех экспериментах использовали самцов мышей (20–25 г). Животные содержались в стандартных лабораторных условиях при температуре  $25 \pm 2^\circ \text{C}$ , 55% влажности и 12/12 часовом цикле свет/темнота. Протокол эксперимента был одобрен комитетом по уходу и использованию лабораторных животных в Саратовском государственном университете (протоколы № 10 и 11 от 26.11.2018).

В ходе исследования было выделено 3 группы животных: 1-я группа – контроль (интактные животные) – K1; 2-я группа – животные с экспериментальной моделью БА – Э; 3-я группа – ложнооперированные животные (PBS) – K2.  $N = 10$  в каждой группе.

**Моделирование БА осуществляли** интрагиппокампальным введением  $\beta$ -амилоида 1-42 (Sigma-Aldrich, USA), который растворяли в фосфатно-солевом буфере до конечной концентрации  $50 \mu\text{M}$  с последующей агрегацией в термостате при  $37^\circ \text{C}$  в течение 5–7 дней. Мышам вводили по 1 мкл в СА1 зону гиппокампа билатерально (суммарно 2 мкл на мышь) согласно стереотаксическим координатам:  $ML \pm 1,3 \text{ мм}$ , в  $AP - 2,0 \text{ мм}$ ,  $DV - 1,9 \text{ мм}$ .

**Иммуногистохимический и конфокальный анализ.** При иммуногистохимическом исследовании применяли систему детекции REVEAL Polyvalent HRP-DAB Detection System с антителами фирмы ABCAM в разведении к антителу 1:100. Использовали кроличьи поликлональные антитела к  $\beta$ -амилоиду (ab10148). При окраске с иммуногистохимическим маркером использовали положительный и отрицательный контроль для исключения ложноотрицательных и ложноположительных результатов.

Для конфокальной микроскопии отложений  $\beta$ -амилоида (A $\beta$ ) мозг удаляли и фиксировали в 4% параформальдегиде / PBS в течение двух дней и в 30% сахарозе в течение еще одного дня. Очаги A $\beta$  на свободно плавающих участках оценивались с использованием стандартного метода одновременного комбинированного окрашивания (протокол Abcam). Срезы тканей мозга толщиной 50 мкм делали на вибротоме (Leica VT 1000S Microsystem) и блокировали в 10% BSA/0.2% Тритон X-100/PBS в течение 2 ч, затем выдерживали в течение ночи при  $4^\circ \text{C}$  с анти-A $\beta$  антителами (1:100, Abcam, ab10148, Cambridge,

USA), а затем 2 ч при комнатной температуре. После 3-кратной промывки в PBS по 10 мин, срезы инкубировали в течение 2 ч при комнатной температуре с флуоресцентно-мечеными вторичными антителами в 1% BSA / 0.2% Triton X-100 / PBS (1:500; Goat A/Rb, Alexa 555-Abcam, UK, ab150078). Далее срезы отмывали трехкратно в PBS по 10 мин и помещали под покровные стёкла в 50% глицерин / PBS. Конфокальную микроскопию коры головного мозга мышей проводили с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа Leica SP5 (Leica, Германия) на базе ЦКП «СИМБИОЗ» ИБФРМ РАН в рамках научно-исследовательской темы № АААА-А17-117102740097-1.

Количественный анализ отложения бета-амилоида в тканях мозга и в глубоком шейном лимфоузле по результатам иммуногистохимической (ИГХ) окраски на маркер A $\beta$  проводился на микроскопической системе с автоматическим анализом полученных фотографий Ariol SL50 (Genetix, UK). С помощью программного модуля PathVysion (Vysis, Inc. Applied Imaging) определяли общую площадь окраски ИГХ тестов по всему гистологическому препарату.

Для изучения патоморфоза БА применяли морфологические и морфометрические методы, использовали окраску гистологических срезов гематоксилином и эозином. При окраске с ИГХ маркерами использовали положительный и отрицательный контроль для исключения ложноотрицательных и ложноположительных результатов, окрашивание на каждый маркер проводилось для всех образцов тканей одновременно для создания стандартизации условий окраски и повышения объективности полученных результатов. Все морфометрические исследования проводили с помощью Микровизора медицинского проходящего света  $\mu\text{Vizo-103}$  (ЛОМО) при увеличении 774. Исследование выполнено на базе кафедры патологической анатомии Саратовского государственного медицинского университета имени В. И. Разумовского.

#### Функциональные тесты для оценки состояния нервной системы.

**Тест «Открытое поле».** Тест предназначен для исследования поведения грызунов в новых/стрессогенных условиях, используется для оценки выраженности элементов поведения (например, нарушений двигательной активности); уровня эмоционально-поведенческой реактивности животного (изменение времени «замирания» грызуна, частота груминга); стратегии исследовательского/оборонительного поведения; вегетативной дисфункции (частота урикации,



дефекации). Проведение теста «открытого поля» осуществлялось в квадратной площадке площадью 1 м<sup>2</sup> с бортами высотой 45 см. Испытуемое животное находилось в тесте в течение 8 мин, грызун помещался в центр площадки, фиксировался латентный период (в первые 5 мин от начала теста поведение животных обусловлено в большей степени стрессом и чувством страха), затем после адаптации определяли исследуемые параметры в течение 3 последних минут. Обращали внимание на такие параметры, как время замирания, число подъемов на задние лапы (стойки), время движений по горизонтальной плоскости, количество грумингов, после проведения теста регистрировали в протоколе количество дефекаций (болюсов) и уринаций.

*Определение неврологического статуса животных.* Определение неврологического статуса проводится по общепринятой шкале оценки выраженности неврологического дефицита (Neurological Severity Scores – NSS) в модификации для крыс. Данный тест оценивает способность животного выполнить 10 различных задач, связанных с базовыми рефлексам, а также способностью к движению и сохранению равновесия. Один балл присваивается за невыполнение задачи, таким образом, нормальное здоровое животное должно иметь 0 баллов по всем пунктам шкалы.

*Социальный пятипопыточный тест.* Этот тест позволяет оценить процессы узнавания новой особи. При частых встречах грызуны привикают друг к другу и тратят меньше времени на узнавание, чем при интересе к абсолютно новой крысе. В качестве стимулов применяли животных того же возраста, пола и веса, что и испытуемые, лишенных предварительных контактов с ними. Для исследования одного животного использовалось два стимула: во время тестирования проводятся 4 короткие «встречи» одного и того же стимула в клетке, а при последней, пятой попытке, в эту же клетку помещается новый грызун. Каждая сессия длилась одну минуту для социального взаимодействия (с параллельной видеорегистрацией), между сессиями проводился 10-минутный перерыв.

*Тест на распознавание нового объекта.* Данный тест основан на стремлении крыс исследовать новый объект взамен знакомого ранее, что отражает процессы изучения, распознавания и запоминания. Для проведения исследования в клетку к животному помещались два одинаковых предмета (кубики), далее шла 10-минутная сессия (с видеорегистрацией), в ходе которой животное запоминало новые объекты и привы-

кало к ним. Затем животное изымалось из клетки, один кубик менялся на другой, незнакомый ранее объект (шарик). Крысу возвращали на место, и далее шла вторая 10-минутная сессия. В ходе обеих сессий регистрировалось время (в секундах), затраченное на исследование новых и уже знакомых объектов.

**Анализ проницаемости ГЭБ.** Для анализа проницаемости ГЭБ использовали флуоресцентный бета-амилоид (a fluorescent (HiLyte™ Fluor 488)-labeled  $\beta$ -Amyloidpeptide). Для детектирования бета-амилоида в сосудах/тканях мозга использовали конфокальную микроскопию срезов мозга мыши толщиной 50–60 мкм. Экспрессию антигенов на срезах оценивали с использованием стандартного метода одновременного комбинированного окрашивания (протокол Abcam). Срезы мозга фиксировали в 150 мкл 10% BSA / 0,2% Triton X-100 / PBS в течение 2 ч, затем их инкубировали в течение ночи при 4° С с кроличьими анти-мышинными анти-ламинин и анти-GFAP (1:40 и 1: 200, Santa Cruz Biotechnology, Санта-Круз, США соответственно) антителами. Для анализа использовали конфокальный микроскоп TCS SP5 (Leica-microsystems, Германия) на базе центра коллективного пользования научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук (ЦКП «Симбиоз» ИБФРМ РАН) г. Саратова.

**Статистическая обработка экспериментальных данных.** При статистической обработке данных нормальность распределения показателей в группах проверяли при помощи критерия Колмогорова–Смирнова. Для сравнения средних полученных показателей был использован критерий Краскела–Уоллиса и Манна–Уитни. Весь статистический анализ выполнен при помощи программного обеспечения IBM SPSS Statistics 22.

### Результаты и их обсуждение

**Результаты конфокального и иммуногистохимического анализа.** Для подтверждения развития болезни Альцгеймера использовали конфокальный и иммуногистохимический анализ, который был проведен на 7-й день после введения бета-амилоида в мозг животных. На рис. 1, а и б видно наличие бета-амилоидных бляшек в тканях мозга и субарахноидальном пространстве, что отображено в виде красных точек (скопления). Аналогичные результаты были получены

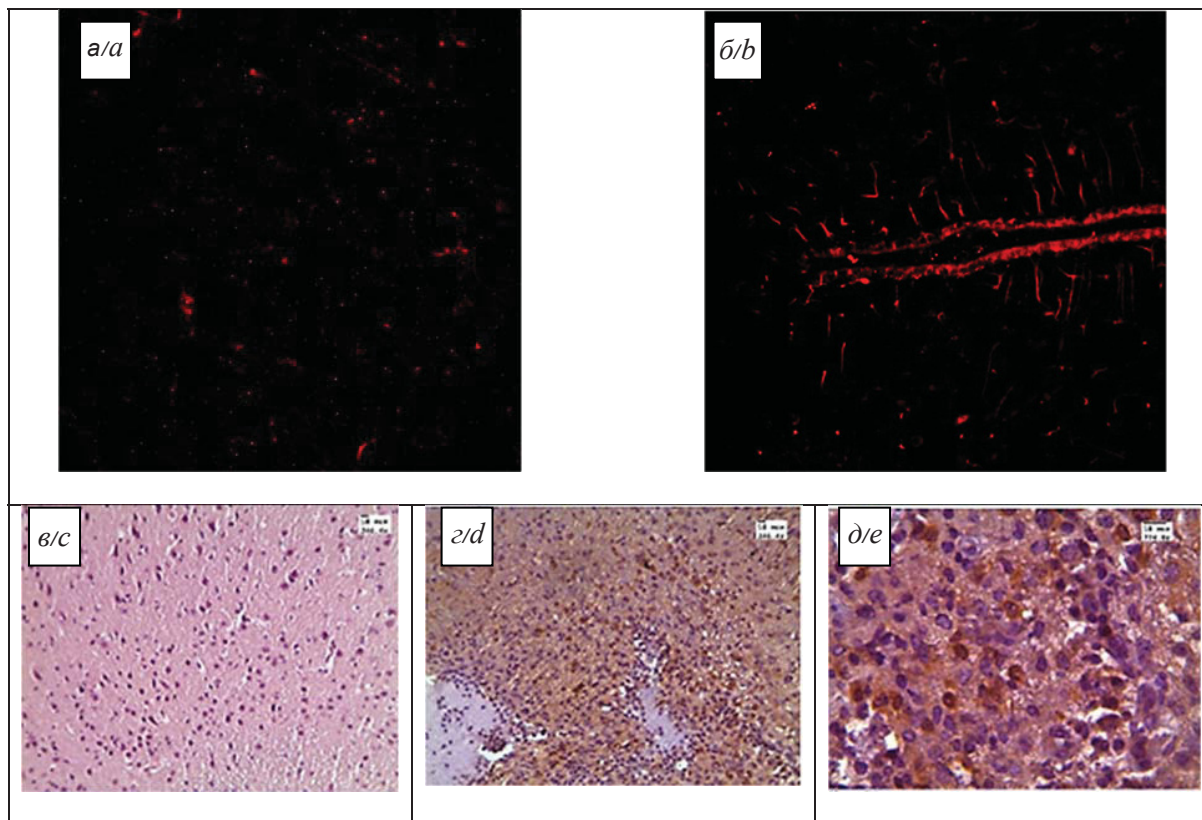


Рис. 1. Признаки развития болезни Альцгеймера у мышей по данным конфокального и иммуногистохимического анализа накопления бета-амилоида в тканях мозга мышей на 7-й день после инъекции токсичного белка в гиппокамп: *a* и *б* – бета-амилоид в тканях мозга мыши и в субарахноидальном пространстве соответственно (красный цвет – флуоресцентный сигнал от бета-амилоида); *в* – морфологическая картинка нормы тканей мозга; *г* и *д* – накопление бета-амилоида в тканях мозга на большом (246.4 ×) и малом (774.0 ×) увеличении. Окраска гематоксилином и эозином. *N* = 10 в каждой группе  
 Fig. 1. Signs of Alzheimer's disease in mice according to confocal and immunohistochemical analysis of beta-amyloid accumulation in the brain tissues of mice on 7 day after injection of toxic protein into the hippocampus: *a* and *b* – beta-amyloid in the mouse brain tissues and in the subarachnoid space, respectively (red color – fluorescent signal from beta-amyloid); *c* – morphological picture of the norm of brain tissue; *d* and *e* – accumulation of beta-amyloid in brain tissues at high (246.4 ×) and small (774.0 ×) magnification. Stained with hematoxylin and eosin. *N* = 10 in each group

и при проведении иммуногистохимического анализа. На рис. 1, *в* представлена нормальная ткань мозга мыши. Но после введения токсического белка наблюдается его накопление в нервной ткани (см. рис. 1, *г*, *д*), что является признаками БА. Полученные данные свидетельствуют о развитии болезни Альцгеймера с использованием инъекционной модели.

**Оценка нейропсихологических функций.**

Для подтверждения развития БА проводили оценку нейропсихологических функций.

*Результаты теста «открытое поле» в экспериментальной модели БА.* При исследовании вегетативной дисфункции в тесте «открытое поле» (табл. 1) достоверных различий по количеству болюсов дефекации и частоте уринаций выявлено не было в модели БА по сравнению с контролем.

Время, затрачиваемое на горизонтальную двигательную активность у животных 3 групп (К1, Э, К2) (48,00 ± 56,50; 33,33 ± 15,28; 55,00 ± 0,00 соответственно) и замирание

Таблица 1 / Table 1

**Вегетативные расстройства в модели БА у мышей  
 Autonomic disorders in mouse in model of AD**

Признаки / Signs	Группы / Groups		
	К1	Э	К2
Кол-во болюсов дефекации, шт / Quantity of boluses of defecation, pcs	0,33 ± 0,52	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Частота уринаций, шт. / Urination frequency, pcs	0,33 ± 0,52	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00



(101,33 ± 67,33; 80,67 ± 54,05; 92,00 ± 0,00 соответственно), существенно не отличалось. Также не было обнаружено значимых различий по количеству вертикальных стоек, которые совершали животные в момент прохождения этого теста

(рис. 2). Касательно длительного и короткого груминга, стоит сказать, что наблюдается тенденция увеличения его количества у мышей с моделью БА, что может свидетельствовать о замещении проявления других форм поведения.

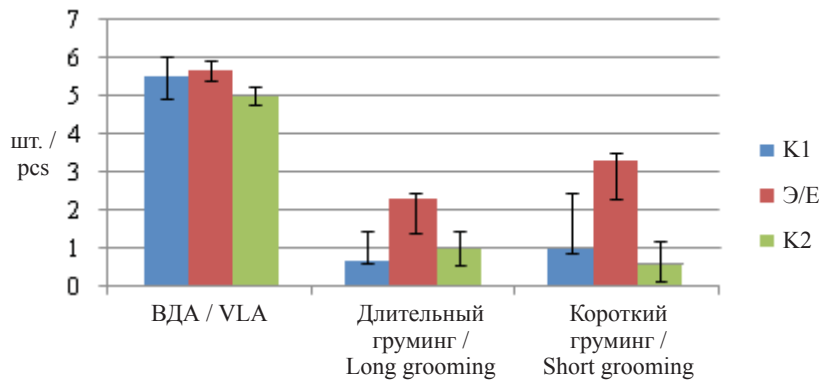


Рис. 2. Оценка вертикальной двигательной активности и груминга у мышей контрольной (K1 и K2) и экспериментальной (Э) групп в экспериментальной модели БА  
Fig. 2. Evaluation of vertical motor activity and grooming in mice of the control (K1 and K2) and experimental (E) groups in an experimental model of BA

Таким образом, в тесте «открытое поле» у животных с БА не выявлено вегетативной дисфункции и признаков гиперактивности/стереотипного поведения, задержки психического развития.

*Исследование неврологических рефлексов.* Оценка неврологического статуса животных по шкале NSS (табл. 2) выявила значимые различия между контрольной группой и группой с введением β-амилоида, что говорит о наличии неврологического дефицита у этих животных.

Достоверные различия по сравнению с контрольными мышами были выявлены по следующим показателям: моно/гемипарезу, рефлексу вздрагивания, балансированию на круглом стержне, движению вдоль перекладины (4 см), количеству парезов (рис. 3).

Таким образом, β-амилоид оказывает значимое патогенное воздействие на общее развитие сенсорной, двигательной, координаторной сфер.

*Социальное распознавание.* Одним из важных аспектов при развитии БА является изучение

социальной активности, так как нарушения в социальной сфере являются характерными для этого расстройства. Оценка участия мышей в социальных взаимодействиях с другими животными проводили с помощью теста «социальный пятипопыточный». По результатам проведения этого теста достоверных различий по социальной памяти у животных выявлено не было (рис. 4).

У животных контрольных групп наблюдается тенденция к снижению продолжительности контакта от 1-й к 4-й попытке, что связано с адаптацией к уже знакомому животному, и увеличению времени контакта в 5-й попытке при подсаживании нового интродера (нового социального «стимула»).

*Оценка когнитивных функций.* Память представляет собой важнейшую познавательную функцию, лежащую в основе развития и обучения. Тест на распознавание нового объекта позволяет оценить пластичность обучения и непространственную память у животных на такие свойства объектов, как текстура, форма,

Таблица 2 / Table 2

**Неврологический статус мышей по шкале NSS при экспериментальной БА  
Neurological status of mice on the NSS scale with experimental AD**

Сумма баллов по шкале NSS / Total scores on the NSS scale	Группа / Groups		
	K1	Э/Е	K2
	1,00 ± 1,26	3,67 ± 0,58 *	1,08 ± 0,87

Примечание. \* – по сравнению с K1 (интактные животные),  $p \leq 0,05$ .

Note. \* – vs. K1 (intact mice),  $p \leq 0.05$ .



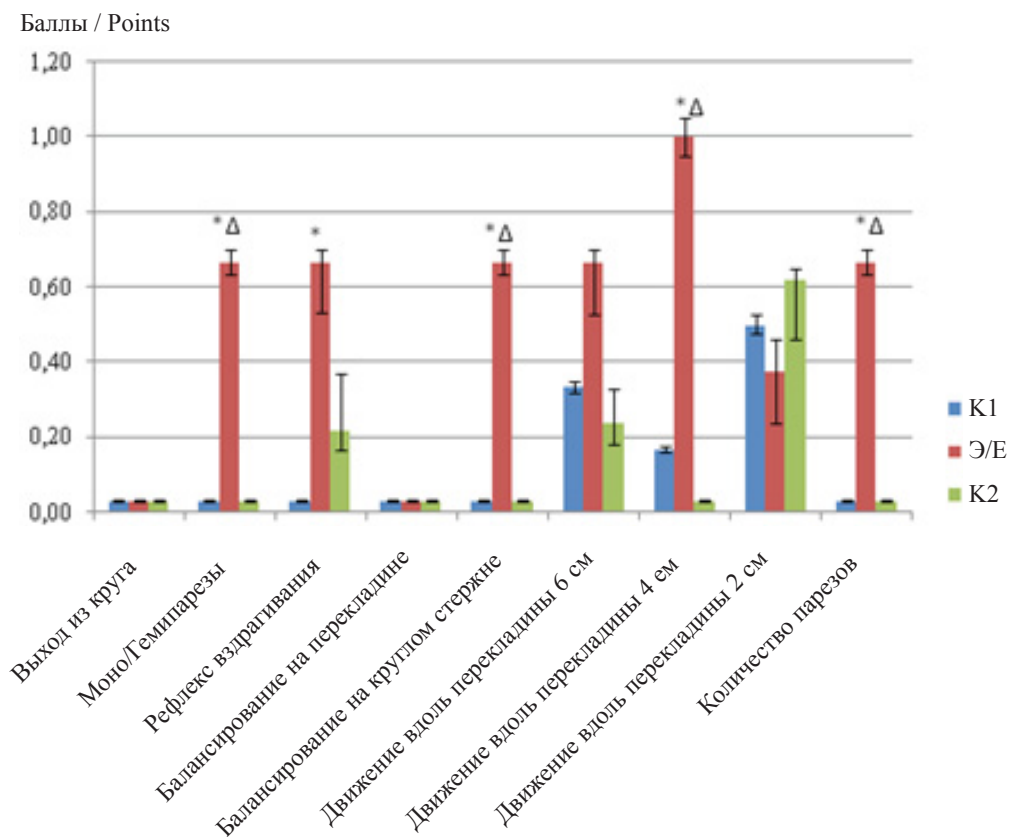


Рис. 3. Анализ неврологического статуса животных по шкале NSS (в баллах). \* – по сравнению с K1 (интактные животные), Δ – по сравнению с K2 (ложнооперированные),  $p \leq 0,05$

Fig.3. Analysis of the neurological status of animals on the NSS scale (in points). \* – vs. K1 (intact animals), Δ – vs. K2 (sham operated),  $p \leq 0.05$

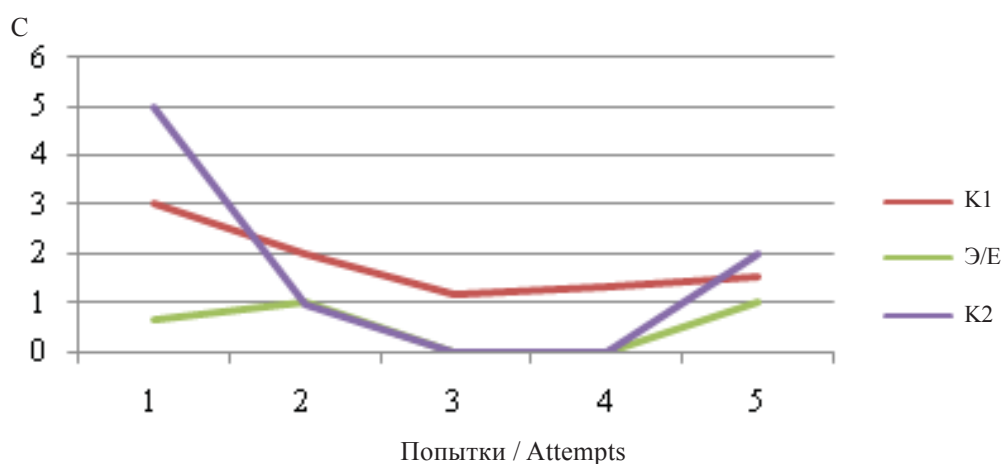


Рис. 4. Оценка социального интереса у мышей контрольной (K1 и K2) и экспериментальной (Э) групп в социальном пятипопыточном тесте при экспериментальной БА

Fig. 4. Assessment of social interest in mice of the control (K1 and K2) and experimental (E) groups in the social five-attempt test with experimental BA

запах. В данном тесте обнаружено отсутствие когнитивных расстройств у контрольных животных (рис. 5).

При этом отмечается высокая пластичность обучения, которая выражается в значимо большей продолжительности обнюхивания не-

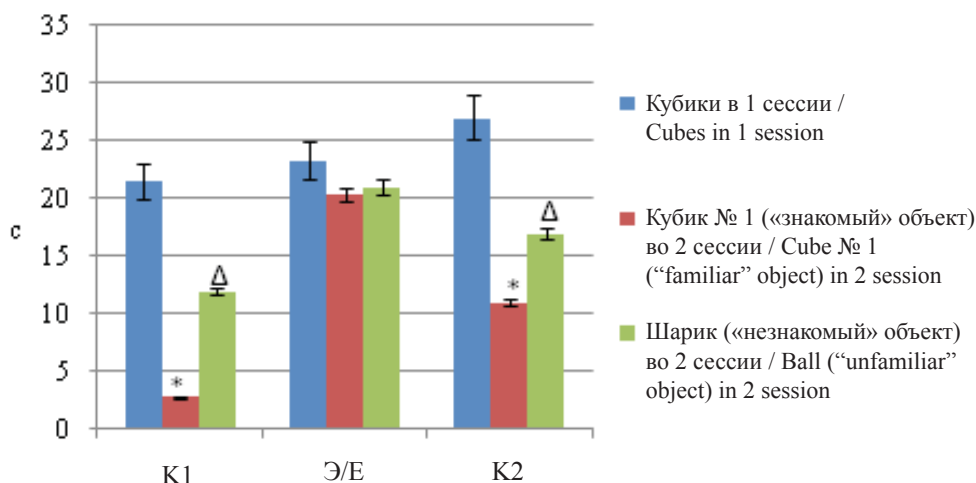


Рис. 5. Оценка непространственной памяти в тесте на распознавание нового объекта у мышей контрольной (K1 и K2) и экспериментальной (Э) групп. \* – по сравнению с кубиками в 1 сессии,  $\Delta$  – по сравнению с кубиком № 1 («знакомый» объект),  $p \leq 0,05$

Fig. 5. Assessment of non-spatial memory in the object recognition test in mice of the control (K1 and K2) and experimental (E) groups. \* – vs. cubes in 1 session,  $\Delta$  – vs. cube No. 1 (“familiar” object),  $p \leq 0,05$

знакомого, нового объекта, по сравнению с уже известным. У мышей экспериментальных групп, которым вводили  $\beta$ -амилоид, существенных различий по продолжительности обнюхивания выявлено не было, что говорит о нарушении памяти у этих животных.

**Проницаемость ГЭБ при инъекционной модели БА.** ГЭБ является важным показателем сосудистого гомеостаза, определяющим устойчивость клеток мозга к повреждениям. В связи с этим можно предположить, что нарушение проницаемости ГЭБ может быть одним из механизмов, определяющих развитие БА за счет выхода бета-амилоида из сосудов и накопления его в тканях мозга. Для проверки данной гипотезы оценивали нарушение барьерной функции мозга на фоне развития болезни Альцгеймера у мышей. С этой целью применяли флуоресцентный бета-амилоид с последующей оценкой его экстравазации из церебральных сосудов в ткани мозга.

Результаты данных о введении флуоресцентного бета-амилоида в контрольной и экспериментальной группах представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, в условиях нормы флуоресцентный бета-амилоид находился в церебральных сосудах и не проникал через ГЭБ.

Однако при развитии БА отмечалось проникновение флуоресцентного бета-амилоида из крови в ткань мозга, что проявлялось в виде зеленых точек (вышедший за пределы флуоресцентный бета-амилоид) вокруг капилляров и более крупных сосудов. Отмечались очаги из

нескольких церебральных сосудов, вокруг которых наблюдалось повышение флуоресцентного сигнала, что свидетельствует о прохождении флуоресцентного бета-амилоида через ГЭБ и значительном его открытии. Это говорит о нарушении барьерной функции мозга при развитии болезни Альцгеймера.

### Заключение

В экспериментах на мышах было проведено исследование по развитию болезни Альцгеймера с использованием инъекционной модели. Для этого в гиппокамп вводили бета-амилоид. Через 7 дней оценивали состояние тканей мозга с использованием иммуногистохимического и конфокального анализа. Показано, что в экспериментальной группе отмечаются скопления патологического белка, что свидетельствует о развитии БА. Также были проведены тесты для оценки нейрофункционального состояния мышей для подтверждения развития нейродегенеративного заболевания. Установлено, что  $\beta$ -амилоид оказывает значимое патогенное воздействие на общее развитие сенсорной, двигательной, координаторной сфер, а также вызывает нарушения памяти у животных. Для оценки состояния ГЭБ на фоне развития БА применяли флуоресцентный бета-амилоид и конфокальную микроскопию. Обнаружено, что при развитии заболевания происходит нарушение барьерной функции мозга, что выражается в экстравазации флуоресцентного бета-амилоида за пределы церебральных сосудов мыши.

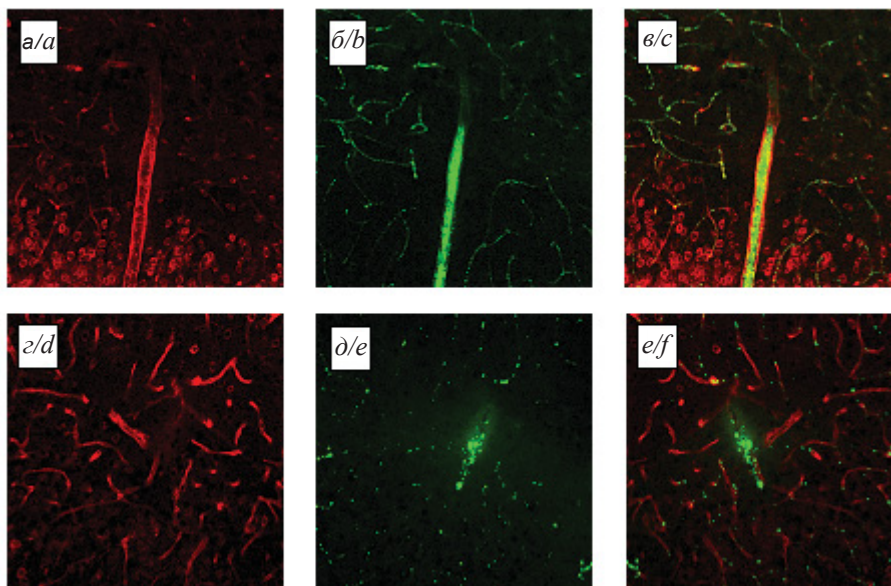


Рис. 6. Конфокальный анализ изменения проницаемости ГЭБ для флуоресцентного бета-амилоида при развитии болезни Альцгеймера у мышей: *a–в* – фото церебральных сосудов, меченных антителами к ламинину (белок базальной мембраны), где *a* – сосуды мозга (красный цвет); *b* – декстран внутри сосудов мозга (зеленый цвет); *в* – объединенное фото *a* и *b*; *г–е* – фото церебральных сосудов мышей с болезнью Альцгеймера (через 7 дней после введения бета-амилоида в гиппокамп), где *г* – церебральные сосуды (красный цвет), *д* – декстран внутри сосудов мозга и за пределами базальной мембраны; *е* – объединенное фото с *г* и *е*.  $N = 10$  в каждой группе

Fig. 6. Confocal analysis of changes in the permeability of the blood-brain barrier (BBB) for fluorescent beta-amyloid in the development of Alzheimer's disease in mice: *a–c* is a photo of cerebral vessels labeled with antibodies to laminin (protein of the basement membrane), where *a* is the brain vessels (red); *b* – dextran inside the brain vessels (green); *c* – combined photo *a* and *b*; *d–f* – photo of the cerebral vessels of mice with Alzheimer's disease (7 days after beta-amyloid was introduced into the hippocampus), where *d* is the cerebral vessels (red), *e* – dextran inside the brain and outside the basement membrane; *f* – combined photo *d* and *e*.  $N = 10$  in each group

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-75-10033).

### Список литературы

1. Яхно Н. Н., Захаров В. В., Локшина А. Б., Коберская Н. Н., Мхитарян Э. А. Деменции : рук-во для врачей. 3-е изд. М. : МЕДпресс-информ, 2011. 272 с.
2. Парфенов В. А., Захаров В. В., Преображенская И. С. Когнитивные расстройства. М. : Ремедиум, 2014. 192 с.
3. Леушина А. В., Нуруллин Л. Ф., Петухова Е. О., Зефирова А. Л., Мухамедьяров М. А. Адренергические механизмы регуляции сократимости миокарда в генетической модели болезни Альцгеймера // Казан. мед. журн. 2015. Т. 96, № 1. С. 50–55.
4. Коберская Н. Н. Болезнь Альцгеймера : новые критерии диагностики и терапевтические аспекты в зависимости от стадии болезни // Медицинский совет. 2017. № 10. С. 18–24.
5. Загрёбин В. Л., Антошкин О. Н., Федорова О. В., Саргсян С. А. Патогенетические механизмы развития болезни Альцгеймера // Вестн. Волгоград. гос. мед. ун-та. 2016. Т. 3, № 59. С. 7–12.
6. Ubhi K., Masliah E. Alzheimer's disease: recent advances and future perspectives // J. Alzheimers Dis. 2013. Vol. 33, № 1. P. 185–194.
7. Колобов В. В., Сторожева З. И. Особенности применения *in vitro*, *in silico* и трансгенных моделей болезни Альцгеймера // Анналы клинической и экспериментальной неврологии. 2014. Т. 8, № 1. С. 34–39.
8. Graeber M. B., Moran L. B. Mechanisms of cell death in neurodegenerative disease : fashion, fiction, and facts // Brain Pathol. 2002. Vol. 12, № 3. P. 385–390.
9. Grotheet M., Heinsen H., Teipel S. J. Atrophy of the cholinergic basal forebrain over the adult age range and in early stages of Alzheimer's disease // Biol. Psychiatry. 2012. Vol. 71, № 9. P. 805–813.
10. Hardy J., Allsop D. Amyloid deposition as the central event in the aetiology of Alzheimer's disease // Trends Pharmacol. Sci. 1991. Vol. 12, № 10. P. 383–388.
11. Mudher A., Lovestone S. Alzheimer's disease-do tauists and baptists finally shake hands? // Trends Neurosci. 2002. Vol. 25, № 1. P. 22–26.



12. *Fluhreret R., Haass C.* Intramembrane proteolysis by  $\gamma$ -secretase and signal peptide peptidases. Intracellular traffic and neurodegenerative disorders // Springer. 2009. P. 11–26.
13. *Farooque A. A.* Neurodegeneration in neuronal trauma, neurodegenerative diseases, and neuropsychiatric disorders. Neurochemical aspects of neurotraumatic and neurodegenerative diseases // Springer. 2010. P. 1–25.
14. *Farooque A. A.* Neurochemical aspects of neurodegenerative disease. Neurochemical aspects of neurotraumatic and neurodegenerative diseases // Springer. 2010. P. 249–324.
15. *McDonald M. P., Dahl E. E., Overmier J. B., Mantyh P., Cleary J.* Effects of exogenous  $\beta$ -amyloid peptide on retention for special learning // *Behav. Neural Biol.* 1994. Vol. 62. P. 60–67.
16. *Yamada K., Nabeshima T.* Animal models of Alzheimer's disease and evaluation of anti-dementia drugs // *Pharmacology & Therapeutics*. 2000. Vol. 88. P. 93–163.
17. *Iqbal K., Bolognin S., Wang X., Basurto-Islas G., Blanchard J., Tung Y. C.* Animal models of the sporadic form of Alzheimer's disease : focus on the disease and not just the lesions // *J. Alzheimers Dis.* 2013. Vol. 37. P. 469–474.
18. *Demetrius L. A., Magistretti P. J., Pellerin L.* Alzheimer's disease : the amyloid hypothesis and the inverse Warburg test // *Front. Physiol.* 2015. Vol. 5. P. 2–20.
19. *Понугаева Е. А., Власова О. Л., Безprozванный И. Б.* Роль внутриклеточного кальция в развитии патогенеза болезни Альцгеймера // *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2014. Т. 1, № 189. С. 79–90.
20. *Stutzmann G. E.* The pathogenesis of Alzheimers disease is it a lifelong «calciumopathy»? // *Neuroscientist*. 2007. Vol. 13, № 5. P. 546–59.
21. *Bezprozvanny I., Mattson M. P.* Neuronal calcium mishandling and the pathogenesis of Alzheimer's disease // *Trends Neurosci.* 2008. Vol. 31, № 9. P. 454–63.
22. *Berridge M. J.* Neuronal calcium signaling // *Neuron*. 1998. Vol. 21, № 1. P. 13–26.
23. *Чернюк Д. П., Власова О. Л., Безprozванный И. Б., Понугаева Е. А.* Снижение числа амилоидных бляшек в коре головного мозга мышей путем гиперэкспрессии белка STIM2 // *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2016. Т. 253, № 4. С. 139–149.
24. *Богачук А. П., Сторожева З. И., Телегин Г. Б., Чернов А. С., Прошин А. Т., Шерстнев В. В., Золотарев Ю. А., Липкин В. М.* Специфическая активность амидной формы пептида HLDF-6 : изучение на трансгенной модели болезни Альцгеймера // *Acta Naturae*. 2017. Т. 33, № 3. С. 68–74.
25. *Hardy J., Selkoe D. J.* The amyloid hypothesis Alzheimer's disease: progress problems theroadt therapeutics // *Science*. 2002. Vol. 297, № 5580. P. 353–356.
26. *Bergmans B. A., De Strooper B.*  $\gamma$ -secretases : from cell biology to therapeutic strategies // *Lancet Neurol.* 2010. Vol. 9, № 2. P. 215–226.
27. *Иптышев А. М., Горина Я. В., Лопатина О. Л., Комлева Ю. К., Салмина А. Б.* Экспериментальные модели болезни Альцгеймера : преимущества и недостатки // *Сибирское медицинское обозрение*. 2016. Т. 4, № 100. С. 5–21.
28. *Cai Z., Qiao P-F, Wan C-Q., Cai M., Zhou N-K., Li Q.* Role of Blood-Brain Barrier in Alzheimer's Disease // *J. Alzheimers Dis.* 2018. Vol. 63, № 4. P. 1223–1234. DOI: 10.3233/JAD-180098
29. *Burgess A., Dubey S., Yeung S., Hough O., Eterman N., Aubert I., Hynynen K.* Alzheimer disease in a mouse model : MR imaging-guided focused ultrasound targeted to the hippocampus opens the blood-brain barrier and improves pathologic abnormalities and behavior // *Radiology*. 2014. Vol. 273. P. 736–745.
30. *Leinenga G., Götz J.* Scanning ultrasound removes amyloid- $\beta$  and restores memory in an Alzheimer's disease mouse model // *Sci. Transl. Med.* 2015. Vol. 7, № 278ra33.
31. *Jordão J. F., Thévenot E., Markham-Coutles K., Scarcelli T., Weng Y. Q., Xhima K. O'Reilly M., Huang Y., McLaurin J., Hynynen K., Aubert I.* Amyloid- $\beta$  plaque reduction, endogenous antibody delivery and glial activation by brain-targeted, transcranial focused ultrasound // *Exp. Neurol.* 2013. Vol. 248. P. 16–29.
32. *Sweeney M. D., Sagare A. P., Zlokovic B. V.* Blood-brain barrier breakdown in Alzheimer disease and other neurodegenerative disorders // *Nature Reviews Neurology*. 2018. Vol. 14. P. 133–150.
33. *Montagne A., Zhao Z., Zlokovic B. V.* Alzheimer's disease: A matter of blood-brain barrier dysfunction? // *J. of Exp. Med.* 2017. Vol. 214, № 6. P. 3151. DOI: 10.1084/jem.20171406
34. *Haar M. J. van de, Jansen J. F., Jeukens C. R., Burgmans S., van Buchem M. A., Muller M., Hofman P. A. M., Verhey F. R. J., van Osch M. J. P., Backes W. H.* Subtle blood-brain barrier leakage rate and spatial extent : Considerations for dynamic contrast-enhanced MRI // *Med. Phys.* 2017. Vol. 44. P. 4112–4125.
35. *Brundel M., Heringa S. M., de Bresser J., Koek H. L., Zwanenburg J. J., Kappelle L. J., Luijten P. R., Biessels G. J.* High prevalence of cerebral microbleeds at 7Tesla MRI in patients with early Alzheimer's disease // *J. Alzheimers Dis.* 2012. Vol. 31, № 2. P. 259–263. DOI: 10.3233/JAD-2012-120364
36. *Heringa S. M., Sagare A. P., Zlokovic B. V., Koek H. L., Kappelle L. J., Biessels G. J.* Utrecht Vascular Cognitive Impairment (VCI) Study Group. Multiple microbleeds are related to cerebral network disruptions in patients with early Alzheimer's disease // *J. Alzheimers Dis.* 2014. Vol. 38, № 1. P. 211–221. DOI: 10.3233/JAD-130542
37. *Haar M. J. van de, Burgmans S., Jansen J. F., Van Osch M. J., Van Buchem M. A., Muller M., Hofman P. A. M., Verhey F. R. J., Backes W. H.* Blood-Brain Barrier Leakage in Patients with Early Alzheimer Disease // *Radiology*. 2016. Vol. 281, № 2. P. 527–535. DOI: 10.1148/radiol.2016152244
38. *Haar M. J. van de, Jansen J. F., van Osch M. J., van Buchem M. A., Muller M., Wong S. M., Hofman P. A. M., Burgmans S., Verhey F. R. J., Backes W. H.* Neurovascular unit impairment in early Alzheimer's disease measured with magnetic resonance imaging // *Neurobiol. Aging*. 2016. Vol. 45. P. 190–196. DOI: 10.1016/j.neurobiolaging.2016.06.006
39. *Salmina A. B., Inzhutova A. L., Malinovskaya N. A., Petrova M. M.* Endothelial dysfunction and repair in Alzheimer's type of neurodegeneration : neuronal and glial control // *J. Alzheimer's Disease*. 2010. Vol. 22, № 1. P. 17–36.
40. *Nelson A. R., Sweeney M. D., Sagare A. P., Zlokovic B. V.* Neurovascular dysfunction and neurodegeneration in dementia and Alzheimer's disease // *Biochim. Biophys. Acta*. 2016. Vol. 1862. P. 887–900.



41. Hellweg R., Gericke C. A., Jendroska K., Hartung H. D., Cervós-Navarro J. NGF content in the cerebral cortex of nondemented patients with amyloid plaques and in symptomatic Alzheimer's disease // *Int. J. Dev. Neurosci.* 1998. Vol. 16. P. 787–794.
42. Chiaretti A., Barone G., Riccardi R., Antonelli A., Pezzotti P., Genovese O., Tortorolo L., Conti G. NGF, DCX, and NSE upregulation correlates with severity and outcome of head trauma in children // *Neurology.* 2009. Vol. 72. P. 609–616.
43. Calissano P., Amadoro G., Matrone C., Ciafre, S., Marolda R., Corsetti V., Ciotti M. T., Mercanti D., Di Luzio A., Severini C., Provenzano C., Canu N. Does the term 'trophic' actually mean anti-amyloidogenic? The case of NGF // *Cell Death Differ.* 2010. № 17. P. 1126–1133.
44. Calissano P., Matrone C., Amadoro G. Nerve growth factor as a paradigm of neurotrophins related to Alzheimer's disease // *Dev. Neurobiol.* 2010. Vol. 70, № 5. P. 372–382.
45. Winkler J., Thal L. J. Effects of nerve growth factor treatment on rats with lesions of the nucleus basalis magnocellularis produced by ibotenic acid, quisqualic acid, and AMPA // *Exp. Neurol.* 1995. Vol. 136, № 2. P. 234–250.
46. Smith D. E., Roberts J., Gage F. H., Tuszyński M. H. Age-associated neuronal atrophy occurs in the primate brain and is reversible by growth factor gene therapy // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999. Vol. 96, № 19. P. 10893–10898.
47. Поварнина П. Ю., Воронцова, О. Н., Гудашева, Т. А., Островская П. У., Середенин С. Б. Оригинальный дипептидный миметик фактора роста нервов ГК-2 восстанавливает нарушенные когнитивные функции в крысиных моделях болезни Альцгеймера // *Actanaturae.* 2013. Т. 5, № 3. С. 88–95.
48. Colangelo A. M., Bianco M. R., Vitagliano L., Cavaliere C., Cirillo G., De Gioia L., Diana D., Colombo D., Redaelli C., Zaccaro L., Morelli G., Papa M., Sarmientos P., Alberghina L., Martegani E. A new nerve growth factor-mimetic peptide active on neuropathic pain in rats // *J. Neurosci.* 2008. Vol. 28, № 11. P. 2698–2709.
49. Obianyo O., Ye K. Novel small molecule activators of the Trk family of receptor tyrosine kinases // *Biochim. Biophys. Acta.* 2013. Vol. 1834. P. 2213–2218.
50. Skaper S. D. The biology of neurotrophins, signalling pathways, and functional peptide mimetics of neurotrophins and their receptors // *CNS Neurol. Disord. Drug Targets.* 2008. Vol. 7. P. 46–62.
51. Scarpi D., Cirelli D., Matrone C., Castronovo G., Rosini P., Occhiato E. G., Romano F., Bartali L., Clemente A. M., Bottegoni G., Cavalli A., De Chiara G., Bonini P., Calissano P., Palamara A. T., Garaci E., Torcia M. G., Guarna A., Cozzolino F. Low molecular weight, non-peptidic agonists of TrkA receptor with NGF-mimetic activity // *Cell Death Dis.* 2012. Vol. 3, № 7. P. 339.

#### Образец для цитирования:

Зинченко Е. М., Климова М. М., Широков А. А., Наволокин Н. А., Мартынов Д. В., Антонова Т. С., Блохина И. А., Агранович И. М., Терсков А. В., Семьякина-Глушковская О. В. Изменение проницаемости гематоэнцефалического барьера при развитии болезни Альцгеймера у мышей // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2019. Т. 19, вып. 4. С. 427–439. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-427-439>

#### Changes in the Permeability of the Blood-Brain Barrier in the Development of Alzheimer's Disease in Mice

E. M. Zinchenko, M. M. Klimova, A. A. Shirokov, N. A. Navolokin, D. V. Martynov, T. S. Antonova, I. A. Blohina, I. M. Agranovich, A. V. Terskov, O. V. Semyachkina-Glushkovskaya

Ekaterina M. Zinchenko, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, Odonata1108@yandex.ru

Mariya M. Klimova, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, mari-1997@mail.ru

Alexander A. Shirokov, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 13 Entusiastov St., Saratov, 410049, Russia, shirokov\_a@ibppm.ru

Nikita A. Navolokin, Saratov State Medical University, 112 Bol'shaya Kazach'ya St., Saratov 410012, Russia, nik-navolokin@yandex.ru

Dmitry V. Martynov, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, martinow.dmitr@yandex.ru

Tatyana S. Antonova, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, titatiana@gmail.com

Inna A. Blohina, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, inna-474@yandex.ru

Ilana M. Agranovich, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, ilana.agranovich@yandex.ru

Andrey V. Terskov, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, terskov.andrey@gmail.com

Oxana V. Semyachkina-Glushkovskaya, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, glushkovskaya@mail.ru

In our study on mice with an injection model of Alzheimer's disease (AD), beta-amyloid detection in the brain tissue was evaluated using immunohistochemistry and confocal analysis. An accumulation of toxic protein was shown in different areas of the brain, predominantly in the cortex and in the hippocampus (place of beta-amyloid injection). Neurofunctional tests were conducted to confirm the development of AD. It is uncovered that accumulation of  $\beta$ -amyloid in the brain was associated with development of the sensory, motor, coordinating disjunctions, and also with memory impairment in tested mice. Confocal analysis of the blood-brain barrier (BBB) permeability to fluorescent beta-amyloid revealed a significant leakage of beta-amyloid from the cerebral vessels into the brain tissues in mice with AD. The results indicate the effectiveness of the use of the Alzheimer's injection model in mice to study the non-genetic mechanisms of the development of a neurodegenerative disease associated with impaired BBB function. **Keywords:** Alzheimer's disease,  $\beta$ -amyloid(A $\beta$ ), immunohistochemical and confocal analysis, neuropsychological functions, blood-brain barrier, mice.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 18-75-10033).



## References

1. Yahno N. N., Zaharov V. V., Lokshina A. V., Koberskaya N. N., Mhitaryan E. A. *Demencii: ruk-vo dlya vrachej* [Dementia: a guide for doctors]. 3-e izd. Moscow, MEDpress-inform Publ., 2011. 272 p. (in Russian).
2. Parfenov V. A., Zaharov I. S. *Kognitivnye rasstrojstva* [Cognitive disorders]. Moscow, Remedium Publ., 2014. 192 p. (in Russian).
3. Leushina A. V., Nurullin L. F., Petuhova E. O., Zefirov A. L., Muhamed'yarov M. A. Adrenergic mechanisms of myocardial contractility regulation in the genetic model of Alzheimer's disease. *Kazan Medical Journal*, 2015, vol. 96, no. 1, pp. 50–55 (in Russian).
4. Koberskaya N. N. Alzheimer's disease: new diagnostic criteria and therapeutic aspects depending on the stage of the disease. *Medical Council*, 2017, no. 10, pp. 18–24 (in Russian).
5. Zagrebin V. L., Antoshkin O. N., Fedorova O. V., Sargsyan S. A. Pathogenetic mechanisms of Alzheimer's disease development. *Journal Volgograd State Medical University*, 2016, vol. 3, no. 59, pp. 7–12 (in Russian).
6. Ubhi K., Masliah E. Alzheimer's disease: recent advances and future perspectives. *J. Alzheimers Dis.* 2013, vol. 33, no. 1, pp. 185–194.
7. Kolobov V. V., Storozheva Z. I. Features of in vitro, in silico and transgenic models of Alzheimer's disease. *Annals of Clinical and Experimental Neurology*, 2014, vol. 8, no. 1, pp. 34–39 (in Russian).
8. Graeber M. B., Moran L. B. Mechanisms of cell death in neurodegenerative disease: fashion, fiction, and facts. *Brain Pathol.*, 2002, vol. 12, no. 3, pp. 385–390.
9. Grothet M., Heinsen H., Teipel S. J. Atrophy of the cholinergic basal forebrain over the adult age range and in early stages of Alzheimer's disease. *Biol. Psychiatry*, 2012, vol. 71, no. 9, pp. 805–813.
10. Hardy J., Allsop D. Amyloid deposition as the central event in the aetiology of Alzheimer's disease. *Trends Pharmacol. Sci.*, 1991, vol. 12, no. 10, pp. 383–388.
11. Mudheret A., Lovestone S. Alzheimer's disease-do tauists and baptists finally shake hands? *Trends Neurosci.*, 2002, vol. 25, no. 1, pp. 22–26.
12. Fluhreret R., Haass C. Intramembrane proteolysis by  $\gamma$ -secretase and signal peptide peptidases. Intracellular traffic and neurodegenerative disorders. *Springer*, 2009, pp. 11–26.
13. Farooque A. A. Neurodegeneration in neuronal trauma, neurodegenerative diseases, and neuropsychiatric disorders. Neurochemical aspects of neurotraumatic and neurodegenerative diseases. *Springer*, 2010, pp. 1–25.
14. Farooque A. A. Neurochemical aspects of neurodegenerative disease. Neurochemical aspects of neurotraumatic and neurodegenerative diseases. *Springer*, 2010, pp. 249–324.
15. McDonald M. P., Dahl E. E., Overmier J. B., Mantyh P., Cleary J. Effects of exogenous  $\beta$ -amyloid peptide on retention for special learning. *Behav. Neural Biol.*, 1994, vol. 62, pp. 60–67.
16. Yamada K., Nabeshima T. Animal models of Alzheimer's disease and evaluation of anti-dementia drugs. *Pharmacology & Therapeutics*, 2000, vol. 88, pp. 93–163.
17. Iqbal K., Bolognin S., Wang X., Basurto-Islas G., Blanchard J., Tung Y. C. Animal models of the sporadic form of Alzheimer's disease: focus on the disease and not just the lesions. *J. Alzheimers Dis.*, 2013, vol. 37, pp. 469–474.
18. Demetrius L. A., Magistretti P. J., Pellerin L. Alzheimer's disease: the amyloid hypothesis and the inverse Warburg test. *Front. Physiol.*, 2015, vol. 5, pp. 2–20.
19. Popugaeva E. A., Vlasova O. L., Bezprozvannyj I. B. The role of intracellular calcium in the development of Alzheimer's disease pathogenesis. *St. Peterburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*, 2014, vol. 1, no. 189, pp. 79–90 (in Russian).
20. Stutzmann G. E. The pathogenesis of Alzheimers disease is it a lifelong «calciumopathy»? *Neuroscientist*, 2007, vol. 13, no. 5, pp. 546–559.
21. Bezprozvanny I., Mattson M. P. Neuronal calcium mishandling and the pathogenesis of Alzheimer's disease. *Trends Neurosci.*, 2008. Vol. 31, no. 9, pp. 454–63.
22. Berridge M. J. Neuronal calcium signaling. *Neuron*, 1998, vol. 21, no. 1, pp. 13–26.
23. Chernyuk D. P., Vlasova O. L., Bezprozvannyj I. B., Popugaeva E. A. Reducing the number of amyloid plaques in the cerebral cortex of mice by hyperexpression of the protein STIM 2. *St. Peterburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*, 2016, vol. 253, no. 4, pp. 139–149 (in Russian).
24. Bogachuk A. P., Storozheva Z. I., Telegin G. B., Chernov A. S., Proshin A. T., Sherstnev V. V., Zolotarev Yu. A., Lipkin V. M. Specific activity of amide form of HLDf-6 peptide: study on transgenic model of Alzheimer's disease. *Acta Naturae*, 2017, vol. 33, no. 3, pp. 68–74 (in Russian).
25. Hardy J., Selkoe D. J. The amyloid hypothesis of Alzheimer's disease: progress and problems on the road to therapeutics. *Science*, 2002, vol. 297, no. 5580, pp. 353–356.
26. Bergmans B. A., De Strooper B.  $\gamma$ -secretases: from cell biology to therapeutic strategies. *Lancet Neurol.*, 2010, vol. 9, no. 2, pp. 215–226.
27. Iptyshev A. M., Gorina Ya. V., Lopatina O. L., Komleva Yu. K., Salmina A. B. Experimental models of Alzheimer's disease: advantages and disadvantages. *Siberian Medical Review*, 2016, vol. 4, no. 100, pp. 5–21 (in Russian).
28. Cai Z., Qiao P-F, Wan C-Q, Cai M., Zhou N-K, Li Q. Role of Blood-Brain Barrier in Alzheimer's Disease. *J Alzheimers Dis.*, 2018, vol. 63, no. 4, pp. 1223–1234. DOI: 10.3233/JAD-180098
29. Burgess A., Dubey S., Yeung S., Hough O., Eterman N., Aubert I., Hynynen K. Alzheimer disease in a mouse model: MR imaging-guided focused ultrasound targeted to the hippocampus opens the blood-brain barrier and improves pathologic abnormalities and behavior. *Radiology*, 2014, vol. 273, pp. 736–745.
30. Leinenga G., Götz J. Scanning ultrasound removes amyloid- $\beta$  and restores memory in an Alzheimer's disease mouse model. *Sci. Transl. Med.*, 2015, vol. 7, no. 278ra33.



31. Jordão J. F., Thévenot E., Markham-Coultes K., Scarcelli T., Weng Y. Q., Xhima K., O'Reilly M., Huang Y., McLaurin J., Hynynen K., Aubert I. Amyloid- $\beta$  plaque reduction, endogenous antibody delivery and glial activation by brain-targeted, transcranial focused ultrasound. *Exp. Neurol.*, 2013, vol. 248, pp. 16–29.
32. Sweeney M. D., Sagare A. P., Zlokovic B. V. Blood–brain barrier breakdown in Alzheimer disease and other neurodegenerative disorders. *Nature Reviews Neurology*, 2018, vol. 14, pp. 133–150.
33. Montagne A., Zhao Z., Zlokovic B. V. Alzheimer's disease: A matter of blood–brain barrier dysfunction? *J. of Exp. Med.*, 2017, vol. 214, no. 6, pp. 3151. DOI: 10.1084/jem.20171406
34. Haar M. J. van de, Jansen J. F., Jeukens C. R., Burgmans S., van Buchem M. A., Muller M., Hofman P. A. M., Verhey F. R. J., van Osch M. J. P., Backes W. H. Subtle blood-brain barrier leakage rate and spatial extent: Considerations for dynamic contrast-enhanced MRI. *Med. Phys.*, 2017, vol. 44, pp. 4112–4125.
35. Brundel M., Heringa S. M., de Bresser J., Koek H. L., Zwaneburg J. J., Kappelle L. J., Luijten P. R., Biessels G. J. High prevalence of cerebral microbleeds at 7Tesla MRI in patients with early Alzheimer's disease. *J. Alzheimers Dis.*, 2012, vol. 31, no. 2, pp. 259–263. DOI: 10.3233/JAD-2012-120364.
36. Heringa S. M., Sagare A. P., Zlokovic B. V., Koek H. L., Kappelle L. J., Biessels G. J. Utrecht Vascular Cognitive Impairment (VCI) Study Group. Multiple microbleeds are related to cerebral network disruptions in patients with early Alzheimer's disease. *J. Alzheimers Dis.*, 2014, vol. 38, no. 1, pp. 211–221. DOI: 10.3233/JAD-130542
37. Haar M. J. van de, Burgmans S., Jansen J. F., Van Osch M. J., Van Buchem M. A., Muller M., Hofman P. A. M., Verhey F. R. J., Backes W. H. Blood-Brain Barrier Leakage in Patients with Early Alzheimer Disease. *Radiology*, 2016, vol. 281, no. 2, pp. 527–535. DOI: 10.1148/radiol.2016152244
38. Haar M. J. van de, Jansen J. F., van Osch M. J., van Buchem M. A., Muller M., Wong S. M., Hofman P. A. M., Burgmans S., Verhey F. R. J., Backes W. H. Neurovascular unit impairment in early Alzheimer's disease measured with magnetic resonance imaging. *Neurobiol Aging.*, 2016, vol. 45, pp. 190–196. DOI: 10.1016/j.neurobiolaging.2016.06.006
39. Salmina A. B., Inzhutova A. I., Malinovskaya N. A., Petrova M. M. Endothelial dysfunction and repair in Alzheimer's type of neurodegeneration: neuronal and glial control. *J. Alzheimer's Dis.*, 2010, vol. 22, no. 1, pp. 17–36.
40. Nelson A. R., Sweeney M. D., Sagare A. P., Zlokovic B. V. Neurovascular dysfunction and neurodegeneration in dementia and Alzheimer's disease. *Biochim. Biophys. Acta*, 2016, vol. 1862, pp. 887–900.
41. Hellweg R., Gericke C. A., Jendroska K., Hartung H. D., Cervós-Navarro J. NGF content in the cerebral cortex of nondemented patients with amyloid plaques and in symptomatic Alzheimer's disease. *Int. J. Dev. Neurosci.*, 1998, vol. 16, pp. 787–794.
42. Chiaretti A., Barone G., Riccardi R., Antonelli A., Pezzotti P., Genovese O., Tortorolo L., Conti G. NGF, DCX, and NSE upregulation correlates with severity and outcome of head trauma in children. *Neurology*, 2009, vol. 72, pp. 609–616.
43. Calissano P., Amadoro G., Matrone C., Ciafre, S., Marolda R., Corsetti V., Ciotti M. T., Mercanti D., Di Luzio A., Severini C., Provenzano C., Canu N. Does the term 'trophic' actually mean anti-amyloidogenic? The case of NGF. *Cell Death Differ.*, 2010, no. 17, pp. 1126–1133.
44. Calissano P., Matrone C., Amadoro G. Nerve growth factor as a paradigm of neurotrophins related to Alzheimer's disease. *Dev. Neurobiol.*, 2010, vol. 70, no. 5, pp. 372–382.
45. Winkler J., Thal L. J. Effects of nerve growth factor treatment on rats with lesions of the nucleus basalis magnocellularis produced by ibotenic acid, quisqualic acid, and AMPA. *Exp. Neurol.*, 1995, vol. 136, no. 2, pp. 234–250.
46. Smith D. E., Roberts J., Gage F. H., Tuszynski M. H. Age-associated neuronal atrophy occurs in the primate brain and is reversible by growth factor gene therapy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, vol. 96, no. 19, pp. 10893–10898.
47. Povarnina P. Yu., Voroncova O. N., Gudasheva T. A., Ostrovskaya R. U., Seredenin S. B. The original peptide mimetics of nerve growth factor GK-2 restores impaired cognitive functions in rat models of Alzheimer's disease. *Actanaturae*, 2013, vol. 5, no. 3, pp. 88–95 (in Russian).
48. Colangelo A. M., Bianco M. R., Vitagliano L., Cavaliere C., Cirillo G., De Gioia L., Diana D., Colombo D., Redaelli C., Zaccaro L., Morelli G., Papa M., Sarmientos P., Alberghina L., Martegani E. A new nerve growth factor-mimetic peptide active on neuropathic pain in rats. *J. Neurosci.*, 2008, vol. 28, no. 11, pp. 2698–2709.
49. Obiany O., Ye K. Novel small molecule activators of the Trk family of receptor tyrosine kinases. *Biochim. Biophys. Acta*, 2013, vol. 1834, pp. 2213–2218.
50. Skaper S.D. The biology of neurotrophins, signalling pathways, and functional peptide mimetics of neurotrophins and their receptors. *CNS Neurol. Disord., DrugTargets*, 2008, vol. 7, pp. 46–62.
51. Scarpi D., Cirelli D., Matrone C., Castronovo G., Rosini P., Occhiato E. G., Romano F., Bartali L., Clemente A. M., Bottegoni G., Cavalli A., De Chiara G., Bonini P., Calissano P., Palamara A. T., Garaci E., Torcia M. G., Guarna A., Cozzolino F. Low molecular weight, non-peptidic agonists of TrkA receptor with NGF-mimetic activity. *Cell Death Dis.*, 2012, vol. 3, no. 7, pp. 339.

**Cite this article as:**

Zinchenko E. M., Klimova M. M., Shirokov A. A., Navolokin N. A., Martynov D. V., Antonova T. S., Blohina I. A., Agranovich I. M., Terskov A. V., Semyachkina-Glushkovskaya O. V. Changes in the Permeability of the Blood-Brain Barrier in the Development of Alzheimer's Disease in Mice. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 427–439 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-427-439>



УДК 574.587

## Особенности пространственного распределения донной фауны в р. Кан (приток Среднего Енисея, Красноярский край)

А. В. Андрианова, Е. Д. Карпова, М. П. Лепьявко



Андрианова Анна Владимировна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом технологического мониторинга природной среды, Институт вычислительного моделирования СО РАН; старший научный сотрудник, Красноярский филиал Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии (НИИЭРВ), andrav@icm.krasn.ru

Карпова Евгения Дмитриевна, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий отделом вычислительной математики, Институт вычислительного моделирования СО РАН; доцент кафедры вычислительных и информационных технологий, Сибирский федеральный университет, Красноярск, jane@icm.krasn.ru

Лепьявко Максим Павлович, бакалавр кафедры вычислительных и информационных технологий, Сибирский федеральный университет, Красноярск, maxlerpavko@gmail.com

В реках бассейна Енисея донные беспозвоночные животные играют основную роль в питании большинства сибирских ценных видов рыб. Представлены современные материалы о зообентосе р. Кан (один из крупных притоков Енисея в его среднем течении). Преимущество для развития получил лито-псаммо-реофильный биоценоз донных беспозвоночных животных, в котором зафиксировано 99 видов и форм. Общая численность зообентоса сформирована за счет поденок, ручейников и хирономид, биомасса – за счет ручейников и поденок. Корреляционный анализ выявил согласованное варьирование показателей численности структурообразующих отрядов насекомых (поденка, веснянок и ручейников). Кластеризация данных на уровне численности семейств выявила согласованность с географическим районированием р. Кан и сменой гидрологических условий. По продольному профилю реки наблюдалась смена доминирующих семейств среди поденок в ряду *Heptageniidae* – *Ephemerellidae* – *Ephemeridae*, семейств ручейников – от *Glossosomatidae* к *Hydropsychidae*. Температура воды в период исследования обуславливала до 30% дисперсии численности веснянок, двукрылых и группы «прочие». Для ручейников более значимо влияние растворенного в воде кислорода (20% объясненной дисперсии). Исследованный участок р. Кан представляет собой ритраль, при этом среднее течение характеризуется как метаритраль, а нижнее течение носит смешанные черты метаритрали и гипоритрали в связи с ландшафтно-геоморфологическими особенностями.

**Ключевые слова:** реофильный зообентос, таксономическая структура, пространственное распределение, кислород, температура, ритраль, р. Кан, бассейн Енисея.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-440-452>

Зообентос – один из важнейших элементов экосистем континентальных водоемов и водотоков. Донные беспозвоночные способствуют естественному самоочищению вод и хорошо отражают происходящее изменение внешней среды, в том числе и антропогенного характера. Кроме того, зообентос – важная составляющая кормовой базы большинства видов сибирских рыб (осетровых, сиговых, хариусовых, карповых и др.), а по уровню его развития можно судить о потенциальной рыбопродуктивности водоемов, зависящей от количества доступного корма для рыб-бентофагов [1].

В результате широко развернувшегося гидростроительства бассейн Енисея превращен в каскад крупнейших в мире водохранилищ, что повлекло за собой коренное изменение гидрологического, гидрохимического и гидробиологического режимов [2–5]. Кроме того, водотоки бассейна Енисея испытывают многогранную антропогенную нагрузку, получая широкий спектр загрязнения и подвергаясь техногенному морфогенезу. Происходящая экологическая перестройка в сообществах гидробионтов требует углубленного изучения и мониторинга как для оценки наносимого экологического ущерба, так и для выработки научных основ стратегии преодоления негативных последствий и восстановления биологического потенциала бассейна Енисея.

Наиболее емкие сведения о сообществах донных беспозвоночных водотоков бассейна Енисея получены еще в середине прошлого столетия [6, 7]. Последующие исследования в полной мере не отражают представления о современном состоянии зообентоса, поскольку носили фрагментарный характер, велись преимущественно в Енисее [4, 8, 9] и в меньшей степени посвящены его притокам [10–11]. В то же время развитие Сибири в новых социально-экономических условиях выдвигает требование более точных, современных и конкретных количественных сведений о биологических ресурсах. Анализ закономерностей пространственного распределения сообществ гидробионтов относится к фундаментальным задачам экологии и гидробиологии [12, 13].





Цель работы – анализ пространственной структурированности сообществ реофильного зообентоса на примере р. Кан (приток Енисея в его среднем течении). Проведенное исследование дополнит имеющиеся сведения современными данными о количественном распространении зообентоса в бассейне Енисея.

### Материалы и методы

Донные сообщества р. Кан исследовали в сентябре 2015 г. в период максимальных количественных показателей зообентоса. По литературным данным [14], в типологически сходных водотоках бассейна Енисея в сентябре увеличивается численность за счет рождения нового поколения, а биомасса по сравнению с августом возрастает в 2,5 раза.

Река Кан – один из крупных притоков Енисея в его среднем течении, которое простирается от устья р. Тубы до устья р. Ангары. Кан берет начало на северных склонах Восточного Саяна, в горном массиве Канское Белогорье, где сливаются рр. Тихий и Дикий Кан. Впадает в Енисей с правого берега, в 108 км ниже г. Красноярск. Длина русла – 630 км, водозабор – 37 тыс. км<sup>2</sup>. Река полноводная, имеет множество притоков, течение извилистое, паводки вероятны даже летом. Кан принято подразделять на три больших участка: в верхнем течении река течет на север, в среднем на северо-запад, в нижнем – строго на запад. Среднее течение начинается примерно с устья реки Пезо и заканчивается в районе г. Канска.

В верховьях на участке протяженностью до 25 км Кан представляет собой горную реку с быстрым течением, порогами и крутыми берегами. Скорость течения достигает до 28 км/ч. После слияния с р. Кирели Кан становится более спокойным и широким, со множеством островов. Ниже впадения р. Агул на протяжении 15 км река протекает по широкой долине, скорость течения падает до 7–8 км/ч. На участке прорыва через Енисейский кряж (75 км ниже г. Канска) снова превращается в горную реку с узким порожистым руслом, протекающую в глубоком ущелье на протяжении 140 км. На этом участке имеется несколько порогов, скорость течения на них достигает 14 км/ч. Лишь в самом низовье, после Большого порога, река становится равнинной.

Ширина реки в верховье не превышает 100 м, наиболее просторное место русла – у г. Канска (390 м), в устье ширина реки достигает 300 м. Глубина Кана на участке от устья до г. Канска составляет 2–6 м, выше по течению глубина существенно уменьшается. На расстоянии 98 км

от устья река зарегулирована плотиной низконапорного гидроузла Красноярской ГРЭС-2. Подпор вверх по течению распространяется на 15 км от гидроузла, средняя глубина водохранилища 3.0–4.5 м.

Кан – река промышленная, местами густо заселенная, сплавная и частично судоходная. Наиболее крупные населенные пункты (гг. Канск и Зеленогорск) расположены в нижнем течении. Как следствие, на участке от г. Канска до устья отмечены высокие значения БПК<sub>5</sub>, что указывает на органическое загрязнение. Кроме того, река в нижнем течении значительно загрязнена нефтепродуктами, медью, алюминием, марганцем и соединениями железа. Величина УКИЗВ (удельный комбинаторный индекс загрязненности воды) оценивает воду в р. Кан как «очень загрязненная» класса качества 3 «б» и «загрязненная» класса 4 «а» [15].

Пробы зообентоса собирали на участке реки протяженностью около 450 км в среднем и нижнем течении на 9 станциях (табл. 1). Для каждой станции регистрировали температуру воды, содержание кислорода и тип грунта. Пробы отбирали в рипали водотока круговым скребком Дулькейта с площадью захвата 1/9 м<sup>2</sup> и бентометром с площадью захвата 1/16 м<sup>2</sup>. Промывка проб осуществлялась через мельничный газ № 28, в полевых условиях организмы фиксировали 80% этиловым спиртом.

При анализе структуры сообществ использовали классификацию М. А. Чельцова-Бебутова в модификации В. Я. Леванидова [16]. Индекс видового разнообразия Шеннона рассчитывали по численности видов.

Анализ биотических взаимодействий внутри бентосных сообществ проводился по двум показателям: численность основных таксономических групп и их доля в общей численности зообентоса. Поскольку по критерию Шапиро – Уилка была отвергнута гипотеза о нормальности распределения данных, то использовался коэффициент ранговой корреляции Спирмена, который считался значимым при  $p < 0,05$ . При оценке степени влияния температуры воды и содержания кислорода на численность основных таксономических групп зообентоса использовался многофакторный линейный регрессионный анализ. Коэффициент детерминации считался статистически значимым при  $p < 0,05$ . Для исследования пространственной структуры донных сообществ использовалась кластеризация методом иерархической агломерации. Внутрикластерное расстояние (между станциями) рассчитывалось в евклидовой метрике, межкластерное – по



Таблица 1 / Table 1

**Характеристика станций отбора проб зообентоса на р. Кан /  
Characteristics of the zoobenthos sampling stations on the river Khan**

№ станции / Station number	Место отбора (от верховья к низовью) / Place of samling (from the upper reach to the lower reach)	Координаты / Coordinates	t, °C	O <sub>2</sub> , мг/л / O <sub>2</sub> , mg/l
1	5 км ниже д. Кан-Оклер / 5 km below the village Khan-Okler	N 55°13'28" E 95°8'7"	16,5	10,1
2	2 км выше д. Александровка / 2 km above the Aleksandrovka village	N 55°33'24" E 95°24'15"	18,6	10,4
3	д. Подьянда / Podyanda village	N 55°47'21" E 95°47'48"	16,5	8,9
4	д. Белоярск / Belayarsk village	N 56°15'14" E 95°24'57"	14,5	11,5
5	5 км выше г. Зелезнодорожск / 5 km above the town of Zeleznogorsk	N 56°14'22" E 95°24'44"	14,0	10,8
6	Нижний бьеф Красноярской ГРЭС-2 / Lower downstream of Krasnoyarsk State District Power Station-2	N 56°9'27" E 94°28'16"	16,6	10,6
7	д. Сокаревка / Sokarevka village	N 56°9'26" E 94°27'15"	16,7	9,5
8	Ниже устья р. Немкина / Below the mouth of the river Nemkina	N 56°19'36" E 94°0'41"	13,5	9,9
9	Устье р. Порожная / The mouth of the river Porozhnaya	N 56°27'15" E 93°57'8"	12,1	9,3

методу Варда. Кластеризация проводилась по двум показателям: доля основных таксонов в общей численности зообентоса и прологарифмированная численность каждого семейства. Во избежание появления логарифма нуля перед логарифмированием к каждой величине прибавлялась единица. Статистическая обработка данных проводилась на языке Python 3.7.2 с использованием библиотек scipy (<https://scipy.org>) и scikit-learn (<https://scikit-learn.org/>).

### Результаты и их обсуждение

Изучение таксономической структуры сообществ лежит в основе исследований пространственной организации биоты. В р. Кан преобладают каменисто-галечные и каменисто-пес-

чаные грунты, локально по берегам произрастает высшая водная растительность. Преимущество для развития получил лито-псаммо-реофильный биоценоз донных беспозвоночных животных, в котором на момент исследования зафиксировано 99 видов и форм надвидового ранга (табл. 2). Максимальным числом видов представлены хирономиды и ручейники (27 и 23 соответственно), на втором месте поденки (18). Отряды веснянок, двукрылых (за исключением хирономид) и класс олигохет включали по 6–9 видов. Остальные малочисленные и редко встречаемые бентонты (брюхоногие и двустворчатые моллюски, амфиподы, пиявки, стрекозы, водяные клещи, клопы, жуки) объединены в группу «прочие», число видов в этих таксонах не превышало 3.

Таблица 2 / Table 2

**Таксономический состав зообентоса в р. Кан  
The taxonomic composition of zoobenthos in the river Khan**

Таксономический состав / Taxonomic composition	Станции отбора проб зообентоса / Zoobenthos sampling stations								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кл. Gastropoda									
1. <i>Choanomphalus riparius</i> (Westerlund, 1865)						+			
2. <i>Cincinna piscinalis</i> (Müller, 1774)					+		+		
3. <i>Lymnaea ovata</i> (Draparnaud, 1805)		+		+			+		+
Кл. Bivalvia									
4. <i>Euglesa</i> sp.					+		+		
Кл. Oligochaeta									
5. <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i> Claparede, 1862				+	+				+



Продолжение таблицы 2 / Continuation of the table 2

Таксономический состав / Taxonomic composition	Станции отбора проб зообентоса / Zoobenthos sampling stations								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6. <i>Lumbriculus variegatus</i> (O. F. Müller, 1773)				+				+	+
7. <i>Ohidonais serpentina</i> (O. F. Müller, 1773)					+				
8. <i>Spirosperma ferox</i> Eisen, 1879		+		+	+			+	
9. <i>Stylogdrilus heringianus</i> Claparede, 1862						+			
10. <i>Tubifex tubifex</i> (O. F. Müller, 1773)					+			+	
Кл. Hirudinea									
11. <i>Erpobdella octoculata</i> (L., 1758)				+		+	+		+
Кл. Arachnida П/кл. Acarina									
12. Сем. Hydrachnidae	+	+	+	+	+		+		
Кл. Crustacea									
13. <i>Gmelinoides fasciatus</i> (Stebbing, 1899)									+
Кл. Insecta Отр. Ephemeroptera									
14. <i>Baetis</i> gr. <i>fuscatus</i>	+			+				+	
15. <i>Caenis</i> sp.						+			
16. <i>Choroterpes altiocolus</i> (Kluge, 1984)							+	+	+
17. <i>Cloeon</i> sp.				+					
18. <i>Ecdyonurus abracadabrus</i> Kluge, 1983				+			+		
19. <i>Epeorus</i> gr. <i>pellucidus</i>	+	+	+			+		+	
20. <i>Ephemera sachalinensis</i> Matsumura, 1911		+	+	+	+	+	+	+	+
21. <i>Ephemerella lenoki</i> Tshernova, 1952		+	+	+				+	+
22. <i>Heptagenia flava</i> Rostock, 1878					+				
23. <i>Heptagenia sulfurea</i> (Müller, 1776)		+	+	+	+	+		+	+
24. <i>Leptophlebia chocolate</i> (Imanishi, 1937)		+							
25. <i>Potamanthus luteus</i> (L., 1767)			+	+	+	+	+	+	+
26. <i>Rhithrogena</i> gr. <i>lepnevae</i>	+		+	+		+		+	
27. <i>Rhithrogena hirasana</i> (Imanishi, 1935)	+								
28. <i>Rhithrogena</i> sp.	+	+							
Отр. Plecoptera									
29. <i>Agnetina</i> Klapálek, 1907		+		+					
30. <i>Alloperla deminuta</i> Zapékina-Dulkeit, 1970								+	
31. <i>Arcynopteryx</i> Klapálek, 1904	+	+	+	+		+		+	
32. <i>Diura</i> Billberg, 1820		+							
33. <i>Kamimuria</i> Klapálek, 1907	+								
34. <i>Megaricus</i> Klapálek, 1912	+								
35. <i>Paragnetina flavotincta</i> McLachlan, 1872		+						+	
36. <i>Pteronarcus reticulata</i> (Burmeister, 1839)	+	+						+	
37. <i>Taeniopteryx</i> Pictet, 1841		+					+		
Отр. Trichoptera									
38. <i>Agapetus</i> sp.		+							
39. <i>Apatania zonella</i> (Zetterstedt, 1840)		+	+	+		+			+
40. <i>Arctopsyche ladogensis</i> (Kolenati, 1859)	+	+	+					+	
41. <i>Brachycentrus subnubilis</i> Curtis, 1834					+	+			
42. <i>Ceraclea annulicornis</i> (Stephens, 1836)		+							
43. <i>Ceraclea</i> sp.				+					
44. <i>Ceratopsyche kozhantschikovi</i> (Martynov, 1924)	+		+					+	



Продолжение таблицы 2 / Continuation of the table 2

Таксономический состав / Taxonomic composition	Станции отбора проб зообентоса / Zoobenthos sampling stations								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45. <i>Ceratopsyche nevae</i> (Kolenati, 1858)	+	+	+	+		+		+	
46. <i>Glossosoma</i> sp.	+	+	+						
47. <i>Goera</i> sp.		+		+		+	+		+
48. <i>Hydropsyche contubernalis</i> MacLachlan, 1865				+					
49. <i>Hydropsyche pellucidula</i> Curtis, 1934						+	+		
50. <i>Lepidostoma hirtum</i> (F., 1775)			+	+		+			+
51. <i>Leptoceridae</i> sp. sp.			+						
52. <i>Mystacides dentatus</i> Martynov, 1924				+				+	+
53. <i>Neureclipsis bimaculata</i> (L., 1758)			+					+	
54. <i>Polycentropus flavomaculatus</i> Pictet, 1834			+		+	+			
55. <i>Potamyia</i> Banks, 1900	+			+		+			
56. <i>Psychomyia</i> sp.		+	+	+		+	+		
57. <i>Rhyacophila impar</i> Martynov, 1914	+	+	+	+				+	
58. <i>Sericostoma</i> Latreille, 1825		+		+	+	+	+		+
59. <i>Setodes</i> sp.				+	+	+	+		+
60. <i>Stenopsyche marmorata</i> Navás, 1920	+	+	+					+	
Отр. Odonata									
61. <i>Ophiogomphus obscurus</i> Bartenef, 1930		+							
62. <i>Nihonogomphus ruptus</i> Selys, 1857					+				
Отр. Coleoptera									
63. <i>Haliphus</i> sp. (Larvae)					+				
64. <i>Dytiscidae</i> sp. sp. (Larvae)				+					
Отр. Heteroptera									
65. <i>Aphelocheirus aestivalis</i> (F., 1794)				+	+		+		+
66. <i>Aphelocheirus nawae</i> Nawa, 1905				+					
Отр. Diptera									
67. <i>Anthocha vitripennis</i> (Meigen, 1830)		+							
68. <i>Atherix ibis</i> (F., 1798)		+			+		+	+	+
69. <i>Ceratopogonidae</i> sp. sp.	+	+		+	+	+	+		
70. <i>Hexatoma bicolor</i> (Meigen, 1818)			+		+			+	
71. <i>Limoniidae</i> sp. sp.	+								
72. <i>Tabanus</i> sp.				+					
73. <i>Tipula lateralis</i> Meigen, 1804					+				+
Сем. Chironomidae									
Подсем. Tanypodinae									
74. <i>Procladius ferrugineus</i> Kieffer, 1919					+				
75. <i>Tanypodinae</i> sp. sp.	+	+	+	+	+	+			
Подсем. Diamesinae									
76. <i>Potthastia longimana</i> Kieffer, 1922								+	
77. <i>Sympotthastia fulva</i> (Johannsen, 1921)		+							
Подсем. Prodiamesinae									
78. <i>Monodiamesa bathyphila</i> (Kieffer, 1918)		+		+					
Подсем. Orthocladiinae									
79. <i>Cricotopus algarum</i> Kieffer, 1911				+					
80. <i>Cricotopus (Isocladius)</i> sp.	+	+	+	+					
81. <i>Epoicocladius flavens</i> (Malloch, 1915)				+	+	+	+		+
82. <i>Euryhapsis</i> sp.	+								



Окончание таблицы 2 / End of table 2

Таксономический состав / Taxonomic composition	Станции отбора проб зообентоса / Zoobenthos sampling stations								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
83. <i>Nanocladius</i> gr. <i>bicolor</i>	+								
84. <i>Orthocladius rhyacobi</i> Kieffer, 1911									
85. <i>Orthocladius</i> sp.		+	+	+					
86. <i>Synorthocladius semivirens</i> (Kieffer, 1909)		+	+			+			
87. <i>Tvetenia</i> gr. <i>discoloripes</i>		+				+			
Подсем. Chironomine									
88. <i>Chironomus</i> sp.					+		+		
89. <i>Cladotanytarsus</i> gr. A	+								
90. <i>Cladotanytarsus</i> gr. <i>vanderwulpi</i>				+					
91. <i>Cryptochironomus</i> gr. <i>defectus</i>				+	+		+		+
92. <i>Microtendipes pedellus</i> (De Geer, 1776)		+	+	+			+		+
93. <i>Polypedilum bicrenatum</i> Kieffer, 1921					+				
94. <i>Polypedilum scalaenum</i> (Schrank, 1803)		+		+					
95. <i>Rheotanytarsus</i> sp.			+	+					
96. <i>Robackia demeijerei</i> (Kruseman, 1933)	+								
97. <i>Sergentia</i> gr. <i>coracina</i>		+	+						
98. <i>Stempellina almi</i> (Brundin, 1947)	+								
99. <i>Stictochironomus</i> sp.							+		
Общее количество таксонов / Total taxa number	26	40	28	44	28	26	23	25	22

Наиболее богатый видовой состав отмечен на станциях 2 и 4 (40 и 44 вида соответственно), на остальных станциях определено от 22 до 28 таксонов. Максимальный индекс видового разнообразия Шеннона выявлен на ст. 2 (3.77 бит/экз.), минимальные значения зафиксированы в нижнем бьефе Красноярской ГРЭС-2 на ст. 6 и 7 (2.74 и 2.77 бит/экз. соответственно). В сообществах зообентоса на остальных станциях индекс Шеннона в среднем варьировал незначительно (3.11–3.24 бит/экз.).

Общая численность зообентоса сформирована за счет трех отрядов насекомых: поденки

и ручейники вносили по 31%, двукрылые (преимущественно хирономиды) – 23%. Наибольшая доля в общей биомассе принадлежала ручейникам – 44%, на втором месте оказались поденки – 24% (рис. 1). В низовье увеличилось количество олигохет, что связано с увеличением доли илистых фракций в гранулометрическом составе донных отложений. Распространение олигохет в горных водотоках ограничено преобладанием непригодных для их жизни каменистых грунтов.

Известно, что в реках по мере удаления от истока происходит закономерное изменение среды обитания гидробионтов, что влечет за собой

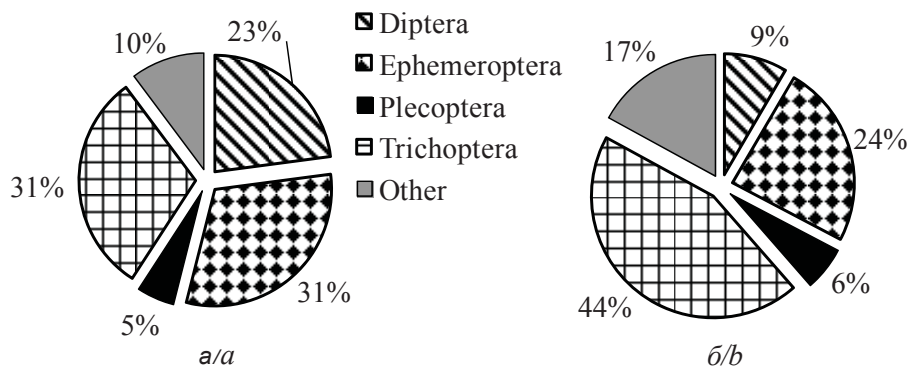


Рис. 1. Соотношение основных групп зообентоса в р. Кан: а – по численности; б – по биомассе

Fig. 1. The ratio of the zoobenthos main groups in the river Khan (a – by abundance; b – by biomass)



гетерогенность видовой структуры сообществ по продольному профилю реки [17–19]. Характер этого изменения имеет две формы – постепенную и скачкообразную; последняя связана, как правило, с локальным влиянием внешних факторов. В бентоценозах р. Кан наблюдалась постепенная смена доминирующих комплексов. В верхнем течении на ст. 1 количественно преобладали поденки *Rhithrogena* gr. *lepnevae*, ручейники *Glossosoma* sp. и веснянки *Arcynopteryx*. Уже на следующей станции 2, расположенной в среднем течении, выявлена перестройка доминирующего комплекса, в который вошли хирономиды *Microtendipes pedellus*, поденки *Ephemerella lenoki*, ручейники *Ceratopsyche nevae* и двукрылые *Anthocha vitripennis*. Ниже по течению (ст. 3) продолжали лидировать *E. lenoki*, *Rh.* gr. *lepnevae* и *C. nevae*, при этом хирономиды *M. pedellus* покинули доминирующий комплекс.

Последующие станции отбора проб расположены в нижнем течении Кана, которое характеризуется высокими скоростями течения и узким порожистым руслом, поскольку ниже г. Канская река прорывается через Енисейский кряж. Донная фауна на ст. 4 носит переходный характер между сообществами верхнего и нижнего участков. Наряду с новыми доминантами (поденки *Ephemerella sachalinensis*, ручейники *Sericostoma* sp., олигохеты *Lumbriculus variegatus*) лидерство сохраняют и виды из верховья (*Rh.* gr. *lepnevae* и *C. nevae*). На ст. 5 (район г. Зеленогорска) наибольшей численности в сообществе достигали олигохеты р. *Limnodrilus* и, по-прежнему, поденки *E. sachalinensis*; однократно лидировали *Potamanthus luteus*. В нижнем бьефе Красноярской ГРЭС-2 повсеместно распространена поденка *E. sachalinensis*, совместно с ней на ст. 6 доминирующий комплекс составляли ручейники *Setodes* sp., а на ст. 7 – хирономиды *M. pedellus*. Следует отметить, что хирономиды *M. pedellus* относятся к эвритопным видам, которые обитают не только в проточных, но и в стоячих водоемах, например в озерах Волжского бассейна [20] и непосредственно в Енисее [4].

Станция 8 расположена в районе Большого Канского порога, где река вновь приобретает горный характер. В донных сообществах опять повышается роль видов, характерных для верхнего течения: *E. lenoki*, *Rh.* gr. *lepnevae* и *C. nevae*. Совместно с ними ядро бентоценоза формировали двукрылые *Atherix ibis*. В низовье исследованного участка (ст. 9) поденки *E. sachalinensis* опять заняли лидирующие позиции. Наряду с ними увеличилось количество олигохет (*L. variegatus* и р. *Limnodrilus*), что характерно

для нижнего течения рек. Только здесь обнаружены амфиподы байкальского происхождения *Gmelinoides fasciatus*, которые заходят в устья притоков из Енисея.

Биомассу в верховье реки формировали малочисленные, но крупные особи веснянок (*Pteronarcus reticulata*, *Kamimuria*) и ручейников (*Stenopsyche marmorata*, *Arctopsyche ladogensis*). Ниже по течению доминирование ручейников продолжалось, при этом добавились представители сем. *Hydropsychidae*. На ст. 5–7 основу биомассы составляли крупные поденки *E. sachalinensis* и *Potamanthus luteus*; на ст. 9 к ним добавились брюхоногие моллюски.

Количественные характеристики зообентоса колебались от 0,3 до 3,5 тыс. экз./м<sup>2</sup> и от 0,8 до 4,4 г/м<sup>2</sup>. В пространственной динамике численности и биомассы (табл. 3) четко выделяются два пика: на станциях 2 (д. Александровка) и 4 (д. Белоярск). Средняя численность здесь составила 2,4 тыс. экз./м<sup>2</sup>, биомасса – 28 и 20 г/м<sup>2</sup> соответственно. На станции 2 увеличилась численность хирономид и биомасса ручейников; на станции 4 основу численности и биомассы вносили поденки и ручейники. Следует отметить, что донные сообщества на станциях 2 и 4 характеризовались не только высокой плотностью, но и высоким видовым разнообразием.

При формировании структурной организации сообществ биотические взаимодействия, несомненно, имеют огромное значение. Анализ структуры бентосных сообществ, основанный на соотношении величин численности основных крупных таксонов, выявил ряд статистически достоверных закономерностей. В частности, согласованно варьировали показатели численности структурообразующих отрядов насекомых (поденок, веснянок и ручейников); двукрылые насекомые положительно коррелировали лишь с веснянками (рис. 2). Максимальный коэффициент корреляции  $R = 0,65$ , соответствующий «заметной» зависимости по шкале Чеддока, выявлен для пары «поденки – ручейники».

Известно, что видовой состав и обилие бентоса зависят от многих факторов, из которых наибольшее значение имеют глубина, скорость течения, температура воды, колебания уровня, характер грунта, степень развития растительности и др. [13, 18, 21]. Множественный линейный регрессионный анализ позволяет определить вес вклада каждого фактора и исследовать зависимость биологической характеристики от рассчитанного по уравнению регрессии показателя, учитывающего все включенные в анализ факторы водной среды. В результате линейного регрес-

Таблица 3 / Table 3

**Численность (в числителе, экз./м<sup>2</sup>) и биомасса (в знаменателе, г/м<sup>2</sup>) основных групп зообентоса в р. Кан**  
**The abundance (in the numerator, ind./m<sup>2</sup>) and biomass (in the denominator, g/m<sup>2</sup>) of the zoobenthos main groups in the river Khan**

№ станции / Station number	Двукрылые / Diptera	Поденки / Ephemeroptera	Веснянки / Plecoptera	Ручейники / Trichoptera	Прочие / Others	Общее / Total
1	<u>112</u> 0.11	<u>587</u> 0.60	<u>203</u> 2.43	<u>411</u> 3.94	<u>32</u> 0.03	<u>1344 ± 82</u> 7.10 ± 1.29
2	<u>1104</u> 4.57	<u>427</u> 1.26	<u>224</u> 2.17	<u>571</u> 14.9	<u>53</u> 4.95	<u>2379 ± 551</u> 27.7 ± 6.95
3	<u>155</u> 0.59	<u>400</u> 0.79	<u>5</u> 0.02	<u>235</u> 1.71	<u>11</u> 0.01	<u>805 ± 211</u> 3.12 ± 1.41
4	<u>267</u> 0.35	<u>731</u> 6.68	<u>53</u> 0.32	<u>1051</u> 8.03	<u>320</u> 4.94	<u>2421 ± 571</u> 20.3 ± 5.34
5	<u>160</u> 0.86	<u>213</u> 2.52	–	<u>37</u> 0.22	<u>288</u> 1.85	<u>699 ± 195</u> 5.45 ± 1.76
6	<u>64</u> 0.06	<u>315</u> 4.04	<u>5</u> 0.05	<u>539</u> 1.90	<u>21</u> 0.30	<u>944 ± 147</u> 6.36 ± 1.33
7	<u>357</u> 0.42	<u>293</u> 4.57	<u>5</u> 0.02	<u>155</u> 0.56	<u>43</u> 1.47	<u>853 ± 312</u> 7.03 ± 2.86
8	<u>203</u> 0.89	<u>208</u> 0.70	<u>64</u> 0.70	<u>187</u> 11.4	<u>16</u> 0.03	<u>677 ± 203</u> 13.7 ± 2.89
9	<u>43</u> 0.31	<u>165</u> 2.39	–	<u>112</u> 0.38	<u>315</u> 2.93	<u>635 ± 139</u> 6.01 ± 0.85

Примечание. Прочерк – группа беспозвоночных животных отсутствует; ± – доверительные интервалы средних арифметических значений.

Note. – a group of invertebrates is absent; ± confidence intervals of arithmetic mean values.

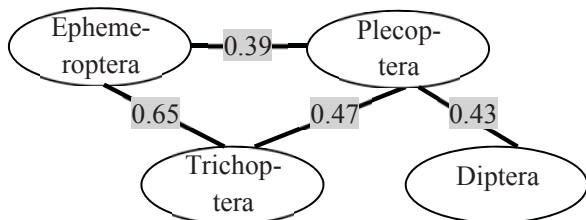


Рис. 2. Корреляционные графы взаимосвязей между численностью основных таксономических групп зообентоса (серым цветом обозначены статистически значимые коэффициенты корреляции Спирмена при  $p < 0,05$ )

Fig. 2. Correlation graphs of the relationships between the abundance of the zoobenthos main taxonomic groups (gray color indicates the statistically significant Spearman correlation coefficients at  $p < 0.05$ )

сионного анализа определена степень влияния температуры воды и содержания кислорода на численность основных таксономических групп зообентоса (табл. 4). Максимальная доля вариации данных объяснялась температурой воды: 23, 27 и 31% численности отрядов веснянок, двукрылых и группы «прочие» соответственно. Значения коэффициентов детерминации в отношении кислорода оказались ниже, чем для температуры. Лишь для ручейников кислород статистически значимо обуславливал 22% из-

менчивости их численности. При объединении факторов (температура воды и содержание кислорода) процент объясненной дисперсии незначительно увеличивался.

Анализ структуры донных сообществ на разных участках р. Кан методом агломеративной кластеризации на основе доли крупных таксонов в общей численности зообентоса (рис. 3, а) выявил наличие четырех кластеров, каждый из которых характеризуется доминированием той или иной группы беспозвоночных (поденки, ручейники, двукрылые или «прочие»).

Кластеризация данных на уровне прологарифмированной численности семейств (см. рис. 3, б) выявила три кластера, которые согласуются с географическим районированием р. Кан и сменой гидрологических условий. В первый кластер выделена ст. 1, расположенная в верхней части среднего течения, где река имеет еще явно выраженный горный характер. В зообентосе преимущество имели поденки семейства Heptageniidae, а также ручейники семейств Agtopsychidae и Glossosomatidae. В этот же кластер попала станция 8, расположенная в нижнем течении в районе Большого Канского порога. Здесь в условиях бурного течения, как и на ст. 1, лидировали поденки семейства Heptageniidae. Во



Таблица 4 / Table 4

**Коэффициенты множественной детерминации ( $R^2$ ) численности основных таксономических групп в зообентосе р. Кан и гидрологических показателей**  
**Coefficients of multiple determination ( $R^2$ ) of the main taxonomic groups abundance in zoobenthos in the river Khan and hydrological indicators**

Группа животных / Group of animals	Температура / Temperature		Кислород / Oxygen		Температура + кислород / Temperature + Oxygen	
	$R^2$	$p$ -уровень	$R^2$	$p$ -уровень	$R^2$	$p$ -уровень
Двукрылые / Diptera	<b>0,31</b>	0,003	0,04	0,34	<b>0,34</b>	0,007
Поденки / Ephemeroptera	0,08	0,15	0,12	0,07	0,20	0,07
Веснянки / Plecoptera	<b>0,23</b>	0,01	0,02	0,46	<b>0,25</b>	0,03
Ручейники / Trichoptera	0,05	0,29	<b>0,22</b>	0,01	<b>0,26</b>	0,03
Прочие / Others	<b>0,27</b>	0,006	0,09	0,13	<b>0,37</b>	0,004

Примечание. Жирным шрифтом выделены статистически значимые коэффициенты детерминации ( $p < 0,05$ ).  
 Note. Statistically significant coefficients of determination ( $p < 0,05$ ) are marked in bold.

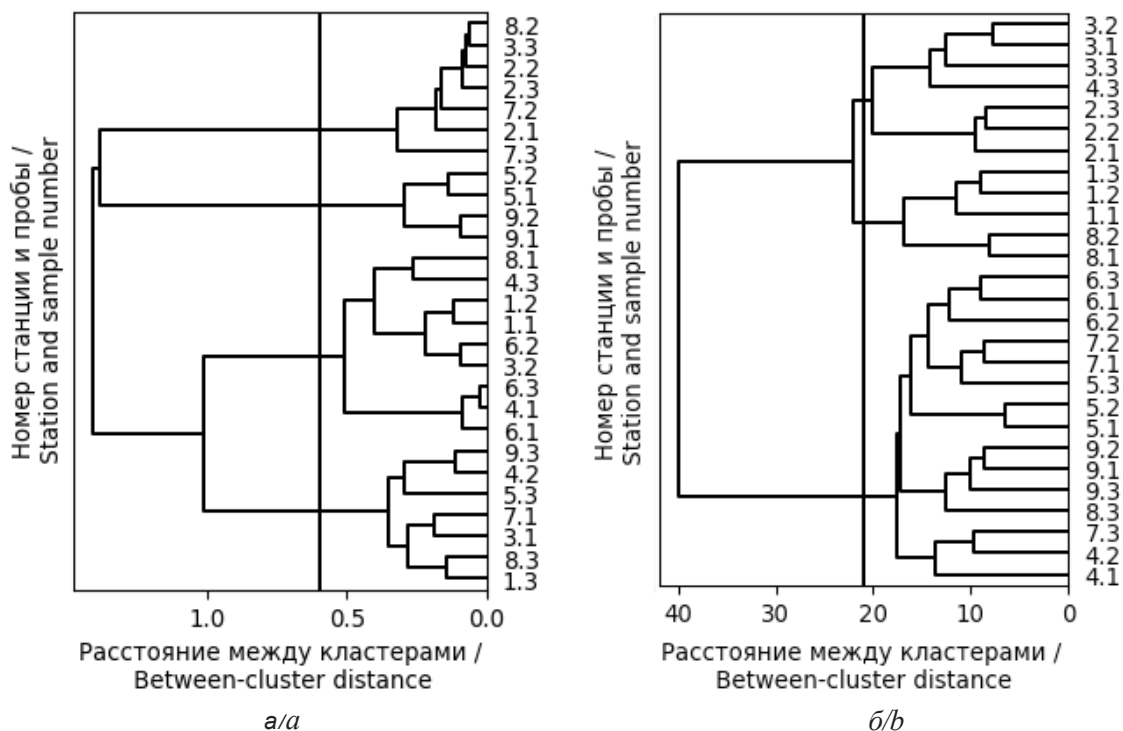


Рис. 3. Результаты кластерного анализа по методу Варда структурной организации сообществ зообентоса на различных станциях в р. Кан: *a* – по доле основных таксонов в общей численности зообентоса; *b* – по логарифмированной численности семейств

Fig. 3. The results of cluster analysis by the Ward method of structural organization of zoobenthos communities at various stations in the river Khan: *a* – according to the proportion of major taxa in the total abundance of zoobenthos; *b* – by the logarithmic abundance of families

второй кластер объединились станции 2 и 3, где река вступает в Канско-Рыбинскую котловину и течет спокойно по широкой долине Канской лесостепи, в русле много островов. Среди поденок здесь доминировали представители семейства Ephemereidae, среди ручейников – Hydropsy-

chidae и Stenopsychidae. Остальные станции (4–7 и 9), расположенные в нижнем течении реки, сформировали третий кластер. При этом в отряде поденок явное преимущество имело семейство Ephemereidae, в частности *E. sachalinensis*, приуроченность которой именно к нижнему течению





наблюдалась и в реках Южной Кореи [22]. В р. Кан *E. sachalinensis* распространилась, очевидно, из Енисея, где этот вид доминирует не только среди поденок, но зачастую и в сообществах зообентоса [4].

Таким образом, в р. Кан по продольному профилю наблюдалась смена доминирующих семейств среди поденок в ряду Neptageniidae – Ephemerellidae – Ephemeridae, семейств ручейников – от Glossosomatidae к Hydropsychidae. Аналогичная закономерность выявлена в пространственном распределении бентосных сообществ в водотоках бассейна р. Обь [21].

Для анализа выявленной неоднородности фауны макробентоса по продольному профилю р. Кан первоначально следует провести зонирование исследованного участка русла согласно традиционным представлениям о типизации водотоков. По классификации И. Иллиеса [23], наиболее устоявшейся в отечественной гидробиологии, на типичной реке принято выделять три участка – креналь, ритраль и потамаль. Каждая зона характеризуется определенными гидрологическими параметрами и особым составом флоры и фауны. Креналь – это исток реки, окородниковая зона; характеризуется небольшим расходом воды, стабильно низкой температурой, скорость течения в основном не превышает 1 м/с, грунт каменистый или щебенисто-песчаный. Ритраль – часть водотока, примыкающая к роднику; дно каменисто-галечное, скоростной режим и насыщение воды кислородом высокие. Зону потамали выделяют в нижнем течении водотока, она характеризуется снижением скорости течения, заиливанием грунта, зачастую наблюдается дефицит кислорода в воде.

Границы между зонами зависят от многих факторов, в том числе от климата региона и особенностей геоморфологии ландшафта [24–26]. Известно, что в горных регионах, в которых равнины и низменности занимают подчиненное положение, ритраль преобладает над потамалью, а фауна ритрона – над потамоном [27]. Типичные обитатели ритрала горных рек – это личинки амфибиотических насекомых. Для ритрала Дальнего Востока разработан список семейств типичных амфибиотических насекомых [27].

Зона кренали в р. Кан не обследована в связи с труднодоступностью. В результате анализа структуры зообентоса и ее изменчивости по продольному профилю в р. Кан установлено, что исследованный участок представляет собой ритраль, заселенную холодолюбивыми реобионтными организмами, среди которых качественно и количественно преобладают ли-

чинки амфибиотических насекомых (веснянки, поденки, ручейники и двукрылые). Более детальная типизация участков р. Кан по продольному профилю характеризует среднее течение как метаритраль, к которой традиционно относят средние участки предгорных рек с большим расходом воды, высокой скоростью течения, выраженным чередованием плесов и перекатов, галечно-гравийным грунтом. Нижнее течение р. Кан вначале тяготеет к зоне гипоритрала, куда классифицируют нижние участки средних и крупных рек, где течение большей частью ламинарное, перекаты редкие, непротяженные; при этом возрастает доля мягких грунтов, часто встречаются мелкогалечно-песчаные перекаты. Однако ландшафтно-геоморфологические особенности нижнего течения р. Кан, т. е. преодоление Енисейского кряжа и связанное с этим сужение долины русла, увеличение скоростного режима и обилие порогов, придают реке на данном участке явные черты метаритрального типа. Таким образом, нижнее течение р. Кан носит смешанные черты метаритрала и гипоритрала, что вполне согласуется с характером пространственной динамики доминирующих комплексов зообентоса, в частности появление в низовье на лидирующих позициях видов, характерных для верхнего течения (поденки Neptageniidae и Ephemerellidae, ручейники Hydropsychidae). Зона потамали в р. Кан малопротяженная и быстро переходит непосредственно в устье реки.

### Заключение

Таким образом, р. Кан (крупный приток Енисея в его среднем течении) на исследованном участке представляет собой ритраль, заселенную холодолюбивыми реобионтными организмами, среди которых качественно и количественно преобладают личинки амфибиотических насекомых (веснянки, поденки, ручейники и двукрылые). Максимальным числом видов представлены хирономиды и ручейники. Температура воды является одним из существенных факторов, определяющих численность веснянок, двукрылых и группы «прочие» (до 30% объясненной дисперсии). Для ручейников отмечено более существенное влияние не температуры, а растворенного в воде кислорода (20% объясненной дисперсии). Кластеризация данных на уровне численности семейств выявила согласованность с географическим районированием р. Кан и сменной гидрологическими условиями. По продольному профилю реки от верховья наблюдалась смена доминирующих семейств среди поденок в ряду Neptageniidae – Ephemerellidae – Ephemeridae,



семейств ручейников – от Glossosomatidae к Hydropsychidae. Ландшафтно-геоморфологические особенности р. Кан в нижнем течении обуславливают выход на лидирующие позиции видов, характерных для верхнего течения.

### Список литературы

1. *Khrennikov V., Baryshev I., Shustov Y., Pavlov V., Ilmast N.* Zoobenthos of salmon rivers in the Kola Peninsula and Karelia (north east Fennoscandia) // *Ecohydrology & Hydrobiology*. 2007. Vol. 7, № 1. P. 71–77.
2. *Gladyshev M. I., Moskvicheva A. V.* Baikal invaders have become dominant in the Upper Yenisei benthofauna // *Doklady Biological Sciences*. 2002. Vol. 383, № 1–6. P. 138–140.
3. *Гадинов А. Н., Долгих П. М.* Пространственно-видовая структура ихтиоценоза, относительная численность и факторы, влияющие на распределение рыб р. Енисей // *Вестник КрасГАУ*. 2008. № 3. С. 169–174.
4. *Андрианова А. В.* Динамика развития енисейского зообентоса в нижнем бьефе Красноярской ГЭС // *Вестник Том. гос. ун-та. Биология*. 2013. № 1 (21). С. 74–88. DOI: 10.17223/19988591/21/6
5. *Ponomareva Y. A., Ivanova E. A.* Ratio between living and dead cells and the size structure of the Yenisei River phytoplankton downstream of the Krasnoyarsk Hydroelectric Power Station // *Contemporary Problems Ecology*. 2016. Vol. 9, № 5. P. 582–589. DOI: 10.1134/S199542551605011
6. *Грезе В. Н.* Кормовые ресурсы рыб Енисея и их использование. М. : Пищепромиздат, 1957. 236 с.
7. *Запекина-Дулькейт Ю. И.* Производительность донной фауны р. Маны и ее изменение в связи с лесосплавом // *Вопросы изучения гидрофауны водоемов верхнего Енисея*. Красноярск: Кр. кн. изд-во, 1972. Вып. IX. С. 5–106.
8. *Гадинов А. Н.* Структура зообентоса нижнего бьефа р. Енисей до и после строительства плотины Красноярской ГЭС // *Проблемы использования и охраны природных ресурсов Центральной Сибири*. 2007. Вып. 9. С. 106–108.
9. *Зуев И. В., Семенова Е. М., Шулетина С. П., Резник К. А., Трофимова Е. А., Шадрин Е. Н., Зотина Т. А.* Питание хариуса *Thymallus* sp. в среднем течении р. Енисей // *Журнал СФУ. Биология*. 2011. Т. 4, № 3. С. 281–292.
10. *Заделенов В. А., Шадрин Е. Н., Щур Л. А.* Современное состояние водных биологических ресурсов водотоков Ирбейского района (рр. Агул, Кунгус) // *Проблемы использования и охраны природных ресурсов Центральной Сибири*. 2004. Вып. 6. С. 48–57.
11. *Kalacheva G. S., Gladyshev M. I., Sushchik N. N., Dubovskaya O. P., Shulepina S. P., Ageev A. V.* Production of polyunsaturated fatty acids by zoobenthos in rivers with contrasting temperatures // *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2013. Vol. 453, № 1. P. 308–311. DOI: 10.1134/S1607672913060094
12. *Guisan A., Thuiller W.* Predicting species distribution: offering more than simple habitat models // *Ecology Letters*. 2005. Vol. 8. P. 993–1009. DOI: 10.1111/j.1461-0248.2005.00792.x
13. *Зинченко Т. Д., Головатюк Л. В., Шитиков В. К.* Особенности пространственного распределения донных сообществ равнинной реки бассейна Средней Волги // *Вестн. Том. гос. ун-та. Биология*. 2017. № 40. С. 163–180. DOI: 10.17223/19988591/40/10
14. *Заделёнов В. А.* Характеристика биоценозов малых водотоков Красноярского края, используемых при разработке россыпных месторождений золота // *Сохранение биоразнообразия Приенисейской Сибири*. Красноярск : Изд-во Краснояр. ун-та, 2000. С. 93–94.
15. *Ежегодник качества поверхностных вод и эффективности проведенных водоохранных мероприятий по территории деятельности ФГБУ «Среднесибирское УГМС» за 2013 год*. Красноярск : Министерство природных ресурсов и лесного комплекса Красноярского края, 2014. 121 с.
16. *Чебанова В. В.* Бентос лососевых рек Камчатки. М.: Изд-во ВНИРО, 2009. 172 с.
17. *Webster J. R.* Spiraling down the river continuum: stream ecology and the U-shaped curve // *J. North Am. Benthol. Soc.* 2007. Vol. 26. P. 375–389.
18. *Masikini R., Kaaya L. T., Chicharo L.* Evaluation of ecohydrological variables in relation to spatial and temporal variability of macroinvertebrate assemblages along the Zigi River – Tanzania // *Ecohydrology & Hydrobiology*. 2018. Vol. 2. P. 130–141. DOI: 10.1016/j.ecohyd.2018.03.004
19. *Scotti A., Jacobsen D., Tappeiner U., Bottarin R.* Spatial and temporal variation of benthic macroinvertebrate assemblages during the glacial melt season in an Italian glacier-fed stream // *Hydrobiologia*. 2019. Vol. 827. P. 123–139. DOI: 10.1007/s10750-018-3731-8
20. *Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В.* Сообщества макрозообентоса пойменных озер долины р. Волги (окр. г. Энгельса) // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2013. Т. 13, вып. 1. С. 84–96.
21. *Яныгина Л. В.* Аспекты пространственной организации бентосных сообществ рек бассейна Верхней и Средней Оби // *Мир науки, культуры, образования*. 2013. № 3 (40). С. 445–449.
22. *Hwang Jeong Mi, Sung Jin Lee, Yeon Jae Bae.* Two Co-inhabiting Burrowing Mayflies, *Ephemera orientalis* and *E. sachalinensis*, in Korean Streams (Ephemeroptera: Ephemeridae) // *Korean J. Limnol.* 2003. Vol. 36, № 4. P. 427–433.
23. *Illies J., Botosaneanu L.* Problems et Methods de la Classification et de la Zonation Ecologique des eaux courantes, considerees surtout du point de vue Faunistique // *Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie*. 1963. № 12. P. 1–57.
24. *Паньков Н. Н.* Структурные и функциональные характеристики зообентоценозов р. Сылвы (бассейн Камы). Пермь : Изд-во Перм. гос. ун-та, 2004. 162 с.
25. *Ковешников М. И.* Пространственное распределение,



сезонная динамика зообентоса и оценка экологического состояния водных объектов бассейна реки Бия : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Барнаул, 2009. 24 с.  
26. Chertoprud M. V., Palatov D. M. Rheophilic communities of macrobenthos of the southwestern Kola peninsula // *Inland Water Biology*. 2013. Vol. 4.

P. 305–313. DOI: 10.1134/S1995082913040056  
27. Khamenkova E. V., Teslenko V. A., Tiunova T. M. Distribution of the macrobenthos fauna in the Ola River basin, northern coast of the Sea of Okhotsk // *Entomological Review*. 2017. Vol. 97, № 3. P. 344–352. DOI: 10.1134/S0013873817030071

#### Образец для цитирования:

Андрианова А. В., Карпова Е. Д., Лепьявко М. П. Особенности пространственного распределения донной фауны в р. Кан (приток Среднего Енисея, Красноярский край) // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 440–452. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-440-452>

#### Peculiarities of Spatial Distribution of the Bottom Fauna in the River Kan (Tributary of the Middle Yenisei, Krasnoyarsk Region)

A. V. Andrianova, E. D. Karepova, M. P. Lepyavko

Anna V. Andrianova, <https://orcid.org/0000-0003-3274-3813>, Institute of Computational Modeling, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 50 Academgorodok St., Krasnoyarsk 660036, Russia; Krasnoyarsk branch of VNIRO («NIIEP»), 33 Parizhskey Kommyny St., Krasnoyarsk 660049, Russia, andrav@icm.krasn.ru

Evgeniya D. Karepova, <https://orcid.org/0000-0002-6515-2932>, Institute of Computational Modeling, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 50 Academgorodok St., Krasnoyarsk 660036, Russia; Siberian Federal University, 79 Svobodny Pr., Krasnoyarsk 660041, Russia, jane@icm.krasn.ru

Maxim P. Lepyavko, Siberian Federal University, 79 Svobodny Pr., Krasnoyarsk 660041, Russia, maxlepyavko@gmail.com

In the rivers of the Yenisei basin, benthic invertebrates play a major role in feeding most valuable Siberian fish species. This report presents advanced material on zoobenthos of the river Kan (one of the major tributaries of the Yenisei in its middle course). Litho-psammo-rheophilic biocenosis of benthic invertebrates was the most developed, 99 species and forms were recorded there. The total number of zoobenthos was formed from mayflies, caddisflies and chironomids; biomass – from caddisflies and mayflies. Correlation analysis revealed a consistent variation in the numbers of structure-forming insect orders (mayflies, stoneflies and caddisflies). The clustering of data on the number of families revealed consistency with the geographical zoning of the river Kan and the change of hydrological conditions. In the longitudinal profile of the river, there was a change of dominant families among the mayflies in Heptageniidae – Ephemerellidae – Ephemeridae; families of caddisflies – from Glossosomatidae to Hydropsychidae. The temperature of the water during the study period determined up to 30% of the variance in the number of stoneflies, dipterans, and the “other” group. For caddisflies, the influence of oxygen dissolved in water is more significant (20% of the explained dispersion). The studied area of the river Kan is a rithral zone, while the middle flow is characterized as a metarithral zone, and the lower flow is mixed with metarithral zone and hyper-rithral zone characteristics due to landscape-geomorphological features.

**Keywords:** rheophilic zoobenthos, taxonomic structure, spatial distribution, oxygen, temperature, rithral zone, river Kan, Yenisei basin.

#### References

1. Khrennikov V., Baryshev I., Shustov Y., Pavlov V., Ilmast N. Zoobenthos of salmon rivers in the Kola Peninsula and Karelia (north east Fennoscandia). *Ecohydrology & Hydrobiology*, 2007, vol. 7, no. 1, pp. 71–77.
2. Gladyshev M. I., Moskvicheva A. V. Baikal invaders have become dominant in the Upper Yenisei benthofauna. *Doklady Biological Sciences*, 2002, vol. 383, no. 1–6, pp. 138–140.
3. Gadinov A. N., Dolgih P. M. Spatial and species composition of ichthyocenosis; relative abundance and factors affecting fish distribution in the Yenisey River. *The Bulletin of KrasGAU*, 2008, vol. 3, pp. 169–174 (in Russian).
4. Andrianova A. V. Dynamics of Yenisei zoobenthos evolution in the downstream of Krasnoyarsk Hydroelectric Power Station. *Tomsk State University Journal of Biology*, 2013, vol. 1, no. 21, pp. 74–88 (in Russian). DOI: 10.17223/19988591/21/6
5. Ponomareva Y. A., Ivanova E. A. Ratio between living and dead cells and the size structure of the Yenisei River phytoplankton downstream of the Krasnoyarsk Hydroelectric Power Station. *Contemporary Problems Ecology*, 2016, vol. 9, no. 5, pp. 582–589. DOI: 10.1134/S199542551605011
6. Greze V. N. Kormovye resursy ryb reki Enisey i ikh ispol'zovanie [Feed resources of fish in the Yenisey River and their use]. Moscow, Pishchepromizdat Publ., 1957. 236 p. (in Russian).
7. Zapekina-Dul'keyt Yu. I. Bottom fauna productivity of the Mana river and its change in connection with the timber rafting. *Issues of studying the hydrofauna of the upper Yenisei water bodies*. Krasnoyarsk, Kr. knizh. izdvo, 1972, vol. IX, pp. 5–106 (in Russian).
8. Gadinov A. N. The structure of the zoobenthos of the lower reaches of the Yenisei River before and after the construction of the dam of the Krasnoyarsk Hydroelectric Power Station. *Problems of use and protection of natural resources of Central Siberia*, 2007, vol. 9, pp. 106–108 (in Russian).
9. Zuev I. V., Semenova E. M., Shulepina S. P., Reznik K. A., Trofimova E. A., Shadrin E. N., Zotina T. A. Feeding composition of grayling *Thymallus* sp. in the middle reach of the Yenisei River. *Journal of Siberian Federal University. Biology*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 281–292 (in Russian).



10. Zadelenov V. A., Shadrin E. N., Shchur L. A. The current state of the aquatic biological resources of the Irbeisky watercourses (the Agul River, the Kungus River). *Problems of use and protection of natural resources of Central Siberia*, 2004, vol. 6, pp. 48–57 (in Russian).
11. Kalacheva G. S., Gladyshev M. I., Sushchik N. N., Dubovskaya O. P., Shulepina S. P., Ageev A. V. Production of polyunsaturated fatty acids by zoobenthos in rivers with contrasting temperatures. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 2013, vol. 453, no. 1, pp. 308–311. DOI: 10.1134/S1607672913060094
12. Guisan A., Thuiller W. Predicting species distribution: offering more than simple habitat models. *Ecology Letters*, 2005, vol. 8, pp. 993–1009. DOI: 10.1111/j.1461-0248.2005.00792.x
13. Zinchenko T. D., Shitikov V. K., Golovatyuk L. V. Spatial distribution features of bottom communities of a plain river in the Middle Volga river basin. *Tomsk State University Journal of Biology*, 2017, vol. 40, pp. 163–180 (in Russian). DOI: 10.17223/19988591/40/10
14. Zatelyonov V. A. Charakteristika biocenozov malyh vodotokov Krasnoyarskogo kraya, ispol'zuemyh pri razrabotke rossypanyh mestorozhdenij zolota [Characteristics of biocenoses of small watercourses of the Krasnoyarsk region used in the development of placer gold deposits]. In: *Sokhranenie bioraznobraziya Prienisejskoj Sibiri* [Preservation of biodiversity of the Yeniseysk Siberia]. Krasnoyarsk, Izd-vo Krasnoyar. un-ta, 2000, pp. 93–94 (in Russian).
15. *Ezhegodnik kachestva poverhnostnyh vod i effektivnosti provedennyh vodoohrannyh meropriyatij po territorii deyatel'nosti FGBU «Srednesibirskoe UGMS» za 2013 god.* [Yearbook of the surface water quality and the effectiveness of water protection measures taken in the territory of activity of the Federal State Budgetary Institution “Central Siberian State Hydrometeorological Service” for 2013]. Krasnoyarsk, 2014, 121 p. (in Russian).
16. Chebanova V. V. *Bentos lososevykh rek Kamchatki* [Benthos of Salmon Rivers of Kamchatka]. Moscow, VNIRO Publ., 2009, 172 p. (in Russian).
17. Webster J. R. Spiraling down the river continuum: stream ecology and the U-shaped curve. *J. North Am. Benthol. Soc.*, 2007, vol. 26, pp. 375–389.
18. Masikini R., Kaaya L. T., Chicharo L. Evaluation of ecohydrological variables in relation to spatial and temporal variability of macroinvertebrate assemblages along the Zigi River – Tanzania. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 2018, vol. 2, pp. 130–141. DOI: 10.1016/j.ecohyd.2018.03.004
19. Scotti A., Jacobsen D., Tappeiner U., Bottarin R. Spatial and temporal variation of benthic macroinvertebrate assemblages during the glacial melt season in an Italian glacier-fed stream. *Hydrobiologia*, 2019, vol. 827, pp. 123–139. DOI: 10.1007/s10750-018-3731-8
20. Demina I. V., Ermochin M. V., Polukonova N. V. Macrozoobenthos communities from floodplain lakes of the Volga River valley (Saratov Region). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2013, vol. 13, iss. 1, pp. 84–96 (in Russian).
21. Yanygina L. V. Aspects of spatial organisation of benthic communities in rivers of the Upper and Mid Ob. *The World of Science, Culture and Education*, 2013, vol. 3 (40), pp. 445–449 (in Russian).
22. Hwang, Jeong Mi, Sung Jin Lee and Yeon Jae Bae. Two Co-inhabiting Burrowing Mayflies, *Ephemera orientalis* and *E. sachalinensis*, in Korean Streams (Ephemeroptera: Ephemeridae). *Korean J. Limnol.*, 2003, vol. 36, no. 4, pp. 427–433.
23. Illies J., Botosaneanu L. Problems et methods de la classification et de la zonation ecologique des eaux courantes, considerees surtout du point de vue faunistique. *International Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie*, 1963, no. 12, pp. 1–57.
24. Pan'kov N. N. *Strukturnye i funktsional'nye karakteristiki zoobentocenzov r. Sylva (bassejn Kamy)* [Structural and functional characteristics of zoobenthocenos of the river Sylva (Kama basin)]. Perm, Izd-vo Perm. gos. un-ta, 2004. 162 p. (in Russian).
25. Koveshnikov M. I. *Prostranstvennoe raspredelenie, sezonnaya dinamika zoobentosa i ocenka ekologicheskogo sostoyaniya vodnyh ob'ektov bassejna reki Biya* [Spatial distribution, seasonal dynamics of zoobenthos and assessment of the ecological status of water bodies of the River Biya basin]. Tesis Diss. Cand. Sci. (Biol.). Barnaul, 2009. 24 p. (in Russian).
26. Chertoprud M. V., Palatov D. M. Rheophilic communities of macrobenthos of the southwestern Kola peninsula. *Inland Water Biology*, 2013, vol. 4, pp. 305–313. DOI: 10.1134/S1995082913040056
27. Khamenkova E. V., Teslenko V. A., Tiunova T. M. Distribution of the macrobenthos fauna in the Ola River basin, northern coast of the Sea of Okhotsk. *Entomological Review*, 2017, vol. 97, no. 3, pp. 344–352. DOI: 10.1134/S0013873817030071

---

**Cite this article as:**

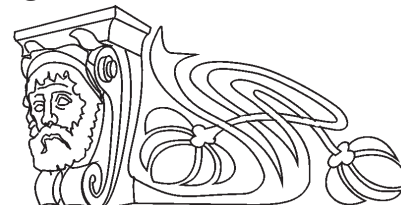
Andrianova A. V., Karepova E. D., Lepyavko M. P. Peculiarities of Spatial Distribution of the Bottom Fauna in the River Kan (Tributary of the Middle Yenisei, Krasnoyarsk Region). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 440–452 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-440-452>

---



УДК 595.76

## Дополнительные данные по весенней фауне жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) памятника природы «Озеро Рассказань» (Саратовская область)



А. С. Сажнев, А. Н. Володченко, М. В. Лаврентьев, Д. А. Трушов

Сажнев Алексей Сергеевич, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологии водных беспозвоночных, Институт биологии внутренних вод имени И. Д. Папанина РАН, п. Борок, Ярославская область, sazh@list.ru

Володченко Алексей Николаевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры биологии и экологии, Балашовский институт (филиал) Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, kimixla@mail.ru

Лаврентьев Михаил Васильевич, ведущий инженер кафедры ботаники и экологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, mihaillavrentev@yandex.ru

Трушов Дмитрий Александрович, магистрант, Воронежский государственный университет, младший научный сотрудник, Воронежский государственный природный заповедник имени В. М. Пескова, elizium550@yandex.ru

Настоящая работа – это продолжение начатой в 2017 г. инвентаризации колеоптерофауны водно-наземных экотонов памятника природы «Озеро Рассказань» Балашовского района Саратовской области. Исследование коснулось весенней фауны периода вхождения р. Хопёр в межень после половодья и начала стагнации уровня воды озера. Всего для изученных биотопов было отмечено 137 видов из 18 семейств, из которых новых 41 вид, при этом 7 видов – впервые для территории Саратовской области. По типам ареалов преобладали суператлантические и транспалеарктические виды, а экологические группы наиболее представлены факультативными водными и настоящими водными Coleoptera, обитающими, главным образом в водной и прибрежно-водной растительности. Распределение по жизненным (экоморфологическим) формам среди основных групп наземных жесткокрылых сохранило свои пропорции как в прошлом исследовании. Высоководный сезон 2018 г. способствовал исследованию гидробионтов, качественный состав которых подтверждает процессы заболачивания озера. Охранный статус природного объекта не только соответствует своему ландшафтно-орнитологическому профилю, но и служит уникальным местообитанием для ряда аркто-суббореальных (*Rhantus exsoletus*, *Loricera pilicornis*) и южных элементов (*Anotylus mendus*, *Limnoxenus niger*), находящихся на краю ареала, и редких полизональных (*Blethisa multipunctata*) видов жесткокрылых на территории Саратовской области.

**Ключевые слова:** жуки, фауна, биоразнообразие, новые находки, ООПТ, Саратовская область.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-453-460>

### Введение

Старичные озера, к которым относится оз. Рассказань, – уникальные природные образования, включенные в сложные пойменные процессы. Они подвержены динамичной трансформации в результате эрозионно-аккумулятивной деятельности рек, чувствительны как к естественным гидроклиматическим изменениям, так и к антропогенному воздействию, что определяет важность их охраны. Границы таких водных объектов нередко размыты, в них происходит взаимное массированное проникновение двух биоценозов (водно-наземный экотон), что приводит к увеличению микростадий и экологических ниш, освоение которых осуществляется в первую очередь беспозвоночными животными. Среди последних одними из наиболее успешных являются жесткокрылые насекомые, удовлетворяющие большинству характеристик объекта эколого-фаунистических исследований.

Настоящая работа – это продолжение начатой в 2017 г. инвентаризации колеоптерофауны водно-наземных экотонов памятника природы «Озеро Рассказань» (Балашовский район) [1]. Предыдущие исследования затронули весенний аспект фауны района исследований, а предварительный список жесткокрылых составил 76 видов из 9 семейств. Исследование 2018 г. также коснулось весенней фауны периода вхождения р. Хопёр в межень после половодья и начала стагнации уровня воды оз. Рассказань.

### Материалы и методы

Сбор материала проводили 7, 22 и 29 мая 2018 г. до стабилизации береговой границы оз. Рассказань после завершения половодья. Дополнительно были обследованы временные остаточные водоемы на примыкающей к озеру луговине. Паводок 2018 г. отличался от 2017 г. большей водностью и малой продолжительностью. В 2017 г. при проведении исследований уровень водного зеркала превышал меженный уровень приблизительно на 30 см, в 2018 г. максимальный уровень превышал меженный более чем на 1.5 м,



а непосредственно во время сбора материала – на 80–100 см. Соответственно, прибрежные станции с гигрофитной растительностью были практически полностью затоплены и малодоступны, а сбор материала проходил в подтопленных луговых или остепненных фитоценозах. Материал собирали по общепринятым энтомологическим методикам [2]. Как и в 2017 г., применялись выплескивание и вытаптывание, кроме этого, на мелководье использовался водный сачок.

Изучение растений проводилось стандартными ботаническими методами [3], при этом определение видов осуществлялось с использованием определителя высших растений «Флора средней полосы европейской части России» [4]. Информация о распространении видов жесткокрылых взята из опубликованных Каталогов [5–11]. Порядок семейств в списке представлен согласно этим же изданиям, виды находятся в алфавитном порядке. Ареалы типизировали по классификации А. Ф. Емельянова [12] (в упрощенной схеме), в которой к суператлантическому долготному типу отнесены ареалы, восточные границы которых лежат в пределах западно-резкоконтинентального подсектора Западной Палеарктики, а к панатлантическому – ограниченные на востоке западно-субконтинентальным сектором Палеарктики в зоне влияния Атлантического океана. Экологические группы связанных с водной средой жесткокрылых выделены согласно разработанной М. Йехом с соавторами системе, в которой предложено учитывать не-

сколько определяющих факторов среды и биономию видов [13, 14]. Определение жизненных форм имаго жуков проводили по системе И. Х. Шаровой [15], аналогичную систему применяли для выделения морфоэкологических типов имаго Staphylinidae [16].

### Результаты и их обсуждение

Всего для изученных биотопов (с учетом предыдущих исследований [1]) памятника природы «Озеро Рассказань» отмечено 137 видов (987 экз.) жесткокрылых из 18 семейств: Carabidae (42 вида), Dytiscidae (22), Staphylinidae (22), Hydrophilidae (17), Curculionidae (7), Chrysomelidae (5), Helophoridae (5), Scirtidae (3), Cerambycidae (2), Dryopidae (2), Hydraenidae (2), Noteridae (2), Gyrinidae (1), Haliplidae (1), Hydrochidae (1), Spercheidae (1), Scarabaeidae (1) и Tenebrionidae (1).

Наиболее широко в сборах представлен род *Philonthus* (8 видов) из семейства Staphylinidae. В семействе Carabidae (наиболее богатом видами) максимальным видовым богатством характеризуются роды *Agonum* и *Pterostichus* – по 7 видов, 5 видов в роде *Bembidion* и по 4 в родах *Badister* и *Harpalus*. В семействе Dytiscidae 5 видов относятся к роду *Hydroporus*. Также по 5 видов в родах *Enochrus* и *Helophorus* семейств Hydrophilidae и Helophoridae соответственно.

В таблице приведены данные 2018 года. Новые для ООПТ виды жесткокрылых отмечены знаком «!».

### Видовой состав весенней фауны жесткокрылых памятника природы «Озеро Рассказань» (данные 2018 г.)

### Species composition of the spring beetles fauna of the natural monument «Rasskazan' Lake» (data of 2018)

Таксон / Taxon	Тип ареала / Type of area	Эко группы / Ecological groups
Семейство Gyrinidae Latreille, 1802		
!Gyrinus natator Linnaeus, 1758	сА, т	Н, гд
Семейство Haliplidae Aubé, 1836		
!Haliplus heydeni Wehncke, 1875	сА, т	Н, гд
Семейство Noteridae Thomson, 1857		
!Noterus clavicornis (DeGeer, 1774)	Т, э-с	Н, гд
!Noterus crassicornis (Müller, 1776)	Т, т	Н, гд
Семейство Dytiscidae Leach, 1815		
!Acilius sulcatus (Linnaeus, 1758)	Т, э-с	Н, гд
!Agabus labiatus (Brahm, 1791)	Т, т	Н, гд
!Bidessus unistriatus (Goeze, 1777)	сА, э-с	Н, гд
!Colymbetes striatus (Linnaeus, 1758)	сА, т	Н, гд
!Liopterus haemorrhoidalis (Fabricius, 1787)	Т, т	Н, гд
!Graphoderus cinereus (Linnaeus, 1758)	сА, т	Н, гд



Продолжение таблицы / Continuation of the table

Таксон / Taxon	Тип ареала / Type of area	Эко группы / Ecological groups
!Graptodytes granularis (Linnaeus, 1767)	сА, т	Н, гд
!Hydaticus continentalis Balfour–Browne, 1944	сА, т	Н, гд
!Hydaticus seminiger (DeGeer, 1774)	Т, т	Н, гд
!Hydroporus angustatus Sturm, 1835	сА, т	Н, гд
!Hydroporus erythrocephalus (Linnaeus, 1758)	Т, т	Н, гд
!Hydroporus fuscipennis Schaum, 1868	Г, т	Н, гд
!Hydroporus palustris (Linnaeus, 1761)	сА, э-с	Н, гд
!Hydroporus rufifrons (Müller, 1776)	сА, сб	Н, гд
!Hygrotus decoratus (Gyllenhal, 1810)	сА, сб	Н, гд
!Hygrotus impressopunctatus (Schaller, 1783)	Г, т	Н, гд
!Hygrotus inaequalis (Fabricius, 1777)	Т, э-с	Н, гд
!Laccophilus hyalinus (DeGeer, 1774)	Т, э-с	Н, гд
Rhantus bistriatus (Bergsträsser, 1778)	Т, э-с	Н, гд
!Rhantus exsoletus (Forster, 1771)	сА, а-сб	Н, гд
Rhantus frontalis (Marsham, 1802)	сА, т	Н, гд
Семейство Carabidae Latreille, 1802		
Agonum duftschmidi J. Schmidt, 1994	сА, т	Ф, гг
Agonum fuliginosum (Panzer, 1809)	Т, т	Ф, гг
Agonum gracile Sturm, 1824	Т, сб	Ф, гг
Agonum lugens (Duftschmid, 1812)	сА, э-с	Ф, гг
Agonum thoreyi Dejean, 1828	Г, п	Ф, гг
Agonum versutum Sturm, 1824	сА, сб	Ф, гг
Badister collaris Motschulsky, 1844	сА, т	Ф, гг
Badister dilatatus Chaudoir, 1837	сА, э-с	Ф, гг
Badister sodalis (Duftschmid, 1812)	сА, т	Ф, гг
!Bembidion biguttatum (Fabricius, 1779)	сА, э-с	Ф, гг
!Bembidion guttula (Fabricius, 1792)	сА, э-с	Ф, гг
!Bembidion octomaculatum (Goeze, 1777)	сА, т	Ф, гг
!Bembidion varium (Olivier, 1795)	Т, п	Ф, гг
Blethisa multipunctata Linnaeus, 1758	Г, п	Ф, гг
Chlaenius tristis (Schaller, 1783)	Т, п	Ф, гг
!Dyschirius tristis (Stephens, 1827)	Т, т	Ф, гг
Elaphrus cupreus Duftschmid, 1812	сА, т	Ф, гг
!Elaphrus riparius (Linnaeus, 1758)	Г, т	Ф, гг
!Harpalus affinis (Schränk, 1781)	Т, п	С, м
!Loricera pilicornis (Fabricius, 1775)	Г, а-сб	Ф, гг
Odacantha melanura (Linnaeus, 1767)	сА, п	С, мг
Oodes gracilis Villa & Villa, 1833	сА, т	Ф, мг
Oodes helopioides (Fabricius, 1792)	сА, т	Ф, мг
Pterostichus anthracinus (Illiger, 1798)	сА, т	Ф, мг
!Pterostichus diligens (Sturm, 1824)	сА, т	Ф, мг
Pterostichus minor (Gyllenhal, 1827)	сА, т	Ф, мг
!Pterostichus nigrata (Fabricius, 1792)	Т, т	Ф, мг
Pterostichus strenuus (Panzer, 1797)	сА, п*	Ф, мг
Stenolophus mixtus (Herbst, 1784)	сА, т	Ф, гг



## Продолжение таблицы / Continuation of the table

Таксон / Taxon	Тип ареала / Type of area	Эко группы / Ecological groups
Семейство Spercheidae Erichson, 1837		
!Spercheus emarginatus (Schaller, 1783)	Т, сб	Н, гд
Семейство Helophoridae Leach, 1815		
!Helophorus brevipalpis Bedel, 1881	сА, э-с*	Н, гд
!Helophorus granularis (Linnaeus, 1760)	сА, т	Н, гд
!Helophorus griseus Herbst, 1793	пА, т	Н, гд
!Helophorus minutus Fabricius, 1775	сА, э-с	Н, гд
!Helophorus nanus Sturm, 1836	Т, т	Н, гд
Семейство Hydrophilidae Latreille, 1802		
!Berosus luridus (Linnaeus, 1761)	пА, т	Н, гд
!Berosus signaticollis Charpentier, 1825	сА, э-с	Н, гд
Cercyon convexiusculus Stephens, 1829	сА, т	-
!Cercyon marinus Thomson, 1853	Г, т**	-
Coelostoma orbiculare (Fabricius, 1775)	Т, т	П, гт
Cymbiodyta marginella Sharp, 1884	Т, п**	Н, гд
!Enochrus affinis (Thunberg, 1794)	Т, т	Н, гд
!Enochrus bicolor (Fabricius, 1792)	Т, п	Н, гд
Enochrus coarctatus (Gredler, 1863)	Т, т	Н, гд
!Enochrus melanocephalus (Olivier, 1792)	сА, э-с	Н, гд
!Enochrus quadripunctatus (Herbst, 1797)	Т, т	Н, гд
!Helochares obscurus (Müller, 1776)	сА, т	Н, гд
Hydrobius fuscipes (Linnaeus, 1758)	Г, э-с	Н, гд
!Hydrochara caraboides (Linnaeus, 1758)	сА, т	Н, гд
!Hydrochara flavipes (Steven, 1808)	сА, т	Н, гд
!Laccobius minutus (Linnaeus, 1758)	Т, т	Н, гд
!Limnoxenus niger (Gmelin, 1790)	пА, э-с	Н, гд
Семейство Hydrochidae Thomson, 1859		
!Hydrochus elongatus (Schaller, 1783)	сА, т	Н, гд
Семейство Hydraenidae Mulsant, 1844		
!Ochthebius hungaricus Endrödy-Younga, 1967	сА, т	Н, гд
!Ochthebius minimus (Fabricius, 1792)	пА, т	Н, гд
Семейство Staphylinidae Latreille, 1802		
!Aleochara brevipennis Gravenhorst, 1806	Т, п	Ф, гт
!Anotylus mendus Herman, 1970	пА, э-с	Ф, гт
!Deinopsis erosa (Stephens, 1832)	пА, т	Ф, гт
!Gnypeta carbonaria (Mannerheim, 1830)	Г, п	Ф, гт
Lathrobium fulvipenne (Gravenhorst, 1806)	Т, п	Ф, гт
Paederus riparius (Linnaeus, 1758)	Г, п	Ф, гт
!Philonthus binotatus (Gravenhorst, 1806)	Т, п	Ф, гт
!Philonthus corvinus Erichson, 1839	сА, т	Ф, гт
Philonthus fumarius (Gravenhorst, 1806)	пА, т	С, мг
!Philonthus micans (Gravenhorst, 1802)	сА, т	Ф, гт
Philonthus micantoides (Benick & Lohse, 1956)	сА, т	Ф, гт
Philonthus quisquiliarius (Gyllenhal, 1810)	Т, п	Ф, гт
Philonthus umbratilis (Gravenhorst, 1802)	Г, п	Ф, гт
Stenus similis (Herbst, 1784)	Т, т	Ф, гт
Tetartopeus terminatus (Gravenhorst, 1802)	Т, т	Ф, гт
!Xantholinus sp.	-	Ф, гт





Окончание таблицы / End of table

Таксон / Taxon	Тип ареала / Type of area	Эко группы / Ecological groups
Семейство Scarabaeidae Latreille, 1802		
! <i>Maladera holosericea</i> (Scopoli, 1772)	сА, т	С, м
Семейство Scirtidae Fleming, 1821		
<i>Contacyphon laevipennis</i> (Tournier, 1868)	сА, т	А, н
Семейство Dryopidae Billberg, 1820		
! <i>Dryops auriculatus</i> (Geoffroy, 1785)	Т, т	Н, гд
! <i>Dryops griseus</i> (Erichson, 1847)	пА, э-с	Н, гд
Семейство Tenebrionidae Latreille, 1802		
! <i>Melanimon tibialis</i> (Fabricius, 1781)	сА, э-с	С, мк
Семейство Cerambycidae Latreille, 1802		
! <i>Agapanthia violacea</i> (Fabricius, 1775)	пА, э-с	С, мк
Семейство Chrysomelidae Latreille, 1802		
! <i>Donacia semicuprea</i> Panzer, 1796	сА, т	А, ф
Семейство Curculionidae Latreille, 1802		
! <i>Cyphocleonus adumbratus</i> (Gebler, 1830)	сА, т	С, м
<i>Notaris scirpi</i> (Fabricius, 1792)	Т, сб	С, м
! <i>Phyllobius pyri</i> (Linnaeus, 1758)	Т, т	С, м
! <i>Sitona humeralis</i> Stephens, 1831	сА, э-с	С, мк

Примечание. Типы ареала, долготные группы: Г – голарктический, Т – транспалеарктический, пА – панатлантический, сА – суператлантический (европейско-сибирский); широтные группы: а-сб – аркто-суббореальный, п – полизональный, сб – суббореальный, т – температурный (эвбореально-суббореальный), э-с – эвбореально-субтропический; \* – вид завезен в С. Америку, неарктическая часть ареала имеет антропогенное происхождение, \*\* – вид заходит в Ориентальную область. Условные обозначения экологических групп: Н – настоящие водные, П – полуводные, А – амфибиотические, Ф – факультативные, С – случайные виды, гд – гидробионты, гг – гигрофилы, м – мезофилы, мг – мезогигрофилы, мк – мезоксерофилы, н – настоящие амфибионты, ф – фитофильные амфибионты. Новые для ООПТ виды жесткокрылых отмечены знаком «!».

Note. Range types, longitudinal groups: Г – holarctic, Т – transpalearctic, пА – panatlantic, сА – superatlantic (European-Siberian); latitudinal groups: а-сб – arcto-subboreal, п – polyzonal, сб – subboreal, т – temperate (evboreal-subboreal), э-с – euboreal-subtropical; \* – в species was imported to N. America, the non-arctic part of the range has anthropogenic origin, \*\* – species enters the Oriental region. Legend of ecological groups: Н – real water, П – semi-aquatic, А – amphibiotic, Ф – facultative, С – random species, гд – hydrobionts, гг – hygrophilic, м – mesophilic, мг – mesohygrophilic, мк – mesoxerophilic, н – real amphibionts, ф – phytophilic amphibionts. New for SPNR the species of beetles are marked with “!”.

В составе анализируемой фауны по итогам исследования 2018 г. 41 вид впервые приводится для памятника природы «Озеро Рассказань» [1]. Из них 7 видов ранее были впервые отмечены для территории Саратовской области [17].

Всего (с учетом данных 2017 г. [1]) выявлено 16 типов ареалов, совмещающих долготные, широтные и высотные характеристики (см. таблицу). Наибольшее число видов (36) принадлежат к температурным суператлантическим. При отдельном рассмотрении долготной составляющей ареалов больше всего зарегистрировано суператлантических видов (59). На втором месте транспалеарктические виды (48), меньше голарк-

тических (16) и, наконец, панатлантических (13). По широтной составляющей максимальным числом видов (72) представлен температурный тип ареала, меньше – эвбореально-субтропический (31) и полизональный (24). Остальные широтные типы представлены 2–7 видами (см таблицу), из них 2 вида (*Rhantus exsoletus* и *Loricera pilicornis*) имеют аркто-суббореальный тип ареала и находятся на южной границе своего распространения.

Среди выделенных экологических групп наиболее представлены факультативные водные жесткокрылые (43.1%), на втором месте настоящие водные (37.2%). Случайные виды, образующие лабильный комплекс, не связан-



ный с водными объектами, составляют 13.1%. Амфибиотические жесткокрылые в составе фауны составляют 4.4%, а полуводные – <1.0%. Практически равные проценты гидробионтов и околводных видов, а также фактическое отсутствие полуводных жесткокрылых объяснимы неустойчивым уровнем воды после половодья и размытой зоной уреза самого озера, которое находится в активной стадии зарастания.

Чтобы сведения об экологических группах были достаточно информативными, необходимо немного сказать о растительности изученной акватории и прилегающей к ней территории. Значительная часть озера-старицы характеризуется водной и околводной растительностью, а по краям памятника природы находится зона поймы с преобладанием луговой растительности, что в совокупности и способствует разнообразию Coleoptera. Преобладающими являются виды растений луговых, прелужно-водных и степных ценоценозов, при этом, несмотря на затопление озера, преобладает в основном мезофитная растительность. Для мест с постоянным присутствием воды характерны *Typha latifolia* L., *Potamogeton berchtoldii* Fieber, *Hydrocharis morsus-ranae* L., а для прибрежно-водной зоны – *Spartanium erectum* L., *Juncus articulatus* L., *Butomus umbellatus* L., *Schoenoplectus lacustris* (L.) Palla и др. В период разлива прибрежно-водная зона временно смещалась на луга, где преобладали *Elytrigia repens* (L.) Nevski, *Scolochloa festucacea* (Willd.) Link, *Bromopsis inermis* (Leys.) Holub и др.

Весенний водный режим р. Хопёр, а также условия поймы создают на территории памятника природы «Озеро Рассказань» множество мелководных водоемов, включая временные, присутствие которых влияет на облик фауны водных жесткокрылых, подавляющее большинство из которых – это мелкие виды с моновольгинным жизненным циклом (практически все Hydradephaga, большинство Hydrophiloidea). Наличие старичной котловины позволяет развиваться в условиях озера видам с двухгодичным жизненным циклом (*Ilybius ater*), а также более крупным плавунцам (*Acilius*) и водолюбам (*Hydrochara*). В целом водный компонент колеоптерофауны оз. Рассказань представлен лимнофильными видами, наличие отдельных из них (*Hydroporus rufifrons* и *Hygrotus decoratus*) говорит о заболачивании водоема и его закислении (в сборах присутствуют ацидофильные *Hydroporus erythrocephalus* и *Hydrochus elongatus*). Дополнительно виды *Berosus luridus*, *Helochaeres obscurus* и *Hydrobius fuscipes* могут расцениваться как виды-индикаторы эвтрофикации водного объекта.

Распределение по жизненным (экоморфологическим) формам среди основных групп наземных жесткокрылых семейств Carabidae и Staphylinidae, как и в прошлом исследовании [1], сохранило свои пропорции. Среди жуков преобладали зоофаги – 85.7%. Доля миксофитофагов значительно меньше – 14.3%. Среди последних стратобионты-скважники (*Acupalpus*, *Stenolophus*) составляют 4.8% от общего числа Carabidae, а геохортобионты гарпалоидные (*Harpalus*), входящие в лабильный комплекс видов, – 9.5%. Среди зоофагов виды разделены по группам следующим образом: эпигеобионты бегающие (*Blethisa*, *Elaphrus*) – 7.1% от общего количества видов жуков; стратобионты-скважники поверхностно-подстилочные (*Loricera*, *Bembidion*, часть *Agonum*, часть *Badister*, *Chlaenius* и *Oodes*) – 45.2%; стратобионты-скважники подстилочные (часть *Agonum*, *Oxypselaphus*, основная часть *Pterostichus*, некоторые *Badister*) – 38.1%; стратобионты зарывающиеся подстилочно-почвенные – 4.8% (остальные *Pterostichus*) и хортобионты стеблевые (*Odacantha*, *Demetrias*) – 4.8%.

Среди экоморфологических типов имаго Staphylinidae были выделены следующие группы (ввиду менее развитой системы жизненных форм семейства классификация дана в упрощенной форме): эпигеобионты бегающие (*Stenus*, *Paederus*) – 18.2%, стратобионты-скважники бегающие – 72.8% (*Erichsonius*, *Philonthus*, *Lathrobium*, *Tetartopeus* и др.) и стратобионты-скважники роющие – 9.0% (*Anotylus*). Большинство из них, как и Carabidae – зоофаги. Из фитофагов, исключив случайные элементы, к весенней фауне пойменного памятника природы «Озеро Рассказань» можно отнести амфибионтов *Donacia semicuprea*, *Plateumaris sericea*, *Galerucella calmariensis* и гигрофильные виды *Prasocuris phellandrii* и *Hypera conmaculata*. Развитие этих видов связано с водной и прибрежно-водной растительностью, однако доля от общего числа видов не велика (11.9%), что можно объяснить условиями половодья и фенологическим временем сбора материала.

### Заключение

Новые исследования фауны памятника природы «Озеро Рассказань» весьма дополнили полученные ранее сведения, однако они все еще остаются довольно фрагментарными. Значительные отличия в условиях водного режима при сборе материала между сезонами не позволили сделать их сравнительный анализ, но высоководный сезон 2018 г. способствовал исследованию



гидробионтов, качественный состав которых подтверждает процессы заболачивания озера. Охранный статус природного объекта не только соответствует своему ландшафтно-орнитологический профилю, но и служит уникальным местообитанием для ряда аркто-суббореальных (*Rhantus exsoletus*, *Loricera pilicornis*) и южных элементов (*Anotylus mendus*, *Limnoxenus niger*), находящихся на краю ареала, и редких полизональных (*Blethisa multipunctata*) видов жесткокрылых на территории Саратовской области.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (темы АААА-А18-118012690106-7 и АААА-А18-118012690105-0).

### Список литературы

1. Сажнев А. С., Володченко А. Н., Трушов Д. А. Предварительные данные по весенней фауне жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) памятника природы «Озеро Рассказань» (Саратовская область) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 170–178. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-170-178
2. Голуб В. Б., Цуриков М. Н., Прокин А. А. Коллекции насекомых: сбор, обработка и хранение материала. М.: Т-во науч. изд. КМК, 2012. 339 с.
3. Матвеев Н. М. Биоэкологический анализ флоры и растительности (на примере лесостепной и степной зоны): учеб. пособие. Самара: Самарский университет, 2006. 311 с.
4. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. М.: Т-во науч. изд. КМК, 2014. 640 с.
5. Catalogue of Palaearctic Coleoptera / Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup: Apollo Books, 2008. Vol. 5. Tenebrionidea. 670 p.
6. Catalogue of Palaearctic Coleoptera / Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup: Apollo Books, 2010. Vol. 6. Chrysomeloidea. 924 p.
7. Catalogue of Palaearctic Coleoptera / Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup: Apollo Books, 2011. Vol. 7. Curculionoidea I. 373 p.
8. Catalogue of Palaearctic Coleoptera / Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup: Brill, 2013. Vol. 8. Curculionoidea II. 700 p.
9. Catalogue of Palaearctic Coleoptera / Eds. I. Löbl, D. Löbl. Leiden; Boston: Brill, 2015. Vol. 2/1. Hydrophiloidea-Staphylinoidea. Revised and Updated Edition. 1702 p.
10. Catalogue of Palaearctic Coleoptera / Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup: Brill, 2016. Vol. 3. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Buprestoidea, Byrrhoidea. 984 p.
11. Catalogue of Palaearctic Coleoptera / Eds. I. Löbl, D. Löbl. Leiden; Boston: Brill, 2017. Vol. 1. Revised and updated edition. Archostemata – Мухорфага – Adephaga. 1443 p.
12. Емельянов А. Ф. Предложения по классификации и номенклатуре ареалов // Энтомол. обозр. 1974. Т. 53, вып. 3. С. 497–522.
13. Jäch M. A. Annotated check-list of aquatic and riparian/littoral beetle families of the world (Coleoptera) // Water Beetles of China. 1998. Vol. 2. P. 25–42.
14. Jäch M. A., Balke M. Global diversity of water beetles (Coleoptera) in freshwater // Hydrobiologia. 2008. Vol. 595. P. 419–442.
15. Шарова И. X. Жизненные формы жуличиц (Coleoptera, Carabidae). М.: Наука, 1981. 360 с.
16. Кащеев В. А. Классификация морфоэкологических типов имаго стафилинид // TETHYS Entomological Research. 1999. № 1. С. 157–170.
17. Сажнев А. С., Володченко А. Н., Забалуев И. А. Дополнение к фауне жесткокрылых (Coleoptera) Саратовской области. Сообщение 2 // Эверсманния. 2019. Вып. 57. С. 57–59.

### Образец для цитирования:

Сажнев А. С., Володченко А. Н., Лаврентьев М. В., Трушов Д. А. Дополнительные данные по весенней фауне жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) памятника природы «Озеро Рассказань» (Саратовская область) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 453–460. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-453-460>

### The Additional Data about Spring Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of the Natural Monument «Rasskazan' Lake» (Saratov Province)

A. S. Sazhnev, A. N. Volodchenko, M. V. Lavrentiev, D. A. Trushov

Alexey S. Sazhnev, <https://orcid.org/0000-0002-0907-5194>, Papanin Institute for Biology of Inland Waters, Russian Academy of Sciences, Borok 152742, Yaroslavl Province, Russia, [sazh@list.ru](mailto:sazh@list.ru)

Alexey N. Volodchenko, <https://orcid.org/0000-0003-3742-4352>, Balashov Institute of Saratov State University, 29 Karl Marx St., Balashov 412300, Saratov Province, Russia, [kimixla@mail.ru](mailto:kimixla@mail.ru)

Michail V. Lavrentiev, <https://orcid.org/0000-0002-8674-6887>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [mihailavrentev@yandex.ru](mailto:mihailavrentev@yandex.ru)

Dmitriy A. Trushov, <https://orcid.org/0000-0003-0049-1615>, Voronezh State University, 1 University Sq., Voronezh 394018, Russia; Voronezhsky State Nature Biosphere Reserve, Voronezh 394080, Russia, [elizium550@yandex.ru](mailto:elizium550@yandex.ru)

The present work is a continuation of the inventory of the coleoptero-fauna of the water-terrestrial ecotones of the nature monument «Rasskazan' Lake» Balashov district of Saratov province, which began in 2017. The study concerned the spring fauna of the period of occur-



rence of the Koper river in low water after floods and the beginning of the stagnation of the lake water level. In total, 137 species from 18 families were noted for the studied biotopes, of which 41 species were new, with – 7 species appearing for the first time for the territory of the Saratov province. According to the types of ranges, superatlantic and transpalearctic species prevailed, and ecological groups are most represented by facultative aquatic and true aquatic Coleoptera, inhabiting mainly aquatic and semi-aquatic vegetation. The distribution of live (ecomorphological) forms among the main groups of terrestrial beetles has retained the same proportions as in the previous study. The high-water season of 2018 contributed to the study of hydrobionts, the qualitative composition of which confirms the lake's bogging processes. The conservation status of a natural object corresponds not only to its landscape-ornithological profile, but also serves as a unique habitat for a number of arctic-subboreal (*Rhantus exsoletus*, *Loricera pilicornis*) and southern elements (*Anotylus mendus*, *Limnoxenus niger*), located on the edge of the range, and rare polyzonal (*Blethisa multipunctata*) of beetles in the Saratov province. **Keywords:** beetles, fauna, biodiversity, new records, SPNR, Saratov province.

**Acknowledgments:** The research was performed in the framework of the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of Russia (themes AAAA-A18-118012690106-7 and AAAA-A18-118012690105-0).

## Reference

1. Sazhnev A. S., Volodchenko A. N., Trushov D. A. The Preliminary Data about Spring Beetles Fauna (Insecta : Coleoptera) of the Natural Monument «Rasskazan' Lake» (Saratov Province). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 170–178 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-170-178
2. Golub V. B., Tsurikov M. N., Prokin A. A. Kollektzii nasekomykh : sbor, obrabotka i khraneniye materiala [Collections of insects: collecting, processing and storage]. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK Publ., 2012. 339 p. (in Russian).
3. Matveev N. M. *Bioekologicheskiy analiz flory i rastitel'nosti (na primere lesostepnoy i stepnoy zony): ucheb. posobiye* [Bioecological analysis of flora and vegetation (using the example of a forest-steppe and steppe zone): study guide]. Samara, Samarskiy Universitet, 2006. 311 p. (in Russian).
4. Mayevsky P. F. *Flora sredney polosy evropeyskoy chasti Rossii* [Flora middle zone of the European part of Russia]. Moscow, T-vo nauch. izd. KMK Publ., 2014. 640 p. (in Russian).
5. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup, Apollo Books, 2008, vol. 5. Tenebrionoidea. 670 p.
6. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup, Apollo Books, 2010, vol. 6. Chrysomeloidea. 924 p.
7. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup, Apollo Books, 2011, vol. 7. Curculionoidea I. 373 p.
8. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup, Brill, 2013, vol. 8. Curculionoidea II. 700 p.
9. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Eds. I. Löbl, D. Löbl. Leiden-Boston, Brill, 2015, vol. 2/1. Hydrophiloidea-Staphylinoidea. Revised and Updated Edition. 1702 p.
10. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup, Brill, 2016, vol. 3. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Buprestoidea, Byrrhoidea. 984 p.
11. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Eds. I. Löbl, D. Löbl. Leiden, Boston, Brill, 2017, vol. 1. Revised and updated edition. Archostemata – Myxophaga – Adepaga. 1443 p.
12. Yemel'yanov A. F. Proposals on the classification and nomenclature of ranges. *Entomological Review*, 1974, vol. 53, iss. 3, pp. 11–26 (in Russian).
13. Jäch M. A. Annotated check-list of aquatic and riparian/littoral beetle families of the world (Coleoptera). *Water Beetles of China*, 1998, vol. 2, pp. 25–42.
14. Jäch M. A., Balke M. Global diversity of water beetles (Coleoptera) in freshwater. *Hydrobiologia*, 2008, vol. 595, pp. 419–442.
15. Sharova I. Kh. *Zhiznennyye formy zhuzhelits* [Life forms of ground beetles (Coleoptera, Carabidae)]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 360 p. (in Russian).
16. Kashcheev V. A. Classification of eco-morphological types of adult staphylinids. *TETHYS Entomological Research*, 1999, no. 1, pp. 157–170 (in Russian).
17. Sazhnev A. S., Volodchenko A. N., Zabaluev I. A. New data to the fauna of beetles (Coleoptera) of the Saratov Province. Report 2. *Eversmannia*, 2019, vol. 57, pp. 57–59 (in Russian).

## Cite this article as:

Sazhnev A. S., Volodchenko A. N., Lavrentiev M. V., Trushov D. A. The Additional Data about Spring Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of the Natural Monument «Rasskazan' Lake» (Saratov Province). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 453–460 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-453-460>

## ЭКОЛОГИЯ

УДК 574.58(470.44)

### Многолетний мониторинг макрозообентоса водоема-охладителя Балаковской АЭС

М. Ю. Воронин

Воронин Максим Юрьевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры морфологии и экологии животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, voroninmj@yandex.ru

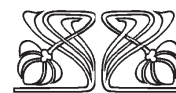
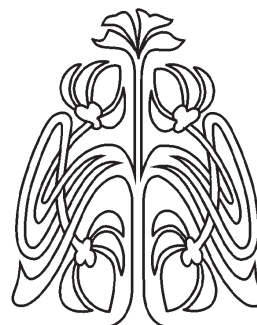
На протяжении 8 лет (2011–2018 гг.) на постоянных станциях в водоеме-охладителе Балаковской АЭС проводился отбор проб макрозообентоса. Станции отбора проб располагались в сильно подогреваемой части водоема-охладителя Балаковской АЭС, слабо подогреваемой части, на прилегающей акватории Саратовского водохранилища. Выявлялись различия видового богатства и разнообразия, численности и биомассы, индексов сапробности участков этих водоемов, положительного или отрицательного тренда многолетней динамики изученных показателей макрозообентоса. За период исследования в составе макрозообентоса водоема-охладителя Балаковской АЭС отмечено 42 вида гидробионтов: Oligochaeta – 4, Mysidacea – 3, Corophiidae – 1, Gammaridea – 9, Odonata – 1, Chironomidae – 19, Ceratopogonidae – 1, Trichoptera – 1, Bivalvia – 2, Gastropoda – 1. Видовое богатство, численность и биомасса макрозообентоса сильно подогреваемой тепловой части водоема-охладителя Балаковской АЭС достоверно ниже в сравнении с холодноводной. Воды водоема-охладителя Балаковской АЭС можно охарактеризовать как  $\alpha$ -мезосапробные (умеренно загрязненные, 3-й класс качества), прилегающего к водоему-охладителю участка Саратовского водохранилища – как  $\alpha$ -мезосапробные (загрязненные, 4-й класс качества). Статистически достоверного увеличения или снижения (с 2011 по 2018 г.) численности, биомассы макрозообентоса и сапробности исследованных водоемов не выявлено. Обнаружено статистически достоверное увеличение количества видов макрозообентоса в водоеме-охладителе Балаковской АЭС в связи с тем, что к 2018 г. стало наблюдаться некоторое восстановление погруженной растительности (ранее уничтоженной белым амуром) и, соответственно, фитофильной группировки бентоса.

**Ключевые слова:** макрозообентос, водоем-охладитель Балаковской АЭС, биомониторинг.

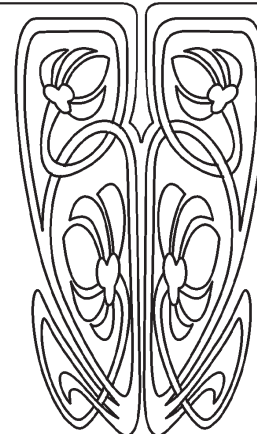
DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-461-472>

#### Введение

Биомониторинговые исследования предполагают многолетние наблюдения за состоянием окружающей среды с целью диагностики состояния экосистем, определения возможных перспектив их развития и поиска способов минимизации вреда, наносимого хозяйственной деятельностью человека. При сложности изучения экосистем в целом зачастую гораздо эффективнее использовать в качестве индикатора конкретное сообщество, которое позволит судить о состоянии и тенденциях развития более крупной экосистемы. Макрозообентос – важнейший объект биологического мониторинга пресноводных водоемов – соответствует методическим требованиям биомониторинга [1]. Воздействие факторов окружающей среды может существенно изменять сообщества зообентоса. Слабое негативное



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





воздействие обычно приводит к некоторому усложнению структуры, однако при дальнейшем увеличении нагрузки сообщество деградирует. Общие закономерности антропогенной трансформации донных сообществ распространяются и на макрозообентос водоемов-охладителей [2–4].

Водоем-охладитель (в.-о.) Балаковской АЭС (БАЛАЭС) – достаточно крупный (26 км<sup>2</sup>) замкнутый водоем. Температура летом на водовыпуске БАЛАЭС может достигать 36 °С, к водозабору она снижается на 6–11 °С. Ранее было показано, что температура является ведущим экологическим фактором для распределения макрозообентоса по акватории этого в.-о. [5].

На протяжении 8 лет проводился мониторинг макрозообентоса различных участков в.-о. БАЛАЭС и прилегающей к нему части Саратовского водохранилища (вдхр.). Целью настоящей работы был поиск:

- различий видового богатства и разнообразия, численности и биомассы макрозообентоса, индексов сапробности участков этих водоемов;
- положительного или отрицательного тренда многолетней динамики изученных показателей макрозообентоса.

### Материалы и методы исследования

Бентосъемки на в.-о. БАЛАЭС проводились ежегодно одновременно в конце июня – начале августа 2011–2018 гг. на восемнадцати постоянных станциях (рис. 1) дночерпателем ДАК-250 с площадью захвата 1/40 м<sup>2</sup>. Станции отбора проб располагались во всех температурных зонах в.-о. (сильно подогреваемая (тепловодная) и менее подогреваемая (холодноводная) части) и на водоеме с естественным температурным режимом (прилегающий участок Саратовского вдхр.). Станции отбора проб зообентоса № 3, 5, 6, 8 и 10 располагались в открытой части акватории в.-о. на глубинах от 3 до 7 м (грунт – ил). Пробы на остальных станциях отбирали с глубины 1 м (песок).

Обработку проб осуществляли по общепринятым гидробиологическим методикам. Отобранные 144 пробы после первичной разборки фиксировались 70% спиртом. Биомасса определялась по методу Уломского [6]. Видовое определение проводили по Атласу беспозвоночных... (1968), Определителю фаун... (1969), Определителю пресноводных... (1977), Определителю пресноводных беспозвоночных... (1994–2004) [7–10].

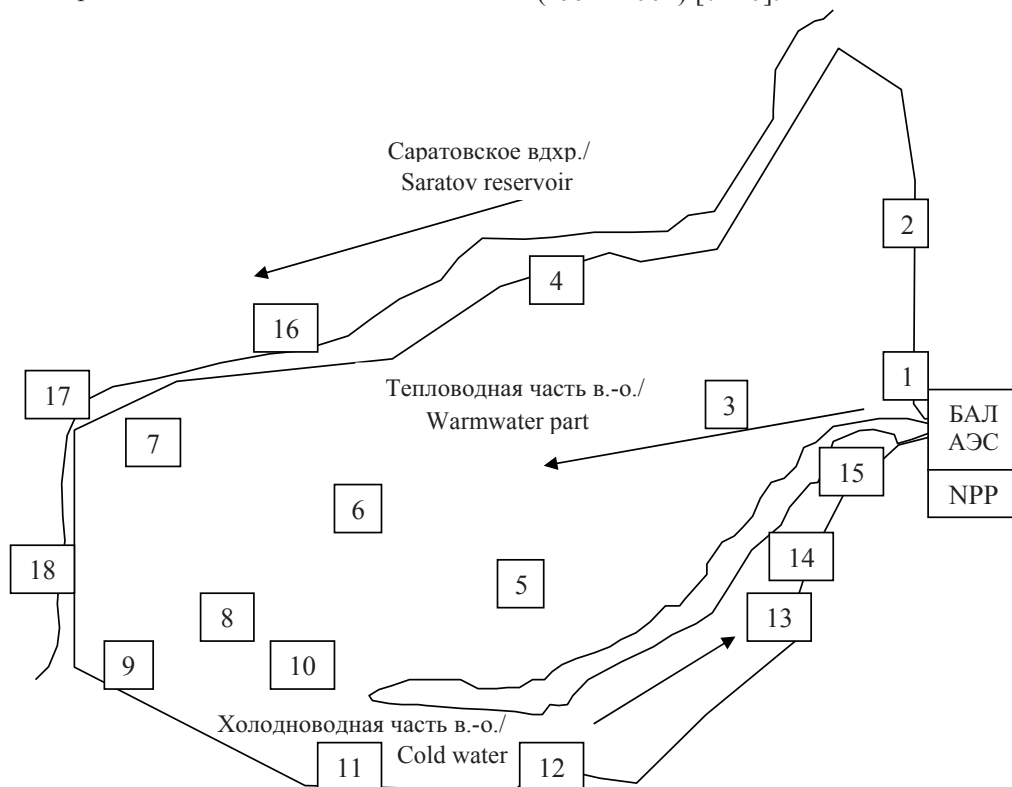


Рис. 1. Карта-схема расположения станций отбора проб макрозообентоса в сильно подогреваемой (тепловодной, ст. 1–7) и менее подогреваемой (холодноводной, ст. 8–15) части акватории в.-о. БАЛАЭС; на Саратовском водохранилище (ст. 16–18) —> — направление течений

Fig. 1. Map-layout of sampling stations macrozoobenthos in a highly (warmwater, st. 1–7) heated and less heated (cold water, st. 8–15) part of the water area reservoir-cooler of Balakovo NPP; on the Saratov reservoir (st. 16–18) —> — direction of current



По температурному режиму станции были объединены в 3 группы – тепловодная, холодноводная часть в.-о. БАЛАЭС и Саратовское вдхр. Для каждой из групп вычислялись медианные значения численности (экз./м<sup>2</sup>) и биомассы (г/м<sup>2</sup>). При оценке воздействия БАЛАЭС на макрозообентос не использовали среднее арифметические значения, поскольку показатели численности и биомассы были распределены не нормально и средние значения не отражали бы истинного состояния водоема. Индексы Шеннона [11] и сапробности рассчитывали для объединенных выборок тепловодной, холодноводной части в.-о. и Саратовского вдхр. Сапробность определяли по индексу Пантле – Бука в модификации Сладечека. Сапробность отдельных видов устанавливали по работам А. В. Макрушина (1974) и Практической гидробиологии (2006) [12, 13].

Отбор проб на протяжении 8 лет на одних и тех же станциях позволил оценить наличие положительного или отрицательного тренда многолетней динамики изученных показателей макрозообентоса путем расчета достоверности

углового коэффициента прямой регрессии. При наличии достоверно отличающегося от нуля углового коэффициента дополнительно рассчитывался коэффициент ранговой корреляции Спирмена между исследованным параметром макрозообентоса и годом исследования.

Ежегодный единовременный отбор проб на постоянных станциях позволил сравнить показатели макрозообентоса разных температурных зон как выборки со связанными вариантами с использованием статистического критерия Фридмана. При обнаружении достоверных отличий дальнейшее попарное сравнение выборок проводили с применением непараметрического критерия Вилкоксона.

### Результаты и их обсуждение

За период исследования в составе зообентоса в.-о. БАЛАЭС отмечено 42 вида гидробионтов: Oligochaeta – 4, Mysidacea – 3, Corophiidae – 1, Gammaridea – 9, Odonata – 1, Chironomidae – 19, Ceratopogonidae – 1, Trichoptera – 1, Bivalvia – 2, Gastropoda – 1 (таблица).

#### Список видов макрозообентоса в.-о. БАЛАЭС и участка Саратовского вдхр., прилегающего к в.-о. БАЛАЭС

#### List of macrozoobenthos species reservoir-cooler of Balakovo NPP and part Saratov reservoir

Вид / Species	в.-о. БАЛАЭС / Balakovo NPP	Саратовское вдхр. / Saratov reservoir
Oligochaeta		
<i>Lumbriculus variegatus</i> (O.F.Müller, 1773)	+	+
<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i> Claparede, 1862	+	+
<i>Tubifex newaensis</i> (Michaelsen, 1902)	+	+
<i>T. tubifex</i> (O. F. Müller, 1774)	+	–
Hirudinea		
<i>Erpobdella octoculata</i> (L., 1758)	–	+
Mysidacea		
<i>Limnomysis benedeni</i> Czerniavsky, 1882)	+	–
<i>Paramysis lacustris</i> (Czerniavskyi, 1882)	+	+
<i>P. ullskyi</i> (Czerniavsky, 1882)	+	+
Cumacea		
<i>Pterocuma rostrata</i> (G. O. Sars, 1984)	–	+
<i>Pt. sowinskyi</i> (Sars, 1894)	–	+
Corophiidae		
<i>Corophium sowinskyi</i> Martynov, 1924	+	–
Gammaridea		
<i>Chaetogammarus ischnus</i> (Stebbing, 1898)	+	–
<i>Ch. warpachowskyi</i> (Sars, 1984)	+	+
<i>Dikerogammarus hemobaphes</i> (Eichwald, 1841)	+	–
<i>D. villosus</i> (Sowinsky, 1894)	+	–



Окончание таблицы 2 / End of table 2

Вид / Species	в.-о. БАЛАЭС / Balakovo NPP	Саратовское вдхр. / Saratov reservoir
<i>Micruropus wohli</i> (Dybowski, 1874)	+	–
<i>Pontogammarus maoticus</i> (Sowinsky, 1894)	+	+
<i>P. robustoides</i> (Sars, 1894)	+	+
<i>P. sarsi</i> (Sowinsky, 1898)	–	+
<i>Stenogammarus dzjubani</i> Mordukhay–Boltovskoy et Ljakov, 1972	+	+
<i>Niphargoides intermedius</i> Carausu, 1943	+	+
Odonata		
<i>Ischnura elegans</i> (Vander Linden, 1820)	–	+
<i>Orthetrum cancellatum</i> (Finne, 1758)	+	–
<i>Platycnemis pennipes</i> (Pallas, 1771)	–	+
Ephemeroptera		
<i>Cloeon dipterum</i> (Linnaeus, 1761)	–	+
Chironomidae		
<i>Chironomus</i> sp. Meigen, 1803	+	+
<i>Cladopelma</i> gr. <i>laccophila</i> , Kieffer, 1921	+	–
<i>Cladotanytarsus</i> gr. <i>mancus</i> , Kieffer, 1921	+	+
<i>Cricotopus</i> gr. <i>sylvestris</i> van der Wulp, 1874	+	+
<i>Cryptochironomus</i> gr. <i>defectus</i> Kieffer, 1921	+	+
<i>Dictotendipes nervosus</i> (Staeger, 1839)	+	+
<i>Einfeldia pagana</i> (Meigen, 1838)	+	–
<i>Gliptotendipes paripes</i> Edwards, 1929	+	–
<i>Lipiniella arenicola</i> Shilova, 1961	+	+
<i>L. moderata</i> Kalugina, 1970	+	–
<i>Microchironomus tener</i> (Kieffer, 1918)	+	–
<i>Polypedilum bicrenatum</i> Kieffer, 1921	+	–
<i>P. nubeculosum</i> (Meigen, 1818)	+	+
<i>P. scalaenum</i> (Schrank, 1803)	+	–
<i>Procladius</i> sp. Roback, 1982	+	+
<i>Psectrocladius sordidellus</i> (Zetterstedt, 1838)	+	–
<i>Stictochironomus crassiforceps</i> (Kieffer, 1922)	+	+
<i>Tanitarsus excavatus</i> Edwards, 1929	+	–
<i>T. mendax</i> (Kieffer, 1925)	+	–
Ceratopogonidae		
<i>Nilobezzia formosa</i> (Loew, 1869)	+	–
Trichoptera		
<i>Enomus tenellus</i> (Rambus, 1842)	+	–
Lepidoptera		
<i>Cataclysta lemnata</i> (Linnaeus, 1758)	–	+
Bivalvia		
<i>Dreissena bugensis</i> (Andrusov, 1897)	+	–
<i>D. polymorpha</i> (Pallas, 1771)	+	–
Gastropoda		
<i>Theodoxus pallasi</i> Lindholm, 1924	+	–





Регрессионный анализ показывает наличие статистически достоверной зависимости ( $F = 7.69; p = 0.03$ ) количества видов, отмеченных в макрозообентосе в.-о., от года исследования (рис. 2). При этом линия регрессии достоверно отклонена от горизонтали – угловой коэффициент равен  $1.18 \pm 0.43$  ( $p = 0.03$ ). Коэффициент ранговой корреляции Спирмена, равный  $0.73$  ( $p = 0.04$ ), свидетельствует об увеличении

количества видов в макрозообентосе за период исследования. В холодноводной части в.-о. количество видов также достоверно ( $F = 8; p = 0.03$ ) возрастало в период исследования – угловой коэффициент зависимости равен  $1.43 \pm 0.51$  ( $p = 0.03$ ). Дополнительная проверка с использованием непараметрического рангового коэффициента корреляции Спирмена показывает существенную положительную динамику  $0.71$  ( $p = 0.05$ ).

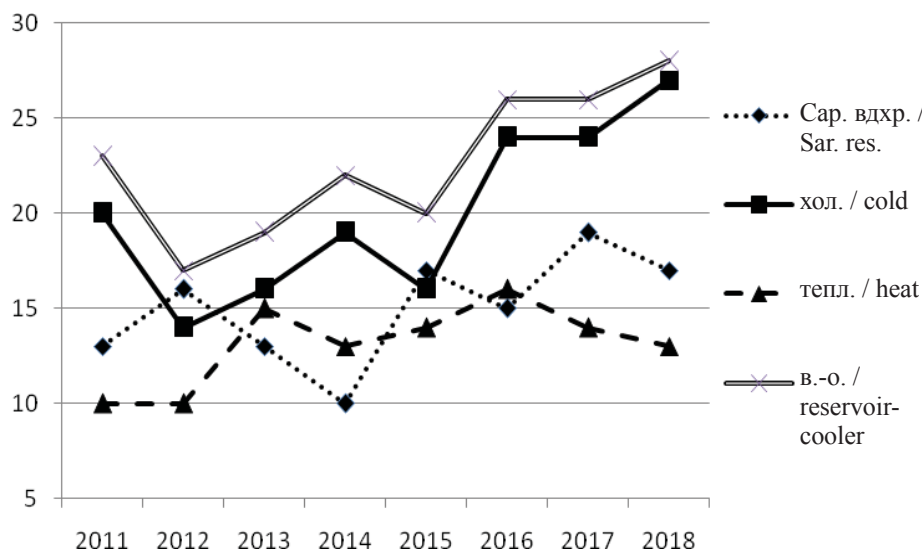


Рис. 2. Суммарное количество видов, отмеченных в макрозообентосе, тепловодной (тепл.), холодноводной (хол.) части в.-о. и прилегающего участка Саратовского вдхр. (Сар. вдхр.) за период исследования

Fig. 2. Total number of macrozoobenthos species, heat-water (heat), cold water (cold) parts reservoir-cooler of Balakovo NPP and adjacent area of the Saratov reservoir (Sar. res.) during the study period

Статистически достоверного увеличения или снижения видового богатства сильно подогреваемой тепловодной части в.-о. и прилегающего участка Саратовского вдхр. не отмечено.

В составе зообентоса участка Саратовского водохранилища, прилегающего к в.-о. БАЛАЭС, обнаружено 27 видов гидробионтов: пиявок – 1, олигохет – 3, кумовых раков – 2, мизид – 2, гаммарид – 6, стрекоз – 2, поденок – 1, чешуекрылых – 1, хирономид – 9 (см. таблицу). При этом суммарное количество проб, отобранных на Саратовском вдхр., было в три раза меньше, чем на в.-о.

Множественное сравнение суммарного количества видов, отмеченных в тепловодной, холодноводной частях в.-о. и Сар. вдхр. по критерию Фридмана, показывает наличие достоверных отличий ( $\chi^2 = 7.75; p = 0.02$ ). Парное сравнение выборок по критерию Вилкоксона указывает на достоверно более высокое видовое богатство

холодноводной части в.-о. (см. рис. 2) по сравнению с тепловодной ( $Z = 2.10; p = 0.04$ ) и изученным участком Саратовского вдхр. ( $Z = 2.52; p = 0.01$ ).

Зачастую количество видов, обнаруженных при исследовании, определяется затраченными исследовательскими усилиями (количество проб). Так, количество проб, отобранных в тепловодной и холодноводной частях в.-о., на протяжении исследования было примерно одинаковым. На Саратовском вдхр. было отобрано в два раза меньше проб. Поэтому дополнительно для оценки видового богатства было проведено сравнение медианных (для трех температурных зон) значений количества видов, отмеченных в одной пробе (рис. 3). Критерий Фридмана указывает на наличие статистически достоверных отличий ( $\chi^2 = 12.2; p = 0.002$ ) между тремя изученными совокупностями. Парное сравнение по критерию Вилкоксона показывает достоверные отличия



между тепловодной и холодноводной ( $Z = 2.24$ ;  $p = 0.03$ ) частями в.-о. Наибольшее количество видов в пробах отмечалось в акватории Саратовского вдхр. ( $Z = 2.36$ ;  $p = 0.02$ ).

Статистически достоверного увеличения или снижения медиан количества видов, отмеченных в пробах макрозообентоса сильно подогреваемой тепловодной части в.-о. и прилегающего участка Саратовского вдхр., не обнаружено.

В холодноводной части медиана количества видов, отмеченных в пробах, достоверно ( $F = 8.64$ ;  $p = 0.03$ ) возрастала за период исследования – угловой коэффициент зависимости равен  $0.59 \pm 0.2$  ( $p = 0.03$ ). Коэффициент корреляции Спирмена не показывает достоверной зависимости  $0,58$  ( $p = 0.13$ ). Данную зависимость не следует учитывать при анализе изменений макрозообентоса в.-о. БАЛАЭС.

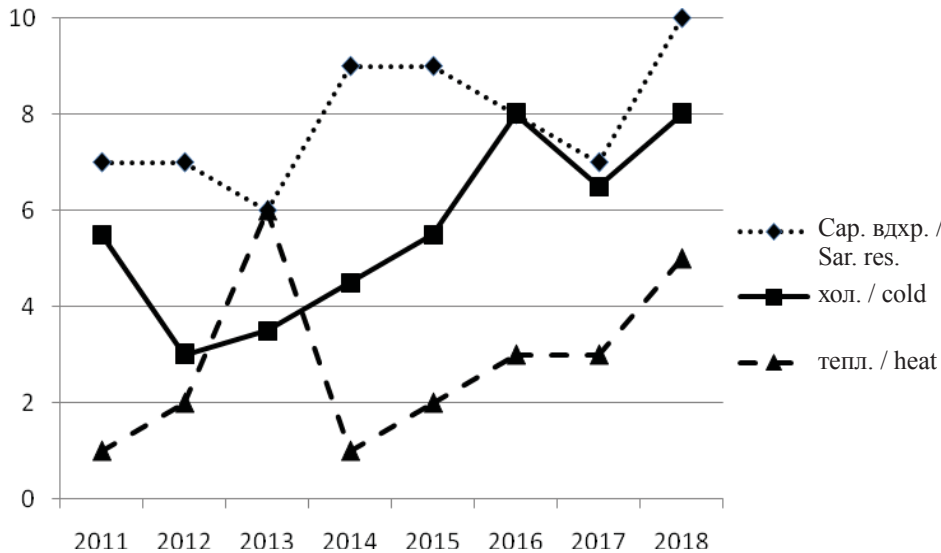


Рис. 3. Медианные значения количества видов, отмеченных в одной пробе тепловодной (тепл.), холодноводной (хол.) части в.-о. и прилегающего участка Саратовского водохранилища (Сар. вдхр.) за период исследования

Fig. 3. Median values of the number of species noted in one sample, heat-water (heat), cold-water (cold) parts reservoir-cooler of Balakovo NPP and the adjacent section of the Saratov reservoir (Sar. res.) during the study period

Статистически достоверных отличий значений индексов Шеннона (рис. 4) по критерию Фридмана не обнаружено ( $\chi^2 = 0.75$ ;  $p = 0.69$ ). Увеличения или снижения видового разнообразия макрозообентоса, выражаемого индексом Шеннона, сильно подогреваемой тепловодной части в.-о. и прилегающего участка Саратовского вдхр. не обнаружено.

В холодноводной части в.-о. видовое разнообразие достоверно ( $F = 6.34$ ;  $p = 0.05$ ) возрастало в период исследования – угловой коэффициент зависимости равен  $0.159 \pm 0.063$  ( $p = 0.05$ ). Дополнительная проверка с использованием непараметрического рангового коэффициента корреляции Спирмена показывает наличие существенной положительной динамики –  $0.76$  ( $p = 0.03$ ).

Медианы численности макрозообентоса тепловодной части водоема-охладителя лежали в пределах  $40\text{--}2440$  экз./м<sup>2</sup> и всегда были

ниже, чем в холодноводной части водоема-охладителя –  $760\text{--}4260$  экз./м<sup>2</sup>. Плотность бентоса на прилегающем участке Саратовского водохранилища была еще выше –  $2600\text{--}10320$  экз./м<sup>2</sup> (рис. 5). При множественном сравнении медиан численности по критерию Фридмана отмечены достоверные отличия ( $\chi^2 = 14.25$ ;  $p < 0.001$ ). Достоверные отличия при попарных сравнениях по критерию Вилкоксона отмечены между всеми изученными зонами:  $Z = 2.52$ ;  $p = 0.01$  – тепловодная и холодноводная часть в.-о.;  $Z = 2.52$ ;  $p = 0.01$  – тепловодная часть в.-о. и Саратовского вдхр.;  $Z = 2.38$ ;  $p = 0.02$  – холодноводная часть в.-о. и Саратовского вдхр. Статистически достоверного увеличения или снижения медиан численности макрозообентоса исследованных водоемов не обнаружено.

Медианы биомассы бентоса тепловодной части водоема-охладителя колебалась в пределах от  $0.03$  до  $3.92$  г/м<sup>2</sup>. В холодноводной части

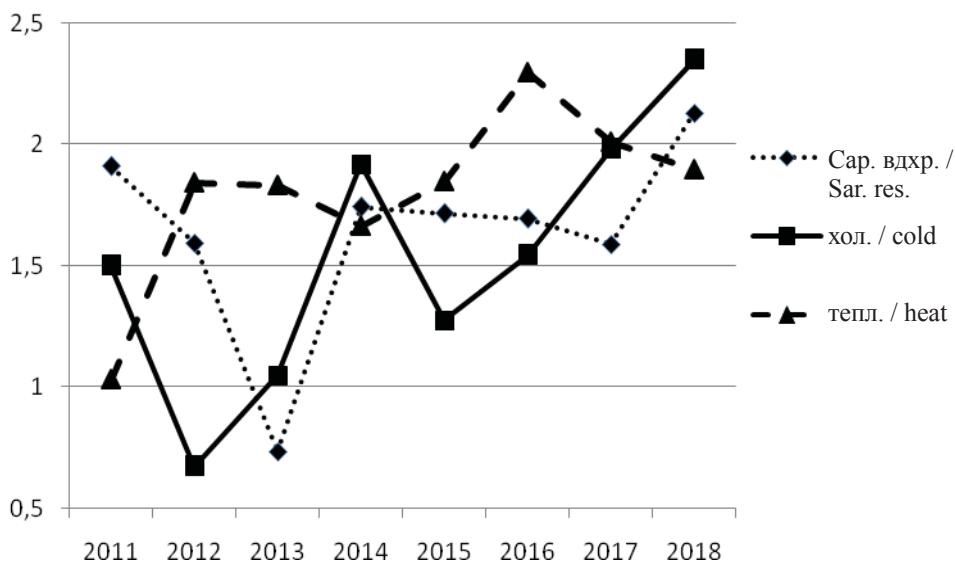


Рис. 4. Значения индекса Шеннона сообществ макрозообентоса тепловодной (тепл.), холодноводной (хол.) части в.-о. и прилегающего участка Саратовского водохранилища (Сар. вдхр.) за период исследования

Fig. 4. Values of the Shannon index of macrozoobenthos communities heat-water (heat), cold-water (cold) parts reservoir-cooler of Balakovo NPP and the adjacent section of the Saratov reservoir (Sar. res.) during the study period

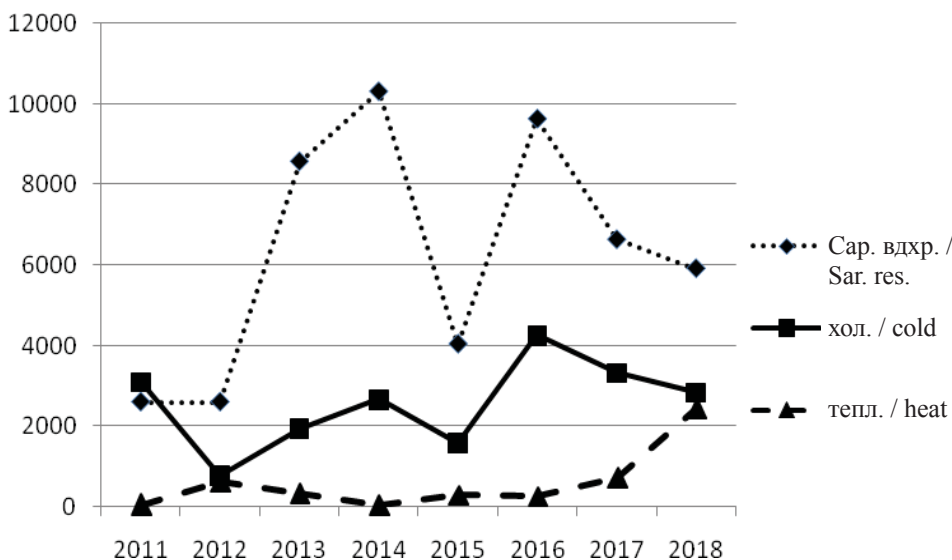


Рис. 5. Значения медианой численности (экз./м<sup>2</sup>) макрозообентоса тепловодной (тепл.), холодноводной (хол.) части в.-о. и прилегающего участка Саратовского водохранилища (Сар. вдхр.) за период исследования

Fig. 5. Values of the median number (ex./m<sup>2</sup>) of macrozoobenthos of heat-water (heat), cold-water (cold) parts reservoir-cooler of Balakovo NPP and the adjacent section of the Saratov reservoir (Sar. res.) during the study period

водоема-охладителя – 1.68 г/м<sup>2</sup> до 47.01 г/м<sup>2</sup>. На прилегающем участке Саратовского водохранилища – 6.6–21.4 г/м<sup>2</sup> (рис. 6). При множественном сравнении медиан биомассы по критерию Фридмана отмечены достоверные отличия

( $\chi^2 = 12.5$ ;  $p < 0.002$ ). Достоверные отличия при попарных сравнениях по критерию Вилкоксона отмечены между тепловодной и холодноводной частями в.-о. ( $Z = 2.52$ ;  $p = 0.01$ ); тепловодной частью в.-о. и Саратовского вдхр. ( $Z = 2.52$ ;

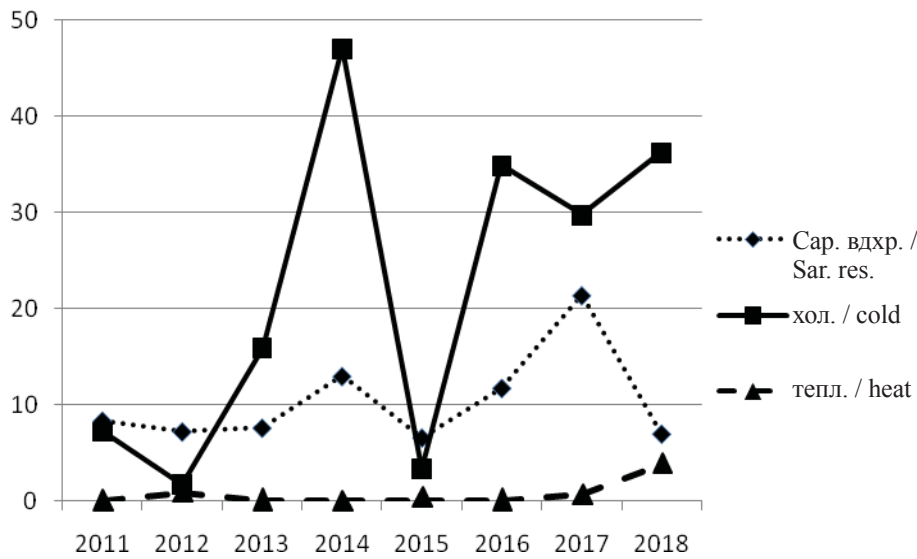


Рис. 6. Значения медианной биомассы ( $\text{г}/\text{м}^2$ ) макрозообентоса тепловодной (тепл.), холодноводной (хол.) части в.-о. и прилегающего участка Саратовского водохранилища (Сар. вдхр.) за период исследования

Fig. 6. Values of median biomass ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) of macrozoobenthos of heat-water (heat), cold-water (cold) parts reservoir-cooler of Balakovo NPP and the adjacent section of the Saratov reservoir (Sar. res.) during the study period

$p = 0.01$ ). Статистически достоверного увеличения или снижения медиан биомассы макрозообентоса исследованных водоемов не обнаружено.

Индексы сапробности, рассчитанные на основании анализа макрозообентоса, для в.-о.

БАЛАЭС лежат в пределах 1.5–2.5. Для прилегающей к в.-о. части Саратовского водохранилища в большинстве случаев – в пределах 2.5–3.5 (рис. 7). При множественном сравнении индексов сапробности по критерию Фридмана отмечены

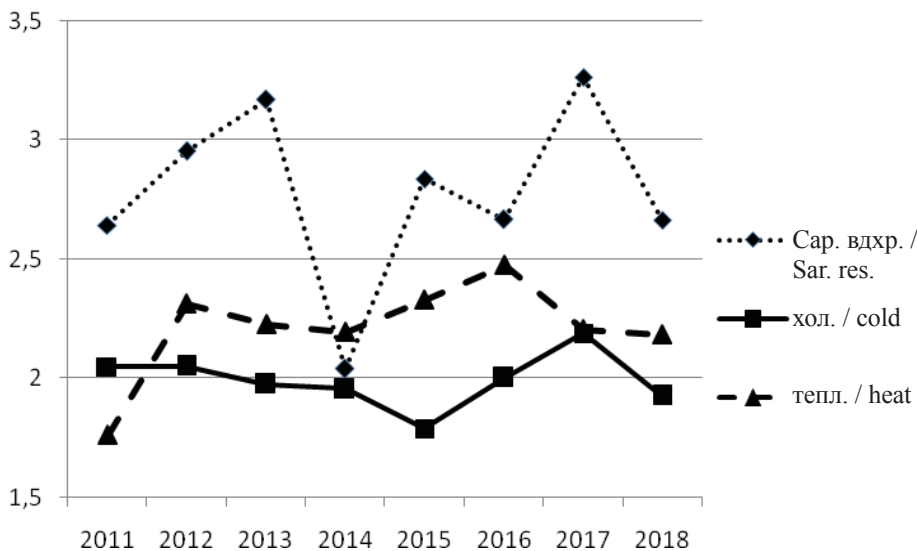


Рис. 7. Значения индексов сапробности по шкале Кольквитца – Марссона тепловодной (тепл.), холодноводной (хол.) части в.-о. и прилегающего участка Саратовского водохранилища (Сар. вдхр.) за период исследования

Fig. 7. The index values of saprobity on a scale Kolkwitz – Marsson heat-water (heat), cold-water (cold) parts reservoir-cooler of Balakovo NPP and the adjacent section of the Saratov reservoir (Sar. res.) during the study period



достоверные отличия ( $\chi^2 = 12.5$ ;  $p < 0.002$ ). Достоверные отличия при попарных сравнениях по критерию Вилкоксона отмечены между Саратовским вдхр. и в.-о. – тепловодной частью ( $Z = 2.38$ ;  $p = 0.02$ ) и холодноводной частью ( $Z = 2.52$ ;  $p = 0.01$ ). Статистически достоверного увеличения или снижения сапробности исследованных водоемов не обнаружено.

В макрозообентосе большинства водоемов-охладителей в России и сопредельных государствах по численности обычно доминируют хириноиды и олигохеты, а по биомассе – моллюски (дрейссена). В проточных водоемах сохраняется естественная для данного региона фауна, претерпевающая некоторые изменения в связи с подогревом воды. В замкнутых водоемах при довольно специфических экологических условиях формируется своеобразный видовой состав макрозообентоса [2, 3]. Водоем-охладитель БАЛАЭС был образован из участка Саратовского водохранилища, поэтому формирование видового состава его происходило на основе видов, заселявших данную акваторию до строительства дамбы. В настоящее время возможность проникновения гомотопных компонентов бентоса в водоем-охладитель связана в основном с поступлением вод подпитки из устья р. Березовки (приток р. Волги).

В водоеме-охладителе БАЛАЭС существует выраженный градиент температур – есть проточные зоны с максимально высоким подогревом и относительно застойные зоны. Такое разнообразие условий обитания положительно сказывается на видовом богатстве донных беспозвоночных водоема-охладителя. На глубинах более 7 м грунты представлены илами, обеспечивающими почти бескислородные условия обитания для донных животных. Здесь отмечаются лишь единичные беспозвоночные. На меньших глубинах грунты представлены заиленным песком и на некотором удалении от водосброса дно водоема-охладителя покрыто сплошными скоплениями дрейссены. Данные сообщества, несмотря на очень высокую биомассу, имеют низкое видовое богатство.

На протяжении 8 лет мониторинговых исследований (2011–2018 гг.) в макрозообентосе в.-о. БАЛАЭС суммарно отмечается от 17 до 28 видов. Олигохеты – очень выносливая к подогреву группа животных. При сильном перегреве воды они исчезают из бентоса одними из последних [3]. *L. hoffmeisteri* широко распространена по всему в.-о. БАЛАЭС. Гаммариды встречаются в холодноводной части в.-о. БАЛАЭС, где *Dikerogammarus villosus* – доминант сообществ.

Такую особенность распространения гаммарид по водоему можно объяснить оксифильностью большинства встреченных нами видов [14].

Хириноиды – самая большая по числу видов группа зообентоса в.-о. БАЛАЭС. Число видов этой группы колеблется в течение последних лет, не претерпевая существенных изменений. Незначительные различия объяснимы биологическими особенностями развития этих гетеротопных насекомых. Отсутствие ряда видов в составе сообщества объясняется вылетом имагинальных стадий или нахождением личинок всей популяции в состоянии 1-го или 2-го возраста, когда они входят в состав другой размерной группировки – мейобентоса – и не могут быть собраны методами, предназначенными для анализа макрозообентоса [15]. В водоеме преобладают представители подсемейства Chironominae. Они достаточно устойчивы к высокому уровню теплового загрязнения, в то время как ортокладины представлены незначительным количеством преимущественно фитофильных видов. Холододлюбивые диамезины в водоеме полностью отсутствуют.

Многолетние наблюдения показывают сохранение устойчивой тенденции низкого разнообразия моллюсков в бентосных сообществах водоема-охладителя, причем крайне малочисленны моллюски как брюхоногие, так и двусторчатые, представленные единичными особями. Исключения составляют *D. polymorpha* и *Theodoxus pallasi* (брюхоногий моллюск, недавно массово расселившийся в холодноводной части в.-о. БАЛАЭС). Дрейссена доминирует на холодноводных глубоководных станциях, где формирует сплошные скопления. Доминирует она почти во всех водоемах-охладителях [2]. Дрейссена хорошо переносит значительные антропогенные нагрузки, отфильтровывает большое количество органической и минеральной взвеси, непригодные в пищу остатки выделяет в виде псевдофекалий, которые служат пищей многим беспозвоночным. В этом плане дрейссене можно рассматривать как вид – эдификатор сообщества [16, 17]. Это обеспечивает достоверно более высокое богатство холодноводной части в.-о. БАЛАЭС в сравнении с тепловодной (см. рис. 2), где на макрозообентос оказывает негативное воздействие искусственное повышение температуры. Сравнение же количества видов, отмеченных в одной пробе, указывает на большее разнообразие водоема с естественным температурным режимом (исследованный участок Саратовского вдхр.) в сравнении с в.-о. БАЛАЭС (см. рис. 3).

С 2001 г. в в.-о. БАЛАЭС производится зарыбление белым амуром. В результате к 2011 г.



(начало этого цикла исследований) по всему водоему-охладителю отмечено почти полное исчезновение погруженной растительности [18]. Некоторые донные животные, отмеченные нами в бентосе в.-о. БАЛАЭС, по результатам исследований, проведенных до 2007 г., исчезли [5], поскольку некоторые стадии своего развития проходят в перифитоне. Сокращение зарастания водоема определило сокращение видового богатства бентоса к 2011 г. В 2014 г. зарыбление было прекращено в связи с отсутствием растительности и к 2018 г. стало наблюдаться некоторое восстановление погруженной растительности. Изменения отразились на количестве видов, отмеченных в макрозообентосе в.-о. БАЛАЭС. Нами была зафиксирована достоверная положительная динамика. Видовое богатство в.-о. БАЛАЭС определяется в первую очередь его менее подогреваемой холодноводной частью, поэтому отмечается достоверная положительная тенденция изменения количества видов как для в.-о. в целом, так и для его холодноводной части. В сильно подогреваемой тепловодной части в.-о. воздействие искусственного подогрева нивелирует эту тенденцию.

В бентосе исследованной части Саратовского вдхр. олигохеты и хирономиды занимают доминирующее положение. Статистически достоверного увеличения или снижения видового богатства с 2011 по 2018 г. не обнаружено (см. рис. 2).

Видовое разнообразие исследованных участков водоемов достоверно не отличается. Однако видовое разнообразие, выражаемое индексом Шеннона, холодноводной части в.-о. достоверно возросло в период исследования. Это также может свидетельствовать о восстановлении фитофильной группировки животных в.-о. БАЛАЭС, уничтоженной ранее белом амуром.

При повышении температуры на 5–6 °С по сравнению с фоновыми значениями в водоемах умеренных широт обилие макрозообентоса возрастает, а при еще более высокой температуре снижается [3]. Отбор проб макрозообентоса проводился в летний период и значения температур воды (до 35 °С) превышали критические значения для большинства туводных видов гидробионтов (29 °С). Наши данные подтверждают это. Медианы численности и биомассы макрозообентоса в холодноводной части водоема-охладителя достоверно выше, чем в тепловодной (см. рис. 5 и 6).

На основании рассчитанных индексов сапробности воды водоема-охладителя Балаковской АЭС можно охарактеризовать как  $\beta$ -мезосапробные (умеренно загрязненные, 3-й класс качества), прилегающего к водоему-охладите-

лю участка Саратовского водохранилища – как  $\alpha$ -мезосапробные (загрязненные, 4-й класс качества). Сапробность в.-о. БАЛАЭС и Саратовского вдхр. на протяжении периода исследования достоверно не изменялась.

### Выводы

1. За период исследования в составе макрозообентоса водоема-охладителя Балаковской АЭС отмечено 42 вида гидробионтов: олигохет – 4, мизид – 3, корофид – 1, гаммарид – 9, стрекоз – 1, хирономид – 19, мокрецов – 1, ручейников – 1, двустворчатых моллюсков – 2, брюхоногих моллюсков – 1.

2. Видовое богатство, численность и биомасса макрозообентоса сильно подогреваемой тепловодной части водоема-охладителя Балаковской АЭС достоверно ниже в сравнении с холодноводной.

3. Воды водоема-охладителя Балаковской АЭС можно охарактеризовать как  $\beta$ -мезосапробные (умеренно загрязненные, 3-й класс качества), прилегающего к водоему-охладителю участка Саратовского водохранилища – как  $\alpha$ -мезосапробные (загрязненные, 4-й класс качества).

4. Статистически достоверного увеличения или снижения (с 2011 по 2018 г.) численности, биомассы макрозообентоса и сапробности исследованных водоемов не выявлено.

5. Обнаружено статистически достоверное увеличение количества видов макрозообентоса в водоеме-охладителе Балаковской АЭС в связи с тем, что к 2018 г. стало наблюдаться некоторое восстановление погруженной растительности (ранее уничтоженной белым амуром) и, соответственно, фитофильной группировки макрозообентоса.

### Список литературы

1. Баканов А. И. Использование комбинированных индексов для мониторинга пресноводных водоемов по зообентосу // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, № 1. С. 108–111.
2. Протасов А. А., Сергеева О. А., Кошелева С. И. Гидробиология водоемов-охладителей тепловых и атомных электростанций Украины. Киев : Наук. думка, 1991. 192 с.
3. Протасов А. А., Силаева А. А. Контурные группировки гидробионтов в техноэкосистемах ТЭС и АЭС. Киев : Институт гидробиологии НАН Украины, 2012. 274 с.
4. Protasov A. A., Panasenko G. A., Babariga S. P. Biological Hindrances in Power Stations Exploitation, Their Typization and Main Hydrobiological of Control // Hydrobiol. Journ. 2009. Vol. 45, № 1. P. 32–46.



5. Воронин М. Ю., Ермохин М. В. Сообщества макрозообентоса в градиенте температуры водоема-охладителя Балаковской АЭС // Поволжский экол. журн. 2005. Спец. вып. С. 24–33.
6. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зообентос и его продукция. Л. : ГосНИОРХ, 1983. 52 с.
7. Атлас беспозвоночных Каспийского моря. М. : Пищ. пром-ть, 1968. 415 с.
8. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР. Л. : Гидрометеиздат, 1977. 510 с.
9. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. СПб. : Наука, Т. 1. Низшие беспозвоночные. 1994. 396 с.; Т. 2. Ракообразные. 1995. 628 с.; Т. 3. Паукообразные. Низшие насекомые. 1997. 444 с.; Т. 4. Высшие насекомые. Двукрылые. 1999. 1000 с.; Т. 5. Высшие насекомые. Ручейники. Чешуекрылые. Жесткокрылые. Сетчатокрылые. Большешкрылые. Перепончатокрылые. 2001. 840 с.; Т. 6. Моллюски. Полихеты. Немертины. 2004. 528 с.
10. Определитель фаун Черного и Азовского морей. Т. 2. Киев : Наук. думка, 1969. 536 с.
11. География и мониторинг биоразнообразия. М. : НУМЦ, 2002. 432 с.
12. Макрушин А. В. Библиографический указатель по теме «Биологический анализ качества вод» с приложением списка организмов-индикаторов загрязнения. Л. : Изд-во ЗИН, 1974. 53 с.
13. Практическая гидробиология / под ред. В. Д. Федорова, В. И. Капкова. М. : ПИМ, 2006. 367 с.
14. Биологические инвазии в водных и наземных экосистемах. М. ; СПб. : КМК, 2004. 436 с.
15. Воронин М. Ю. Сроки вылета двух видов хирономид в водоеме-охладителе Балаковской АЭС // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. 2005. Вып. 4. С. 80.
16. Zhulidov A. V., Kozhara A. V., Scherbina G. H., Nalepa T. F., Protasov A. A., Afanasiev S. A., Pryanichnikova E. G., Zhulidov D. A., Gurtovaya T. Yu., Pavlov D. F. Invasion history, distribution, and relative abundances of *Dreissena bugensis* in the old world: a synthesis of data // Biol. Invasions. 2010. Vol. 12, № 7. P. 1923–1940.
17. Zhu B., Fitzgerald D. G., Mayer C. M., Rudstam L. G., Mills E. L. Alteration of Ecosystem Function by Zebra Mussels in Oneida Lake: Impacts on Submerged Macrophytes // Ecosystems. 2006. Vol. 9. P. 1017–1028.
18. Грищенко К. Г., Седова О. В., Воронин М. Ю., Ионова Е. А., Рязанов С. В. Современное состояние высшей водной растительности водоема-охладителя Балаковской АЭС под воздействием растительоядных рыб // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 2. С. 231–236. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-231-236

#### Образец для цитирования:

Воронин М. Ю. Многолетний мониторинг макрозообентоса водоема-охладителя Балаковской АЭС // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 461–472. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-461-472>

#### Long-Term Monitoring of Macrozoobenthos in the Reservoir-Cooler of Balakovo NPP

M. Yu. Voronin

Maksim Yu. Voronin, <https://orcid.org/0000-0001-7992-4502>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, voroninmj@yandex.ru

For 8 years (2011–2018) macrozoobenthos samples were taken at the permanent stations in the reservoir-cooler of Balakovo NPP. Sampling stations were located in a highly heated part of the reservoir-cooler of the Balakovo NPP, and poorly heated part, in the adjacent water area of the Saratov reservoir. Differences were revealed: species richness and diversity; numbers and biomass; saprobity indices of the areas of these reservoirs; a positive or negative trend of long-term dynamics of the studied indicators macrozoobenthos. Over the study period the composition of benthic invertebrates of the reservoir-cooler of Balakovo NPP showed 42 species of aquatic organisms: Oligochaeta – 4, Mysidacea – 3, Corophiidae – 1, Gammaridea – 9, Odonata – 1, Chironomidae – 19, Ceratopogonidae – 1, Trichoptera – 1, Bivalvia – 2, Gastropoda – 1. The species richness, abundance and biomass of macrozoobenthos of the highly heated thermal water part of the cooling reservoir of the Balakovo NPP is significantly lower compared to the cold-water one.

The water reservoir-cooler of Balakovo NPP can be described as  $\alpha$ -mesosaprobic (moderately polluted, the 3rd quality class). Adjacent to the reservoir-cooler an area of the Saratov reservoir can be described as  $\alpha$ -mesosaprobic (contaminated, 4th class of quality). There was no statistically significant increase or decrease (from 2011 to 2018) in the number, or biomass of macrozoobenthos and saprobity of the studied reservoirs. A statistically significant increase in the number of macrozoobenthic species in the cooling reservoir of the Balakovo NPP was found. Due to the fact that by 2018, some restoration of submerged vegetation (previously depleted *Ctenopharyngodon idella*) and, accordingly, the phytophilic group of benthos began to be observed.

**Key words:** macrozoobenthos, reservoir-cooler of Balakovo NPP, biomonitoring.

#### References

1. Bakanov A. I. Use of combined indices for monitoring of freshwater reservoirs by zoobenthos. *Water resources*, 1999, vol. 26, no. 1, pp. 108–111 (in Russian).
2. Protasov A. A., Sergeeva O. A., Kosheleva S. I. *Gidrobiologiya vodoemov-ohladiatelye teplovih i atomnih elektrostancii Ukraini* [Hydrobiology of cooling water bodies of thermal and nuclear power plants of Ukraine]. Kyiv, Nauk. dumka Publ., 1991. 192 p. (in Russian).



3. Protasov A. A., Silaeva A. A. *Konturnie gruppировки gidrobiontov v tehnocoosistemah TES i AES* [Marginal groups of hydrobionts in the techno-ecosystems of thermal and nuclear power plants]. Kyiv, Institute of Hydrobiology of NAS of Ukraine, 2012. 274 p.
4. Protasov A. A., Panasenko G. A., Babariga S. P. Biological Hindrances in Power Stations Exploitation, Their Typization and Main Hydrobiological of Control. *Hydrobiol. J.*, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 32–46.
5. Voronin M. Yu., Yermokhin M. V. Macrozoobenthos communities in the temperature gradient of the reservoir-cooler of Balakovo NPP. *Volga Region Journal of Ecology*, 2005, special iss., pp. 24–33 (in Russian).
6. *Metodicheskie rekomendatsii po sboru i obrabotke materialov pri gidrobiologicheskikh issledovaniakh na presnovodnykh vodoemakh. Zoobentos i ego produktsia* [Guidelines for the collection and processing of materials in hydrobiological studies in freshwater bodies. Zoobenthos and its products]. Leningrad, GosNIORH Publ., 1983. 52 p. (in Russian).
7. *Atlas bespozvonochnikh Kaspiyskogo morya* [Atlas of invertebrates of the Caspian sea]. Moscow, Pisch. Promst' Publ., 1968. 415 p. (in Russian).
8. *Opredelitel' presnovodnykh bespozvonochnykh Evropeyskoy chasti SSSR* [The determinant of freshwater invertebrates of the European part of the USSR]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1977. 510 p. (in Russian).
9. *Opredelitel' presnovodnykh bespozvonochnykh Rossii i sopredel'nykh territoriy* [The key to freshwater invertebrates of Russia and adjacent territories]. St. Petersburg, Nauka Publ., Vol. 1. *Nizshiy bespozvonochnyye* [Lower invertebrates]. 1994. 396 p.; Vol. 2. *Rakoobraznyye* [Crustaceans]. 1995. 628 p.; Vol. 3. *Paukoobraznyye. Nizshiy nasekomye* [Arachnida. Lower insects]. 1997. 444 p.; Vol. 4. *Vysshiy nasekomye. Dvukrylyye* [Higher insects. Dipterous]. 1999. 1000 p.; Vol. 5. *Vysshiy nasekomye. Rucheyniki. Cheshchekrylyye. Zhestkokrylyye. Setchatokrylyye. Bol'shekrylyye. Pereponchatokrylyye* [Higher insects. Brooks. Lepidoptera. Coleoptera. Net wings. Bolshegrudy. Hymenoptera]. 2001. 840 p.; Vol. 6. *Mollyuski. Polikhety. Nemertiny* [Mollusca. Polychaetes. Nemertea]. 2004. 528 p. (in Russian).
10. *Opredelitel' faun Chernogo i Azovskogo morey* [The determinant of the fauna of the black and Azov seas]. Vol. 2. Kiev. : Nauk. dumka Publ., 1969. 536 p.
11. *Geografiya i monitoring bioraznoobraziya* [Geography and biodiversity monitoring]. Moscow, NUMTS, 2002. 432 p. (in Russian).
12. Makrushin A. V. *Bibliograficheskiy ukazatel' po teme «Biologicheskii analiz kachestva vod» s prilozheniyem spiska organizmov-indikatorov zagryazneniya* [Bibliographic index on “Biological analysis of water quality” with a list of organisms-indicators of pollution]. Leningrad, Izd-vo ZIN, 1974. 53 p. (in Russian).
13. *Prakticheskaya gidrobiologiya* [Practical Hydrobiology]. Ed. by V. D. Fedorov, V. I. Kapkov. Moscow, PIM Publ., 2006 367 p. (in Russian).
14. *Biologicheskiiye invazii v vodnykh i nazemnykh ekosistemakh* [Biological invasions in aquatic and terrestrial ecosystems]. Moscow, St. Petersburg, KMC Publ., 2004. 436 p. (in Russian).
15. Voronin M. Yu. The timing of the departure of two chironomid species in the reservoir-cooler of Balakovo NPP. *Entomological and Parasitological Investigations in Volga Region*, 2005, iss. 4, pp. 80 (in Russian).
16. Zhulidov A. V., Kozhara A. V., Scherbina G. H., Nalepa T. F., Protasov A. A., Afanasiev S. A., Pryanichnikova E. G., Zhulidov D. A., Gurtovaya T. Yu., Pavlov D. F. Invasion history, distribution, and relative abundances of *Dreissena bugensis* in the old world: a synthesis of data. *Biol. Invasions*, 2010, vol. 12, no. 7, pp. 1923–1940 (in Russian).
17. Zhu B., Fitzgerald D. G., Mayer C. M., Rudstam L. G., Mills E. L. Alteration of Ecosystem Function by Zebra Mussels in Oneida Lake: Impacts on Submerged Macrophytes. *Ecosystems*, 2006, vol. 9, pp. 1017–1028.
18. Grishchenko K. G., Sedova O. V., Voronin M. Yu., Ionova E. A., Ryazanov S. V. The current state of the higher aquatic vegetation of the cooling reservoir of the Balakovo NPP under the influence of herbivorous fish. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2016, vol. 16, iss. 2, pp. 231–236 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-231-236

---

**Cite this article as:**

Voronin M. Yu. Long-Term Monitoring of Macrozoobenthos in the Reservoir-Cooler of Balakovo NPP. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 461–472 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-461-472>

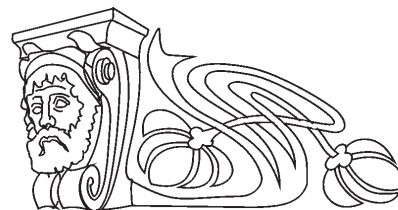
---





УДК 634.76

## Онтогенетические тактики и стратегии выживания *Oxycoccus palustris* Pers. в болотных экосистемах таежной зоны (Кировская область)



Н. Ю. Егорова

Егорова Наталья Юрьевна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела экологии и ресурсосведения растений, Всероссийский научно-исследовательский институт охотничьего хозяйства и звероводства имени профессора Б. М. Житкова, Киров, n\_chirkova@mail.ru

Приводятся результаты исследования характера проявления онтогенетических тактик и стратегий *Oxycoccus palustris* Pers. в разных типах болотных фитоценозов таежной зоны Кировской области. Анализ изменчивости морфометрических признаков *O. palustris* в исследованных ценопопуляциях показал, что для большинства изученных признаков характерен высокий уровень изменчивости. В соответствии с индексом виталитета ценопопуляций наиболее благоприятные условия для *O. palustris* складываются в условиях мезотрофного пушицево-сфагнового болота и олиготрофного сфагнового болота, для которых установлен максимальный показатель виталитета 1,04. В наименее благоприятных условиях произрастают растения в олиготрофном пушицево-сфагновом и мезотрофном осоково-сфагновом болоте, значение IVC здесь минимально и составляет 0,97 и 0,93 соответственно. Индекс размерной пластичности *O. palustris* равен 1,12. Свойственными виду типами онтогенетических тактик являются комбинированные типы: конвергентно-дивергентная и дивергентно-конвергентная. Дивергентно-конвергентная тактика определяет изменчивость таких признаков, как число цветков вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования, число плодов вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования, длина соцветия. Конвергентно-дивергентная тактика характеризует изменчивость таких признаков, как длина цветоножки, длина вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования. В онтогенетической стратегии *O. palustris* проявляются и защитная и стрессовая компоненты, что соответствует С (виолент) типу стресс-толерантной эколого-ценотической стратегии.

**Ключевые слова:** *Oxycoccus palustris* Pers., Кировская область, болото, онтогенетические тактики, ценопопуляция, индекс виталитета ценопопуляций (IVC), стратегия вида, стратегия выживания, онтогенетическая стратегия, морфометрия, виталитет, стратегия жизни, изменчивость морфологических признаков, коэффициент вариации.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-473-480>

Онтогенетические аспекты в оценке эколого-ценотических стратегий дикорастущих ягодных растений сегодня мало изучены, несмотря на то что природные популяции данных видов испытывают значительный антропогенный прессинг.

Так, для многих видов болотных экосистем определяющими факторами существования выступают узкая экотопологическая приуроченность, нарушение гидрологического режима и антропогенное воздействие (разработка торфяников, мелиорация).

Кировская область расположена в зоне интенсивного торфонакопления. Площадь болот составляет около 500 тыс. га. На выработанные торфяные месторождения приходится более 370 тыс. га [1]. Одним из самых ценных и популярных ягодных и лекарственных растений болотных фитоценозов таежной зоны является клюква болотная – *Oxycoccus palustris* Pers. (сем. Ericaceae Juss.). *O. palustris* занимает важное место в структуре растительных ресурсов болот Кировской области. Плоды *O. palustris*, обладая высокими пищевыми свойствами и способностью к длительному хранению, заготавливаются на территории области в значительных количествах, что определяет значимую роль ягоdnика и в экономике местного населения. Однако по данным приводимым Т. Л. Егошиной [2], в последние десятилетия наблюдается сокращение ягодоносных площадей и биологического запаса этого ценнейшего ягодного ресурса вследствие трансформации исторических местообитаний вида.

Исходя из вышесказанного исследования онтогенетических тактик и стратегий выживания ресурсно значимых видов болотных сообществ в целях выявления механизмов поддержания их устойчивости и реакции на стресс в условиях изменяющейся среды весьма актуальны.

### Материалы и методы

Объектом исследования явились природные популяции *O. palustris* разных типов болотных фитоценозов с участием вида в травяно-кустарничковом ярусе в таежной зоне Кировской области. Ниже приведено краткое описание изученных ценопопуляций (ЦП):

ЦП 1 – олиготрофное пушицево-сфагновое болото (Верхнекамский район, Кировская область), травяно-кустарничковый ярус (общее проективное покрытие 45%) формируют



*Oxycoccus palustris*, *Andromeda polifolia*, *Ledum palustre*, *Eriophorum vaginatum*, *Rubus chamaemorus*, *Vaccinium uliginosum*;

ЦП 2 – олиготрофное осоково-сфагновое болото (Верхнекамский район, Кировская область), в травяно-кустарничковом ярусе (общее проективное покрытие 35%) доминируют *Oxycoccus palustris*, *Andromeda polifolia*, *Carex acuta*;

ЦП 3 – мезотрофное пушицево-сфагновое болото (Нагорский район, Кировская область, правый берег р. Вятка, кв. 116 Мулинское участковое лесничество), в травяно-кустарничковом ярусе (общее проективное покрытие 45%) отмечены *Oxycoccus palustris*, *Andromeda polifolia*, *Ledum palustre*, *Eriophorum vaginatum*, *Rubus chamaemorus*, *Vaccinium uliginosum*, *Drosera rotundifolia*, *Vaccinium vitis-idaea*;

ЦП 4 – олиготрофное сфагновое болото (Нагорский район, Кировская область, правый берег р. Вятка, заболоченная старица, кв. 118 Мулинское участковое лесничество), в травяно-кустарничковом ярусе (общее проективное покрытие 65%) с разным обилием присутствуют *Oxycoccus palustris*, *Andromeda polifolia*, *Vaccinium uliginosum*, *Carex acuta*, *Comarum palustre*, *Menyanthes trifoliata*, *Equisetum hyemale*;

ЦП 5 – мезотрофное осоково-сфагновое болото (Нагорский р-н, Кировская область, правый берег р. Кобра, окр. п. Нагорск), в травяно-кустарничковом ярусе (общее проективное покрытие 70%) встречаются *Oxycoccus palustris*, *Andromeda polifolia*, *Eriophorum vaginatum*, *Vaccinium uliginosum*, *Menyanthes trifoliata*, *Carex limosa*, *Chamaedaphne calyculata*.

Описание исследованных растительных сообществ выполняли в соответствии с общепринятыми геоботаническими методами и подходами [3–5] с подробной характеристикой видового состава (проективное покрытие, сомкнутость крон, обилие, высота растений, фенофаза, жизнеспособность и др.) и физико-географических условий (увлажнение, экспозиция, рельеф местности и т. д.). Названия растений приведены по С. К. Черепанову [6].

При оценке типов онтогенетических тактик и стратегий использовали методические разработки Ю. А. Злобина [7, 8] с дополнениями А. Р. Ишбирдина с соавторами [9–11].

Ю. А. Злобин [7] различает онтогенетические тактики структурных частей растения и растения в целом в зависимости от положения ценопопуляции на экологическом градиенте. Характер изменения морфологических параметров выявляется по изменению уровня их варьирования, оцениваемого по коэффициенту вариации.

Всего им выделяются четыре возможных варианта онтогенетических тактик:

- стабилизация (варьирование признака стабилизировано);
- конвергенция (уровень варьирования признака падает при стрессе);
- дивергенция (уровень варьирования возрастает);
- неопределенная изменчивость (неопределенное изменение уровня варьирования признака).

Для координации ценопопуляций по градиенту комплексного фактора благоприятности условий использовали индекс виталитета ценопопуляций (*IVC*), т. е. коэффициент жизнеспособности, с использованием выравнивания средних значений параметров по ценопопуляциям методом взвешивания [9–11], рассчитываемый как

$$IVC = \frac{\sum_{i=1}^N X_i / \bar{X}_i}{N},$$

где  $X_i$  – среднее значение  $i$ -го признака в ценопопуляции,  $\bar{X}_i$  – среднее значение  $i$ -признака для всех ценопопуляций (не указана «крышечка»),  $N$  – общее число признаков.

Наибольшее значение коэффициента соответствует наилучшим условиям произрастания, наименьшее – наихудшим.

Стратегии видов представляют собой комплексы адаптации, возникшие в результате естественного отбора и характеризующие наиболее общее приспособление видов к факторам биотической и абиотической среды [11]. Выделяется четыре типа онтогенетических стратегий растений:

- 1) защитная онтогенетическая стратегия (с усилением стресса происходит усиление координации развития растений, повышается морфологическая целостность растения);
- 2) стрессовая онтогенетическая стратегия (с усилением стресса ослабляется координация развития, снижается морфологическая целостность растения);
- 3) защитно-стрессовая онтогенетическая стратегия (при нарастании стресса происходит сначала усиление, а затем ослабление координации развития растений);
- 4) стрессово-защитная онтогенетическая стратегия (при нарастании стресса сначала происходит ослабление, а затем усиление координированности развития, чередование стрессовой и защитной компонент).

Отношение максимального значения *IVC* к минимальному показывает размерную пластичность вида (*ISP*) [10].



Статистическую обработку данных проводили в соответствии с общепринятыми методами [12]. Оценку изменчивости изучаемых признаков проводили по значению коэффициента вариации [13]:  $C_v < 7\%$  – очень низкий,  $C_v = 7-15\%$  – низкий,  $C_v = 16-25\%$  – средний,  $C_v = 26-35\%$  – повышенный,  $C_v = 36-50\%$  – высокий,  $C_v > 50\%$  – очень высокий уровень.

### Результаты и их обсуждение

Морфометрические признаки *O. palustris* в исследованных ценопопуляциях имеют достаточно широкий диапазон изменчивости (таблица). Длина вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования *O. palustris* изменяется в пределах от 1,10 до 14,90 см. Более высокорослые побеги изучены в ЦП 1 и 2 – среднее значение данного признака здесь составляет 6,38 и 6,68 см соответственно. Наименьшие параметры длины вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования установлены для растений ЦП 3

и 5 – 4,86 и 4,66 см соответственно. Длина соцветия характеризуется также достаточно широким размахом значений – от 0,2 до 1,86 см. Наиболее крупные соцветия формируются у особей в ЦП 1 – 0,62 см. В ЦП 2, 3, 4 среднее значение длины соцветия составляет 0,58, 0,56, 0,56 см соответственно. Минимальные размеры соцветия зафиксированы в ЦП 5 – 0,38 см. Длина цветоножки изменяется в диапазоне от 0,90 до 5,20 см. Максимальное среднее значение данного признака зарегистрировано в ЦП 2 – 3,71 см. В ЦП 1 среднее значение составляет 3,02 см. Особи с минимальными параметрами длины цветоножки отмечены в ЦП 3, 5 – 2,33, 2,22 см соответственно. Число цветков в кисти варьирует от 1 до 7 шт. Максимальное среднее количество цветков в соцветии формируется у особей ЦП 3 – 2,59 шт., минимальное в ЦП 2 – 1,87 шт. Число плодов во всех исследованных местообитаниях вида не превышает 3 шт. Максимальное среднее число плодов установлено в ЦП 5 – 1,14 шт., минимальное в ЦП 1 – 0,41 шт.

**Морфологические признаки *Oxycoccus palustris* Pers. в исследованных ценопопуляциях**  
**Morphological signs of *Oxycoccus palustris* Pers. in the investigated cenopopulations**

Признак / Sign	ЦП 1 / CP 1	ЦП 2 / CP 2	ЦП 3 / CP 3	ЦП 4 / CP 4	ЦП 5 / CP 5
Число цветков в соцветии, шт. / The number of flowers in the inflorescence, pcs.	$2,17 \pm 0,06$ 46,70	$1,87 \pm 0,05$ 48,01	$2,59 \pm 0,17$ 44,30	$2,04 \pm 0,15$ 48,86	$2,13 \pm 0,15$ 38,41
Число плодов, шт. / The number of fruits, pcs.	$0,41 \pm 0,12$ 178,82	$0,58 \pm 0,16$ 140,16	$1,10 \pm 0,04$ 48,69	$1,08 \pm 0,10$ 73,49	$1,14 \pm 0,18$ 87,01
Длина соцветия, см / The length of the inflorescence, cm	$0,62 \pm 0,04$ 40,00	$0,58 \pm 0,06$ 61,26	$0,56 \pm 0,04$ 39,89	$0,56 \pm 0,03$ 34,01	$0,38 \pm 0,02$ 30,81
Длина цветоножки, см / Pedicel length, cm	$3,02 \pm 0,11$ 22,79	$3,71 \pm 0,11$ 17,37	$2,33 \pm 0,10$ 24,28	$2,66 \pm 0,12$ 25,68	$2,22 \pm 0,11$ 30,73
Длина вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования, см / Length of vegetative-generative rising partial formation, cm	$6,38 \pm 0,31$ 32,07	$6,68 \pm 0,37$ 29,95	$4,86 \pm 0,39$ 43,97	$5,85 \pm 0,60$ 56,34	$4,66 \pm 0,26$ 35,83
IVC	0,97	1,02	1,04	1,04	0,93

Примечание. Над чертой среднее значение признака и его ошибка ( $M \pm m$ ), под чертой – коэффициент вариации ( $CV$ , %).

Notes. Above the trait is the mean trait value and its error ( $M \pm m$ ), below the trait is the coefficient of variation ( $CV$ , %).

Уровень изменчивости рассматриваемых признаков *O. palustris* варьирует от среднего до очень высокого (см. таблицу). Средний уровень изменчивости отмечен для такого признака, как длина цветоножки. Для числа плодов характерен очень высокий уровень изменчивости. Высокой изменчивостью отличаются длина вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования, число цветков в кисти, длина

соцветия. Ни один из изученных признаков не проявляет низкого или очень низкого уровня изменчивости.

Оценка жизнестойкости исследуемых ценопопуляций вида по размерному спектру показала, что наиболее благоприятные условия для *O. palustris* складываются в ЦП 3 (мезотрофное пушицево-сфагновое болото) и ЦП 4 (олиготрофное сфагновое болото), для которых установлен



максимальный показатель виталитета – 1,04 (см. таблицу). Полученные результаты согласуются с ранее приводимыми данными по продуктивности естественных популяций *O. palustris* [14]; было показано, что самые высокие продукционные параметры отличают особи исследуемого вида, произрастающие также в условиях мезотрофного пушицево-сфагнового болота.

В менее благоприятных условиях находится ЦП 2 (олиготрофное осоково-сфагново болото) – *IVC* – 1,02. В ЦП 1 (олиготрофное пушицево-сфагново болото) и 5 (мезотрофное осоково-сфагново болото) значение *IVC* минимально и составляет 0,97 и 0,93 соответственно.

Индекс размерной пластичности *O. palustris* равен 1,12. Несколько выше значение данного показателя установлено у других представителей сем. *Ericaceae* Juss. – *Vaccinium vitis – idaea* и *V. myrtillus* – 1,40 и 1,98 соответственно [15, 16], что, вероятно, обусловлено более широким диапазоном их эколого-фитоценотической приуроченности. В целом размерная пластичность рассматриваемых видов соответствует пределам размерной пластичности для видов доминантов таежных фитоценозов.

Онтогенетические тактики определяются характером внешнего воздействия на природные популяции растений. Набор онтогенетических тактик является конкретным выражением индивидуально-физиологического аппарата, поддерживающего популяцию вида в оптимальном для данного фитоценоза состоянии. Разнообразие форм онтогенетических тактик позволяет видам растений оптимизировать условия жизнедеятельности отдельных особей путем либо их дифференциации, либо путем унификации [7]. На установленном градиенте комплексного фактора благоприятности условий (*IVC*) для *O. palustris* выявлено 2 типа онтогенетических тактик – дивергентно-конвергентной и конвергентно-дивергентной.

Дивергентно-конвергентная тактика определяет изменчивость таких признаков, как число цветков вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования, число плодов вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования (рис. 1), длина соцветия. Для дивергентно-конвергентной тактики первоначально характерно увеличение изменчивости признаков при ухудшении условий обитания, а затем отмечается постепенное снижение уровня изменчивости параметров.

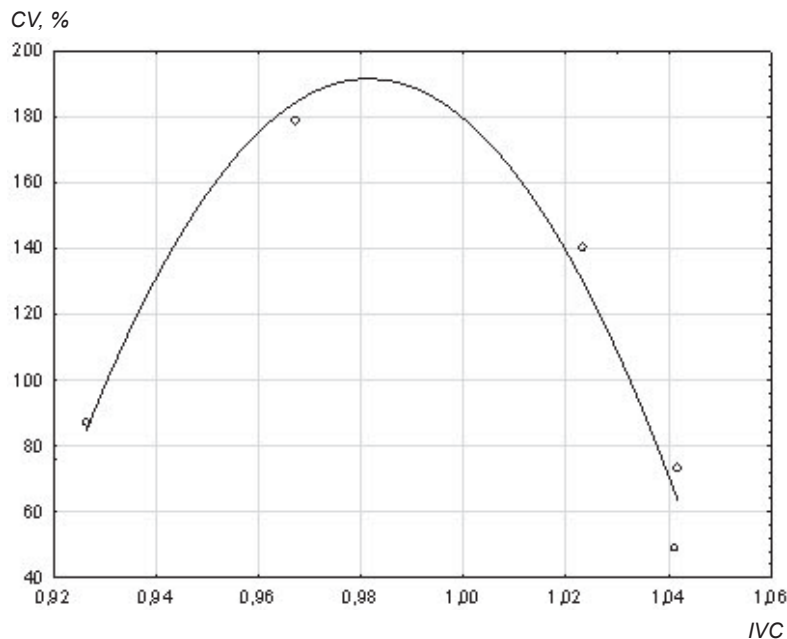


Рис. 1. Изменчивость числа плодов вегетативно-генеративного парциального образования *Oxycoccus palustris* Pers. на градиенте ухудшения условий обитания: по оси ординат – коэффициент вариации (*CV*), по оси абсцисс – индекс виталитета по размерному спектру (*IVC*)

Fig. 1. The variability of the vegetative-generative partial formation the number of fruits *Oxycoccus palustris* Pers. on the gradient of deterioration of habitat conditions: on the Y axis – coefficient of variation (*CV*), on the X axis – the index of coenopopulation vitality (*IVC*)



Конвергентно-дивергентная тактика, напротив, проявляется первоначально в снижении уровня изменчивости признаков при ухудшении условий обитания, а далее происходит повышение их изменчивости. Подобный тип онтогенетической тактики характеризует изменчивость таких признаков, как длина цветоножки,

длина вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования (рис. 2).

В онтогенетической стратегии *O. palustris* проявляются и защитная и стрессовая компоненты. Тренд онтогенетической стратегии исследованных ценопопуляций *O. palustris* представлен на рис. 3.

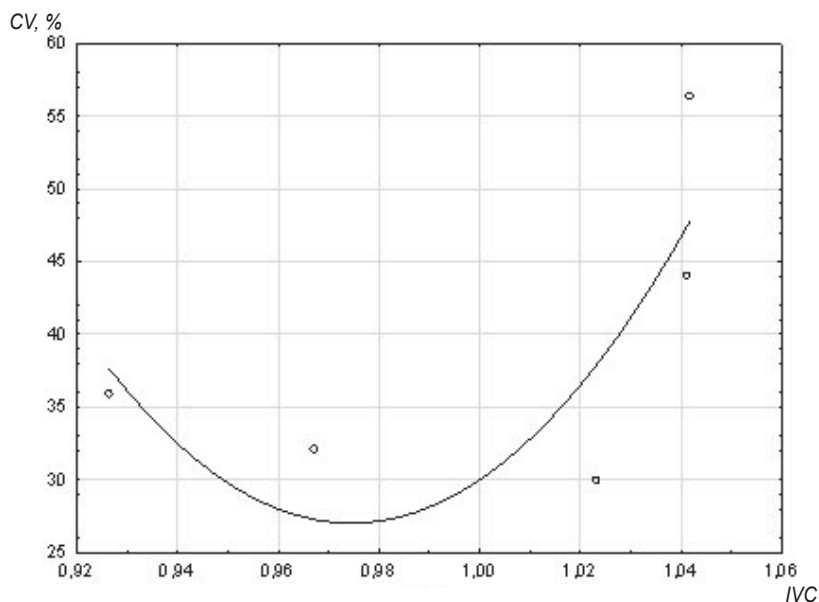


Рис. 2. Изменчивость длины вегетативно-генеративного приподнимающегося парциального образования *Oxycoccus palustris* Pers. на градиенте ухудшения условий обитания: по оси ординат – коэффициент вариации ( $CV$ ), по оси абсцисс – индекс виталитета по размерному спектру ( $IVC$ )

Fig. 2. The variability of the vegetative-generative partial formation height *Oxycoccus palustris* Pers. on the gradient of deterioration of habitat conditions: on the  $Y$  axis – coefficient of variation ( $CV$ ), on the  $X$  axis – the index of coenopopulation vitality ( $IVC$ )

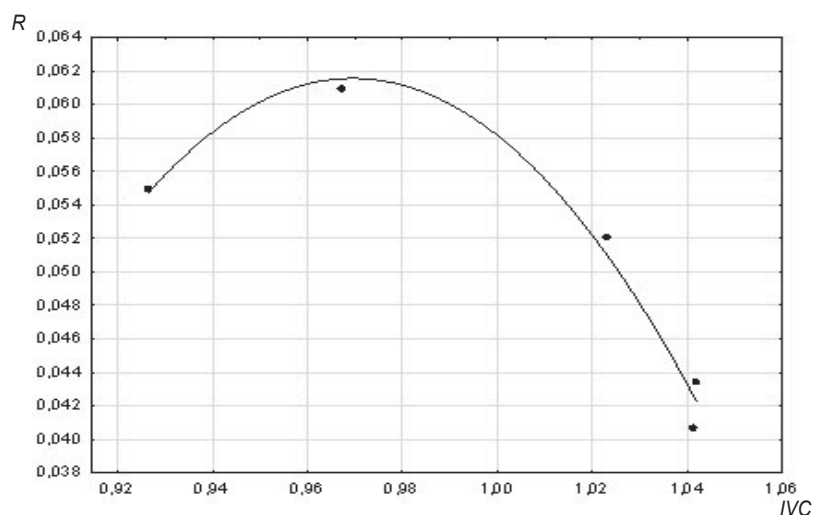


Рис. 3. Тренд онтогенетической стратегии ценопопуляций *Oxycoccus palustris* Pers.: по оси абсцисс – индекс виталитета ценопопуляции ( $IVC$ ), по оси ординат – морфологическая целостность (коэффициент детерминации признаков,  $R^2_{ch}$ )

Fig. 3. Trend of ontogenetic strategy of coenopopulations of *Oxycoccus palustris* Pers.: on the  $X$  axis – the index of coenopopulation vitality ( $IVC$ ), on the  $Y$  axis – coefficient of determination signs ( $R^2_{ch}$ )



Первоначальным ответом на ухудшение экологических условий обитания является усиление координированности развития растений на морфологическом уровне — это проявление защитной составляющей онтогенетической стратегии. Выражением защитной компоненты является повышение индекса морфологической интеграции от 0,041 до 0,061. При дальнейшем усилении стресса наблюдается дезинтеграция морфологической структуры растений, корреляции между признаками заметно ослабевают, что выражается в снижении индекса морфологической интеграции от 0,061 до 0,055. Подобным образом проявляется стрессовая составляющая онтогенетической стратегии.

### Заключение

Таким образом, для большинства изученных признаков *O. palustris* характерен высокий уровень изменчивости. Исследуемый вид обладает узким набором онтогенетических тактик, что не позволяет *O. palustris* поддерживать популяции в оптимальном состоянии в условиях фитоценотического и гидрологического стресса. Свойственными типами онтогенетических тактик являются комбинированные типы — конвергентно-дивергентная и дивергентно-конвергентная.

По характеру проявления согласованности в организации морфологической структуры растений для *O. palustris* установлена защитно-стрессовая онтогенетическая стратегия — с нарастанием стресса (с уменьшением жизнеспособности) усиливается координированность развития растений, а затем дальнейшее усиление стресса приводит к морфологической дезинтеграции. Подобный тип онтогенетической стратегии соответствует С (виолент) типу стресс-толерантной эколого-ценотической стратегии.

### Список литературы

1. Уланов А. Н. Использование торфяных ресурсов Кировской области // Рациональное использование торфяных месторождений : материалы междунар. науч.-практ. конф., посвященной 90-летию основания Кировской лугоболотной опытной станции. Киров : Кировская лугоболотная опытная станция, 2008. С. 42–48.
2. Егошина Т. Л. Влияние антропогенных факторов на состояние ресурсов дикорастущих плодовых и лекарственных растений (на примере Кировской области) : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Пермь, 2008. 44 с.
3. Методика полевых геоботанических исследований. М. ; Л. : Наука, 1983. 216 с.
4. Методы исследований болотных экосистем таежной зоны. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1991. 128 с.
5. Методы изучения лесных сообществ. СПб. : НИИ химии СПбГУ, 2002. 240 с.
6. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб. : Мир и семья, 1995. 992 с.
7. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценологических популяций растений. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. 146 с.
8. Злобин Ю. А. Популяционная экология растений: современное состояние, точки роста. Сумы : Универ. кн., 2009. 263 с.
9. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М. Адаптивный морфогенез и эколого-ценологические стратегии выживания травянистых растений // Методы популяционной биологии : материалы докладов VII Всерос. популяционного семинара : в 2 ч. Коми научный центр Уральского отделения РАН. Сыктывкар, 2004. Ч. 2. С. 113–120.
10. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М. К оценке виталитета ценопопуляций *Rhodiola imemelica* Boriss. по размерному спектру // Ученые записки НТГСПА. «Фундаментальные и прикладные проблемы популяционной биологии» : материалы VI Всероссийского популяционного семинара. Н. Тагил : НТГПИ, 2004. С. 80–85.
11. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М., Журнова Т. В. Стратегии жизни ценопопуляции *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. на территории Башкирского государственного заповедника // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2005. № 1. С. 85–98.
12. Зайцев Г. Н. Методика биометрических расчетов. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М. : Наука, 1973. 256 с.
13. Мамаев С. А., Чуйко Н. М. Индивидуальная изменчивость признаков листьев у дикорастущих видов костяники // Индивидуальная эколого-географическая изменчивость растений. Труды института экологии растений и животных УНЦ АН СССР. Свердловск : УНЦ АН СССР, 1975. С. 114–118.
14. Егорова Н. Ю., Егошина Т. Л. Характеристика компонентов продуктивности клюквы болотной в болотных сообществах средней тайги // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2016. Т. 18, № 2. С. 360–363.
15. Чиркова Н. Ю. Онтогенетические тактики и стратегии *Vaccinium vitis-idaea* L. в условиях южнотаежных лесов Кировской области // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии : материалы VI Междунар. науч.-практ. конф (Барнаул, 25–28 октября 2007 г.). Барнаул : Изд-во «АзБука», 2007. С. 352–353.
16. Егорова Н. Ю. Онтогенетические тактики *Vaccinium myrtillus* L. в лесных экосистемах южно-таежной зоны (Кировская область) // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем : материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием : в 2 кн. (Киров, 3–5 декабря 2018 г.). Киров : ВятГУ, 2018. Кн. 2. С. 20–24.



**Образец для цитирования:**

Егорова Н. Ю. Онтогенетические тактики и стратегии выживания *Oxycoccus palustris* Pers. в болотных экосистемах таежной зоны (Кировская область) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 473–480. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-473-480>

**Ontogenetic Tactics and Strategies of *Oxycoccus palustris* Pers. Survival in Boggy Ecosystems of Taiga Zones (Kirov Region)**

**N. Yu. Egorova**

Natalya Yu. Egorova, <https://orcid.org/0000-0002-5891-4580>, Zhitkov Russian Research Institute of Game Management and Fur Farming, 79 Preobrazhenskaya St., Kirov 610020, Russia, n\_chirkova@mail.ru

The paper presents the results of studies of *Oxycoccus palustris* Pers. ontogenetic tactics and strategies expressed in various types of boggy phytocoenoses of the taiga zone in the Kirov region. The morphometric variability analyses of *O. palustris* in studied coenopopulations showed that most of parameters vary significantly. According to vitality index (IVC) the most favourable conditions are presented in mesotrophic cotton-grass sphagnum bog and oligotrophic sphagnum bog where the index was maximum – 1.04. The least favourable conditions are marked in oligotrophic cotton-grass sphagnum bog and mesotrophic sedge-sphagnum bog where IVC reached 0.97 and 0.93 correspondingly. The index of *O. palustris* size plasticity is 1.12. Characteristic types of ontogenetic tactics are complex: convergent – divergent and divergent – convergent. Divergent-convergent tactics determined variability of several parameters: number of flowers on vegetative-generative ascending partial formations, number of fruits on vegetative-generative ascending partial formations, inflorescence length. Convergent-divergent tactics characterise the variability of floral stem length, length of vegetative-generative ascending partial formation. Ontogenetic strategy of *O. palustris* shows both protective and stress components which correspond with C (violent) type of stress-tolerant ecological-coenotic strategy.

**Key words:** *Oxycoccus palustris* Pers., Kirov region, bog, ontogenetic tactics, coenopopulation, Index of coenopopulation vitality (IVC), species strategy, survival strategy, ontogenetic strategy, morphometry, vitality, life strategy, variability of morphometric parameters, variation coefficient.

**References**

1. Ulanov A. N. Ispol'zovanie torfyanykh resursov Kirovskoy oblasti [The use of peat resources of the Kirov region]. In: *Racional'noe ispol'zovanie torfyanykh mestorozhdeniy: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvyaschennoy 90-letiyu osnovaniya Kirovskoy lugobolotnoy opytnoy stantsii* [Rational use of peat deposits. Materials of international research science-pract. conf., dedicated to the 90th anniversary of the Kirov lugobolotnaya experimental station]. Kirov, Kirovskaya lugobolotnaya opytная stantsiya, 2008, pp. 42–48 (in Russian).
2. Egoshina T. L. *Vliyaniye antropogennykh faktorov na sostoyaniye resursov dikorastushchikh plodovykh i lekarstvennykh rasteniy (na primere Kirovskoy oblasti): avtoref. dis. ... d-ra biol. nauk* [The influence of anthropogenic factors on the state of resources of wild fruit and medicinal plants (on the example of the Kirov region). Thesis Diss. Dr. Sci. (Biol.)]. Perm, 2008. 44 p. (in Russian).
3. *Metodika polevykh geobotanicheskikh issledovaniy* [Methodology of field geobotanical research]. Moscow, Leningrad, Nauka Publ., 216 p. (in Russian).
4. *Metody issledovaniy bolotnykh ekosistem taezhnoy zony* [Methods of research of the marsh ecosystems of the taiga zone]. Leningrad, Nauka Publ., Leningr. otd-nie, 1991. 128 p. (in Russian).
5. *Metody izucheniya lesnykh soobshchestv* [Methods of forest communities investigation]. St. Petersburg, NII khimii SPbGU, 2002. 240 p. (in Russian).
6. Cherepanov S. K. *Sosudistye rasteniya Rossii i soperedel'nykh gosudarstv (v predelakh byvshego SSSR)* [Vascular plants of Russia and adjacent states (the former USSR)]. St. Petersburg, Mir i sem'ya Publ., 1995. 992 p. (in Russian).
7. Zlobin Yu. A. *Printsipy i metody izucheniya tsenoticheskikh populyatsiy rasteniy* [Principles and methods of studying coenotic plant populations]. Kazan', Izd-vo Kazan. un-ta, 1989. 146 p. (in Russian).
8. Zlobin Yu. A. *Populyatsionnaya ekologiya rasteniy: sovremennoe sostoyaniye, tochki rosta* [Population ecology of plants: current state, points of growth]. Sumy, Univer. kn. Publ., 2009. 263 p. (in Russian).
9. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M. *Adaptivnyy morfogenez i ekologo-tsenoticheskie strategii vyzhivaniya travyanistykh rasteniy* [Adaptive morphogenesis and ecological and cenotic life strategies of herbaceous plants]. *Metody populyatsionnoy biologii: materialy dokladov VII Vseros. populyatsion. Seminar: v 2 ch. Komi nauchnyy tsentr Ural'skogo otdeleniya RAN* [Methods of population biology. Proc. of the VII All-Russian Population Seminar]. (Syktyvkar, Russia, 16–21 February, 2004). Syktyvkar, Syktyvkar State University Publ., 2004, pt. 2, pp. 113–120 (in Russian).
10. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M. *K otsenke vitaliteta tsenopopulyatsiy *Rhodiola iremelica* Boriss. po razmernomu spektru* [On assessing the vitality of *Rhodiola iremelica* Boriss. cenopopulations according to the size spectrum]. In: *Fundamental'nye i prikladnye problemy populyatsionnoy biologii. Uchenye zapiski Nizhnetagil'skoy sotsial'no-pedagogicheskoy akademii: materialy VI Vserossiyskogo populyatsionnogo seminar* [Fundamental and applied problems of population biology. Scientific notes of Nizhny Tagil social and pedagogical academy: proceedings of the VI All-Russian population seminar]. Nizhny Tagil, Nizhnetagil'skaya gos. sotsial'no-pedagogicheskaya akademiya Publ., 2004, pp. 80–85 (in Russian).
11. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M., Zirnova T. V. *Life strategies of coenopopulation *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. in the territory of the Bashkir State*



- Reserve. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*, 2005, no. 1, pp. 80–85 (in Russian).
12. Zaitsev G. N. *Metodika biometricheskikh raschetov. Matematicheskaya statistika v eksperimental'noy botanike* [Methods of biometric calculations. Mathematical statistics in experimental botany]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 256 p. (in Russian).
  13. Mamaev S. A., Chuiko N. M. Individual'naya izmenchivost' priznakov list'ev u dikorastushchih vidov kostyaniki [Individual variability of leaf signs in wild-growing species of bone]. In: *Individual'naya ekologo-geograficheskaya izmenchivost' rasteniy. Trudy instituta ekologii rasteniy i zhivotnykh UNC AN SSSR* [Individual ecological and geographical variability of plants. Proceedings of the Institute of plant and animal ecology of the USSR Academy of Sciences]. Sverdlovsk, UNC AN SSSR, Izd-vo VyatGU, 1975. pp. 114–118 (in Russian).
  14. Egorova N. Yu., Egoshina T. L. Characteristics of productivity components of cranberry in moderate taiga swamp coenoses. *Izv. of the Samara Scientific Center RAS*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 360–363 (in Russian).
  15. Chirkova N. Yu. Ontogeneticheskie taktiki i strategii *Vaccinium vitis-idaea* L. v usloviyakh yuzhnotaezhnykh lesov Kirovskoy oblasti [Ontogenetic tactics and strategies of *Vaccinium vitis-idaea* L. in the conditions of the south taiga forests of the Kirov region]. *Problemy botaniki Yuzhnoy Sibiri i Mongolii: materialy VI Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. (Barnaul, 25–28 oktyabrya 2007 g.)*. [Problems of botany of southern Siberia and Mongolia: materials of VI international. science.- pract. Conf (Barnaul, October 25-28, 2007)]. Barnaul, Izd-vo "AzBuka", 2007, pp. 352–353 (in Russian).
  16. Egorova N. Yu. Ontogeneticheskie taktiki *Vaccinium myrtillus* L. v lesnykh ekosistemakh yuzhno-taehznoy zony (Kirovskaya oblast') [Ontogenetic tactics of *Vaccinium myrtillus* L. in forest ecosystems of southern taiga zones (Kirov region)]. *Biodiagnostika sostoyaniya prirodnih i prirodno-tekhnogennykh sistem : materialy XVI Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uchastiem: v 2 kn. (Kirov, 3–5 dekabrya 2018 g.)* [Biodiagnostics of the state of natural and natural-technogenic systems: materials of the XVI all-Russia science.- pract. conf. c intern. volume: in 2 books. (Kirov, 3–5 December 2018)]. Kirov, Izd-vo VyatGU, 2018, book 2, pp. 20–24 (in Russian).

---

**Cite this article as:**

Egorova N. Yu. Ontogenetic Tactics and Strategies of *Oxycoccus palustris* Pers. Survival in Boggy Ecosystems of Taiga Zones (Kirov Region). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 473–480 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-473-480>

---





УДК 579.68.574.5

## Бактериообрастания в системе технического водоснабжения Нововоронежской атомной электростанции



Е. В. Глинская, А. С. Савельева, М. Ю. Воронин

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, доцент, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, elenavg-2007@yandex.ru

Савельева Александра Сергеевна, студент, биологический факультет, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, saveleva.sasha13@mail.ru

Воронин Максим Юрьевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры морфологии и экологии животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, voroninmj@yandex.ru

В работе представлены результаты изучения микроорганизмов, участвующих в процессах биообрастания систем технического и оборотного водоснабжения Нововоронежской атомной электростанции. Отбор проб проводили на следующих объектах: береговая насосная станция, машинный зал, брызгальный бассейн, центральная насосная станция. Численность микроорганизмов, входящих в состав биопленок, варьировала от  $10^4$  до  $10^7$  микробных клеток в 1 мл. Видовое разнообразие на каждом объекте представлено 2–3 видами бактерий. Индекс встречаемости *Kurthia zopfii* составляет 50%, *Microbacterium lacticum* – 25%, *Nocardioides simplex* – 75%, *Azomonas agilis* – 50%, *Bacillus halmapalus* – 25%. Изолированные микроорганизмы являются сапрофитными хемоорганотрофными мезофильными аэробными и факультативно-анаэробными бактериями. Хемолитотрофные бактерии из группы железобактерий, образующие биообрастания и находящиеся в ассоциации, обнаружены во всех пробах. Выделенные микроорганизмы представлены широко распространенными в природных водных и почвенных экологических системах видами бактерий.

**Ключевые слова:** бактериообрастания, система технического водоснабжения, Нововоронежская АЭС, сапрофитные бактерии, железобактерии.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-481-484>

### Введение

Биообрастание является первоисточником загрязнения водопроводных труб [1]. Развитие биопленок в системах водоснабжения приводит к значительным осложнениям – в частности, образование микроорганизмами толстого слоя отложений вызывает увеличение энергозатрат для подачи воды, ухудшается ее санитарно-гигиеническое состояние, также снижается пропускная

способность технологического оборудования. Биопленки в системах водоснабжения представляют собой скопление органических и неорганических соединений и микроорганизмов (плесневых грибов, водорослей, простейших, бактерий). Рост биопленки может увеличивать очаговую коррозию металла, изменять цвет, вкус и даже запах воды [2]. Первой ступенью решения проблемы биологического обрастания гидротехнического оборудования является характеристика видового состава флоры и фауны, с которыми предстоит бороться [3, 4].

Целью работы были выявление и идентификация микроорганизмов, входящих в состав биопленок и участвующих в процессе биообрастания в системах технического и оборотного водоснабжения Нововоронежской АЭС (НВАЭС).

### Материалы и методы

Отбор проб для микробиологического исследования биообрастаний металлических конструкций в системах технического и оборотного водоснабжения НВАЭС проводили в осенний период 2017 г. Пробы были взяты на следующих объектах: береговая насосная станция (БНС), машинный зал (МЗ), брызгальный бассейн (ББ), центральная насосная станция (ЦНС).

Отбор проб бактериообрастаний осуществляли стандартными методами с использованием стерильных тупферов, предназначенных для взятия образцов биологического материала, с последующей безопасной транспортировкой в лабораторию для проведения анализа в ограниченные сроки. Тупферы с биологическими пробами хранили в условиях низких температур не более 12 часов [5].

Определение количественных показателей сапрофитных микроорганизмов (КМАФАнМ – количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов) осуществляли стандартными методами [5]. При исследовании проб бактериообрастаний осуществляли глубинный посев в ГРМ-агар. Для получения чистых культур микроорганизмов использовали метод последовательных разведений. Титровали до  $10^{-4}$ .



Посевы инкубировали при температуре 28° С в течение 24–48 часов. Далее проводили количественный учет выросших колоний. Для изучения биологических свойств и определения видовой принадлежности выделенные культуры отсеивали на скошенный ГРМ-агар в пробирки.

Выделение железooksисляющих бактерий проводили на среде Лиске следующего состава:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 1,5 г;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,05 г;  $\text{KCl}$  – 0,05 г;  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,05 г;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  – 0,01 г;  $\text{H}_2\text{O}$  – 1 л; стерильная железная проволока. Культивирование осуществляли в течение 30 суток [6].

Морфологию бактерий изучали микроскопически с использованием микроскопа Микромед Р-1. Видовую принадлежность бактерий определяли на основании анализа фенотипических (морфологических, культуральных и биохимических) свойств.

Видовую принадлежность бактерий также определяли на основании анализа молекулярных маркеров гена 16S рРНК в ООО «Синтол» (г. Москва).

Индекс встречаемости рассчитывали как число проб, в которых обнаружены бактерии данного

вида, к общему числу проб, выраженному в процентах. Индекс общности определяли как отношение числа видов, общих для двух сравниваемых объектов, к общему количеству выделенных из них видов, выраженному в процентах [7].

Статистическую обработку количественных показателей проводили с использованием программы Statistica. При статистической обработке полученных данных осуществляли расчет основных вероятностных характеристик случайных величин: первого или нижнего квартиля (25%), медианы (второго квартиля) для центрирования распределения и третьего или верхнего квартиля (75%).

### Результаты и их обсуждение

Из биопленок, образуемых на исследуемых металлических конструкциях, выделены грамположительные и грамотрицательные бактерии 5 видов – *Azomonas agilis*, *Bacillus halmapalus*, *Kurthia zopfii*, *Microbacterium lacticum*, *Nocardioides simplex*, – являющихся сапрофитами, хемоорганотрофами (таблица).

**Видовой состав и количественные показатели (м.к./мл) бактериообрастания в системе технического и оборотного водоснабжения НВАЭС**  
**Species composition and quantitative indicators (m.c./ ml) of bacterial growth in the system of technical and recycling water supply of the NNPP**

Виды бактерий / Species of bacteria	Объекты НВАЭС / Facilities of NNPP							
	БНС / BPS		МЗ / МН		ББ / ВВ		ЦНС / CNS	
	lg м.к./мл lg m.c/ml	ИБ, % incidence index, %	lg м.к./мл lg m.c/ml	ИБ, % incidence index, %	lg м.к./мл lg m.c/ml	ИБ, % incidence index, %	lg м.к./мл lg m.c/ml	ИБ, % incidence index, %
<i>Bacillus halmapalus</i>	$\frac{5,3}{0-8}$	30	–	–	–	–	–	–
<i>Kurthia zopfii</i>	$\frac{6,3}{0-7}$	50	$\frac{7,2}{0-8}$	60	–	–	–	–
<i>Nocardioides simplex</i>	$\frac{5,1}{0-7}$	50	–	–	$\frac{6,2}{0-8}$	70	$\frac{4,1}{0-6}$	60
<i>Microbacterium lacticum</i>	–	–	$\frac{6,3}{0-7}$	30	–	–	–	–
<i>Azomonas agilis</i>	–	–	–	–	$\frac{5,3}{0-7}$	50	$\frac{4,3}{0-7}$	60

Примечание. «–» – отсутствие вида в пробе, медиана – над чертой, межквартильный размах – под чертой.

Численность микроорганизмов, входящих в состав биопленок и участвующих в процессе биообрастания водонесущих конструкций береговой насосной станции НВАЭС, достигала  $10^8$  м.к./мл. Из биопленок выделены грамположительные бактерии 3 родов (*Kurthia*, *Nocardioides*, *Bacillus*), являющихся сапрофитами, хемоорганотрофами. Индекс встречаемости *Kurthia zopfii* и *Nocardioides simplex* составил 50%, показатель для *Bacillus halmapalus* не превышал 30%.

Количественные показатели микроорганизмов металлических конструкций в системах технического и оборотного водоснабжения машинного зала НВАЭС находились в диапазоне от  $10^6$  до  $10^7$  м.к./мл. Видовой состав представлен двумя видами грамположительных неспорообразующих палочек – *Kurthia zopfii* (индекс встречаемости 60%) и *Microbacterium lacticum* (индекс встречаемости 30%).

На оборудовании брызгальных бассейнов НВАЭС численность микроорганизмов была до-



вольно высокой и достигала  $10^6$  м.к./мл. Из биопленок, образуемых на исследуемых объектах брызгального бассейна, выделены грамположительные и грамотрицательные бактерии 2 родов (*Nocardioides* и *Azomonas*), являющиеся сапрофитами, хемоорганотрофами. Количественные показатели бактерий рода *Nocardioides* достигали  $10^6$  м.к./мл, бактерий рода *Azomonas* –  $10^5$  м.к./мл. Индекс встречаемости изолированных видов варьировал от 50 до 70%.

В составе биопленок конструкций центральной насосной станции также обнаружены бактерии родов *Nocardioides* и *Azomonas*, однако численность указанных микроорганизмов была ниже и составила  $10^4$  м.к./мл. Индекс встречаемости бактерий не превышал 60%.

Сравнительный анализ видового состава биопленок, образуемых на металлических конструкциях береговой насосной станции и других исследуемых объектах, показал, что индекс общности видового состава не превышает 25%. В 75% исследуемых проб обнаружены бактерии *Nocardioides simplex*.

Хемолитотрофные железобактерии обнаружены во всех пробах, отобранных на водонесущих конструкциях системы технического и оборотного водоснабжения Нововоронежской АЭС.

На металлических конструкциях системы технического и оборотного водоснабжения Нововоронежской АЭС образуются ассоциации сапрофитных микроорганизмов, состоящие из 2–3 видов. Численность изолированных бактерий достигает 10 миллионов микробных клеток в 1 мл, индекс встречаемости 70%.

Выделенные микроорганизмы представлены широко распространенными в природных водных и почвенных экологических системах видами бактерий.

#### Список литературы

1. Горбачева М. П., Медокс Т. М. Анализ проблемы биообрастания в системах водоснабжения // Сборник статей междунар. науч.-практ. конф. Уфа : АЭТЕРНА, 2017. № 4. С. 135–139.
2. Шошина Н. А. Борьба с биообрастанием в системах ГВС // Сантехника. Информационно-издательское предприятие «АВОК-ПРЕСС». 2017. № 5. С. 56–59.
3. Селезнев В. А., Гусева А. А. Методы борьбы с биологическими обрастаниями технологического оборудования систем оборотного водоснабжения // Вестник НГИЭИ. 2015. № 6. С. 73–76.
4. Савельева А. С., Глинская Е. В., Воронин М. Ю. Антимикробная активность биоцидов «Акварезалт» в отношении условно-патогенных бактерий // Живые системы – 2019 : сб. науч. ст. Саратов : Амирит, 2019. С. 203–204.
5. Кирилова А. В., Глинская Е. В., Воронин М. Ю., Савельева А. С. Бактериообрастания в системе технического водоснабжения Балаковской атомной электростанции // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 4. С. 451–454. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-451-454>
6. Практикум по микробиологии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А. И. Нетрусова. М. : Академия, 2005. 608 с.
7. Беклемишев В. Н. Биоценологические основы сравнительной паразитологии. М. : Наука, 1970. 501 с.

#### Образец для цитирования:

Глинская Е. В., Савельева А. С., Воронин М. Ю. Бактериообрастания в системе технического водоснабжения Нововоронежской атомной электростанции // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 481–484. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-481-484>

#### Bacteria Fouling in the Systems of Technical and Circulating Water Supply of the Novovoronezh Nuclear Power Station

E. V. Glinskaya, A. S. Saveleva, M. Yu. Voronin

Elena V. Glinskaya, <https://orcid.org/0000-0002-1675-5438>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [elenavg-2007@yandex.ru](mailto:elenavg-2007@yandex.ru)

Alexandra S. Saveleva, <https://orcid.org/0000-0003-2790-5056>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [saveleva.sasha13@mail.ru](mailto:saveleva.sasha13@mail.ru)

Maksim Yu. Voronin, <https://orcid.org/0000-0001-7992-4502>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [voroninj@yandex.ru](mailto:voroninj@yandex.ru)

The paper presents the results of a study of microorganisms involved in the biofouling of technical and recycled water supply systems of the Novovoronezh nuclear power plant. Sampling was carried out at the following facilities: onshore pumping station (BPS), engine room (MH), spray pool (BB), central pumping station (CNS). The number of microorganisms that make up biofilms varied from  $10^4$  to  $10^7$  microbial cells in 1 ml. The species diversity at each object is represented by 2 to 3 types of bacteria. The prevalence index of *Kurthia zopfii* is 50%, *Microbacterium lacticum* is 25%, *Nocardioides simplex* is 75%, *Azomonas agilis* is 50%, *Bacillus halmapalus* is 25%. Isolated microorganisms are saprophytic chemorganotrophic mesophilic aerobic and facultative anaerobic bacteria. Chemolithotrophic bacteria from the group of iron bacteria that form biofouling and are in association are found in all samples. Isolated microorganisms are represented by bacterial species that are widespread in natural aquatic and soil ecological systems.

**Keywords:** bacteria fouling, technical and circulating water supply, the Novovoronezh NPP, saprophytic bacteria, iron bacteria.



## References

1. Gorbacheva M. P., Medoks T. M. Analiz problemy bioobrastaniya v sistemakh vodosnabzheniya [Analysis of the problem of fouling in water supply systems]. In: *Sb. st. mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Collected science of articles international scientific and practical conference]. Ufa, AETERNA Publ., 2017, no. 4, pp. 135–139 (in Russian).
2. Shoshina N. A. Bor'ba s bioobrastaniem v sistemakh GVS [Biofouling control in domestic hot water systems]. *J. Santekhnika. Informacionno-izdatel'skoe predpriyatie «AVOK-PRESS»* [Sanitary engineering. Information and publishing company "AVOK-PRESS".], 2017, no. 5, pp. 56–59 (in Russian).
3. Seleznev V. A., Guseva A. A. Methods of combating biological fouling of technological equipment of water recycling systems. *Bulletin NGIEI*, 2015, no. 6, pp. 73–76 (in Russian).
4. Saveleva A. S., Glinskaya E. V., Voronin M. Yu. Antimikrobnaya aktivnost' biotsidov «Akvarezalt» v otnoshenii uslovno-patogennykh bakteriy [Antimicrobial activity of Aquaresalt biocides against opportunistic bacteria]. *Zhivye sistemy – 2019: sb. nauch. st.* [Live systems – 2019. Collected science of articles]. Saratov, Amirit Publ., 2019, pp. 203–204 (in Russian).
5. Kirilova A. V., Glinskaya E. V., Voronin M. Yu., Saveleva A. S. Bacterial growth in the technical water supply system of the Balakovo nuclear power plant. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 4, pp. 451–454 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-451-454>
6. *Praktikum po mikrobiologii* [Microbiology workshop]. Ed. by A. I. Netrusov. Moscow, Akademiya Publ., 2005. 608 p. (in Russian).
7. Beklemishev, V. N. *Biotsenologicheskie osnovy sravnitel'noy parazitologii* [Biocenological basis of comparative parasitology]. Moscow, Nauka Publ., 1970. 501 p. (in Russian).

---

## Cite this article as:

Glinskaya E. V., Saveleva A. S., Voronin M. Yu. Bacteria Fouling in the Systems of Technical and Circulating Water Supply of the Novovoronezh Nuclear Power Station. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 481–484 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-481-484>

---



## PERSONALIA

УДК 546.65 + 546-3

### К 100-летию Софьи Борисовны Пиркес

Т. В. Захарова

Захарова Тамара Витальевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, zacharova\_tv@mail.ru

Приводится краткая биографическая справка и описание научно-педагогических заслуг доцента кафедры общей и неорганической химии Института химии СГУ, кандидата химических наук Софьи Борисовны Пиркес.

**Ключевые слова:** Саратовский государственный университет, кафедра общей и неорганической химии, химия редкоземельных элементов.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-485-490>

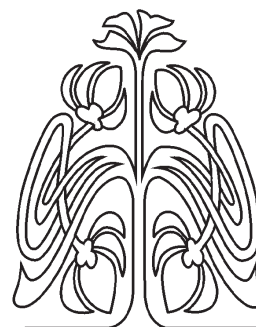


Софья Борисовна Пиркес родилась 7 ноября 1919 г. в городе Саратове в семье служащего. В 1937 г. после окончания средней школы С. Б. Пиркес поступила в Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского (СГУ) на химический факультет, который с отличием окончила в 1941 г.

В годы войны С. Б. Пиркес работала на оборонном заводе № 614, где, благодаря своим организаторским способностям, была выбрана комсоргом. В декабре 1944 г. поступила в аспирантуру на кафедру неорганической химии химического факультета СГУ к профессору Я. Я. Додонову и под его руководством в 1948 г. защитила диссертационную работу по теме: «Комплексные соединения РЗЭ с органическими кислотами». После окончания аспирантуры в сентябре 1948 г. Софье Борисовне предложили работу в НИИ химии СГУ в должности старшего препаратора, причем буквально через 2 месяца она была переведена на должность научного сотрудника.

На кафедре Софья Борисовна начала работать в 1951 г., и с этого времени вся ее жизнь и деятельность неразрывно связана с университетом. Будучи в должности доцента кафедры, она читала общий курс общей и неорганической химии для студентов химического и биологического факультетов и спецкурс «Избранные главы неорганической химии», руководила дипломными и диссертационными работами. Под ее началом стало развиваться научное направление, связанное с синтезом и изучением соединений редкоземельных элементов (РЗЭ). В 1984 и 1985 гг. на ежегодных конкурсах Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева работы группы под руководством Софьи Борисовны были отмечены премиями и дипломами за исследования в области синтеза новых соединений РЗЭ.

«...Пиркес С. Б. ведет большую общественную работу – секретарь партбюро химического факультета и практически бессменный секретарь кафедры, также она пользуется авторитетом как научный работник, преподаватель и как один из руководящих общественных работников университета...»



ПРИЛОЖЕНИЯ





С. Б. Пиркес имела широкий круг научных интересов, но основное внимание уделяла химии редкоземельных элементов. В этих работах активное участие принимали преподаватели кафедры и сотрудники отдела общей и неорганической химии А. В. Лапицкая, Т. А. Красовская, М. Т. Шестакова, Е. Г. Диденко, Р. Т. Бучкова, Т. В. Захарова, Г. Н. Макушова, Т. А. Баранова, А. И. Гаврилов, Г. А. Гусарова, В. П. Храмов и многие другие. Тесное сотрудничество в области химии редкоземельных элементов осуществлялось с сотрудниками и профессорами кафедры общей и неорганической химии МГУ Л. И. Мартыненко и Н. Н. Жилиговской и другими сотрудниками кафедры. Многие годы ученики Софьи Борисовны проводили совместную работу с коллегами Института общей и неорганической химии Украины, которую курировала профессор института Н. А. Костромина. Результаты этих исследований вошли в диссертационные работы Т. В. Захаровой, Г. Н. Макушовой и Т. А. Барановой.

Благодаря проведению серии работ в области химии редкоземельных элементов были выполнены исследования, обобщенные в кандидатских диссертациях большой группы сотрудников.

Так, старшим научным сотрудником А. В. Лапицкой синтезированы ранее не описанные в литературе бензилмалонаты и диоксималонаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu, Y, а также бензилмалонат Sc. Установлено, что состав полученных бензилмалонатов отвечает общей формуле  $Me_2(C_{10}H_8O_4)_3 \cdot n H_2O$ , где Me = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu, Y;  $n = 2 - 8$ , а полученных диоксималонатов –  $Me_2(C_3H_2O_6)_3 \cdot 7H_2O$ , где Me = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu, Y. Полученные соединения обладают низкой растворимостью в воде, при этом произведение растворимости зависит от порядкового номера лиганда (увеличивается от La к Gd, а затем уменьшается от Gd к Lu) и температуры. В работе А. В. Лапицкой были впервые определены константы устойчивости комплексных катионов состава  $Me(C_{10}H_8O_4)_3^+$ , установлено наличие «гадолиниевого угла» в изменении устойчивости комплексов и их растворимости в воде. Новым в работе также стало использование рентгенографического и ИК-спектроскопического анализа. Благодаря этим методам было установлено отсутствие факта перестройки ионной решетки в молекулярную, поэтому падение растворимости в ряду La – Gd объяснялось увеличением прочности решетки (без изменения типа), а возрастание растворимости в ряду Gd – Lu – результатом преобладающего усиления процесса гидратации при уменьшении ионного радиуса. С помощью

ИК-спектроскопии также показано, что в полученных диоксималонатах одна из гидроксильных групп является свободной недиссоциированной, а другая – координационно-связанной с металлом.

В соавторстве с доцентом кафедры Т. А. Красовской было проведено исследование новых соединений редкоземельных элементов с фенил-, дифенил-, фенилокси- и феноксиуксусной кислотами. Состав полученных веществ отвечает формуле  $LnR_3 \cdot n H_2O$ , где Ln = La – Lu (кроме Pm), R =  $C_6H_5CH_2COO^-$ ;  $(C_6H_5)_2CHCOO^-$ ;  $C_6H_5CHONCOO^-$  и  $C_6H_5OCH_2COO^-$ ,  $n = 1 - 3$ . Рентгенографически установлено, что соединения изоструктурны между собой. По данным ИК-спектроскопии установлено, что карбоксильная группа в полученных соединениях депротонирована. Впервые применен метод термогравиметрического анализа для изучения термической устойчивости полученных соединений. Показано, что с увеличением порядкового номера РЗЭ наблюдается увеличение температур начальных стадий разложения, а устойчивость гидратов снижается. С учетом данных ИК-спектроскопии и термогравиметрии высказано предположение о разной природе гидратной воды в синтезированных соединениях. Обнаружено, что дифенилацетаты РЗЭ практически не растворимы ни в воде, ни в сильных кислотах. Показано, что введение фенильного радикала в молекулу уксусной кислоты приводит к значительному снижению растворимости ее солей с РЗЭ, а добавление второй фенильной группы еще сильнее снижает их растворимость. На основании различий в растворимости полученных солей было предложено использовать фенилуксусную и феноксиуксусную кислоты в качестве группового осадителя ионов РЗЭ.

Под руководством Софьи Борисовны М. Т. Шестаковой были впервые получены и выделены в кристаллическом состоянии ранее не описанные 3,5-динитросалицилаты РЗЭ и выделены в кристаллическом состоянии 5-сульфосалицилаты РЗЭ. Установлено, что состав динитросалицилатов соответствует формуле  $Me_2(C_7H_2O_7N_2)_3 \cdot n H_2O$ , где Me = La – Yb (кроме Pm) и Y, а  $n = 7 - 15$ ; состав 5-сульфосалицилатов отвечает формуле  $Me_2(C_7H_4O_6S)_3$ , где Me = La – Er и Y,  $n = 5 - 18$ . Рентгенографическим методом установлено, что в группах изоструктурных соединений проявляется влияние лантаноидного сжатия на параметры кристаллической ячейки. Методом ИК-спектроскопии показано, что в координации с металлом участвуют атомы кислорода карбоксильной и гидроксильной групп; высказано предположение о преимущественно ионном харак-



тере связи Me–O. Определены константы устойчивости комплексов  $MeR^+$  в водных растворах. Установлено, что растворимость сульфосалицилатов существенно увеличивается с повышением температуры, причем соли иттриевой подгруппы, содержащие большое количество кристаллизационной воды, отличаются повышенной растворимостью во всем интервале температур. Кристаллогидраты сульфосалицилатов Sm, Eu, Gd, Ho, Er и Y, содержащие в своем составе 15–18% воды, частично теряют ее при достижении раствором определенной температуры. Подобная частичная дегидратация солей необратимо приводит к снижению их растворимости в воде. Впервые предпринята попытка проведения корреляции между  $K_{уст}$  комплексов и  $K_{дисс}$  соответствующих им кислот.

С. Б. Пиркес в соавторстве с Е. А. Диденко было проведено исследование не описанных в литературе средних и протонированных о-сульфобензоатов РЗЭ состава  $Ln_2(C_7H_4O_5S)_3 \cdot nH_2O$ , где  $Ln = La - Yb$  и Y,  $n = 10-16$ , и  $Ln_2(C_7H_4O_5S)_3 \cdot H_2C_7H_4O_5S \cdot 12H_2O$ , где  $Ln = Gd - Lu$ , Y, а также бензолсульфонатов РЗЭ состава  $Ln(C_6H_5O_3S)_3 \cdot nH_2O$ , где  $Ln = La - Lu$  и Y,  $n = 2, 3, 9$ . ИК-спектроскопически показано, что в средних сульфобензоатах связь Me – O карбоксильной группы и сульфогруппы носит преимущественно ионный характер с увеличением доли ковалентности по ряду РЗЭ, а в полностью гидратированных бензолсульфонатах непосредственная связь РЗЭ с сульфогруппой отсутствует. Изучена термическая устойчивость синтезированных соединений, показано, что введение сульфогруппы слегка увеличивает, а введение оксигруппы сильно понижает термическую устойчивость солей РЗЭ с ароматическими кислотами. Показана неоднотипность природы воды в синтезированных соединениях, часть которой координационно связана с РЗЭ. Предложены способы разделения РЗЭ, основанные на разной растворимости сульфобензоатов РЗЭ разных подгрупп. Рассчитаны константы устойчивости комплексов состава  $Me(C_7H_4O_5S)^+$ . Установлено, что растворимость соединений РЗЭ уменьшается в ряду бензолсульфонат > средний о-сульфобензоат иттриевой подгруппы > сульфосалицилат > протонированный сульфобензоат > средний сульфобензоат цериевой подгруппы > салицилат > бензоат, что связано с противоположным влиянием сульфо- и карбоксильной групп на растворимость солей.

Совместно с заведующим отделом неорганической химии НИИ химии СГУ Т. В. Захаровой в рамках научного договора со старшим научным сотрудником ИОНХ (Киев, УССР) Н. А. Костро-

миной впервые были получены средние метил- ( $R = C_4H_5O_4^-$ ), этил- ( $R = C_5H_7O_4^-$ ) и диэтилмалонаты ( $R = C_7H_{11}O_4^-$ ) РЗЭ состава  $Me_2R_3 \cdot nH_2O$ , где  $Me = La - Lu$  (кроме Pm),  $n = 3-9$  для метил- и этилмалонатов;  $Me = La, Ce, Nd, Pr, Sm$ ,  $n = 3-4$  для диэтилмалонатов РЗЭ, а также протонированные метил- и диэтилмалонаты состава  $MeHR_2 \cdot nH_2O$ , где  $Me = La, Ce, Pr$ ,  $n = 2$  для метилмалонатов и  $Me = La - Lu$  (кроме Pm),  $n = 1$  для диэтилмалонатов. Все синтезированные соединения выделены в твердом виде, методом рентгенографии показано, что алкилмалонаты «легких» РЗЭ являются рентгеноаморфными, а алкилмалонаты «тяжелых» РЗЭ – кристаллическими веществами. Показано, что природа алкильного заместителя слабо влияет на температуры фазовых превращений. Установлено, что средние диэтилмалонаты всех РЗЭ можно получить путем разложения соответствующих протонированных диэтилмалонатов. Спектрографически показано существование в растворах алкилмалонатов неодима различных комплексных форм ( $Nd_2R_2^{2+}$ ,  $Nd_3R_4^+$ ,  $Nd_4R_6^0$ ,  $Nd_2R_4^{2-}$ ,  $Nd_3R_6^{3-}$ ), чего ранее не наблюдалось для соединений схожего состава. Высказаны соображения о способе координации лиганда с центральным ионом и полимерном характере найденных комплексов, что было подтверждено для комплексов лантана по результатам ЯМР-спектроскопического анализа. Показано, что при низких концентрациях кислоты образуются комплексные ионы состава  $MeR^+$  и  $MeR_2^-$ , причем во всех комплексах лиганд является бидентатным и мостиковым. По данным спектрографии высокого разрешения предложены уравнения и рассчитаны ПР средних и протонированных алкилмалонатов РЗЭ с учетом комплексообразования в растворе. Определена температурная зависимость растворимости алкилмалонатов РЗЭ в воде. Обнаружено значительное различие в величинах растворимости некоторых алкилмалонатов отдельных РЗЭ, что может быть использовано для разработки методом разделения пар элементов (La – Sm, Sm – Tb, Ce – Pr). Отмечены области возможного применения полученных соединений в качестве катализаторов, диэлектриков, добавок к жидким кристаллам. По результатам работы установлено противотуберкулезное действие диэтилмалоната неодима, что подтверждено авторским свидетельством на изобретение.

Сотрудничество с ИОНХ было продолжено научным сотрудником Института химии Г. Н. Макушовой, которой впервые были выделены в твердом состоянии 2- и 3-метоксибензоаты ( $R = C_8H_7O_2^-$ ) и 3,4-диметоксибензоаты ( $C_9H_{10}O_3^-$ )



для всего ряда РЗЭ, кроме Pm, состава  $\text{LnR}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 4$  для 2-метоксибензоатов и 3,4-диметоксибензоатов РЗЭ (от La до Ho),  $n = 0$  для 3-метоксибензоатов всего ряда РЗЭ, а также 2-метоксибензоатов и 3,4-диметоксибензоатов Er, Tm, Yb и Lu. По данным термогравиметрии показано, что введение метоксильной группы в ароматическое кольцо (особенно в ортоположение) снижает термическую устойчивость арилкарбоксилатов РЗЭ, причем термическая устойчивость снижается в ряду бензоаты  $\geq$  3,4-диметоксибензоаты  $\geq$  3-метоксибензоаты  $>$  2-метоксибензоаты. Отмечено влияние положения метоксильной группы в кольце на прочность связи воды: наличие метоксильной группы в метаположении приводит к ослаблению, а в орто- и параположении – к некоторому упрочнению связи молекул воды в соответствующих соединениях РЗЭ. Показано, что метоксибензоаты РЗЭ являются малорастворимыми соединениями, у 2-метоксибензоатов наблюдается прямая зависимость растворимости от температуры, растворимость 3-метокси- и 3,4-диметоксибензоатов РЗЭ практически не зависит от температуры. Показано, что введение метоксильной группы в ароматическое кольцо в ортоположение значительно увеличивает, а в мета- и параположение – уменьшает растворимость соответствующих соединений РЗЭ в сравнении с бензоатами. По данным спектров (ПМР) установлено, что метоксильная группа не вносит существенного вклада в координацию с металлом. Установлен ряд практически полезных свойств метоксибензоатов РЗЭ – термостабилизирующее действие на вторичный ацетат целлюлозы, активирующее влияние на процесс свертывания крови, антимикробная активность, каталитическая активность в процессе дегидрогалогенирования 3,4-дихлорбутена-1. Показано, что, благодаря высокой стабильности к рентгеновскому излучению, высокому вакууму и отсутствию гигроскопичности, метоксибензоаты РЗЭ являются удобными модельными веществами в рентгеноэлектронной спектроскопии и могут использоваться для расшифровки сложной структуры рентгеноэлектронных спектров.

В 1989 г. старшим научным сотрудником Т. А. Барановой завершены работы по синтезу и физико-химическому исследованию соединений редкоземельных элементов с ароматическими кислотами, содержащими amino- и сульфогруппы. Синтезированы не описанные в литературе ортанилаты, метанилаты и сульфанилаты РЗЭ состава  $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{NS})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $7\text{H}_2\text{O}$ ), где  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$  (кроме Pm); 4-сульфамидбензоаты РЗЭ состава

$\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{NS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$  (кроме Pm),  $n = 3,4$ ; 5-сульфосалицилаты РЗЭ состава  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ , Dy – Lu, и  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}$ , Tb, Dy,  $n = 4,6$ ; 3-амино-5-сульфосалицилаты некоторых РЗЭ составов  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{NS})(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{NS}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NS})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 5-7$ . Благодаря анализам, проведенным на базе лаборатории рентгеноструктурного анализа МГУ, установлено, что комплексные 5-сульфосалицилаты состава  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  делятся на 2 изоструктурные группы. Полиэдр первой группы ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ ) представляет собой среднее между трехшпачочной тригональной призмой и одношпачочной тетрагональной антипризмой, в координационную сферу которой входят 8 молекул воды и один лиганд, связанный кислородом сульфогруппы с металлом, а два аниона кислоты и одна молекула воды находятся во внешней сфере; координационное число равно 9. Координационный полиэдр второй группы ( $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$ ) – квадратная антипризма. 8 молекул воды насыщают внутреннюю сферу, все остальные – во внешней сфере. 5-сульфосалицилат самария состава  $\text{Sm}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  представляет собой двухмерную полимерную сетку, лиганд тридентатно-мостиковый, соединен с тремя атомами самария; координационное число равно 8. Координационный полиэдр сульфанилата неодима представляет собой трехшпачочную тригональную призму, во внутренней сфере которой находятся 7 молекул воды и 2 лиганда, а во внешней сфере – 1 анион кислоты и 1 молекула воды; координационное число равно 9, координационная связь металла с азотом аминогруппы экспериментально не обнаружена. Показано, что введение сульфогруппы в бензольное кольцо повышает растворимость солей РЗЭ в воде, а введение аминогруппы и особенно карбоксильной группы снижает ее. Обнаружен ряд практически полезных свойств синтезированных соединений включая протонную проводимость кислых 5-сульфосалицилатов РЗЭ (до  $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), биологическую активность (особенно против туберкулезной палочки), каталитическую активность (в реакциях ароматизации n-гексана, дегидрохлорирования монохлоризопентенов и дихлоризопентанов при получении изопрена, изомеризации бутена), а также улучшение смазочной способности некоторых масел.

Это была заключительная работа под руководством Софьи Борисовны. В 1986 г. С. Б. Пиркес после прохождения курсов повышения квалификации в МГУ на кафедре неорганической





химии была отправлена на заслуженный отдых. Работы по данной тематике на кафедре с этого года осуществляют доценты Т. В. Захарова и Г. Н. Макушова со студентами и дипломниками.

В рамках научного направления, заложенного Софьей Борисовной, в 2014 г. младшим научным сотрудником М. В. Пожаровым под руководством доцента Т. В. Захаровой была защищена кандидатская диссертация на тему: «Физико-химическое изучение некоторых комплексов лантаноидов с ароматическими лигандами». Эта работа, основанная на ранее полученных экспериментальных данных и использовании квантово-химического подхода, дала возможность прогнозировать поиск новых веществ с заданными полезными свойствами. Обнаружена взаимозависимость рассчитанных энергетических параметров молекул 2-сульфобензоатов, 5-амино-, 5-сульфо- и 3-амино-5-сульфосалицилатов РЗЭ (энтальпия реакции депротонирования ароматических кислот, энергия связи Ln–O в комплексах лантаноидов) и их физико-химических свойств (активность кислот, термическая устойчивость комплексов). Впервые синтезирован комплекс тербия (III) с 2,6-добензилиденциклогексаноном. Полученные спектры данного соединения нетипичны для соединений лантаноидов, поскольку не содержат характеристических полос испускания; таким образом, в полученном соединении атом лантаноида проявляет себя исключительно как комплексообразователь. Рассчитана наиболее вероятная структура и оценена стабильность комплексов лантаноидов с 5-сульфосалициловой, 5-аминосалициловой, 3-амино-5-сульфосалициловой и 2-сульфобензойной кислотами. Изучена термическая устойчивость вышеуказанных комплексов и найдена корреляция между их температурами разложения и рассчитанными значениями энергии связи Ln–O. Установлена зависимость между разностью энергии граничных орбиталей и биологической активностью некоторых комплексов лантаноидов с 5-сульфосалициловой и 3-амино-5-сульфосалициловой кислотами. Показано, что добавление 2-сульфобензоата эрбия к дизельному топливу позволяет значительно уменьшить дымность и содержание CO в отработавших газах двигателя внутреннего сгорания. Показано, что характеристическая люминесценция лантаноидов как в твердых образцах, так и в растворах проявляется преимущественно для комплексов тербия с ароматическими кислотами. При этом наличие аминогруппы уменьшает, а сульфогруппы – увеличивает интенсивность полос люминесценции иона-комплексообразователя.

Об объеме и интенсивности научных исследований, проводимых С. Б. Пиркес совместно с сотрудниками кафедры и лаборатории Института химии, свидетельствуют публикации – более 500 статей, 56 докладов на 16 всесоюзных конференциях, 50 докладов на зональных и местных конференциях.

Иностранные коллеги неоднократно присылали запросы на отписки ее статей, приглашали участвовать в работе I Международного конгресса по химии гетероциклов в США (1967 г.) и Международного конгресса по катализу (1968 г.).

Софья Борисовна была не только одаренным ученым, но и замечательным организатором. По ее инициативе и при ее горячем и энергичном участии в Саратовском госуниверситете в 1967 г. была проведена Всесоюзная конференция по химии редкоземельных элементов, по результатам работы было выпущено 2 сборника под редакцией заведующего кафедрой общей и неорганической химии СГУ, профессора, доктора химических наук Р. В. Мерцлина. Эта конференция привлекла большое количество участников из вузов, научно-исследовательских институтов и предприятий разных городов. Развитие научных исследований к этому времени привело к серьезным теоретическим обобщениям. Новизна полученных результатов подтверждена выдачей Комитетом по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР сотрудникам кафедры и лаборатории (в ряде случаев с участием студентов) 20 авторских свидетельств на изобретения.

Наряду с глубокими теоретическими вопросами Софью Борисовну интересовали и вопросы чисто практические: изыскание новых лекарственных препаратов, создание новых, более активных и селективных катализаторов (работа проводилась совместно с сотрудниками кафедры технической химии), получение других практически полезных соединений.

С. Б. Пиркес уделяла большое внимание местной химической промышленности. Под ее руководством выполнялись хозяйственные договоры с разными предприятиями Саратова, в том числе работы по добавке иттрия в чугуны для увеличения их прочности, проводившиеся на заводе «Серп и молот», и разработка нового, более дешевого и эффективного катализатора гидрирования жиров на основе малонатов РЗЭ, проводимые совместно с научным сотрудником отдела технической химии НИИ химии СГУ, кандидатом химических наук Т. Г. Вайступ и заведующим кафедрой технической химии



химического факультета СГУ, профессором, доктором химических наук Ю. А. Усовым.

В 1979 г. С. Б. Пиркес был заключен хозяйственный договор с «Союзреактивом», задачей которого были расширение номенклатуры химических реактивов и их наработка в определенных количествах. В результате этой работы во Всесоюзный каталог химических реактивов были введены два соединения на основе РЗЭ, впервые синтезированных на кафедре, также были составлены технические условия и калькуляции на реактивы, утвержденные во Всесоюзном институте реактивов (ИРЕА) в Москве.

С медицинскими учреждениями Саратова и межвузовской лабораторией Саратовского государственного университета и Саратовского медицинского института (К. И. Бендер, Г. М. Шуб) Софью Борисовну связывали совместные исследования по поиску новых биологически активных соединений малой токсичности и с другими свойствами.

В рамках этой лаборатории изучена биологическая активность широкого круга новых веществ (получены авторские свидетельства), некоторые из них превосходили применяемые в медицине препараты, такие как стрептомицин.

Созданное С. Б. Пиркес научное направление, известное в нашей стране и за рубежом, получило развитие в исследованиях ее учеников и последователей. Под руководством С. Б. Пиркес выполнены и защищены 7 кандидатских диссертаций.

Софья Борисовна была прекрасным педагогом. Несмотря на огромную научную и организаторскую деятельность, проводимую ею педагогическую работу, подготовку высококвалифицированных химиков она считала самой главной задачей. Доцент С. Б. Пиркес увлекательно, с привлечением последних научных данных читала общий курс неорганической химии и спецкурс. Ее лекции сопровождалась богатым экспериментом. Она с большим уважением относилась к студентам, будила в них любознательность, всячески поддерживала проявление самостоятельности при постановке эксперимента и обсуждении полученных результатов. Ее похвала была для студентов и сотрудников высокой наградой. В то же время она была строга к себе и окружающим ее людям – никогда из-под ее пера или пера ее учеников не вышла в печать не проверенная много раз или сомнительная по результатам научная работа. Все, кто с ней работал, помнят ее строгость и самокритичность в оценке научных результатов.

За свой многолетний труд Софья Борисовна получила многочисленные дипломы, грамоты, благодарственные письма, подчеркивающие важность и значимость проделанной ею работы. Созданные ею научное и педагогическое направления продолжают и дополняют ее ученики и последователи. Сотрудники университета помнят и любят Софью Борисовну и поздравляют ее со 100-летним юбилеем!

---

#### Образец для цитирования:

Захарова Т. В. К 100-летию Софьи Борисовны Пиркес // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 485–490. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-485-490>

---

#### The Centennial of Sofya Borisovna Pirkes

##### T. V. Zacharova

Tamara V. Zacharova, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, zacharova\_tv@mail.ru

The article provides a short biographic excursion and description of scientific and academic achievements of Sofya Borisovna Pirkes, the former associate professor of the Department of General and Inorganic Chemistry of the Institute of Chemistry of Saratov State University.

**Keywords:** Saratov State University, Department of General and Inorganic Chemistry, rare earth metal chemistry.

---

#### Cite this article as:

Zacharova T. V. The Centennial of Sofya Borisovna Pirkes. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 485–490 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-485-490>

---