

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Древко Я. Б., Осина Т. С., Федотова О. В., Древко Б. И.

Реакция восстановления 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохромонов 5

Коротков А. И., Амелин В. Г. Экспресс-определение тетрациклинов в молоке

методом масс-спектрометрии высокого разрешения 8

Смирнова Т. Д., Парашенко И. И., Желобичская Е. А.

Возможности стационарной и разрешенной во времени сенсбилизированной

флуоресценции при определении некоторых тетрациклинов в мицеллярных средах 13

Ильин К. К., Черкасов Д. Г. Фазовая диаграмма двойной системы

роданид калия – вода 19

Демахин А. Г., Акчури С. В., Елисеев Д. А., Радюшкин Ю. Г.

Переработка реакционных масс люизита в товарную мышьяк содержащую продукцию 22

Комов Д. Н., Никитина Н. В., Казаринов И. А. Сорбенты на основе

природных бентонитов, модифицированные полигидроксокаатионами железа (III)

и алюминия методом «золь-гель» 27

Кузьмина Р. И., Денисов Н. С., Денисов С. Н., Углонова В. З.

К вопросу выбора дериватирующего агента при переводе метилфосфоновой кислоты

и ее о-алкиловых эфиров в хроматографируемые производные 34

Андоралов А. М., Амелин В. Г. Определение остаточных количеств пестицидов

в винограде и томатах методом масс-спектрометрии высокого разрешения 39

Биология

Кассим М., Синдеева О. А., Синдеев С. С., Зинченко Е. М., Уланова М. В.,**Гекалюк А. С., Агранович И. М., Семякина-Глушковская О. В.**

Влияние эмоциональных и тяжелых патологических стрессов на уровень

артериального давления и продукцию тестостерона у самок и самцов крыс 46

Аникин В. В., Золотухин В. В., Сачков С. А. Итоги инвентаризации фауны

чешуекрылых (Insecta: Lepidoptera) Волго-Уральского региона 53

Степанов С. А., Гагаринский Е. Л., Касаткин М. Ю., Ильин Н. С.

Гетерогенность органов пшеницы по содержанию пигментов фотосинтеза 59

Петрова Н. А., Пастухова А. И., Шилова И. В., Кашин А. С.Изменчивость некоторых морфологических параметров *Calopteryx walgarica* (L. fil.) DC.

в ценопопуляциях Волгоградской области 63

Ермолин В. П., Белянин И. А., Тюлин Д. Ю. Оценка условий воспроизводства

промысловых рыб в Ириклинском водохранилище по урожайности их молоди 72

Малыгина А. С., Насырова И. Е., Решетникова Т. Б. Реализация

системно-деятельностного подхода на уроках биологии в рамках ФГОС 76

Семякина-Глушковская О. В., Гекалюк А. С., Синдеева О. А.,**Абдурашитов А. С., Лычагов В. В.** Роль сульфониломочевинных рецепторов

в развитии стресс-индуцированного геморрагического инфаркта мозга

у новорожденных крыс 80

Васюков В. М., Саксонов С. В. Редкие весенние эфемероиды флоры

Приволжской возвышенности 86

Архипова Е. А., Болдырев В. А., Степанов М. В. Сборы видов Potamogetonaceae

в гербарии Саратовского государственного университета (SARAT). Часть 1 89

Семякина-Глушковская О. В., Уланова М. В., Абдурашитов А. С.,**Гекалюк А. С., Синдеев С. С., Синдеева О. А., Кассим М.**

Роль бета-2-адренезависимых механизмов в нарушениях венозного кровотока мозга

у новорожденных крыс с внутричерепным кровоизлиянием 93

Экология

Новгородова Т. А., Рябинин А. С. Трофобиотические связи муравьев

(Hymenoptera, Formicidae) и тлей (Homoptera, Aphidomorpha) в Южном Зауралье 98

Давиденко О. Н. К вопросу о сохранении уникальной галофильной растительности

Саратовской области 107

Невский С. А., Давиденко О. Н. Характеристика сообществ с участием*Halocnemum strobilaceum* (Pall.) Vieb. в Саратовской области 110

Сведения об авторах

Решением Президиума ВАК
Министерства образования и науки РФ
журнал включен в Перечень ведущих
рецензируемых научных журналов и
изданий, в которых рекомендуется
публикация основных результатов
диссертационных исследований
на соискание ученой степени
доктора и кандидата наук

Зарегистрировано
в Министерстве Российской
Федерации по делам печати,
телерадиовещания и средств
массовых коммуникаций,
свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года.
Зарегистрировано в Федеральной
службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и
массовых коммуникаций,
свидетельство о регистрации СМИ ПИ
№ ФС77-56123 от 15 ноября 2013 года

Индекс издания по каталогу
ОАО Агентства «Роспечать» 36013,
раздел 26 «Природа. Мир животных
и растений».
Журнал выходит 4 раза в год

Заведующий редакцией
Бучко Ирина Юрьевна

Редактор
Митенёва Елена Анатольевна

Художник
Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист
Степанова Наталия Ивановна

Верстка
Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор
Ковалева Наталья Владимировна

Корректор
Крылова Елена Борисовна

Адрес редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Издательство Саратовского
университета
Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85
E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 05.06.2015.
Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 13,95 (15,0).
Тираж 500 экз. Заказ 33.

Отпечатано в типографии
Издательства Саратовского
университета

© Саратовский государственный
университет, 2015

**ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ**

Журнал публикует научные статьи по всем основным разделам химии, биологии и экологии (антропология, биофизика, биохимия, биотехнология, ботаника, вирусология, генетика, гидробиология, гистология, зоология, иммунология, микология, микробиология, молекулярная биология, физиология, паразитология, почвоведение, цитология, эмбриология, факториальная экология, популяционная экология, экология сообществ, системная экология, прикладная экология, экология человека, аналитическая химия, биоорганическая химия, неорганическая химия, катализ, органическая химия, физическая химия, химия высокомолекулярных соединений и др.).

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

Статья должна быть аккуратно оформлена и тщательно отредактирована.

Последовательность предоставления материала:

– на русском языке: индекс УДК, название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и ссылки на гранты, библиографический список;

– на английском языке: название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова.

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 500–600 знаков;

– 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/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; 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология».

CONTENTS**Scientific Part****Chemistry**

Drevko Ja. B., Osina T. S., Fedotova O. V., Drevko B. I.
Reduction reaction of 2,4-diaryl-7,8-benzo-5,6-dihydroselenochromens 5

Korotkov A. I., Amelin V. G. Rapid Determination of Tetracyclines in Milk by the Method of Mass Spectrometry High Resolution 8

Smirnova T. D., Parashchenko I. I., Zhelobitskaya E. A.
Possible Stationary and Time-resolved Sensitized Fluorescence in Defining Some of Tetracycline Micellar Media 13

Il'in K. K., Cherkasov D. G. Phase Diagram of the Potassium Thiocyanate – Water Binary System 19

Demakhin A. G., Akchurin S. V., Eliseev D. A., Radyushkin U. G.
Processing of Reaction Masses of Lewisite in Arsenic-contain Commercial Products 22

Komov D. N., Nikitina N. V., Kazarinov I. A. Sorbents Based on Natural Bentonites Modified with Iron (III) and Aluminum Polyhydroxocations by the Sol-Gel Method 27

Kuzmina R. I., Denisov N. S., Denisov S. N., Uglanova V. Z.
To the Question the Choice of a Derivatizing Agent for the Transfer of Methylphosphonic Acid and its O-alkyl Ethers to Chromatographic Derivatives 34

Andorolov A. M., Amelin V. G. Determination of Pesticide Residues in Grapes and Tomatoes by High Resolution Mass-spectrometry 39

Biology

Kassim M., Sindeeva O. A., Sindeev S. S., Zinchenko E. M., Ulanova M. V., Gekalyuk A. S., Agranovich I. M., Semyachkina-Glushkovskaya O. V.
The Effect of Emotional and Severe Pathological Stresses on the Level of Arterial Pressure and the Production of Testosterone in Female and Male Rats 46

Anikin V. V., Zolotuhin V. V., Sachkov S. A. The Results of the Inventory of the Lepidoptera Fauna (Insecta: Lepidoptera) of the Volga-Ural Region 53

Stepanov S. A., Gagarinckiy E. L., Kasatkin M. Yu., Ilyin N. C.
Heterogeneity of Bodies Wheat under the Maintenance of Pigments Photosynthesis 59

Petrova N. A., Pastuhova A. I., Shilova I. V., Kashin A. S.
The Variability of Some Morphological Parameters Calophaca Wolgarica in the Populations of the Volgograd Region 63

Ermolin V. P., Belianin I. A., Tiulin D. Iu. Evaluation of Reproduction Conditions of Commercial Fish in Irlin Reservoir to the Juvenile Fish Productivity 72

Malygina A. S., Nasyrova I. E., Reshetnikova T. B.
Realization Systemically – Activity Approach at Biology Lessons within Fgos 76

Semyachkina-Glushkovskaya O. V., Gekalyuk A. S., Sindeeva O. A., Abdurashitov A. S., Lychagov V. V. Role of Sulfonylurea Receptor in the Development of Stress-induced Hemorrhagic Cerebral Infarction in Newborn Rats 80

Vasjukov V. M., Saksonov S. V. Rare Spring Ephemeroidea Flora of the Volga Upland 86

Arkipova E. A., Boldyrev V. A., Stepanov M. V. Potamogetonaceae in Herbarium SSU (Sarat). Part 1 89

Semyachkina-Glushkovskaya O. V., Ulanova M. B., Abdurashitov A. S., Gekaluk A. S., Sindeev S. S., Sindeeva O. A., Kassim M.
The Role of Beta-2-Adrenomediated Mechanisms of Injures of Venous Cerebral Blood Flow in Newborn Rats with Intracranial Hemorrhage 93

Ecology

Novgorodova T. A., Ryabinin A. S. Trophobiotic Associations between Ants (Hymenoptera, Formicidae) and Aphids (Hemiptera, Aphidomorpha) in South Zauralye 98

Davidenko O. N. To the Question of Conservation of the Unique Halophytic Vegetation of the Saratov Region 107

Neveskiy S. A., Davidenko O. N. Characteristics of Plants Communities with the Participation of *Halocnemum Strobilaceum* (Pall.) Bieb. in Saratov Region 110

Information about the Authors

114



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ»**

Главный редактор

Чумаченко Алексей Николаевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Стальмахов Андрей Всеволодович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Халова Виктория Анатольевна, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Балаш Ольга Сергеевна, кандидат экон. наук, доцент (Саратов, Россия)

Бучко Ирина Юрьевна, директор Издательства Саратовского университета (Саратов, Россия)

Данилов Виктор Николаевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ивченков Сергей Григорьевич, доктор социол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Коссович Леонид Юрьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Макаров Владимир Зиновьевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

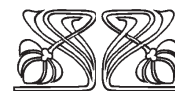
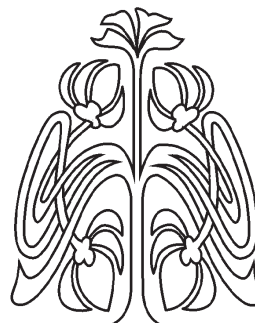
Прозоров Валерий Владимирович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Устьянцев Владимир Борисович, доктор филос. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шамионов Раиль Мунирович, доктор психол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биол. наук, профессор (Саратов, Россия)



**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES»**

Editor-in-Chief – Chumachenko A. N. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Stalmakhov A. V. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Khalova V. A. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Balash O. S. (Saratov, Russia)

Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)

Danilov V. N. (Saratov, Russia)

Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)

Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

Makarov V. Z. (Saratov, Russia)

Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

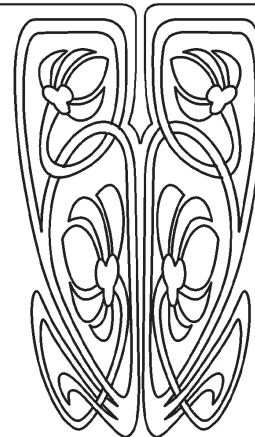
Usanov D. A. (Saratov, Russia)

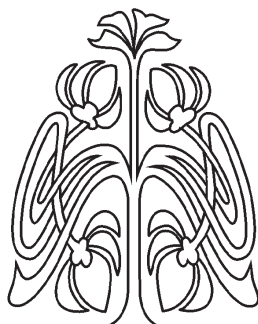
Ustiantsev V. B. (Saratov, Russia)

Shamionov R. M. (Saratov, Russia)

Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





**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).

Болдырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Грибов Лев Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, чл.-корр. РАН (Москва, Россия)

Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

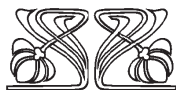
Кузьмина Раиса Ивановна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Муштакова Светлана Петровна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, профессор, чл.-корр. РАН (Тольятти, Россия)

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY»**

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

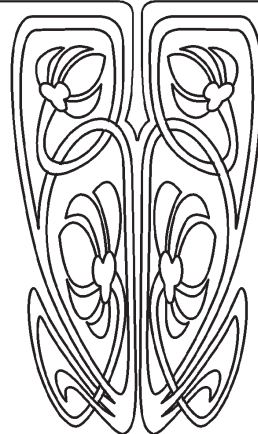
Deputy Editor-in-Chief – Fedotova O. V. (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Glinskay E. V. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Anikin V. V. (Saratov, Russia)
Boldyrev V. A. (Saratov, Russia)
Gribov L. A. (Moscow, Russia)
Kashin A. S. (Saratov, Russia)
Konnova S. A. (Saratov, Russia)

Kuzmina R. I. (Saratov, Russia)
Mushtakova S. P. (Saratov, Russia)
Rozenberg G. S. (Toliatty, Russia)
Chernova R. K. (Saratov, Russia)
Shipovskay A. B. (Saratov, Russia)





ХИМИЯ

УДК 549.818.9'739'732:542.943

РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 2,4-ДИАРИЛ-7,8-БЕНЗО-5,6- ДИГИДРОСЕЛЕНОХРОМЕНОВ

Я. Б. Древки, Т. С. Осина, О. В. Федотова¹, Б. И. Древки

Саратовский государственный аграрный университет
E-mail: fvm@sgau.ru

¹Саратовский государственный университет
E-mail: chem@sgu.ru

Впервые проведена реакция восстановления бензаннелированных дигидроселенохромонов. Восстановление проводилось методом ионного гидрирования, которое приводило к ранее неизвестным бензаннелированным гексагидроселенохромомам. При этом было установлено, что восстановленные продукты получают в основном в виде смеси двух изомеров в соотношении 1 : 1.

Ключевые слова: бензаннелированные гексагидроселенохромоны и дигидроселенохромоны, ионное гидрирование.

Reduction Reaction of 2,4-Diaryl-7,8-benzo-5,6-dihydroselenochromens

Ja. B. Drevko, T. S. Osina, O. V. Fedotova, B. I. Drevko

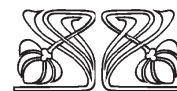
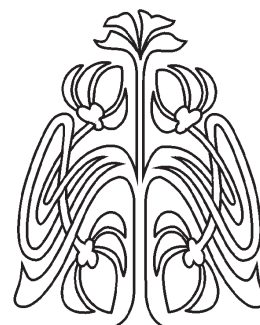
First held reduction reaction of benzannelated hexahydroselenochromenes. Reduction was carried out by ionic hydrogenation, which has led to under-previously unknown benzannelated hexahydroselenochromenes. It has been found that the reduced products are obtained generally in the form of a mixture of two isomers in a ratio of 1: 1.

Key words: benzannelated hexahydroselenochromenes and dihydroselenochromenes, ionic hydrogenation.

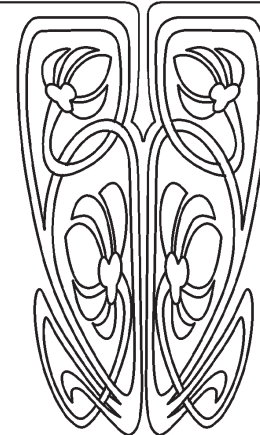
Селен является необходимым ультрамикрэлементом для жизнедеятельности человека и животных, поэтому синтез новых селеноорганических соединений является актуальной задачей [1, 2].

Реакции гидрирования двойных связей у шестичленных селеносодержащих гетероциклов не описаны в литературе. Однако известно, что арилзамещенные 4Н-селенопираны и симм.октагидро-селеноксантены способны подвергаться реакции ионного гидрирования [3] с образованием соответствующих селеноциклогексанов [4], которые получали с преимущественным образованием одного изомера и пергидроселеноксантенов [5], изомерный состав которых не изучался.

Нами впервые синтезированы новые гетероциклические системы – бензаннелированные гексагидроселенохромоны IV–VI. Синтез осуществлялся ионным гидрированием соответствующих 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохромонов I–III [6] с использованием триэтилсилана и трифторуксусной кислоты, причем последняя выступала и в роли растворителя.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Следует отметить, что соединения I–III обладают высокой биологической активностью [7], что позволяет предположить существование подобной и для их гидрированных аналогов.

В результате реакции были синтезированы и охарактеризованы: 2,4-дифенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидро-2H-селенохромен IV,

2-(п-хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидро-2H-селенохромен V и 2-фенил-4-(п-хлорфенил)-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидро-2H-селенохромен VI с выходами 88%, 80% и 82% соответственно. Их структура была подтверждена данными ГХ/МС, ЯМР ^1H спектроскопии и элементного анализа.

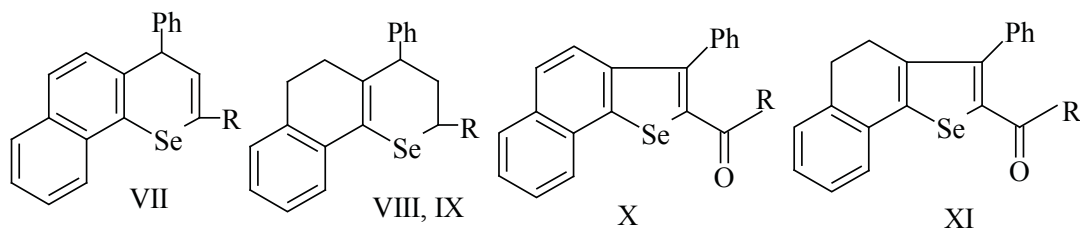


Методом ГХ/МС установлено, что соединения IV, V, VI существуют в основном в виде двух изомеров с содержанием 48–52% каждого (от суммы масс-изомеров), которые проявлялись на хроматограмме в виде двух отдельных сигналов с разным временем удерживания. Масс-спектры изомеров были идентичными и отличались только соотношением интенсивностей между молекулярным ионами и ионами фрагментов. Молекулярные ионы для соединения IV были представлены в виде шести сигналов, интенсивность которых соответствовала содержанию изотопов селена в природе. Аналогичная картина наблюдалась и для соединений V и VI, молекулярные ионы которых проявлялись в виде восьми сигналов, что было связано с наличием изотопов хлора. Кроме того, в составе продукта имелись примеси исходного соединения и частично дегидрированного и частично гидрированного продукта. При анализе кристаллов V установлено его существование в виде четырех изомеров, два из которых получены с суммарным выходом около 1%.

Следует отметить, что в продуктах реакции, полученных при гидрировании соединения I,

методом ГХ/МС в незначительных количествах обнаружено исходное соединение с хроматографическим выходом 2,9%. Наряду с соединением I в составе продуктов реакции присутствует соединение VII в количестве 2,8% как результат дегидрирования бензодигидроселенохромена (молекулярный ион представлен в виде шести сигналов с интенсивностями, соответствующими содержанию изотопов в природном селене – $m/z = 398$ для Se^{80}) и в количестве 1,5% соединение VIII как результат частичного восстановления бензодигидроселенохромена (молекулярный ион представлен в виде шести сигналов с интенсивностями, соответствующими содержанию изотопов в селене – $m/z = 402$ для Se^{80}).

На хроматограмме реакционной смеси после гидрирования соединения II имелись сигналы и других селенсодержащих соединений: около 1% – не полностью прогидрированного продукта IX и соответствующих селенофенов: X (2,5%) и XI (7,5%) (молекулярные ионы представлены в виде восьми сигналов с интенсивностями, соответствующими содержанию изотопов в природных селене и хлоре).





Образование производных селенофенов говорит о том, что в реакционной среде могли находиться соответствующие соли селенохромилия, возникающие в CF_3COOH в результате реакции диспропорционирования, которая известна для арилзамещенных селенопиранов [8]. На инжекторе хроматографа соли бензодигидроселенохромилия, вероятно, претерпевали термическую перегруппировку, аналогичную описанной в работе [9] для арилзамещенных солей селенопирилия.

При гидрировании соединения III вторичные продукты реакции идентифицировать не удалось.

Анализ образцов методом ГЖ/МС проводился на приборе HP5890/5972: $T_{\text{инж}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{нач}} = 3\text{ мин}$; $T_{\text{нач}} = 50\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кон}} = 280\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta T = 10\text{ }^\circ\text{C/мин}$; газ-носитель гелий, $\nu = 1\text{ мл/мин}$, капиллярная колонка HP-5MS. ЯМР ^1H спектры получены на спектрометре Varian FT-400 при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$, рабочая частота – 400 МГц . Внутренний стандарт ТМС.

К $0,001$ моль 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-селенохромена при постоянном перемешивании в течение 10 мин добавляют $0,3$ мл триэтилсилана и далее в течение 20 мин $0,37$ мл трифторуксусной кислоты. Полученную смесь перемешивают 40 мин. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают 2×2 мл охлажденного этанола. Данные элементного анализа на селен для всех соединений совпали с расчетными. Масс-спектры содержали молекулярные ионы с интенсивностью, пропорциональной содержанию изотопов в природных атомах селена и хлора.

Далее приводятся: название соединения; название продукта реакции; выход продукта %; $T_{\text{пл}}\text{ }^\circ\text{C}$ (из этанола); данные ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.; данные масс-спектров (ЭУ , 70 эВ), соединение, m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$). Данные элементного анализа.

2,4-Дифенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидроселенохромен (IV); 88; 107–109; 6.97–7.64 (м, 14Н, Ar); 4.43–4.58 (м, 2Н, Н(2), Н(10b)); 2.33–2.82 (м, 8Н, Н(3), Н(4), Н(4а), Н(5), Н(6)); IVa, 398 $[\text{M}]^+$ (<1), 400 $[\text{M}]^+$ (3), 401 $[\text{M}]^+$ (3), 402 $[\text{M}]^+$ (8), 404 $[\text{M}]^+$ (17), 406 $[\text{M}]^+$ (3), 322 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (7), 129 $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^+$ (100), 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (89); IVb, 398 $[\text{M}]^+$ (<1), 400 $[\text{M}]^+$ (4), 401 $[\text{M}]^+$ (3), 402 $[\text{M}]^+$ (8), 404 $[\text{M}]^+$ (16), 406 $[\text{M}]^+$ (3), 322 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (9), 129 $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^+$ (41), 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (100). Найдено (%): Se, 19.7. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Se}$. Вычислено (%): Se, 19.6.

2-(п-Хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидроселенохромен (V); 80; 136–138; 6.93–7.61 (м, 13Н, Ar); 4.45–4.59 (м, 2Н, Н(2), Н(10b)); 2.26–2.92 (м, 8Н, Н(3), Н(4), Н(4а), Н(5), Н(6)); Va, 432 $[\text{M}]^+$ (<1), 434 $[\text{M}]^+$ (2), 435 $[\text{M}]^+$ (2), 436 $[\text{M}]^+$ (4), 437 $[\text{M}]^+$ (<1), 438 $[\text{M}]^+$ (9), 440 $[\text{M}]^+$ (4), 442 $[\text{M}]^+$ (<1), 358 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$

(2), 356 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (6), 129 $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^+$ (100), 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (53); Vb, 432 $[\text{M}]^+$ (<1), 434 $[\text{M}]^+$ (3), 435 $[\text{M}]^+$ (2), 436 $[\text{M}]^+$ (6), 437 $[\text{M}]^+$ (<1), 438 $[\text{M}]^+$ (13), 440 $[\text{M}]^+$ (5), 442 $[\text{M}]^+$ (<1), 358 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (2), 356 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (7), 129 $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^+$ (71), 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (100). Найдено (%): Se, 18.2. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{SeCl}$. Вычислено (%): Se, 18.0.

2-Фенил-4-(п-хлорфенил)-7,8-бензо-3,4,4а,5,6,10b-гексагидроселенохромен (VI); 82; 132–133; 6.89–7.58 (м, 13Н, Ar); 4.42–4.61 (м, 2Н, Н(2), Н(10b)); 2.24–2.98 (м, 8Н, Н(3), Н(4), Н(4а), Н(5), Н(6)); VIa 432 $[\text{M}]^+$ (<1), 434 $[\text{M}]^+$ (3), 435 $[\text{M}]^+$ (2), 436 $[\text{M}]^+$ (7), 437 $[\text{M}]^+$ (<1), 438 $[\text{M}]^+$ (15), 440 $[\text{M}]^+$ (7), 442 $[\text{M}]^+$ (<1), 358 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (2), 356 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (8), 129 $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^+$ (100), 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (64); VIb 432 $[\text{M}]^+$ (<1), 434 $[\text{M}]^+$ (3), 435 $[\text{M}]^+$ (3), 436 $[\text{M}]^+$ (8), 437 $[\text{M}]^+$ (<1), 438 $[\text{M}]^+$ (16), 440 $[\text{M}]^+$ (7), 442 $[\text{M}]^+$ (<1), 358 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (3), 356 $[\text{M} - \text{H}_2\text{Se}]^+$ (9), 129 $[\text{C}_{10}\text{H}_9]^+$ (81), 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (100). Найдено (%): Se, 18.4. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{SeCl}$. Вычислено (%): Se, 18.0.

Таким образом, была впервые проведена реакция гидрирования 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохромонов и получены первые представители новой гетероциклической системы – бензаннелированные гексагидроселенохромены.

Список литературы

1. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. 58. Селен / Всемирная организация здравоохранения. Женева, 1989. 270 с.
2. Organic Selenium compounds : their chemistry and biology. N.Y. : Wiley-interci., 1973. 1188 p.
3. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинин М. И., Лойм Н. М. Ионное гидрирование. М. : Химия, 1979. 192 с.
4. Древки Б. И., Алмаева А. Ф., Исаев И. Н., Мандыч В. Г., Учаева И. М. Ионное гидрирование арилзамещенных 4Н-селенопиранов // Химия гетероцикл. соед. 2009. № 1. С. 143–144.
5. Блинохватов А. Ф., Марковцева О. В., Нефедова Н. А., Харченко В. Г., Парнес З. Н. Ионное гидрирование сим-октагидроселеноксантенов // Химия гетероцикл. соед. 1981. № 4. С. 564.
6. Древки Я. Б., Федотова О. В. Синтез первых представителей бензаннелированных дигидроселенохромонов // Химия гетероцикл. соед. 2006. № 10. С. 1586–1587.
7. Древки Я. Б. Синтез и свойства бензодигидроселенохромонов и солей бензодигидроселенохромилия : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2009. 24 с.
8. Харченко В. Г., Древки Б. И. Особенности реакции 1,5-дикетонов с селеноводородом в присутствии трифторуксусной кислоты // Химия гетероцикл. соед. 1984. № 12. С. 1634–1637.
9. Древки Б. И., Сучкова Е. В., Баранчикова Г. А., Мандыч В. Г. Новая термическая перегруппировка солей 2,4,6-триарил(тио)селенопирилия // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2006. Т. 55, № 10. С. 1800–1801.



УДК 636.085.3:577.18:543

ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНОВ В МОЛОКЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ



А. И. Коротков^{1,2}, В. Г. Амелин²

¹Брянская межобластная ветеринарная лаборатория

²Владимирский государственный университет

Предложен способ определения антибиотиков тетрациклинового ряда (тетрациклина, хлортетрациклина, окситетрациклина, доксициклина) в молоке методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с трехквадрупольным (ВЭЖХ-МС/МС/МС) и тандемным квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим (ВЭЖХ-МС/ВП) детекторами, с простой и экспрессной пробоподготовкой. Диапазоны определяемых содержаний тетрациклинов при навеске молока 1 г составили 1–200 мкг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 7%. Продолжительность анализа 30–40 мин.

Ключевые слова: тетрациклины, молоко, масс-спектрометрия высокого разрешения, трехквадрупольная масс-спектрометрия, тандемная квадруполь-времяпролетная масс-спектрометрия.

Rapid Determination of Tetracyclines in Milk by the Method of Mass Spectrometry High Resolution

A. I. Korotkov, V. G. Amelin

The method of determination of tetracycline antibiotics (tetracycline, chlortetracycline, oxytetracycline, doxycycline) in the milk of methods HPLC-MS/MS/MS and HPLC-QTOF-MS, with a simple and rapid sample preparation. The ranges defined concentrations of tetracyclines in milk sample of 1 g was 1–200 µg/kg. Relative standard deviation of the results of the analysis does not exceed 7%. The analysis duration 30–40 minutes.

Key words: tetracycline, milk, high resolution mass spectrometry, HPLC-MS/MS/MS, HPLC-QTOF-MS.

Введение

Антибиотики тетрациклиновой группы применяют для лечения инфекционных заболеваний у животных, поэтому остаточные их количества могут встречаться в пищевых продуктах животного происхождения [1]. Употребление в пищу продуктов, содержащих остаточные количества антибиотиков, негативно сказывается на организме человека, в связи с этим их содержания нормируются [2].

В настоящее время предложены различные варианты определения тетрациклинов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым [3, 4], диодно-матричным [5–7] и масс-спектрометрическим [8, 9] детекторами. В предложенных методиках для извлечения тетрациклинов из молока используют буферный раствор Маклвейна с ЭДТА, а затем проводят очистку и концентрирование экстракта мето-

дом твердофазной экстракции [3–7, 9]. Однако данные способы длительны и трудоемки, что не позволяет контролировать большого количества проб в короткие сроки.

В данной работе рассматривается сочетание простой и быстрой пробоподготовки с определением тетрациклинов в молоке методами масс-спектрометрии высокого разрешения: ВЭЖХ-МС/МС/МС и ВЭЖХ-МС/ВП.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали жидкостной хроматограф «UltiMate 3000» (Thermo Scientific, США) с трехквадрупольным детектором «Qtag 4000» (ABSciex, Германия) (метод А) и тандемным квадруполь-времяпролетным «maXisimpact» (Bruker, Германия) (метод Б) масс-спектрометрическим детектором. Разделение проводили на колонке (150×2.1 мм) Acclaim 120 C18 (3 мкм) (ThermoScientific, США) (метод А) и (100×2.1 мм) Acclaim 120 C8 (3 мкм) (ThermoScientific, США) (метод Б) в режиме градиентного элюирования подвижной фазы. Между хроматографической колонкой и системой ввода образца в двух системах была установлена предколонка (10×2 мм) Acclaim 120 C18 (5 мкм), позволяющая переключать поток на слив и хроматографическую колонку.

Реактивы. Использовали стандартные образцы антибиотиков: тетрациклина, хлортетрациклина, окситетрациклина и доксициклина (Fluka, Германия), демеклоциклина (Sigma, Германия). Исходные стандартные растворы с концентрацией 10 мкг/мл готовили растворением навески препаратов в метаноле. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных деионированной водой. Использовали метанол, ацетонитрил, муравьиную кислоту, н-гексан, трихлоруксусную кислоту (Merck, Германия).

Условия хроматографического разделения и детектирования. Использовали подвижную фазу, состоящую из 0.5%-ной муравьиной кислоты в воде (А) и ацетонитрил/метанол (50/50) (В). Градиент подвижной фазы представлен в табл. 1. Температура колонки 40 °С, объем вводимой пробы 50 мкл (метод А) и 20 мкл (метод Б).



Таблица 1

Градиент подвижной фазы для двух методов

Метод А			Метод Б		
Время, мин	Скорость потока, мл/мин	В, %	Время, мин	Скорость потока, мл/мин	В, %
0	0.25	0	0	0.4	0
0.3	0.25	0	2	0.4	0
0.5	0.5	0	7	0.4	100
2.0	0.5	100	7.8	0.4	100
3.5	0.5	100	7.9	0.4	0
3.8	0.5	0	9	0.2	0
5.0	0.25	0	10	0.2	0

Трехкврупольный масс-спектрометрический детектор «Qtrap 4000» использовали в режиме MRM (мониторинг множественных реакций), детектировали по два фрагмента каждого аналита. Была выбрана положительная полярность ионов, температура нагревателей электроспрейного ионного источника установлена на 500°C, а потенциал на 5000 В, заданы следующие значения параметров: поток встречного газа – 1.70 атм, поток газа-распылителя – 2.72 атм, поток газа нагревателя – 3.40 атм.

Тандемный квадруполь-времяпролетный масс-спектрометрический детектор «maXisim-rast» был настроен на выделение квадруполем диапазона масс и его фрагментацию, детектировали спектр фрагментов от выделенного диа-

пазона масс. При обработке данных выделяли хроматограммы фрагментов тетрациклинов с точностью ± 5 мДа. Была выбрана масса 462,44 Да и задано окно изоляции массы 60 Да, энергия фрагментации 24 эВ, установлены следующие оптимальные значения параметров: напряжение на щитке капилляра – 320 В, на капилляре – 1650 В, давление газа-распылителя – 4,76 атм, поток газа-осушителя азота – 6 л/мин, температура газа-осушителя – 150°C, поток газа-испарителя азота – 250 л/час, температура газа-испарителя – 350°C, время трансфера ионов – 45 мс, время задержки перед импульсом – 11 мс. Индивидуальные настройки масс-спектрометрических детекторов для каждого аналита приведены в табл. 2.

Таблица 2

Настройки масс-спектрометрических детекторов

Метод А

Аналит	Количественный анализ				Идентификация				t_R , мин
	Переход, m/z	ПД, В	ЭС, эВ	ВПС, В	Переход, m/z	ПД, В	ЭС, эВ	ВПС, В	
Хлортетрациклин	479.09 – 443.9	71	31	12	479.09 – 461.9	71	25	12	3.85
Тетрациклин	445.15 – 410.0	56	27	12	445.15 – 427.9	56	23	12	3.70
Окситетрациклин	461.15 – 426.0	61	27	12	461.15 – 444.2	61	19	12	3.67
Докситетрациклин	445.12 – 428.0	61	25	12	445.12 – 409.9	61	35	10	3.92
Демеклоциклин	465.07 – 447.9	66	25	12	465.07 – 429.9	66	31	12	3.77

Метод Б

Аналит	m/z для количественного анализа	m/z для идентификации	t_R , мин
Хлортетрациклин	444.0843	462.0955	5,5
Тетрациклин	410.1246	428.1347	5.1
Окситетрациклин	426.1182	444.1288	5.1
Доксициклин	428.1343	410.1244	5.7
Демеклоциклин	448.0779	430.0672	5.3

Примечание. ПД – потенциал декластеризации, ЭС – энергия соударений, ВПС – выходной потенциал ячейки соударений.



Пробоподготовка. Отбирали 1,0 г молока в центрифужную пробирку емкостью 15 мл. Добавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта (демеклоциклин с концентрацией 1мкг/мл), добавляли 250 мкл 20%-ного раствора трихлоруксусной кислоты, тщательно перемешали и центрифугировали 15 мин при 3750 об/мин. Полученный экстракт переносили в центрифужную пробирку емкостью 15 мл и добавили 2 мл н-гексана. Встряхивали 30 с и после расслаивания фаз нижний слой экстракта фильтровали через мембранный фильтр (0.45 мкм) в микрофлакон для хроматографирования.

Результаты и их обсуждение

Тетрациклин и доксициклин обладают идентичными материнскими массами и массами фрагментных ионов. Отличить их можно лишь по

времени выхода и по различному соотношению интенсивностей фрагментных ионов. В режиме MRM при достаточном хроматографическом разделении это не вызывает проблем благодаря возможности подбора оптимальной энергии фрагментации для каждого фрагментного иона. Однако на квадруполь-времяпролетном масс-спектрометрическом детекторе использование режима MRM приводило к значительной потере чувствительности. Для него был применен прием выбора диапазона масс, его фрагментации и детектирования спектра фрагментов. На рис. 1 представлена хроматограмма извлеченных масс из хроматограммы по общему ионному току экстракта из молока смеси тетрациклинов для «Qtrap 4000» (а) и «maXisimpact» (б), на рис. 2 представленные масс-спектры антибиотиков тетрациклиновой группы.

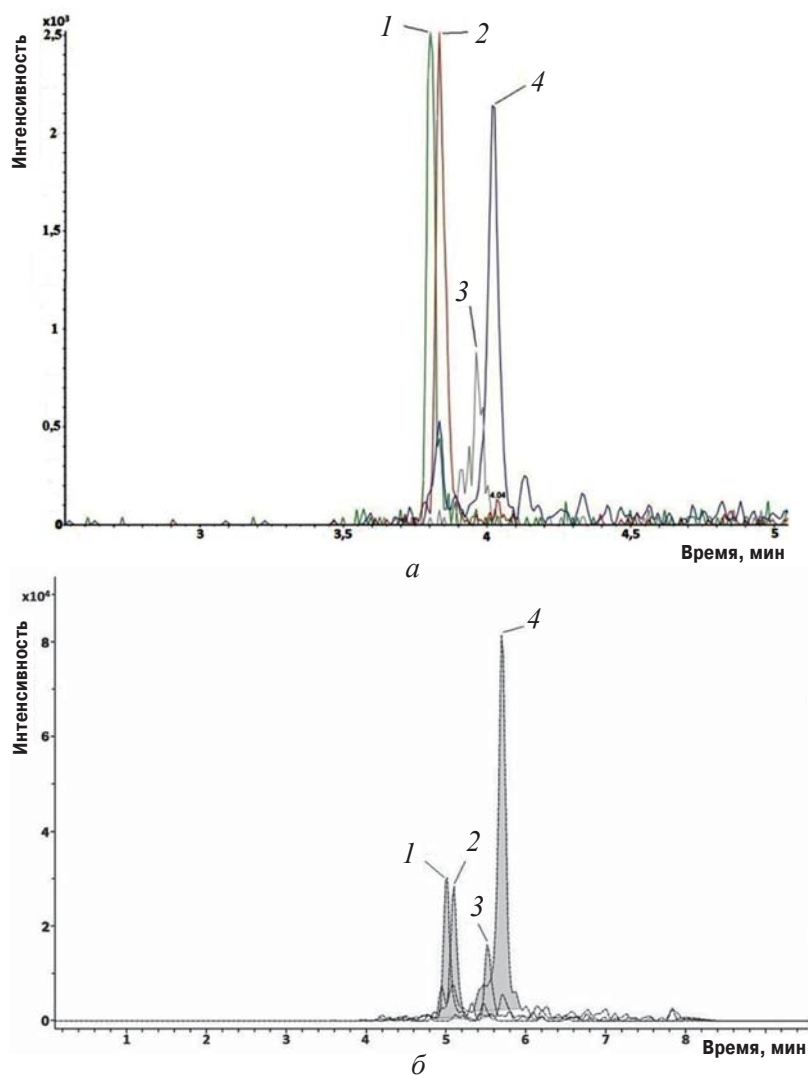


Рис. 1. Хроматограммы извлеченных масс-тетрациклинов для «Qtrap 4000» (а) и «maXisimpact» (б): 1 – тетрациклин $m/z = 410.0$ (а), $m/z = 410.1246$ (б), 2 – окситетрациклин $m/z = 426.0$ (а), $m/z = 426.1182$ (б), 3 – хлортетрациклин $m/z = 443.9$ (а), $m/z = 444.0843$ (б), 4 – доксициклин $m/z = 428.0$ (а), $m/z = 428.1343$ (б)

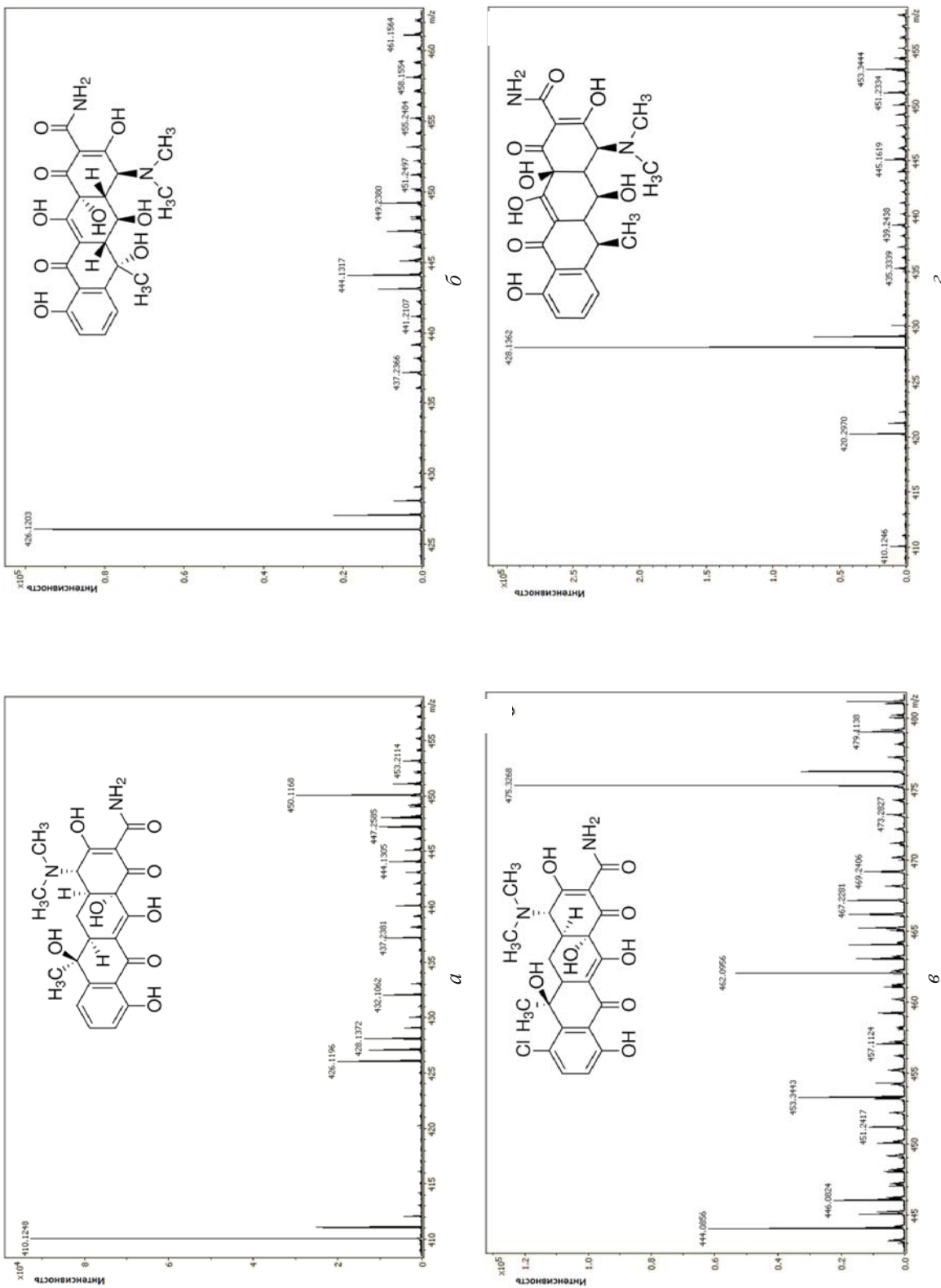


Рис. 2. Масс-спектры: а – тетрациклина, б – окситетрациклина, в – хлортетрациклина, г – доксициклина



В табл. 3 представлены степени извлечения тетрациклинов из молока на четырех уровнях добавок 1, 5, 10, 15 мкг/кг для двух детекторов.

Установлено, что степень извлечения антибиотиков в зависимости от уровня добавки колеблется от 92 до 111%.

Таблица 3

Степень извлечения тетрациклинов из молока для различных добавок ($n = 3$)

Антибиотик	Средний коэффициент извлечения, %			
	1 мкг/кг	5 мкг/кг	10 мкг/кг	15 мкг/кг
Метод А				
Хлортетрациклин	107.2	95.9	97.2	97.5
Тетрациклин	102.8	94.6	98.7	98.3
Окситетрациклин	110.5	96.4	95.5	94.9
Доксициклин	104.8	96.6	98.0	97.5
Метод Б				
Хлортетрациклин	106.7	103.8	99.8	98.3
Тетрациклин	102.5	109.4	108.8	106.9
Окситетрациклин	106.8	103.8	104.7	99.5
Доксициклин	100.3	98.6	96.9	92.9

В табл. 4. представлены аналитические характеристики методики определения тетрациклинов. Коэффициент корреляции градуировочных характеристик для всех рассматриваемых тетрациклинов в диапазоне 1–200 мкг/мл ≥ 0.99 . Пределы обнаружения (c_{min}) и пределы определения (c_n) рассчитаны при отношении сиг-

нал/шум равном 3 и 10. Пределы обнаружения антибиотиков при массе навески 1 г в зависимости от аналита составили для «Qtrap 4000» 0.08–0.23 мкг/кг, для «maXisimpact» 0.01–0.05 мкг/кг. Диапазоны определяемых содержаний для «Qtrap 4000» и «maXisimpact» 1–200 мкг/кг, при навеске пробы 1 г.

Таблица 4

Аналитические характеристики методик определения тетрациклинов

Антибиотик	t_R , мин	Уравнение градуировочного графика	R^2	c_{min} , мкг/кг	c_n , мкг/кг
Метод А					
Хлортетрациклин	3,8	$y = -0.032x^2 + 1.27x - 0.00408$	0.9993	0.12	0.4
Тетрациклин	3,7	$y = -0.13x^2 + 1.98x - 0.00218$	0.9987	0.15	0.5
Окситетрациклин	3,7	$y = -0.128x^2 + 2.28x - 0.00581$	0.9977	0.08	0.3
Доксициклин	3,8	$y = -0.126x^2 + 2.35x - 0.00533$	0.9985	0.23	0.8
Метод Б					
Хлортетрациклин	5,5	$y = -0.120x^2 + 0.973x - 0.0019$	0.9999	0.05	0.2
Тетрациклин	5,1	$y = -0.116x^2 + 1.426x - 0.0030$	0.9990	0.03	0.1
Окситетрациклин	5,0	$y = -0.080x^2 + 1.515x - 0.0001$	0.9996	0.01	0.03
Доксициклин	5,7	$y = -0.171x^2 + 3.011x - 0.0071$	0.9995	0.02	0.05

Список литературы

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. М.: Новая Волна, 2005. С. 842–850.
2. СанПиН 2.3.2.2804-10 «Дополнения и изменения № 22 к СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»». М., 2005.
3. *Navratilova P., Borkovcova I., Drackova M., Janstova B., Vorlova L.* Occurrence of tetracycline, chlortetracyclin and oxytetracycline residues in raw cow's milk // Czech J. Food Sci. 2009. Vol. 27, № 5. P. 379–385.



- Zhou J., Xue X., Li Y., Zhang J., Chen F., Wu L., Chen L., Zhao J. Multiresidue determination of tetracycline antibiotics in propolis by using HPLC-UV detection with ultrasonic-assisted extraction and two-step solid phase extraction // *Food Chem.* 2009. Vol. 115. P. 1074–1080.
- Cinquina A. L., Longo F., Anastasi G., Giannetti L., Cozzani R. Validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of oxytetracycline, tetracycline, chlortetracycline and doxycycline in bovine milk and muscle // *J. Chromatogr. A.* 2003. Vol. 987. P. 277–233.
- Fritz J. W., Zuo Y. Simultaneous determination of tetracycline, oxytetracycline, and 4-epitetracycline in milk by high-performance liquid chromatography // *Food Chem.* 2007. Vol. 105. P. 1297–1301.
- Mamani M. C. V., Reyes F. G. R., Rath S. Multiresidue determination of tetracyclines, sulphonamides and chloramphenicol in bovine milk using HPLC-DAD // *Food Chem.* 2009. Vol. 117. P. 545–552.
- De Ruyck H., De Ridder H. Determination of tetracycline antibiotics in cow's milk by liquid chromatography/tandem mass spectrometry // *Rap. Com. Mass Spec.* 2007. Vol. 21, № 9. P. 1511–1520.
- Bruno F., Curini R., Di Corcia A., Nazzari M., Pallagrosi M. An original approach to determination traces of tetracycline antibiotics in milk and eggs by solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry // *Rap. Com. MassSpec.* 2002. № 16. P. 1365–1376.

УДК 546.661:543.426

ВОЗМОЖНОСТИ СТАЦИОНАРНОЙ И РАЗРЕШЕННОЙ ВО ВРЕМЕНИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАЦИКЛИНОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Т. Д. Смирнова, И. И. Паращенко, Е. А. Желобницкая

Саратовский государственный университет
E-mail: Smirnovatd@mail.ru



Изучены особенности влияния природы второго лиганда, мицелл ПАВ на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции хелатов европия (III) с некоторыми производными тетрациклина. Предложен подход к флуориметрическому определению суммы трех тетрациклинов и повышению избирательности, заключающийся в измерении интенсивности эмиссии хелатов с помощью стационарной и разрешенной во времени флуоресценции. Установлено оптимальное время задержки измерения сигнала, 100 мкс, позволяющее максимально увеличить соотношение интенсивностей флуоресценции разнолигандных хелатов европия (III) в мицеллярных средах цетилпиридиния определяемых и мешающих антибиотиков.

Ключевые слова: сенсibilизированная флуоресценция, тетрациклины, мицеллярные среды, время жизни сенсibilизированной флуоресценции.

Possible Stationary and Time-resolved Sensitized Fluorescence in Defining Some of Tetracycline Micellar Media

T. D. Smirnova, I. I. Parashchenko, E. A. Zhelobitskaya

The features of the influence of the nature of the second ligand, surfactant micelles on the intensity of sensitized fluorescence chelates of europium (III) with some derivatives of tetracycline. Based on the results of the study fluorimetric properties and decay kinetics of the fluorescence ternary complexes proposed approaches to determining the amount of three tetracyclines and tetracycline improve selectiv-

ity in determining the presence of doxycycline and oxytetracycline by measuring the fluorescence signal with a resolution in time. The optimal delay time, 100 ms, to maximize the ratio of emission intensity of ternary chelates of europium (III) in micellar media cetylpyridinium determined and interfering with antibiotics.

Key words: sensitized fluorescence, tetracyclines, micellar environment, lifetime of the sensitized fluorescence.

Антибиотики тетрациклинового ряда широко используются в клинике, пищевой промышленности в качестве консервантов мяса, овощей, фруктов, молока. Их применение в рыбном хозяйстве, птицеводстве в процессе лечения и стимуляции роста животных является одной из причин присутствия остаточных концентраций токсичных биологически активных веществ в пищевых продуктах. Микросодержания антибиотиков необходимо контролировать, так как они вызывают резистентность и различные хронические заболевания потребителей [1]. Кроме того, ингибирующие вещества оказывают влияние на микробиологические процессы кисломолочного производства, что приводит к изготовлению недоброкачественной или даже опасной продукции. Современный рынок и громадный оборот пищевых продуктов между странами нуждается



в разработке и применении экспресс-методов контроля антибиотиков в пищевой продукции. Наибольший интерес представляют методики, позволяющие установить интегральные и избирательные показатели содержания ингибиторов. Микробиологические методы тестирования, рекомендованные ГОСТ 51600-2010, не решают такой задачи, определяя только интегральный показатель токсикантов, что ограничивает их применение при оценке качества молочной продукции.

Для обнаружения следового содержания индивидуальных производных тетрациклинов в пищевых продуктах в основном используют метод ВЭЖХ с различными способами детектирования: масс-спектрометрическим [2–4], флуоресцентным [5] и УФ-спектроскопическим [6]. Возможно применение капиллярного электрофореза [7, 8], вольтамперометрии [9]. Известные методики используют дорогостоящее оборудование, отличаются продолжительностью анализа, необходимостью привлечения высококвалифицированного персонала [10–12].

В настоящее время актуальны простые и доступные методики флуориметрического определения тетрациклинов, основанные на измерении интенсивности собственной и сенсibilизированной флуоресценции биологически активных веществ и их хелатов с ионами РЗЭ, которые не уступают другим методам по избирательности и чувствительности. Положение спектра флуоресценции, стоксовый сдвиг, время жизни возбужденного состояния, кинетика затухания эмиссии позволяют получить информацию интегрального характера и повысить избирательность определения аналитов даже в случае полного перекрытия спектров при привлечении к их обработке некоторых приемов хемометрики. Измерение сигнала сенсibilизированной флуоресценции с разрешением во времени, а также привлечение математических методов для анализа многофакторных экспериментов позволяют проводить определение содержания салицилатов в биологических жидкостях [13], хлортетрациклина и доксициклина – в человеческой моче [14], тетрациклина и окситетрациклина – в бычьей сыворотке [15].

В режиме стационарного измерения сигнала сенсibilизированной флуоресценции с целью повышения чувствительности определения тетрациклинов используют образование разнолигандных комплексов Eu^{3+} и мицеллярные

среды ПАВ. Антибиотики тетрациклинового ряда (ТТ, ОТ, ДЦ, ХТ, МЦ) с ионом Eu^{3+} в нейтральной или слабощелочной средах (рН 6–9) образуют комплексы (1:1 и 1:2), характеризующиеся переносом энергии ($\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{фл}} = 615 \text{ нм}$), соответствующим ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ переходу в ионе Eu^{3+} (рис. 1) [16]. При использовании в качестве второго лиганда хромофорсодержащего реагента наблюдается максимальное возрастание интенсивности флуоресценции в результате одновременного проявления двух эффектов: удаления молекул воды из ближайшего окружения иона Eu^{3+} , а также дополнительной сенсibilизации иона лантанида вторым лигандом [10]. Еще одним фактором, повышающим интенсивность флуоресценции, является солубилизация хелатов в наноразмерном объеме мицелл ПАВ. Использование организованных сред позволяет повысить эффективность переноса энергии в результате сближения и концентрирования реагирующих компонентов, повышения устойчивости комплекса, экранирования флуоресцирующей частицы от посторонних тушителей [11, 12]. Разработаны методики индивидуального флуориметрического определения доксициклина, метациклина, хлортетрациклина, тетрациклина и окситетрациклина с помощью хелата Eu^{3+} с 1,10-фенантролином в мицеллярных средах додецилбензолсульфоната натрия, апробированные в анализе плазмы крови. Однако их использование для определения суммарного показателя аналитов невозможно ввиду различий в пределах обнаружения, которые отличаются практически на порядок (от 1.4×10^{-8} до $3.2 \times 10^{-8} \text{ М}$) [17].

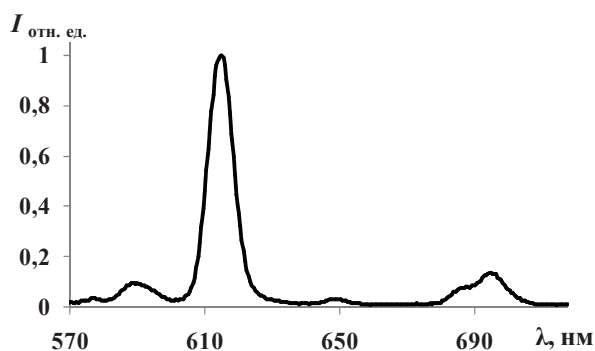


Рис. 1. Спектр флуоресценции: Eu^{3+} –ДЦ, $C_{\text{ДЦ}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{Eu}^{3+}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ М}$ рН = 8.5, $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$

Целью настоящей работы явилось изучение возможности использования сенсibilизированной флуоресценции хелатов Eu^{3+} с



тетрациклинами, измеренной в стационарном режиме и режиме с разрешением во времени для суммарного и индивидуального определения антибиотиков.

Экспериментальная часть

Реагенты. Препараты гидрохлоридов тетрациклина (ТТ), окситетрациклина (ОТ), доксициклина (ДЦ), хлортетрациклина (ХТ), метациклина (МЦ), «ICNBiochemicals Inc» с содержанием основного вещества не менее 98% готовили растворением точных навесок в 1.0×10^{-2} М HCl и бидистиллированной воде. Теноилтрифторацетон (ТТА) «Fluka», 98%, триоктилфосфин оксид (ТОФО), «Sigma», 99%, концентрации 1×10^{-2} М, готовили растворением в этаноле. Растворы 1,10-фенантролина солянокислого (Фен) «Chemarol», 98%, ЭДТА «Реахим», ч.д.а., концентрации 1×10^{-2} М готовили растворением навесок препаратов в бидистиллированной воде. Ацетатно-аммиачные буферные растворы готовили из растворов 2М CH_3COOH и NH_3 , ч.д.а.

Поверхностно-активные вещества. Концентрация исходных растворов ПАВ составляла 0.1 М. Цетилпиридиний хлорид с содержанием основного вещества не менее 96% растворяли в бидистиллированной воде. Тритон X-100 (ТХ-100) «Sigma», Бридж-35 «Acros», Твин 80 «Sigma» и додецилсульфат натрия (ДДС), додецилбензолсульфонат натрия (ДДБС) «AppliChem» (содержание основного вещества во всех ПАВ не менее 99%) растворяли в бидистиллированной воде.

Раствор хлорида Eu^{3+} , «AcrosOrganics», 99.9%. Исходные растворы соли концентрацией 1×10^{-2} М готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде. Концентрацию устанавливали комплексонометрическим методом с ксиленоловым оранжевым.

Аппаратура. Спектры флуоресценции и возбуждения регистрировали на спектрофлуориметре LS-55 фирмы «Perkin-Elmer» с источником возбуждения – импульсной ксеноновой лампой. Ширина дифракционной щели возбуждения 10 нм, флуоресценции 5 нм. Скорость регистрации спектров 200 нм/мин. Кварцевая кювета с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрировали под углом 90° к возбуждающему свету в режиме разрешенной во времени флуоресценции.

Электронные спектры поглощения растворов в УФ- и видимой области измеряли на спек-

трофотометре UV-1800 «Shimadzu» в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

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

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы OriginPro 7.5.

Результаты и их обсуждение

На примере комплекса Eu^{3+} с ДЦ нами экспериментально доказано участие переноса энергии возбуждения от триплетта биологически активного лиганда – антибиотика тетрациклинового ряда, (18100 см^{-1}) на ближайший уровень иона РЗЭ, $\text{Eu}^{3+}D_0$ 17260 см^{-1} с последующей флуоресценцией лантанида ($\lambda_{\text{фл}} = 615 \text{ нм}$) в формировании аналитического сигнала [10].

Определение суммы тетрациклинов. Бинарные хелаты Eu^{3+} с тетрациклинами, являясь координационно-ненасыщенными, характеризуются малоинтенсивным излучением лантанида вследствие дезактивации, связанной с передачей энергии электронного возбуждения иона металла на колебательные уровни связи –ОН молекул воды. Невысокую интенсивность сенсibilизированной флуоресценции можно также объяснить значительной гидрофильностью тетрациклинов ($\lg P = -1.3 \div -0.2$). В водных растворах в присутствии второго хромофорного бидентатного лиганда, Фен или ТТА, наблюдается возрастание интенсивности флуоресценции бинарных комплексов Eu^{3+} с тетрациклинами. Добавки ЭДТА в этих же условиях вызывают уменьшение эмиссии хелатов почти в 2 раза. В присутствии гидрофобного монодентатного ТОФО наблюдается образование осадков. Из-за отсутствия хромофорных групп ТОФО и ЭДТА не участвуют в процессе переноса энергии. В мицеллярных средах ПАВ образование разнолигандных комплексов сопровождается иными эффектами. В присутствии мицелл катионного ПАВ – хлорида цетилпиридиния, интенсивность сенсibilизированной флуоресценции комплекса Eu^{3+} с тетрациклинами в присутствии ЭДТА возрастает в 4.5 раза, что превышает сигнал в присутствии вторых хромофорсодержащих лигандов Фен или ТТА в мицеллярных растворах. Значительное возрастание эффективности переноса энергии в присутствии мицелл катионного ЦПХ, возможно, связано с проявлением одновременно двух факторов: образованием высокогидрофобных



ионных ассоциатов катионов ПАВ с анионными формами тетрациклина и ЭДТА и последующей эффективной солюбилизацией их в мицеллы, подавляющей процессы диссипации.

Выявлены особенности влияния природы ПАВ на флуоресцентные свойства бинарных и разнолигандных хелатов Eu^{3+} с тетрациклинами. Установлено, что в присутствии мицелл анионных ПАВ практически всегда наблюдается уменьшение сенсibilизированной флуоресценции бинарных хелатов, что может быть связано с конкурирующим процессом образования ионных ассоциатов лантанида с анионом ПАВ (рис. 2).

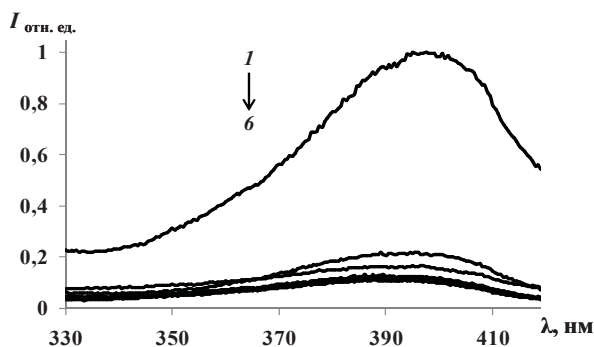


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции системы Eu^{3+} – ДЦ – ЭДТА – ПАВ от природы мицелл ПАВ. Спектры возбуждения: 1 – ЦПХ, 2 – без ПАВ, 3 – Твин-80, 4 – ДДС, 5 – Тритон X-100, 6 – Бридж-35; $C_{\text{ДЦ}} = 4.0 \times 10^{-6}$ М, $C_{\text{Eu}^{3+}} = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{ЭДТА}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{ПАВ}} = 1.0 \times 10^{-2}$ М. рН = 8.5, $\lambda_{\text{возб}} = 615$ нм

Дифференцирующий эффект действия ПАВ наблюдается при солюбилизации разнолигандных хелатов Eu^{3+} с тетрациклинами в присутствии Фен. Так, мицеллы анионных ПАВ (ДДСБС, ДДС) тушат флуоресценцию хелата Eu^{3+} – ДЦ и увеличивают эмиссию комплексов Eu^{3+} с ТТ, ХТ, МЦ, ОТ. Влияние мицелл АПАВ может быть связано с разрушением хелатов в результате связывания иона металла отрицательно заряженной поверхностью анионной мицеллы. Мицеллы катионных (ЦПХ, ЦТАБ) и неионогенных (Тритон X-100) ПАВ проявляют унифицированный эффект, увеличивая интенсивность сенсibilизированной флуоресценции хелатов всех тетрациклинов. Причем максимальный рост (в 4.5 раза) наблюдается в случае использования в качестве второго лиганда ЭДТА и ЦПХ. В присутствии мицелл неионогенного ПАВ (Тритон X-100, Твин-80) флуоресценция хелата Eu^{3+} – ДЦ – Фен возрастает не более чем в 2 раза.

Таким образом, в случае определения гидрофильных биологически активных лигандов тетрациклинового ряда определяющим фактором, повышающим эффективность переноса энергии, является подавление процессов диссипации путем увеличения липофильности лигандов. В связи с предварительным образованием ионных ассоциатов интенсивность флуоресценции хелата Eu^{3+} – тетрациклин – ЭДТА в присутствии ЦПХ значительно зависит от кислотности среды и максимальна при рН 8.5–9.5 (рис. 3). Найдены оптимальные условия получения максимального аналитического сигнала для определения ТТ, ОТ, ДЦ, ХТ, МЦ с помощью системы Eu^{3+} – ЭДТА–ЦПХ. Необходимо отметить, что спектры возбуждения и флуоресценции комплексов Eu^{3+} с тетрациклинами в присутствии ЭДТА и ЦПХ характеризуются одинаковой длиной волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм) и флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм).

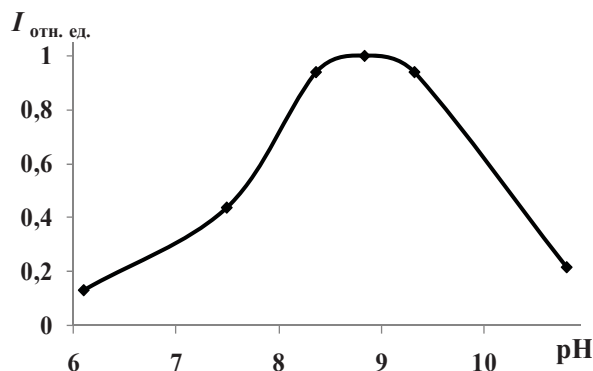


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции системы Eu^{3+} – ДЦ–ЭДТА – ЦПХ от кислотности среды. $C_{\text{Eu}^{3+}} = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{ЭДТА}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{ДЦ}} = 4.0 \times 10^{-6}$ М, $C_{\text{ЦПХ}} = 1.0 \times 10^{-2}$ М, $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм

Таким образом, разнолигандные комплексы Eu^{3+} – ЭДТА с ХТ, МЦ, ДЦ в мицеллярных средах ЦПХ характеризуются близкими интенсивностями сенсibilизированной флуоресценции при одинаковых концентрациях антибиотиков и имеют практически одинаковый угол наклона градуировочных графиков, что позволяет осуществить определение их суммарной концентрации при их совместном присутствии. В качестве стандарта нами использован ДЦ, который отличается лучшей растворимостью по отношению к его указанным аналогам. Характеристики флуориметрических методик представлены в



табл. 1. Методика построения градуировочного графика для определения показателя суммы тетрациклинов заключается в следующем. В пробирку помещают 1 мл буферного раствора (рН 8.5), 0.16 мл соли Eu^{3+} 1.0×10^{-3} М, антибиотик (ТТ, ОТ, ДЦ, ХТ, МЦ) в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-5}$ М, 0.4 мл ЭДТА

1.0×10^{-3} М, 0.25 мл ЦПХ 1.0×10^{-1} М, буферный раствор до общего объема 4 мл, тщательно перемешивают и измеряют интенсивность флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм). В табл. 2 представлены результаты определения суммы трех антибиотиков при различных их соотношениях.

Таблица 1

Некоторые характеристики определения антибиотиков тетрациклинового ряда с помощью системы $\text{Eu}(\text{III}) - \text{ЭДТА} - \text{ЦПХ}$

Антибиотик	Диапазон определяемых содержаний, М	R^2	Уравнение градуировочного графика	$\text{PrO} \cdot 10^8, \text{M}$
Доксициклин	$5.0 \cdot 10^{-8} - 8.0 \cdot 10^{-6}$	0.999	$I = 6.6 \cdot 10^7 C$	2
Метациклин	$5.0 \cdot 10^{-8} - 8.0 \cdot 10^{-6}$	0.999	$I = 6.9 \cdot 10^7 C$	2
Хлортетрациклин	$5.0 \cdot 10^{-8} - 8.0 \cdot 10^{-6}$	0.997	$I = 6.6 \cdot 10^7 C$	2
Тетрациклин	$3.0 \cdot 10^{-8} - 3.0 \cdot 10^{-6}$	0.999	$I = 2.6 \cdot 10^8 C$	0.6
Окситетрациклин	$5.0 \cdot 10^{-8} - 6.0 \cdot 10^{-6}$	0.997	$I = 9.4 \cdot 10^7 C$	2

Таблица 2

Определение суммы трех антибиотиков при их различных соотношениях ($n = 3, p = 0.95, t_{\text{теор}} = 4.30$)

Введено, М	Найдено, М	S_r	$t_{\text{эксп}}$
$1.5 \cdot 10^{-7}$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	0.05	2.46
$7.5 \cdot 10^{-7}$	$(7.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	0.03	0.71
$1.0 \cdot 10^{-6}$	$(9.39 \pm 0.09) \cdot 10^{-7}$	0.04	2.74
$1.5 \cdot 10^{-6}$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	0.05	2.24

Изучение сенсibilизированной флуоресценции в режиме с разрешением во времени. Изучена кинетика затухания флуоресценции разнолигандных хелатов Eu^{3+} с производными тетрациклинового ряда ТТ, ОТ, ДЦ, ХТ, МЦ и рассчитаны времена жизни возбужденного состояния соответствующих комплексов (рис. 4, табл. 3).

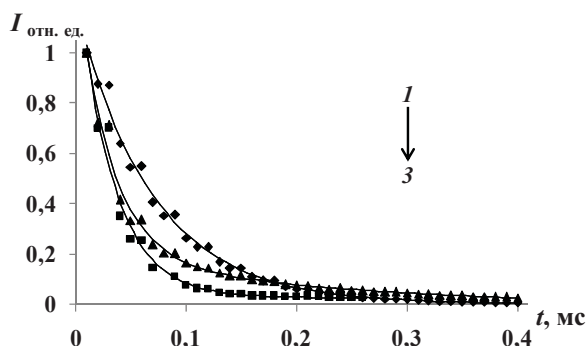


Рис. 4. Кривые затухания флуоресценции разнолигандных хелатов Eu^{3+} с антибиотиками: 1 – ТТ, 2 – ДЦ, 3 – ОТ. $C_{\text{Eu}(\text{III})} = 4 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{ТТ, ДЦ, ОТ}} = 1 \times 10^{-6}$ М, $C_{\text{ЭДТА}} = 1 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{ЦПХ}} = 6.25 \times 10^{-3}$ М, рН 8.5, $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм

Таблица 3
Времена жизни флуоресценции хелатов $\text{Eu}^{3+} - \text{тетрациклин} - \text{ЭДТА}$ в мицеллярных растворах ЦПХ

Тетрациклин	τ , мкс	$\lg P$ [www.rupest.ru]
МЦ	23 ± 2	-0.3
ОТ	26 ± 2	-0.9
ХТЦ	29 ± 2	-0.6
ДЦ	40 ± 2	-0.2
ТЦ	69 ± 2	-1.3

Как видно из табл. 3, комплекс Eu^{3+} с наиболее липофильным ТТ характеризуется максимальным временем жизни, что позволяет предположить возможность повышения избирательного определения, например, ТТ в присутствии ОТ и ДЦ с помощью измерения сигнала сенсibilизированной флуоресценции с разрешением во времени, несмотря на полное перекрытие аналитических полос в спектрах



флуоресценции. Нами установлено (рис. 5, 100 мкс) оптимальное время задержки измерения сигнала, позволяющее максимально увеличить соотношение интенсивностей эмиссии хелатов определяемого антибиотика и мешающего. Показано, что в таких условиях определению ТЦ не мешают ДЦ и ОТЦ при их молярном соотношении 1:1.

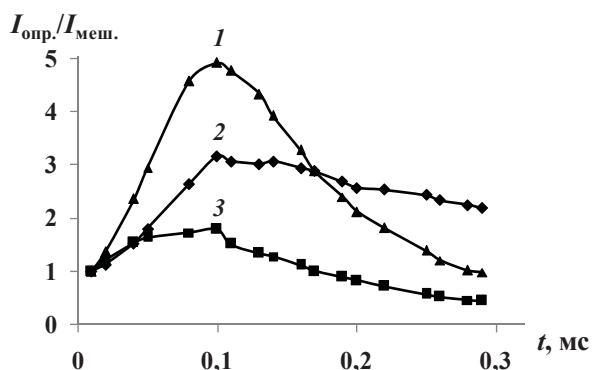


Рис. 5. Зависимость отношения сигналов интенсивностей определяемого и мешающего компонентов ($I_{\text{опр.}} / I_{\text{меш.}}$) от продолжительности времени задержки: 1 – ТТ/ОТ, 2 – ДЦ/ОТ, 3 – ТТ/ДЦ. $C_{\text{Eu(III)}} = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{ТТ,ДЦ,ОТ}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{ЭДТА}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{ЦПХ}} = 6.25 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH 8.5, $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{флуор}} = 615 \text{ нм}$

Выводы

1. Изучена кинетика затухания флуоресценции разнолигандных комплексов тетрациклинов с Eu^{3+} в присутствии ЭДТА и установлены времена флуоресценции соответствующих комплексов;

2. Показана возможность определения суммы трех производных тетрациклинового ряда;

3. Установлена возможность повышения избирательности определения тетрациклинов в их смеси при измерении сенсibilизированной флуоресценции с разрешением во времени. Определению ТЦ не мешают ДЦ и ОТЦ при их молярном соотношении 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00450а).

Список литературы

1. Кальницкая О. И. Методы определения антибиотиков // Молочная промышленность. 2008. № 6. С. 82–83.
2. Guo L., Chen Y. Q., Zhang L. Y., Yang W. J., He P. L. Development and Validation of a Liquid Chromatographic / Tandem Mass Spectrometric Method for Deter-

mination of Chlortetracycline, Oxytetracycline, Tetracycline, and Doxycycline in Animal Feeds // J. AOAC Int. 2012. Vol. 4, № 95. P. 1010–1015.

3. Neri B., Russo M. V., Buiarelli F., Longo F., Giannetti L. Tetracycline Residues in Royal Jelly and Honey by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry: Validation Study According to Commission Decision 2002/657/EC // Anal. Bioanal. Chem. 2010. Vol. 398, № 2. P. 1017–1023.
4. Andreu V., Vazquez-Roig P., Blasco C., Pico Y. Determination of Tetracycline Residues in Soil by Pressurized Liquid Extraction and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2009. Vol. 394, № 5. P. 1329–1339.
5. Lu H. -T., Jiang Y., Li H. -B. Simultaneous Determination of Oxytetracycline, Doxycycline, Tetracycline and Chlortetracycline in Tetracycline in Antibiotics by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection // J. Chromatogr. 2004. Vol. 60, № 5–6. P. 259–264.
6. Yekkala R., Diana J., Adams E. Development of an Improved Liquid Chromatographic Method for the Analysis of Doxycycline // J. Chromatogr. 2003. Vol. 58, № 5–6. P. 313–316.
7. Ibarra I. S., Rodriguez J. A., Miranda J. M., Vega M., Barrado E. Magnetic Solid-Phase Extraction Based on Phenyl Silica Adsorbent for The Determination of Tetracyclines in Milk Samples by Capillary Electrophoresis // J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218, № 16. P. 2196–2202.
8. Casado-Terrones S., Segura-Carretero A., Busi S., Dinelli G., Fernandez-Gutierrez A. Determination of Tetracycline Residues in Honey by CZE with Ultraviolet Absorbance Detection // Electrophoresis. 2007. Vol. 16, № 28. P. 2882–2887.
9. Vega D., Agui L., Gonzalez-Cortes A., Yanez-Sedeno P., Pingarron J.M. Voltammetry and Amperometric Detection of Tetracyclines at Multi-wall Carbon Nanotube-Modified Electrodes // Anal. Bioanal. Chem. 2007. Vol. 3, № 389. P. 951–958.
10. Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Кочубей В. И., Хрячкова Е. И. Перенос энергии возбуждения в хелате европия с доксициклином в присутствии второго лиганда в мицеллярных растворах неионогенных ПАВ // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 1. С. 65–71.
11. Штыков С. Н., Горячева И. Ю. Люминесцентная аналитическая спектроскопия в микрогетерогенных супра- и надмолекулярных самоассоциирующих организованных средах // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83, № 4. С. 698–703.
12. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028.
13. Murillo Pulgarin J. A., Alanon Molina A., Sanchez Ferrer-Robles I. Simultaneous determination of salicylic acid and salicylamide in biological fluids // Spectrochim. Acta. Part A. 2011. Vol. 5, № 79. P. 909–914.



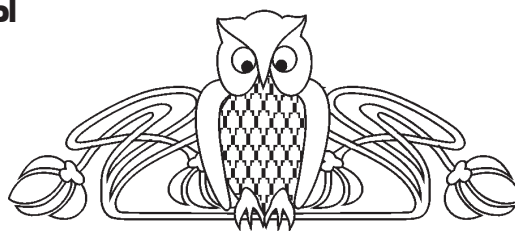
14. Murillo Pulgarin J. A., Alanon Molina A., Ferreras F. M. Simultaneous Determination of Doxycycline and Chlorotetracycline in Real Samples by Europium-Sensitized Luminescence // Appl. Spectroscopy. 2013. Vol. 67, № 4. P. 371–378.
15. Ibañez G. A. Partial least-squares analysis of time decay data for Eu(III)-tetracycline complexes. Simultaneous luminescent determination of tetracycline and oxytetracycline in bovine serum // Talanta. 2009. Vol. 75. P. 1028–1034.
16. Izquierdo P., Gomez-Hens A., Perez-Bendito D. Study of the Eu(III) – tetracycline – thenoyltrifluoroacetone system by using the stopped-flow mixing technique : Determination of tetracycline in serum // Anal. Chim. Acta. 1994. Vol. 292, № 1–2. P. 133–139.
17. Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Былинкин Ю. Г., Жемеричкин Д. А. Флуориметрическое определение тетрациклинов с помощью хелата европия с 1,10-фенантролином в мицеллярных растворах анионных ПАВ // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 1. С. 30–34.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.2+544.344.015.33]

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ РОДАНИД КАЛИЯ – ВОДА

К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом и методом кривых время–температура изучена фазовая диаграмма двойной системы роданид калия – вода в интервале температур – 35–180 °С. В системе при –32.6 °С осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный роданид калия. Определен состав жидкой фазы эвтектики.

Ключевые слова: фазовые равновесия, двойная система, фазовая диаграмма, эвтектика, роданид калия.

Phase Diagram of the Potassium Thiocyanate – Water Binary System

К. К. Il'in, D. G. Cherkasov

The phase diagram of the potassium thiocyanate–water binary system was studied by the visual polythermal method and by the method of time–temperature curves over a temperature range – 35–180 °С. There is an eutectic equilibrium at –32.6 °С in the system; the solid phases of this equilibrium are ice and individual potassium thiocyanate. The composition of the liquid phase of the eutectic state was determined.

Key words: phase equilibria, binary system, phase diagram, eutectic, potassium thiocyanate.

Двойная система *роданид калия – вода* входит в состав изучаемой нами тройной системы *роданид калия – вода – n-бутиловый спирт* [1]. Обзор литературы по исследованию растворимости и фазовых равновесий в системе $\text{KNCS}–\text{H}_2\text{O}$ показал, что результаты разных авторов различаются. В работе [2] приведены данные по растворимости компонентов и составам равновесных фаз этой двойной системы. Фазовая диаграмма характеризуется эвтектическим равновесием при –29.5 °С, твердыми фазами которого яв-

ляются лед и кристаллогидрат соли состава $\text{KNCS} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, жидкая фаза эвтектики содержит 51.2 мас.% соли. При 6.8 °С в этой системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются $\text{KNCS} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-KNCS}$ (орторомбическая модификация). При 142.3 °С происходит полиморфное превращение орторомбической модификации роданида калия в тетрагональную модификацию ($\beta\text{-KNCS}$). Температура плавления $\beta\text{-KNCS}$ равна 177.2 °С. Роданид калия и его кристаллогидрат $\text{KNCS} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворимы в воде и имеют положительный температурный коэффициент растворимости [2].

В справочнике [3] указано, что в системе *роданид калия – вода* эвтектическое равновесие осуществляется при –31.2 °С и его твердыми фазами являются лед и индивидуальная соль. Жидкая фаза эвтектики содержит 50.24 мас.% соли. Температура плавления соли равна 176.8 °С.

Сравнение результатов исследования фазовых состояний в системе $\text{KNCS}–\text{H}_2\text{O}$, приведенных в работах [2, 3], показало, что близки только значения температуры эвтектики и содержания соли в эвтектической смеси. Однако в [2] указано, что одной из твердых фаз эвтектики является кристаллогидрат соли, а не индивидуальная соль, как утверждается в [3]. Кроме того, авторы [2] обнаружили образование перитонического фазового состояния в данной системе. Поскольку при-



веденные в литературе результаты исследования системы *роданид калия – вода* существенно различаются, то цель нашей работы состояла в тщательном изучении фазовых состояний и определении составов равновесных фаз в этой системе в интервале – 35–180 °С.

Экспериментальная часть

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA» ($n_D^{20} = 1.3330$). Препарат роданида калия квалификации «ч.д.а.» (Реахим, содержание основного вещества 99.8 мас.%) дважды перекристаллизовывали из водного раствора и сушили на воздухе при 120 °С до постоянной массы; отсутствие влаги контролировали термogrавиметрическим анализом. Определенное нами по кривой охлаждения время–температура значение температуры плавления соли равнялось 177.4 °С. Подготовленный к работе препарат соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторе, защищенном от прямого воздействия световых лучей.

Смеси компонентов готовили взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200-М с погрешностью $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ г. Температуру измеряли с погрешностью ± 0.1 °С калиброванными десятичными ртутными термометрами с диапазонами: –38–0, 0–50, 50–100, 100–150, 150–200 °С.

Исследование фазовых равновесий в двойной системе KNCS–H₂O проводили визуально-политермическим методом и методом кривых время – температура [4]. При использовании первого метода смеси компонентов готовили в ампулах из термостойкого стекла объемом 6 мл. Ампулы запаивали и поочередно помещали в термостатируемую ванну. Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания (0.5 град/мин) при постоянном перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла. Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения ± 0.1 °С.

Поскольку при использовании визуально-политермического метода нельзя было различить форму кристаллов образующихся твердых фаз и определить температуру существования

нонвариантного равновесия, то для ряда смесей компонентов применяли метод кривых время – температура. В этом случае смеси готовили в термостойкой пробирке объемом 15 мл, которую вставляли в другую пробирку большего диаметра для более равномерного охлаждения образца [5]. Во внутреннюю пробирку помещали термометр и мешалку. Для обеспечения хорошей сходимости результатов готовили смеси примерно равных объемов, а их охлаждение проводили с одинаковой скоростью (0.5 град/мин) и при непрерывном перемешивании. Охлаждение ванны, в которую погружали пробирку с образцом, вели равномерно, причем ее температура отличалась от температуры исследуемого образца не более чем на 8–10 град. Полученные результаты оформляли в виде кривых в координатах время (τ , мин) – температура (t , °С).

Необходимую температуру поддерживали при помощи низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» (теплоноситель – этиловый спирт) и термостата «Lauda А-100» (теплоноситель – дистиллированная вода) с погрешностью ± 0.1 °С. При температурах выше 95 °С использовали глицириновую баню в термостойком стакане объемом 0.6 л. Признаком установления равновесия в гетерогенных смесях была воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов.

Для анализа состава равновесной твердой фазы ее отделяли от жидкой фазы насыщенного раствора при помощи термостатируемого сосуда с фильтром Шотта № 4 при умеренном вакуумировании [5]. Состав твердой фазы определяли по сухому остатку после прокаливания образца при 120 °С до постоянной массы. Кроме того, твердую фазу, образованную солью, идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik- Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов.

Результаты и их обсуждение

Всего было приготовлено 20 смесей роданида калия и воды различного состава, из которых 11 смесей изучали визуально-политермическим методом, а 9 смесей – методом кривых время – температура. Результаты, полученные обоими методами, находились в хорошем согласии. Анализ состава твердой фазы показал, что она представляет собой или кристаллы льда, или кристаллы индивидуальной соли, или смесь



кристаллов льда и соли. Образование кристаллогидрата соли нами не обнаружено.

В качестве примера на рис. 1 приведена кривая охлаждения смеси, содержащей 34.99 мас.% соли. На этой кривой имеются три излома. Первый при температуре -16.3°C соответствует началу моновариантного превращения – кристаллизации льда. Второй излом при -32.6°C отвечает неинвариантному превращению – совместной кристаллизации льда и роданида калия (эвтектическая кристаллизация); при этом наблюдается температурная остановка в течение четырех минут и на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Третий излом связан с окончанием кристаллизации жидкой фазы эвтектики и переходом в моновариантное двухфазное состояние лед + кристаллы соли.

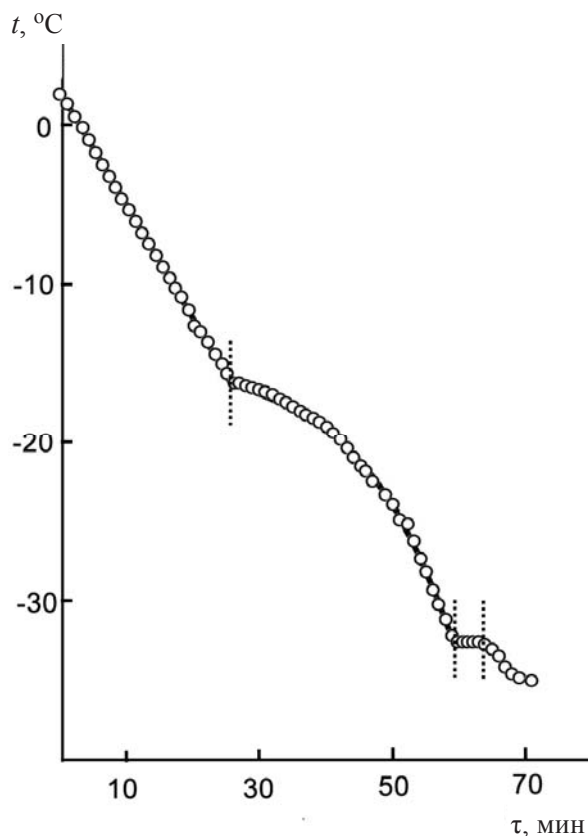


Рис. 1. Кривая охлаждения смеси роданида калия с водой, содержащей 34.99 мас.% соли

Результаты определения растворимости компонентов двойной системы *роданид калия – вода* с указанием состава равновесной твердой фазы приведены в таблице, а фазовая диаграмма системы представлена на рис. 2.

Растворимость компонентов двойной системы
роданид калия – вода

KNCS, мас.%	t , $^{\circ}\text{C}$	Состав равновесной твердой фазы
0.00	0.0	Лед
9.94	-4.0	– // –
20.06	-7.8	– // –
29.88	-13.0	– // –
34.99	-16.3	– // –
39.54	-19.4	– // –
47.20	-27.0	– // –
50.06	-30.2	– // –
51.21	-32.6	Лед + α - KNCS
52.00	-30.0	α - KNCS
54.94	-23.8	– // –
59.00	-14.1	– // –
62.94	-4.0	– // –
64.94	2.3	– // –
67.05	12.6	– // –
69.78	20.8	– // –
74.51	41.2	– // –
77.92	56.0	– // –
86.02	89.2	– // –
92.60	128.5	– // –
93.00	130.1	– // –
100.00	177.4	β - KNCS

Согласно полученным данным в системе при -32.6°C осуществляется эвтектическое равновесие, твердыми фазами которого являются лед S_1 и роданид калия $S_{\alpha\text{-KNCS}}$ (см. рис. 2). Твердая фаза, отвечающая соли, ниже 142.3°C обозначена как $S_{\alpha\text{-KNCS}}$ (орторомбическая модификация), а выше этой температуры – как $S_{\beta\text{-KNCS}}$ (тетрагональная модификация) в соответствии с данными работы [2]. Состав жидкой фазы эвтектики определяли путем графической экстраполяции линий растворимости льда и соли до их взаимного пересечения на эвтектической горизонтали. Эвтектика содержала 51.2 ± 0.1 мас.% KNCS.

Была приготовлена смесь роданида калия с водой, содержащая 51.21 мас.% соли, и для нее снята кривая охлаждения. Эта смесь характеризовалась самой большой по времени эвтектической остановкой (24 мин).

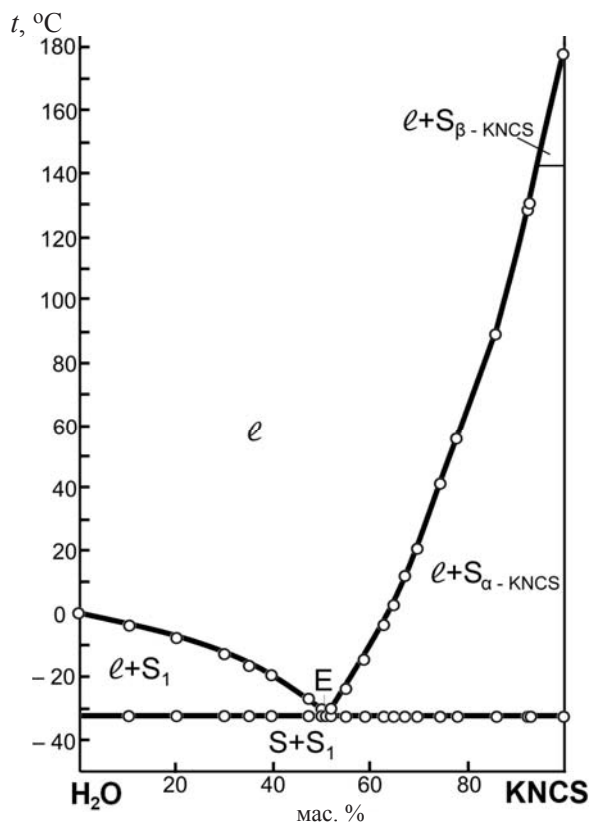


Рис. 2. Фазовая диаграмма двойной системы роданид калия – вода; l – жидкая фаза, $S_{\alpha-KNCS}$ – орторомбическая модификация роданида калия, $S_{\beta-KNCS}$ – тетрагональная модификация роданида калия; E – точка, отвечающая составу жидкой фазы эвтектики

Таким образом, определенный нами состав жидкой фазы эвтектики практически совпал с результатами работы [2], а температура эвтектики ниже значений температур, приведенных в [2, 3].

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания № 2014/203 (код проекта 1255) Минобрнауки России.

Список литературы

1. Севрюгин А. В., Ильин К. К. Влияние роданида калия на взаимную растворимость компонентов, состав и температуру критического раствора двойной системы вода–н-бутиловый спирт // X Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу : сб. тр. : в 2 т. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. Т. 2. С. 154–158.
2. Chretien A., Hoffer O. Existence de deux hydrates du thiocyanate de potassium // Compt. Rend. 1935. Vol. 201. P. 1131–1133.
3. Справочник по растворимости : Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова : в 2 т. Т. I, кн. 1. 1961 ; Т. I, кн. 2. 1962. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961, 1962.
4. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
5. Ильин К. К., Синегубова С. И., Демахин А. Г. Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1990. 63 с.

УДК 623.459.44.8

ПЕРЕРАБОТКА РЕАКЦИОННЫХ МАСС ЛЮИЗИТА В ТОВАРНУЮ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩУЮ ПРОДУКЦИЮ

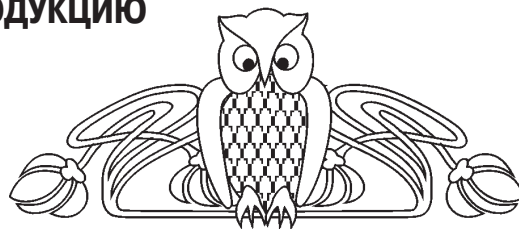
А. Г. Демахин¹, С. В. Акчурин², Д. А. Елисеев³, Ю. Г. Радюшкин¹

¹ ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов

² ООО НИТЦ «Экохим», Саратов

³ ОАО ВНИПИ Газдобыча, Саратов

E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



В статье представлены результаты по разработке технических решений процесса переработки продуктов детоксикации люизита в оксид мышьяка (III). Приведена общая схема и рассмотрены основные технологические операции указанного процесса. Особое внимание в работе уделяется способу выведения из системы соединений мышьяка (V), которые могут загрязнить конечный продукт.

Ключевые слова: реакционные массы, арсенит натрия гидролизный, технология переработки, элементный мышьяк, оксид мышьяка (III).

Processing of Reaction Masses of Lewisite in Arsenic-contain Commercial Products

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, D. A. Eliseev, U. G. Radyushkin

The article presents the results of the development of technical decisions of processing of products detoxification lewisite in the arsenic oxide (III). Shows a general scheme and the basic process steps of this process. Particular attention is paid to the method of removal of



arsenic (V) from the system, which can contaminate the final product.

Key words: reaction masses, sodium arsenite hydrolysis, technology of processing, arsenic, arsenic oxide (III).

В настоящее время на ФКП «Горный» находится 12500 т реакционных масс люизита, полученных на объекте по уничтожению химического оружия (ХО) в г. Камбарка (Удмуртская Республика) по ТУ 2622-159-0487202-2005, которые хранятся в форме сухих солей, имеющих тривиальное название «арсенит натрия гидролизный» (АНГ).

Для успешного завершения процесса уничтожения ХО необходимо разработать и реализовать технические решения по экологически и технологически безопасным способам переработки АНГ с получением востребованной мышьяксодержащей продукции.

Указанные реакционные массы являются концентратом солей мышьяка (III) и (V) и хлорида натрия [1]. Данный концентрат, в силу наличия незначительного количества примесей металлов, является отличным сырьем для получения различных востребованных соединений мышьяка.

Анализ рынка таких соединений показывает, что наиболее востребованной продукцией является оксид мышьяка (III) и элементный мышьяк [2]. Именно поэтому большинство разработанных способов переработки реакционных масс люизита было направлено на получение указанных продуктов [3–10].

Рассмотрение и сравнение методов получения элементного мышьяка путем электролиза [3–4], применение различных восстановителей в ходе реализации «мокрых» способов [5–7] отражают сложность процессов, особенно на стадии сушки получаемого мышьяка, наличия широкого спектра отходов, образующихся в значительных количествах и требующих дополнительных решений по их утилизации. В силу этого мы рекомендуем проводить получение элементного мышьяка путем восстановления «белого» мышьяка углеродом или оксидом углерода (II) на базе классических способов и стандартного оборудования [2].

Вышеизложенное, наряду с широкой областью применения оксида мышьяка (III), акцентирует внимание на тех технологиях переработки АНГ, которые направлены на получение именно этого продукта [8–10]. В настоящее время в России не производится даже технический оксид мышьяка, не говоря о рафинированной продукции, производимой в СССР объемом до 2000 т/год.

Производственные возможности ФКП «Горный» могут обеспечить потребности страны в

чистой и особо чистой продукции для стекольной отрасли и особенно при получении специальных оптических стекол и оптоволоконной продукции.

Нами были разработаны различные схемы переработки АНГ с получением технического оксида мышьяка [10–12], а также методы и аппаратура его очистки [13–14].

Среди них выделим процесс, обеспечивающий высокую экологическую безопасность его проведения в рамках замкнутого технологического цикла по соединениям мышьяка [15–16].

Однако испытание данной схемы процесса на пилотной установке на объекте «Горный» выявило ряд существенных затруднений при проведении отдельных операций. Так, проведение процессов растворения АНГ в кислых растворах приводило к выпадению в твердую фазу больших количеств хлорида натрия, что создавало значительные трудности при последующей операции отделения «нерастворимых в воде веществ» (бентонитовой глины) путем фильтрации.

Указанное обстоятельство потребовало изменения общей схемы при сохранении базовых принципов, обеспечивающих реализацию техпроцесса и охрану окружающей среды:

- проведение основных операций в растворах при мягких условиях осуществления процесса;
- блочный принцип построения линий техпроцесса с осуществлением операций в периодическом режиме;
- независимость работы каждого блока техпроцесса;
- формирование принципа замкнутого цикла по токсичным реагентам;
- минимизация количеств твердых отходов и жидких стоков с созданием эффективных систем их очистки.

Эта схема процесса, отвечающая требованиям всех постановочных задач по переработке АНГ при гарантии качества получаемой продукции, приведена на рисунке.

Со склада хранения АНГ подается в узел растаривания и растворения, где сухие соли сначала растариваются затем смешиваются на первом цикле с водой, а на последующих – с промывными водами основного технологического цикла, с образованием гетерогенной системы состава «водный раствор мышьяксодержащих соединений – нерастворимые в воде вещества». Для завершения процесса растворения основных компонентов (соединения мышьяка и хлорид натрия) достаточно 1 ч.

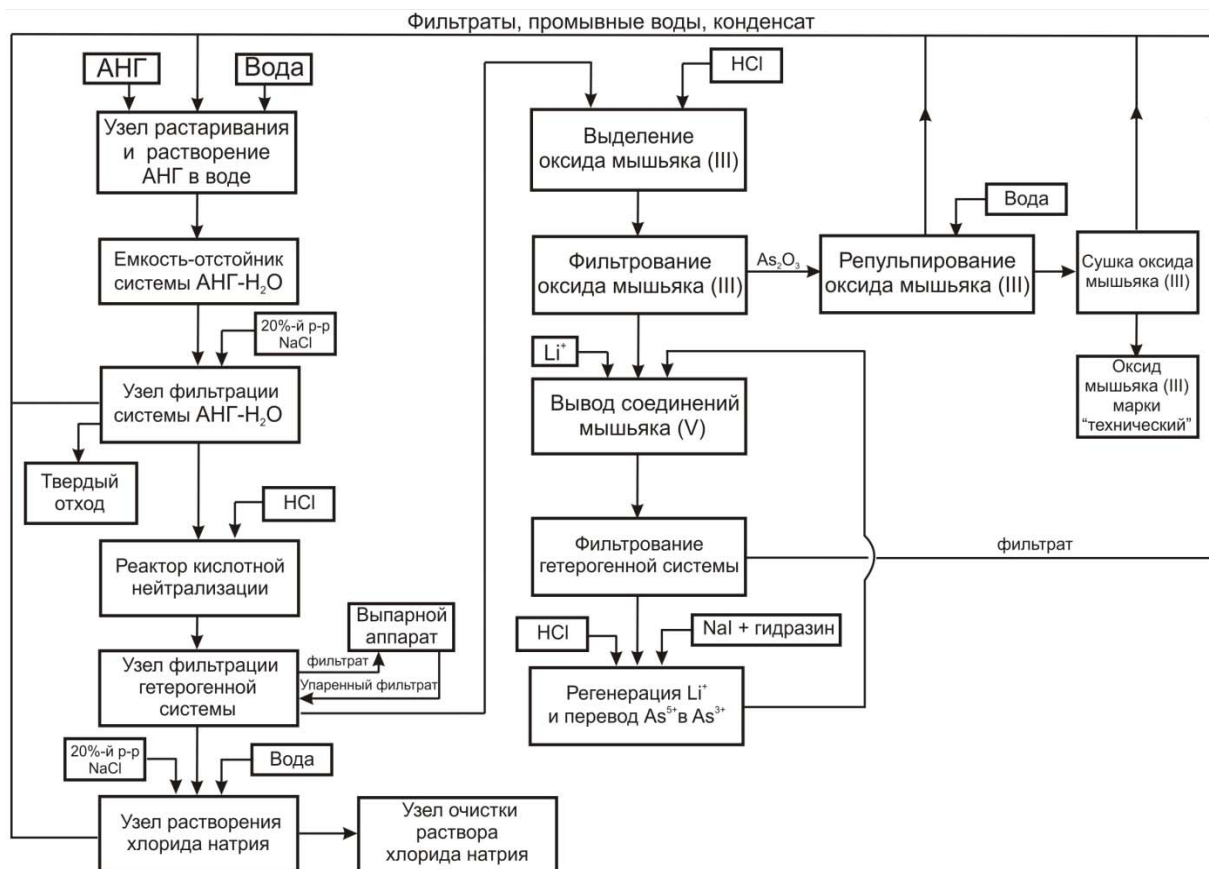


Рис. 1. Общая схема процесса переработки АНГ в товарную продукцию

Сформированная гетерогенная система перекачивается в отстойник, обеспечивающий коагуляцию «нерастворимых в воде веществ» в нижней зоне и образование раствора основных компонентов. Раствор после осветления направляется на фильтр, для отделения мелкодисперсных примесей и далее в реактор для выделения хлорида натрия. После этого на фильтр направляется осевшая бентонитовая глина, которая после отделения оставшегося фильтрата промывается 20%-м раствором хлорида натрия от остаточных количеств соединения мышьяка. Паста отфильтрованной глины собирается в бункере-приемнике и далее направляется на полигон для захоронения как отход 4-го класса опасности. Промывные воды поступают на следующий цикл растворения АНГ.

Полученный фильтрат, фактически представляющий собой водный раствор арсенита, арсената и хлорида натрия, поступает в реактор кислотной нейтрализации. В этом реакторе к фильтрату, имеющему $\text{pH} \geq 11$, порциями подается концентрированная соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) до достижения $\text{pH} 8,0\text{--}9,0$.

В реакторе протекают следующие основные реакции:



Подкисление системы до указанных значений pH приводит к ряду положительных сторон:

- возникновение существенного различия в величинах растворимости образующихся кислых солей мышьяка и хлорида натрия, приводящее к выделению последнего из системы в твердом состоянии, позволяя значительно упрощать состав гомогенного раствора за счет высаливающего эффекта мышьяксодержащих солей;

- уменьшение компонентности системы за счет нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой;

- уменьшение объема раствора;

- снижение количеств соляной кислоты на дальнейшем этапе перевода мышьяксодержащих солей в оксид мышьяка.

Введение оптимальных количеств соляной кислоты не дает возможность арсениту и арсенату натрия достигать значений своей раство-



римости, в то же время поддерживая наличие в системе поваренной соли на уровне 15–19%. При этих условиях значительная часть хлорида натрия (35–65%) выделяется из состава системы в виде твердой фазы, чем и обуславливается высокая эффективность первичного разделения АНГ на базовые компоненты.

Основным преимуществом изложенного подхода является его универсальность и простота проведения операций технологического процесса. Подход не требует точного учета состава АНГ, что актуально по причине его непостоянства, алгоритма норм расхода компонентов. Единственным параметром, который нужно контролировать, является рН системы (8,0–9,0).

Нейтрализация системы до заданной величины рН и дальнейшее перемешивание проводят в течение 1,5–2,0 часов. Далее формирующуюся композицию фильтруют. Полученный после описанной операции фильтрат направляется в выпарной аппарат для удаления излишков воды, с целью повышения концентрации мышьяксо-держащих соединений (25–30%) и выделения из системы дополнительных количеств хлористого натрия. Образующуюся гетерогенную систему отделяют на фильтровальном аппарате.

Отделенный на фильтре осадок – хлорид натрия, содержащий некоторое количество адсорбированных соединений мышьяка, промывается несколькими порциями 20%-го раствора хлорида натрия, после чего промывные воды также поступают на операцию растворения АНГ. Отмытый хлорид натрия растворяется в определенном количестве воды с образованием 20%-го раствора, который затем поступает на операцию очистки от соединений мышьяка реагентными и адсорбционными методами с последующим выпариванием и сушкой и получением в итоге в качестве товарного продукта хлористого натрия марки «промышленный», который может быть применим как сырье в хлорной промышленности или для получения жидкостей глушения в нефтяной и газовой отраслях. Образующийся водный конденсат используется для приготовления всех необходимых растворов, для промывки осадков в технологических операциях, для растворения сухих солей на начальной стадии процесса.

Насыщенный по соединениям мышьяка фильтрат поступает на операцию выделения оксида мышьяка (III) в реактор, аналогичный тому, который использовался на операции растворения АНГ. На этой стадии в систему вносится концентрированная соляная кислота до достижения

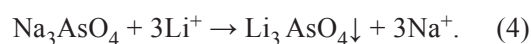
величины рН $6,0 \pm 0,2$, при этом в реакторе протекает следующая реакция:



Известно, что процесс осаждения As_2O_3 из разбавленных и умеренных по концентрации растворов кинетически протекает очень медленно – в течение 8–16 ч. При разработанных нами условиях процесс осаждения оксида мышьяка начинается практически сразу после добавления реагентов и кинетически протекает в течение 1,0–1,5 ч при перемешивании системы и температуре окружающей среды.

Образующаяся суспензия из реактора направляется на отделение твердой фазы, которая затем подвергается репульпированию в воде для удаления окклюзированной поваренной соли, с получением оксида мышьяка (III) марки «технический».

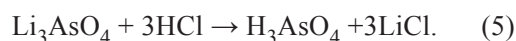
Фильтрат, полученный после процесса выделения оксида мышьяка, содержит в своем составе наряду с определенным количеством растворенных соединений мышьяка (III), также и соединения мышьяка (V), которые в дальнейшем могут загрязнить конечный продукт. Было установлено, что вывод указанных соединений из состава системы возможен путем перевода их в труднорастворимое соединение с использованием в качестве осадителя иона лития. При его действии на щелочные растворы с наличием арсенат-ионов происходит осаждение арсената лития:



Для ускорения реакции и формирования осадка в форме более удобной для фильтрования процесс проводят при нагревании до 50–70°C в течение 1–1,5 ч.

Уникальность данного осадителя в том, что он осаждает только арсенат-ионы, сохраняя при этом арсенит-ионы в растворенном состоянии.

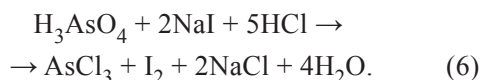
Осадок арсената лития, отделенный от раствора путем фильтрования, далее закисляется соляной кислотой:



Поскольку мышьяковая кислота обладает достаточно сильными окислительными свойствами, восстанавливаясь в кислой среде до мышьяковистой кислоты, то необходимо подобрать удобный восстановитель, который, с одной стороны, обеспечивал бы достаточную полноту прохождения процесса, а с другой – не загрязнял бы состав всей системы продуктами окисления.

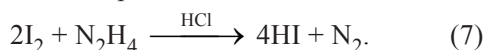


С первой точки зрения очень удобным восстановителем может быть иодид натрия, который в кислой среде восстанавливает мышьяковую кислоту по реакции:



Однако в качестве одного из продуктов реакции выделяется иод, причем в больших количествах, что будет приводить к загрязнению системы.

Для нивелирования указанного недостатка (загрязнения системы иодом) при использовании в качестве восстановителя иодида натрия была выдвинута идея применения комбинированного восстановителя – иодида натрия с солянокислым гидразином. Второй восстановитель в силу своих окислительно-восстановительных свойств не может восстанавливать мышьяковую кислоту, но может переводить образующийся в системе иод до иодида по реакции:



Тем самым в системе создаются условия повторного возврата в реакцию систему иодионов, восстанавливающих новые количества соединений мышьяка (V). Установленный факт позволяет понизить начальную концентрацию иодида натрия, который без гидразина должен быть введен в систему в количестве необходимом на полное восстановление мышьяковой кислоты по реакции (6). С участием же второго восстановителя количество иодида берется в 10–500 раз меньше, причем меньшая концентрационная граница вводимого восстановителя фактически обуславливается только скоростью процесса. Так, при введении NaI в количестве менее 0,2 мас. % от того, которое необходимо на полное восстановление As (V), время процесса восстановления начинает превышать три часа, что неудобно в технологическом плане. Таким образом, введение в систему второго восстановителя позволяет минимизировать количество первого (иодида), который фактически начинает выполнять функции катализатора, обеспечивая необходимую скорость процесса. Полученная после восстановления система, содержащая регенерированный хлорид лития, вновь направляется на операцию осаждения арсенат-ионов, тем самым обеспечивается замкнутый цикл по достаточно дорогому реагенту-осадителю – хлориду лития.

Разработанный подход переработки АНГ, образующегося при щелочной детоксикации

люизита, был протестирован на пилотной установке и позволил получить оксид мышьяка (III) марки «технический», с содержанием основного вещества на уровне 97,0 мас. %, который, в свою очередь, может служить сырьем для получения продуктов более высокой степени чистоты, используемых в различных высокотехнологичных отраслях промышленности.

Список литературы

1. Демахин А. Г., Акчурин С. В., Растегаев О. Ю., Ченцов А. М., Рыжков А. В., Малишевский А. О. Физико-химические свойства образцов промышленных партий «арсенита натрия гидролизного» // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 3. С. 81–86.
2. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Мышьяк / под ред. Г. А. Толстикова. Новосибирск: Сиб. универ. изд-во, 2004. 367 с.
3. Пат. 2009276 Российская Федерация, МПК С1 С25С5/02. Способ получения тонкодисперсного порошка элементного мышьяка путем электролиза водно-щелочных растворов его соединений / Петрунин В. А. и др.; заявитель Петрунин В. А., патентообладатель Баранов Ю. И. № 5035609/02; заявл. 02.04.1992; опубл. 15.03.1994. 3 с.
4. Петрунин В. А., Баранов Ю. И., Кузнецов Б. А., Русанов В. М., Горский В. Г., Швырев Б. В., Смирязина Т. Г., Сохадзе Л. А., Превезенцев Ю. В., Гореленко С. В. Математическое моделирование процесса щелочного гидролиза люизита // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1995. Т. 39, вып. 4. С. 15–16.
5. Отчет ФГУП «ГосНИИОХТ» Исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки по переработке реакционных масс, получающихся при уничтожении люизита. М., 2005. 385 с.
6. Демахин А. Г., Елисеев Д. А., Кузнецов Н. Н., Олискевич В. В. Способ переработки продуктов щелочного гидролиза люизита в элементный мышьяк и хлорид натрия // Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты: сб. науч. тр. 2009. Вып. 12. С. 22–24.
7. Чулис В. Н., Растегаев О. Ю., Шевченко А. В. Приоритетные направления репрофилирования объектов по уничтожению химического оружия: пример перспективного развития производства по переработке мышьяксодержащих реакционных масс и отходов на объекте «Горный» // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2010. Т. 44, вып. 4. С. 125–129.
8. Пат. 2192297 Российская Федерация, МПК С1 А62D3/00, С01G28/00. Способ переработки реакционных масс, образующихся в процессе детоксикации люизита / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П. №2001128698/12; заявл. 25.10.2001; опубл. 10.11.2002. 3 с.
9. Пат. 2198707 Российская Федерация, МПК С1 А62D3/00. Способ переработки продуктов детокси-



- кации люизита / Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Радюшкин Ю. Г.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П. № 2001133997/12; заявл. 13.12.2001; опубл. 20.02.2003. 3 с.
10. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Шуйский Г. Н., Коцарев В. В., Сильнягин О. А., Кузнецов А. Н. Рекуперация реакционных масс процесса детоксикации люизита // Проблема уничтожения и утилизации ОМП. 2005. № 1. С. 18–24.
11. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Сильнягин О. А., Шевченко А. В., Никифоров Г. Е. Технологические аспекты переработки реакционных масс, получаемых при детоксикации люизита, в мышьяксодержащую товарную продукцию // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2007. Т. 41, вып. 2. С. 29–31.
12. Демахин А. Г., Олискевич В. В., Сильнягин О. А., Рамазанов К. Р. Процесс получения технического и рафинированного оксида мышьяка // Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты : сб. науч. тр. 2006. Вып. 6. С. 88–91.
13. Пат. 2232719 Российская Федерация, МПК 7 C01G28/00, C01B13/14. Способ получения оксида мышьяка особой чистоты / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Косенко С. И. № 2001133998/15; заявл. 13.12.2001; опубл. 20.07.2004. 3 с.
14. Пат. 2163889 Российская Федерация, МПК 7 C01G28/00, C22B30/04. Способ получения оксида мышьяка / Демахин А. Г. и др.; заявитель СГУ им. Н. Г. Чернышевского, Демахин А. Г., Наливайко А. И., Косенко С. И., патентообладатели Демахин А. Г., Севостьянов В. П., Косенко С. И. № 2000104661/02; заявл. 24.02.2000; опубл. 10.03.2001. 3 с.
15. Елисеев Д. А., Демахин А. Г., Чупис В. Н., Олискевич В. В. Процесс переработки продукта детоксикации люизита – арсенита натрия гидролизного в аспекте охраны окружающей среды и экологической безопасности // Теоретическая и прикладная экология. 2008. Т. 4, № 4. С. 103–106.
16. Демахин А. Г., Елисеев Д. А., Кузнецов Н. Н. Физико-химические основы процесса рекуперации продуктов детоксикации люизита в товарную продукцию // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2010. Т. 44, вып. 4. С. 122–125.

УДК 541.183

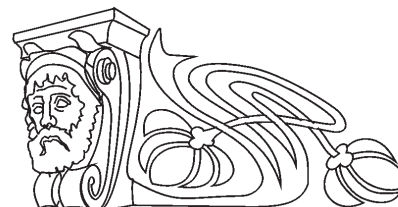
СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ»

Д. Н. Комов, Н. В. Никитина, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет
E-mail: kazarinovia@mail.ru

Проведено модифицирование природного бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия методом «золь-гель». Установлено, что модифицирование природного бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия приводит к изменению его химического состава, структурных и сорбционных свойств. Показано, что модифицированные сорбенты являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–6.0 нм. Величина удельной поверхности сорбентов зависит от способа модифицирования и количества вводимого модифицирующего компонента (железа (III) или алюминия). Изучена сорбционная способность исследуемых сорбентов по отношению к перманганат-анионам. Установлено, что по форме изотермы адсорбции в этом случае имеют вид изотермы Ленгмюра. Показано, что модифицирование бентонита полигидрооксикационными железа (III) и алюминия приводит к существенному повышению сорбционной емкости по отношению к перманганат-ионам.

Ключевые слова: бентонит, наносорбент, пористая структура, удельная поверхность, сорбция перманганат-иона, полигидрооксикационные.



Sorbents Based on Natural Bentonites Modified with Iron (III) and Aluminum Polyhydroxocations by the Sol-Gel Method

D. N. Komov, N. V. Nikitina, I. A. Kazarinov

Natural bentonite was modified with iron (III) and aluminum polyhydroxocations by the sol-gel technique. This modification of natural bentonite has been found to cause changes in its chemical composition, structural and sorption properties. The modified sorbents are fine-porous (nanostructured) objects with the predominance of 1.5–6.0 nm pore size. The specific surface area of our sorbents depends on the method of modification and the amount of the modifying component introduced (iron (III) or aluminum). The sorption capacity of the sorbents for permanganate anions was studied. The adsorption isotherms in this case are like Langmuir's one by shape. The modification of bentonite with iron (III) and aluminum polyhydroxocations causes a significant increase in its sorption capacity for permanganate ions.

Key words: bentonite, nanosorbent, pore structure, surface area, permanganate ion sorption, polyhydroxocations.



Введение

В настоящее время значительно возрос интерес к созданию новых экологически безопасных сорбентов на основе природных глинистых материалов и алюмосиликатов [1]. В сравнении с другими недорогими адсорбентами, глины и композиционные материалы на их основе имеют более высокую адсорбционную емкость. Бентониты, монтмориллониты, каолиниты, иллиты, хлориты и другие глинистые минералы широко используются из-за их высокой удельной поверхности, химической и механической стабильности, варьирования поверхностных и структурных характеристик и низкой стоимости [2, 3]. Особый интерес вызывают материалы со слоисто-столбчатой структурой, получаемые из природной глины путем ее модифицирования неорганическими полигидроксокатионами [4].

Целью данной работы являлось изучение физико-химических и адсорбционных свойств сорбентов на основе бентонита, модифицированных полигидроксокатионами железа (III) и алюминия.

Экспериментальная часть

Методика получения сорбентов на основе модифицированного бентонита. Модифицирование бентонита проводилось методом интеркалирования, или пилларирования. Метод заключается в обмене межслоевых катионов на полигидроксокомплексные катионы переходных металлов. Внедрение катионов такого типа, действующих как своеобразные опоры, позволяет зафиксировать слои глины на определенном расстоянии, не давая им сблизиться при удалении воды. Поэтому модифицированные таким образом сорбенты называют алюмосиликатами со слоисто-столбчатой структурой, или пиллар-глинами [5].

Полигидроксокомплексы металлов получали гидролизом растворов солей металлов железа (III) и алюминия гидроксидом натрия с последующим старением интеркалирующих растворов, которые смешивали затем с суспензией глины [6].

Получение Fe-модифицированного бентонита по методу «золь-гель». Железомодифицированный бентонит получали по следующей методике. Водную суспензию бентонита (соотношение твердой и жидкой фазы 1:10, pH водной вытяжки суспензии был равен 8) оставляли на сутки для разбухания при комнатной температуре, затем обрабатывали ультразвуком с частотой 22 Гц для лучшего диспергирования частиц глины в течение 3 мин [7].

Интеркалирующий раствор готовили смешиванием 1.0 М растворов FeCl_3 и NaOH ($[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}] = 2.0$) и сутки подвергали старению при комнатной температуре. Полученный после старения золь добавляли в 10%-ную водную суспензию глины в количествах, при которых концентрация железа (III) составляла 3; 5; 10 ммоль $\text{Fe}^{3+}/\text{г}$ глины. Через 24 ч полученный модифицированный бентонит отделяли от жидкой фазы центрифугированием, отмывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивали при комнатной температуре. Затем проводили термообработку при 500°C в течение 2 ч.

Получение Al-модифицированного бентонита по методу «золь-гель». Для получения алюминийсодержащего бентонита интеркалирующий раствор готовили гидролизом 0.2 М растворов AlCl_3 и NaOH ($[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2.0$; pH 4) при комнатной температуре. Раствор подвергали старению при 50°C в течение 24 ч. При этих условиях происходит образование полигидроксокомплекса $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\text{H}_2\text{O}_{12}]^{7+}$ [8]. Затем интеркалирующий раствор по каплям добавляли в суспензию глины при соотношениях 3; 5; 10 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ глины и оставляли на сутки для старения. Отделение, отмывание, высушивание и прокалывание образцов осуществлялось аналогично методике получения железомодифицированных образцов.

Объекты исследования:

– природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) – образец 1;

– природный бентонит, отожженный при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в инертной атмосфере – образец 1-О;

– исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами железа (III) по методу «золь-гель» – образец, содержащий 5 ммоль $[\text{Fe}^{3+}]/\text{г}$ бентонита: Fe_5, и образцы, содержащие 3; 5; 10 ммоль $[\text{Fe}^{3+}]/\text{г}$ бентонита и отожженные при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в инертной атмосфере: Fe_3-О; Fe_5-О; Fe_10-О соответственно;

– исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокатионами алюминия по методу «золь-гель» – образец, содержащий 5 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ бентонита: Al_5, и образцы, содержащие 3; 5; 10 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ бентонита и отожженные при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в инертной атмосфере: Al_3-О; Al_5-О; Al_10-О соответственно;



Результаты и их обсуждение

Химический состав модифицированных сорбентов на основе бентонита. В табл. 1 приведены данные о химическом составе образцов сорбентов, модифицированных полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия

по методу «золь-гель». Количественный анализ элементного состава производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом калибровочных кривых и фундаментальных параметров.

Таблица 1

Химический состав модифицированных по методу «золь-гель» образцов сорбентов на основе бентонита

Химический элемент	Содержание химического элемента в образце, %						
	Природный бентонит (образец 1)	Образец Fe_3-O (3 ммоль [Fe ³⁺]/1г)	Образец Fe_5-O (5 ммоль [Fe ³⁺]/1г)	Образец Fe_10-O (10 ммоль [Fe ³⁺]/1г)	Образец Al_3-O (3 ммоль [Al ³⁺]/1г)	Образец Al_5-O (5 ммоль [Al ³⁺]/1г)	Образец Al_10-O (10 ммоль [Al ³⁺]/1г)
Al	8	7	9	7	12	16	18
Fe	23	29	33	45	22	17	19
Si	45	41	45	37	43	47	47
Ca	17	17	8	6	16	12	10
K	5	5	4	4	5	5	4
Ti	2	2	1	1	2	2	2

Из данных табл. 1 видно, что увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита. Это повышение происходит в результате замещения обменных катионов глины, в частности катионов кальция.

Изучение минерального состава модифицированных образцов сорбентов. Образец 1 (исходный порошок бентонита), образец Fe_5-O (исходный бентонит, модифицированный гидроксидом железа (III) (5 ммоль Fe/г бентонита) и

отожженный при $t = 500^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч), образец Al_5-O (исходный бентонит, модифицированный гидроксидом алюминия (5 ммоль Al/г бентонита) иотожженный при $t = 500^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч) были подвергнуты рентгенофазовому анализу (рис. 1). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4. В качестве источника рентгеновского излучения служила трубка БСВ-6 с медным $K\alpha$ -излучением. Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999, Международного центра по дифракционным данным (JCPDS).

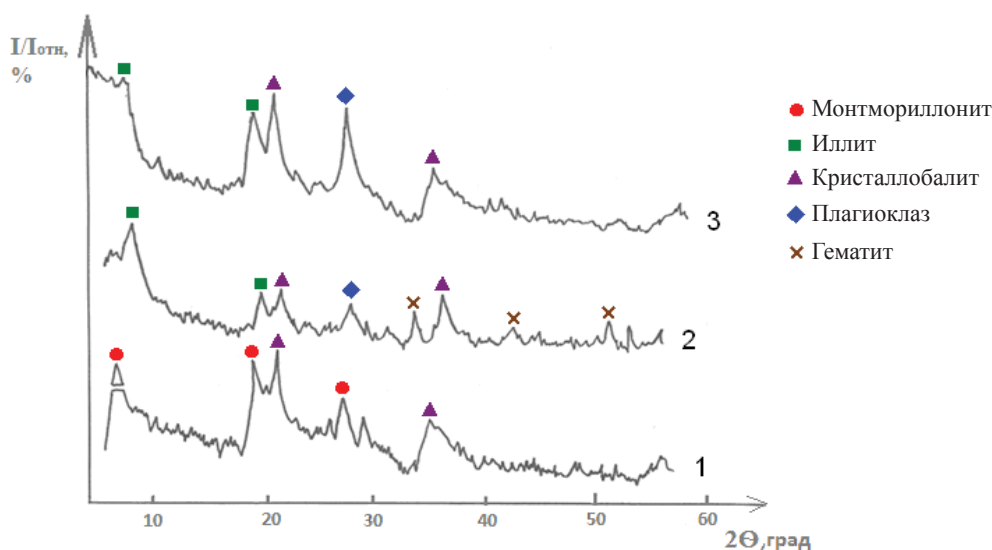


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов сорбентов, модифицированных полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия: 1 – образец 1; 2 – образец Fe_5-O; 3 – образец Al_5-O



В результате комплексного исследования качественного минерального состава бентонита методом рентгенофазового анализа установлено, что основным минералом исходного бентонита является монтмориллонит. На рентгенограмме, представленной на рис. 1, монтмориллонит диагностируется наличием серии типичных рефлексов в области $2\theta = 6.40^\circ$, $2\theta = 20.20^\circ$ и $2\theta = 26.80^\circ$. Установлено также присутствие кристаллобалита, плагиоклаза, гидрослюды.

Из анализа дифрактограмм модифицированных образцов видно, что исчезают рефлексы, характерные для монтмориллонита, вместо них появляются рефлексы иллита (гидрослюды). В случае Fe-модифицированного бентонита на дифрактограмме появляются рефлексы, соответствующие структуре гематита – Fe_2O_3 в области $2\theta=24^\circ$, $2\theta=33.50^\circ$, $2\theta=35.80^\circ$ и др. В Al-модифицированном образце оксидных фаз Al_2O_3 обнаружено не было, в связи с чем можно предположить, что алюминий вошел в структуру алюмосиликата.

Пористая структура сорбентов. Результаты изучения пористой структуры бентонитовой глины и сорбентов на ее основе представлены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что модифицирование бентонита полигидроксикомплексами алюминия и железа (III) приводит к увеличению числа микро- и мезопор и уменьшению числа макропор в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5–6.0 нм. Таким образом, исследуемые модифицированные сорбенты относятся к категории наноструктурных объектов. В обоих случаях с увеличением концентрации модифицирующего элемента в образце происходит увеличение удельной поверхности, ее максимальное значение приходится на соотношение 5 ммоль Fe(Al)/г бентонита (образцы Fe_5-O и Al_5-O). Дальнейшее повышение концентрации модифицирующей добавки в бентоните негативно сказывается на величине удельной поверхности.

Таблица 2

Основные характеристики пористой структуры* модифицированных по методу «золь-гель» полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия сорбентов на основе бентонита

Образец сорбента	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	Распределение пор по радиусам, %			
			1.5–2.0 нм	2.0–4.0 нм	4.0–8.0 нм	10.0–52.0 нм
1 (исходный порошок бентонита)	51	0.061	9	21	21	49
1_О (исходный порошок бентонита, отжиг $t = 550^\circ\text{C}$)	37	0.092	6	16	23	55
Fe_3-O	31	0.119	17	39	27	17
Fe_5-O	39	0.139	17	39	22	22
Fe_10-O	33	0.101	17	39	22	22
Al_3-O	60	0.118	17	39	22	22
Al_5-O	75	0.092	18	41	23	17
Al_10-O	69	0.060	21	37	21	21
Fe_5	73	0,141	17	39	22	22
Al_5	105	0,097	18	41	23	17

Примечание. *Структурные характеристики (величина удельной поверхности, пористая структура, распределение пор по радиусам) образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США).

Al-модифицированные образцы сорбентов, отожженные при 500°C (Al_3-O, Al_5-O, Al_10-O), обладают более высокой удельной поверхностью, чем Fe-модифицированные сорбенты. Отожженные Fe-модифицированные сорбенты (Fe_3-O, Fe_5-O, Fe_10-O) имеют удельную поверхность даже ниже, чем

удельная поверхность прокаленного при 550°C природного бентонита (образец 1-O). Максимальное значение $S_{уд}$ для отожженного Al-модифицированного бентонита составляет $75 \text{ м}^2/\text{г}$, для отожженного Fe-модифицированного бентонита – $39 \text{ м}^2/\text{г}$. Для сравнения, $S_{уд}$ исходного бентонита составляет $51 \text{ м}^2/\text{г}$. Образцы Fe_5



(Fe-модифицированный бентонит, 5 ммоль Fe³⁺/г) и Al_5 (Al-модифицированный бентонит, 5 ммоль Al³⁺/г), которые не подвергались термической обработке, имеют более высокие значения величины удельной поверхности – 73 и 105 м²/г соответственно.

Таким образом, модифицирование природного бентонита полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия приводит к увеличению числа микро- и мезопор и к повышению величины удельной поверхности сорбентов до 73 и 105 м²/г, соответственно, против 51 м²/г – у исходного бентонита. Однако высокотемпературный отжиг существенно снижает величину удельной поверхности у сорбентов, модифицированных железом и в незначительной степени – у сорбентов, модифицированных алюминием.

Изучение сорбционных характеристик модифицированных сорбентов на основе бентонита. В качестве тестирующего аниона при изучении сорбции модифицированными сорбентами на основе бентонита, полученными по методу «золь-гель», был выбран перманганат-ион. Данные по кинетике сорбции перманганат-ионов на исходном бентоните приведены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов перманганат-анионами происходит в течение 2 ч. Поэтому в дальнейшем при снятии изотерм сорбции время

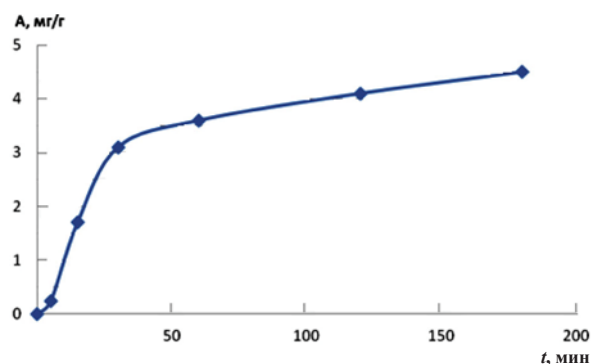


Рис. 2. Кинетическая кривая поглощения перманганат-ионов (исходная концентрация раствора 158 мг/л) в нейтральной среде природным сорбентом (образец 1 – исходный порошок бентонита)

установления адсорбционного равновесия составляло 2 ч.

На рис. 3 приведены изотермы сорбции перманганат-ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: на образце 1 – исходный порошок бентонита, на образцах Fe_3-O, Al_5-O и Al_5. Как видно из рис. 3, полученные изотермы сорбции перманганат-ионов по типу можно отнести к изотерме Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \cdot (K \cdot C_{\text{равн}} / (1 + K \cdot C_{\text{равн}})), \quad (1)$$

где A_{∞} – предельная величина сорбции, K – константа сорбционного равновесия, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация аниона в растворе.

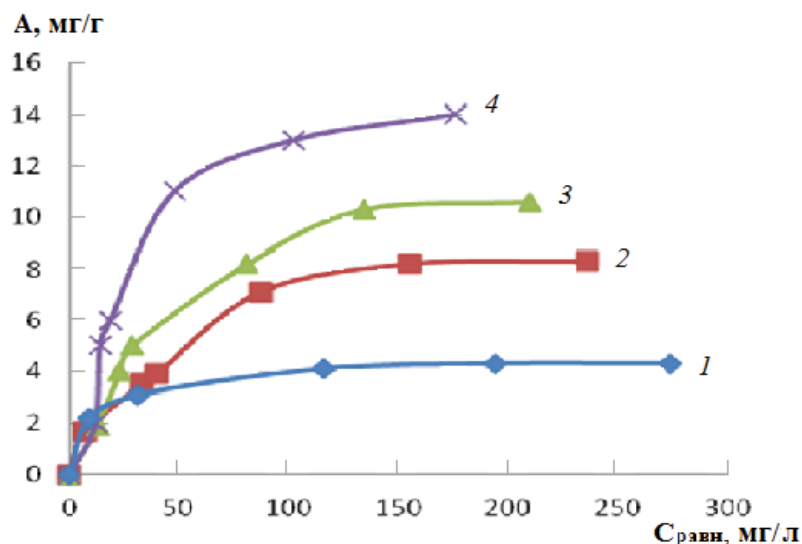


Рис. 3. Изотермы сорбции перманганат-ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: 1 – образец 1 – исходный порошок бентонита; 2 – на образце Fe_3-O – бентоните, модифицированном железом (III) (3 ммоль [Fe³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °С в течение 1 ч в инертной атмосфере; 3 – на образце Al_5-O – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °С в течение 1 ч в инертной атмосфере; 4 – на образце Al_5 – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита), неотожженном



Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах:

$$1/A = 1/A_{\infty} + (1/A_{\infty}K) \cdot 1/C_{равн} \quad (2)$$

позволила оценить величину максимальной сорбционной емкости исследуемых сорбентов на

основе бентонита, модифицированных по методу «золь-гель» полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия (рис. 4).

Определенные значения максимальной сорбционной емкости для исследуемых сорбентов представлены в табл. 3.

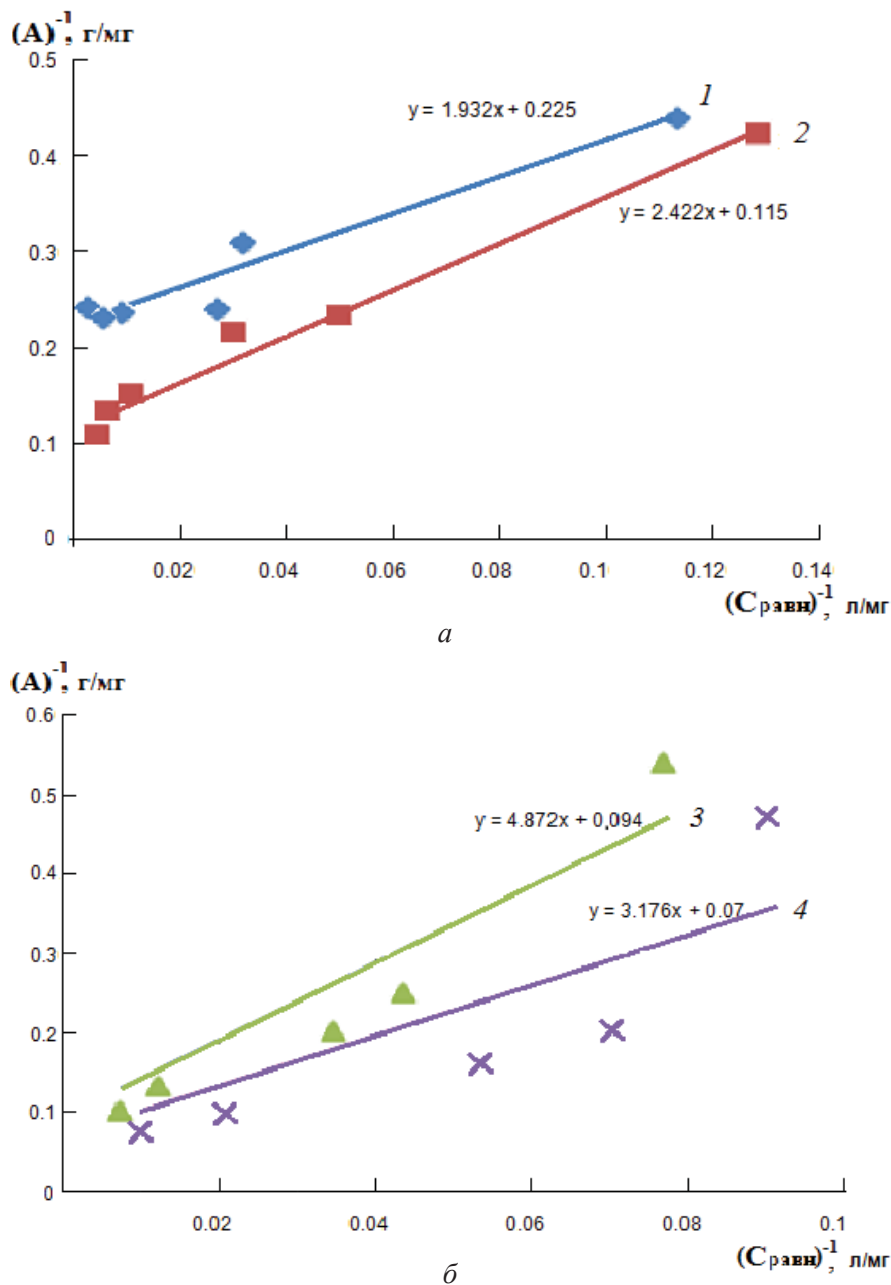


Рис. 4. Изотермы сорбции перманганат-ионов в нейтральной среде на сорбентах: 1 – исходном порошке бентонита (образец 1); 2 – на образце Fe_3-O – бентоните, модифицированном железом (III) (3 ммоль [Fe³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °С в течение 1 ч в инертной атмосфере; 3 – на образце Al_5-O – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита) и отожженном при $t = 500$ °С в течение 1 ч в инертной атмосфере; 4 – на образце Al_5 – бентоните, модифицированном алюминием (5 ммоль [Al³⁺]/г бентонита), неотожженном, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра



Таблица 3

Значения максимальной сорбционной емкости для исследуемых сорбентов на основе бентонита, модифицированных по методу «золь-гель» полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия

Образец сорбента	A_{∞} , мг/г
1 (исходный бентонит)	4.4
Fe_3-O (3 ммоль $[Fe^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.5
Fe_5-O (5 ммоль $[Fe^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.7
Fe_10-O (10 ммоль $[Fe^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	6.7
Al_3-O (3 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.5
Al_5-O (5 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	10.6
Al_10-O (10 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита, отожженный при 500°C)	8.5
Al_5 (5 ммоль $[Al^{3+}]$ /г бентонита)	14.5

Как следует из полученных данных, модифицирование бентонита полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия приводит к увеличению значения предельной адсорбции перманганат-ионов. Оптимальным количеством модифицирующих добавок является 5 ммоль на грамм бентонита. Дальнейшее повышение концентрации модифицирующих добавок приводит к относительному снижению величины сорбционной емкости. Также следует отметить, что величина предельной адсорбции перманганат-ионов на неотожженном сорбенте, модифицированном алюминием, имеющем максимальную величину удельной поверхности среди изученных сорбентов, имеет и максимальную сорбционную емкость. Следовательно, высокотемпературный обжиг снижает адсорбционную активность поверхности сорбента.

Следует также отметить, что на Al-модифицированных сорбентах величина максимальной сорбционной емкости возрастает пропорционально увеличению удельной поверхности сорбентов (см. табл. 2 и 3). Повышение сорбционной активности Fe-модифицированных сорбентов при снижении в результате отжига величины их удельной поверхности свидетельствует об эффективности технологии модифицирования поверхности сорбентов на основе бентонита полигидроксикомплексами железа (III).

Выводы

1. Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Показано, что модифицирование природного бентонита полигидроксикомплексами железа (III) и алюминия по методу «золь-гель» приводит к

изменению их химического состава, структурных и сорбционных свойств.

2. Установлено, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–6.0 нм. Величина удельной поверхности сорбентов зависит от способа модифицирования и количества вводимого модифицирующего компонента – ионов железа (III) и алюминия. Величина удельной поверхности Al-модифицированных сорбентов по методу «золь-гель» достигает 100 м²/г, что значительно превышает величины удельной поверхности исходного бентонита.

3. Изучена сорбционная способность сорбентов на основе бентонита, модифицированных по методу «золь-гель» по отношению к перманганат-анионам. Установлено, что по форме изотермы адсорбции в этом случае имеют вид изотермы Ленгмюра. Показано, что Al-модифицированные сорбенты обладают большей сорбционной емкостью по отношению к перманганат-ионам, которая достигает 14.5 мг/г (для неотожженных) и 10.6 мг/г (для отожженных), что значительно выше аналогичных величин для исходного бентонита (4.4 мг/г) и Fe-модифицированных сорбентов (8.7 мг/г).

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания № 4.1212.2014/К Минобрнауки России.

Список литературы

1. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загряз-



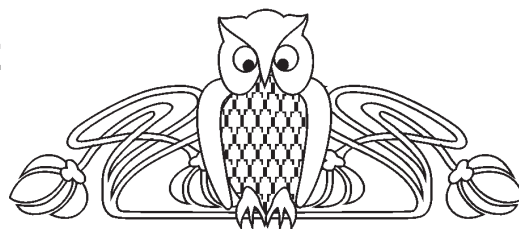
- нении : учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 2002. 336 с.
2. *Смирнов А. Д.* Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1982. 169 с.
 3. *Тарасевич Ю. И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев : Наук. думка, 1981. 207 с.
 4. *Тарасевич Ю. И.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев : Наук. думка, 1975. 329 с.
 5. *Narayanan C.* Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation // *Appl. Catalysis A: Gen. Catal.* 2000. Vol. 193, № 1–2. P. 17–27.
 6. *Brindley G. W., Sempels R. E.* Preparation and properties of some hydroxyl-aluminum beidellites // *Clays and Clay Minerals.* 1977. Vol. 12, № 3. P. 229–237.
 7. *Комаров В. С.* Влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей железа // *Коллоид. журн.* 1995. Т. 57, № 1. С. 51–54.
 8. *Tichit D., Fajula F., Figuera F.* Sintering of montmorillonites pillared by hydroxy-aluminum species // *Clays and Clay Minerals.* 1988. Vol. 36, № 4. P. 369–375.

УДК 543.51

К ВОПРОСУ ВЫБОРА ДЕРИВАТИЗИРУЮЩЕГО АГЕНТА ПРИ ПЕРЕВОДЕ МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ О-АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Р. И. Кузьмина, Н. С. Денисов, С. Н. Денисов¹, В. З. Углова

Саратовский государственный университет
¹Саратовская кадетская школа-интернат № 2
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru



Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы образцы продуктов дериватизации метилфосфоновой кислоты и ее эфиров. Рассмотрены особенности и выбраны условия дериватизации высококипящих фосфорорганических соединений.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, хромато-масс-спектрометрия, дериватизация, метилфосфоновая кислота.

To the Question the Choice of a Derivatizing Agent for the Transfer of Methylphosphonic Acid and its O-alkyl Ethers to Chromatographic Derivatives

R. I. Kuzmina, N. S. Denisov, S. N. Denisov, V. Z. Uglanova

The products of the derivatization of methylphosphonic acid and its ethers were investigated by gas chromatography – mass spectrometry. The optimum conditions of the derivatization of higher-boiling organophosphorus compounds were described

Key words: organophosphorus compounds, gas chromatography-mass spectrometry, derivatization, methylphosphonic acid.

Введение

В настоящее время производные фосфоновых кислот (алкилфосфонаты) достаточно широко используются в промышленности, в частности, в теплоэнергетике; в пищевой, парфюмерной и текстильной промышленности – как добавки, ингибирующие образование накипей

и коррозию в автоклавах; для понижения жесткости воды; в нефте- и газодобыче, в нефтепереработке с целью предотвращения гипсовых отложений в трубопроводах; как добавки к удобрениям; в строительстве, а также являются продуктами переработки отравляющих веществ нервно-паралитического действия. Основным продуктом деструкции фосфорорганических отравляющих веществ, а также их метаболитами в биологических средах являются метилфосфоновая кислота (МФК), ее соли и эфиры. МФК и её производные – ксенобиотики, не входящие в биотический круговорот, попадая в окружающую природную среду, нарушают обмен веществ, могут вызвать аллергические реакции, снижать иммунитет, изменять наследственные признаки и приводить к гибели организмов. Поэтому разработка методик определения МФК и её эфиров, являющихся маркерами фосфорорганических соединений, в настоящее время является актуальной.

Известно, что применение хромато-масс-спектрометрических аналитических комплексов (ГХ-МС), в которых в качестве разделительной системы используется газовый хроматограф, не позволяет напрямую определять фосфоновые



кислоты и их кислые эфиры вследствие их высокой температуры кипения и наличия в структуре активных полярных гидроксильных групп [1, 2]. Обработка же анализируемых веществ дериватизирующими агентами позволяет перевести полярные вещества, такие как метилфосфоновая кислота, О-изопропилметилфосфонат, О-изобутилметилфосфонат, О-пинаколилметилфосфонат в легкокипящие, меняя их масс-спектральные характеристики, такие как интенсивность пиков молекулярных и характеристических осколочных ионов, направление и селективность распада, вероятность захвата электронов или сродство к протону и др., повышая эффективность и селективность анализа [3].

Однако, с другой стороны, получение производных – это дополнительная операция, усложняющая общую схему анализа. Для хромато-масс-спектрометрии очень важен также правильный выбор производных и методов их получения, так как степень превращения разных компонентов может быть различной. В оптимальном случае реакция, используемая для получения производных, должна быть достаточно простой, селективной и приводить к количественному блокированию функциональных групп. Получаемые производные должны обладать меньшей адсорбционной способностью и большей термостабильностью по сравнению с исходными веществами, хорошей стабильностью в растворителях, стойкостью к гидролизу [4].

В связи с этим целью настоящей работы является изучение возможности получения хроматографических и масс-спектрометрических характеристик метилфосфоновой кислоты и ее эфиров с использованием четырех методов анализа: ГХ-МС с электронным ударом (ЭУ); ГХ-МС с положительной химической ионизацией (ХИ) метаном; ГХ-МС с отрицательной химической ионизацией (ХИ) метаном; ГХ-МС с отрицательной химической ионизацией (ХИ) изобутаном.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны следующие представители фосфорорганических веществ – метилфосфоновая кислота (Merck, Германия), синтезированные О-изопропилметилфосфонат, О-изобутилметилфосфонат, О-пинаколилметилфосфонат с содержанием основного вещества более 98%. Для получения дериватов полярных продуктов деструкции фосфорорганических соединений был приготовлен рабочий рас-

твор, представляющий смесь метилфосфоновой кислоты, О-изопропилметилфосфоната, О-изобутилметилфосфоната, О-пинаколилметилфосфоната с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ каждого компонента. В качестве растворителя использовали ацетонитрил.

Для получения летучих производных продуктов деструкции фосфорорганических соединений используются три варианта дериватизации: метилирование; третбутилдиметилсилилирование; пентафторбензилирование [5–11]. При трех различных способах дериватизации выдерживалось одинаковое содержание метилфосфоновой кислоты и ее эфиров в объеме пробы, равном 0,35 см³. Это позволило корректно оценить полученные результаты анализа [12, 13].

При *метилировании* использовали свеже-синтезированный раствор диазометана в диэтиловом эфире. В хроматографическую виалу вместимостью 1,8 см³ вносили 0,25 см³ рабочего раствора, затем в токе азота его концентрировали до мокрого остатка и добавляли 1,5 см³ диазометана в диэтиловом эфире. После обесцвечивания раствора проводили концентрирование в токе азота до 0,35 см³. Содержание метилфосфоновой кислоты и ее эфиров в объеме пробы (0,35 см³) составляло 25 мкг (0,07 мкг/мл).

При *силилировании* рабочего раствора метилфосфоновой кислоты и ее эфиров метаболитов фосфорорганических соединений (с концентрацией каждого компонента 0,1 мг/см³) использовали N-(третбутилдиметилсилил)-N-метилтрифторацетамид. В хроматографическую виалу вместимостью 1,8 см³ помещали 0,25 см³ рабочего раствора и добавляли 0,1 см³ чистого N-(третбутилдиметилсилил)-N-метилтрифторацетамида. Виалу герметизировали, содержимое перемешивали на ультразвуковой бане в течение 5 мин и выдерживали 30 мин в термостате при температуре 60–65°C. Содержание метилфосфоновой кислоты и ее эфиров в объеме пробы (0,35 см³) составляло 25 мкг (0,07 мкг/мл).

При *пентафторбензилировании* рабочего раствора метилфосфоновой кислоты и ее эфиров продуктов деструкции фосфорорганических веществ (с концентрацией каждого компонента 100 мкг/см³) использовали пентафторбензилирующий бромид. В хроматографическую виалу вместимостью 1,8 см³ помещали 0,25 см³ рабочего раствора и добавляли 0,08 см³ ацетонитрила, 50 мг карбоната калия, 0,02 см³ пентафторбензилирующего бромида. Виалу герметизировали, перемешивали на ультразвуковой бане в течение 5 мин и выдерживали в термостате в течение 60 мин при



температуре 90–95 °С. Содержание метилфосфоновой кислоты и ее эфиров в объеме пробы (0,35 см³) составляло 25 мкг (0,07 мкг/мл).

Исследование проводили методом хромато-масс-спектрометрии на двух хромато-масс-спектрометрических аналитических комплексах HP 5890/5989 и Agilent 6890/5973 с ионизационным пламенным детектором с использованием капиллярной колонки HP-5 (Supelco, 25 м × 0,2 мм × 0,33 мкм). Объем вводимой в ГХ-МС пробы составлял 1,0 мкл. Хроматографирование проводили при программировании температуры от 40 °С до 280 °С со скоростью 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение

Как известно, метилфосфоновая кислота и её эфиры могут быть определены методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии только в виде производных. Для получения летучих производных МФК и ее эфиров использовали варианты дериватизации. Результаты исследования представлены в табл. 1–3. Показано, что независимо от вида дериватизации порядок выхода производных МФК и её эфиров

не меняется. При метилировании и пентафторбензилировании О-пинаколил МФК имеет две формы, выходящие в виде двух пиков (см. табл. 1, 3), при силировании – лишь один пик (см. табл. 2). Следует отметить и изменение времен удерживания продуктов в зависимости от вида дериватизации.

Установлено, что на количественные характеристики (площадь и высоту) оказывает влияние и метод ГХ-МС. Так, в случае *метилирования* (см. табл. 1) площади пиков и высоты исследуемых веществ при переходе от ГХ-МС ЭУ к ГХ-МС с положительной ХИ метаном уменьшаются в ~12 и ~6 раз соответственно, а при переходе от ГХ-МС ЭУ к ГХ-МС с отрицательной ХИ метаном – в ~160 и ~120 раз.

Аналогичные результаты получены и в случае *силирования* (см. табл. 2). Установлено, что при анализе силированных производных метилфосфоновой кислоты и ее кислых эфиров предпочтительно использование метода ГХ-МС ЭУ, так как в этом случае площади пиков анализируемых веществ в несколько раз выше, чем при использовании ГХ-МС с различными вариантами ХИ.

Таблица 1

Хромато-масс-спектрометрические характеристики продуктов деструкции фосфорорганических соединений, полученных метилированием метилфосфоновой кислоты и ее эфиров. HP5989 (n = 3, P = 0,95)

Продукт деструкции	Наиболее интенсивные ионы в масс-спектре	Время удерживания, мин	Площадь пика, тыс. ед. ²	Высота пика, тыс. ед.
ГХ-МС ЭУ				
Метилфосфоновая кислота	79(93), 94 (100), 109(32)	8,11	2400	90
О-изопропил-метилфосфонат	93(98), 111 (100), 137(40)	9,92	2900	120
О-изобутил-метилфосфонат	79(18), 93(51), 111 (100)	11,90	2400	120
О-пинаколил-метилфосфонат	93(47), 111 (100), 138(49)	13,55; 13,66	2800 (суммарн.)	75
ГХ-МС с положительной ХИ метаном				
Метилфосфоновая кислота	111(9), 125 (100), 153(5), 165(6)	8,11	600	30
О-изопропил-метилфосфонат	111 (100), 139(28), 153(19)	9,92	400	20
О-изобутил-метилфосфонат	111 (100), 139(34), 167(30)	11,89	200	15
О-пинаколил-метилфосфонат	69(68), 83(98), 85(96), 111 (100)	13,54; 13,65	200 (суммарн.)	5
ГХ-МС с отрицательной ХИ метаном				
Метилфосфоновая кислота	93(10), 109(18), 123 (100)	8,12	15	0,5
О-изопропил-метилфосфонат	109(8), 137(13), 151 (100)	9,92	15	1,0
О-изобутил-метилфосфонат	109(5), 151(11), 165 (100)	11,90	20	1,0
О-пинаколил-метилфосфонат	109(22), 165(12), 193 (100)	13,55; 13,65	15 (суммарн.)	0,5



Таблица 2

Хромато-масс-спектрометрические характеристики третбутилдиметилсилиловых эфиров продуктов деструкции фосфорорганических соединений НР5989 ($n = 3, P = 0,95$)

Продукт деструкции	Наиболее интенсивные ионы в масс-спектре	Время удерживания, мин	Площадь пика, тыс. ед. ²	Высота пика, тыс. ед.
ГХ-МС ЭУ (НР5989)				
Метилфосфоновая кислота	73(20), 153(8), 267(100)	18,79	12600	500
О-изопропил-метилфосфонат	75(12), 153(100) , 195(8)	15,35	4500	240
О-изобутил-метилфосфонат	75(14), 121(6), 153(100)	16,90	4000	170
О-пинаколил-метилфосфонат	75(10), 153(100) , 237(12)	18,35	4000	170
ГХ-МС с положительной ХИ метаном				
Метилфосфоновая кислота	267(51), 309(50), 325(100)	18,80	4800	250
О-изопропил-метилфосфонат	195(45), 211(100) , 253(78)	15,35	1500	85
О-изобутил-метилфосфонат	211(58), 251(25), 267(100)	16,90	1000	60
О-пинаколил-метилфосфонат	195(21), 211(100) , 239(26)	18,36	700	35
ГХ-МС (НР5989) с отрицательной ХИ метаном				
Метилфосфоновая кислота	194(13), 209(61), 323(100)	18,78	1000	70
О-изопропил-метилфосфонат	137(31), 194(20), 251(100)	15,34	500	25
О-изобутил-метилфосфонат	151(28), 194(26), 265(100)	16,89	500	25
О-пинаколил-метилфосфонат	179(43), 293(100) , 318(31)	18,34	500	25

Таблица 3

Хромато-масс-спектрометрические характеристики пентафторбензиловых эфиров продуктов деструкции фосфорорганических соединений. НР5989 ($n = 3, P = 0,95$)

Продукт деструкции	Наиболее интенсивные ионы в масс-спектре	Время удерживания, мин	Площадь пика, тыс. ед. ²	Высота пика, тыс. ед.
ГХ-МС ЭУ				
Метилфосфоновая кислота	181(100) , 197(73), 275(28)	22,00	7000	350
О-изопропил-метилфосфонат	80(63), 181(100) , 256(42)	17,32	5000	230
О-изобутил-метилфосфонат	80(33), 181(100) , 256(37)	18,67	4000	220
О-пинаколил-метилфосфонат	123(61), 181(100) , 256(44)	19,77; 20,00	4500	110
ГХ-МС с положительной ХИ метаном				
Метилфосфоновая кислота	181(32), 457(100) , 485(13)	22,01	6000	260
О-изопропил-метилфосфонат	277(100) , 305(23), 319(26)	17,33	6000	380
О-изобутил-метилфосфонат	277(100) , 305(21), 333(47)	18,68	5000	280
О-пинаколил-метилфосфонат	183(43), 277(100) , 305(17)	19,76; 20,00	2000	70
ГХ-МС с отрицательной ХИ метаном				
Метилфосфоновая кислота	275(100) , 276(9)	22,01	10000	200
О-изопропил-метилфосфонат	137(100) , 138(5)	17,32	1600	70
О-изобутил-метилфосфонат	151(100) , 152(5)	18,67	10000	250
О-пинаколил-метилфосфонат	179(100) , 180(9)	19,76; 20,00	10000	150
ГХ-МС с отрицательной ХИ изобутаном				
Метилфосфоновая кислота	275(100) , 276(10)	22,12	40000	1000
О-изопропил-метилфосфонат	137(100) , 138(5)	17,34	5900	200
О-изобутил-метилфосфонат	151(100) , 152(7)	18,68	25000	1000
О-пинаколил-метилфосфонат	179(100) , 180(9)	19,77; 20,01	40000	900



Анализ полученных результатов, представленных в табл. 1–3, позволил отдать предпочтение процедурам третбутилдиметилсилилирования и пентафторбензилирования продуктов деструкции фосфорорганических соединений с целью их последующего целевого анализа, а в случае проведения силилирования ограничиться использованием только метода ГХ-МС ЭУ.

Для доказательства качественного состава образцов метилфосфоновой кислоты и её кислотных эфиров, принимая во внимание высокую чувствительность, селективность и воспроизводимость анализа, в дальнейших исследованиях рекомендовано использовать N-(третбутилдиметилсилил)-N-метилтрифторацетамид. Известно, что введение триметилсилильных (ТМС) групп значительно повышает летучесть исследуемых соединений, получаемые производные обладают необходимыми для анализа газохроматографическими свойствами [14]. В масс-спектрах химических соединений, содержащих триметилсилильную группу, наблюдается триплет пиков в области молекулярных ионов, обусловленный наличием у кремния изотопов ^{29}Si и ^{30}Si . Кроме того, для ТМС-производных характерно отщепление частиц CH_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (15 и 73 а.е.м. соответственно) от молекулярного иона.

Список литературы

1. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Хромато-масс-спектрометрия. М., 1984. 210 с.
2. Рудаков О. Б., Востров И. А. Спутник хроматографиста. Воронеж, 2004. 528 с.
3. Денисов С. Н., Денисов Н. С. Исследование возможных путей фрагментации метилфосфоновой кислоты и её эфиров с использованием масс-спектрометрии // Поволж. торг.-экон. журн. 2014. Т. 38, № 4. С. 13–28.
4. D'Agostino P. A., Provost L. R. Determination of chemical warfare agents, their hydrolysis products and related compounds in soil // J. Chromatogr. A. 1992. № 589. P. 287–294.
5. Bianchi F., Careri M., Mucchino C., Musci M. Improved determination of chlorophenols in water by solid-phase microextraction followed by benzylation 153 and gas chromatography with electron capture detector // Chromatographia. 2002. Vol. 55, № 9/10. P. 595–600.
6. Hanada Y., Imaizumi I., Kido K., Tanizaki T., Koga M., Shiraishi H., Soma M. Application of a pentafluorobenzyl bromide derivatization method in gas chromatography/mass spectrometry of trace levels of halogenated phenols in air, water and sediment samples // Analytical Sciences. 2002. Vol. 18. P. 655–659.
7. Sithole B. B., Williams D. T., Lastoria C., Robertson J. L. Determination of halogenated phenols in raw and portable water by selected ion gas chromatography-mass spectrometry // J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1986. Vol. 3. P. 466–473.
8. Albaiges J., Casado F., Ventura F. Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill // Water Resources. 1986. Vol. 20, № 9. P. 1153–1159.
9. Kojima M., Tsunoi S., Tanaka M. High performance solid-phase analytical derivatization of phenols for gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1042, № 1–2. P. 1–7.
10. Lamparski L. L., Nestrick T. J. Determination of trace phenols in water by gas chromatographic analysis of heptafluorobutyryl derivatives // J. Chromatogr. 1978. Vol. 156. P. 143–151.
11. Saraji M., Bakhshi M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1098, № 1–2. P. 30–36.
12. Савельева Е. И., Кузнецова Т. А., Радилов А. С. Определение метилфосфоновой кислоты и её эфиров как химических маркеров фосфорорганических отравляющих веществ // Журн. прикладной химии. 2001. Т. 74, вып. 10. С. 1671–1676.
13. Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я. Газовая хроматография. М., 2009. 528 с.
14. Курби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора / пер. с англ.; под ред. А. Н. Пудовика. М., 1971. 403 с.



УДК 636.085.3:577.18:543

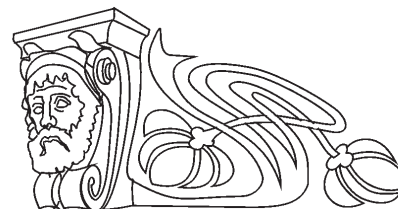
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ВИНОГРАДЕ И ТОМАТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

А. М. Андоралов^{1,2}, В. Г. Амелин²

¹Брянская межобластная ветеринарная лаборатория

²Владимирский государственный университет

E-mail: amelinvg@mail.ru



Предложен способ определения 20 пестицидов (азоксистробин, боскалид, хлорпирифос, ципродинил, диазинон, диметоат, флуазифоп-П-бутил, малатион, метрибузин, пенконазол, фозалон, пиримикарб, пиримифос-метил, прометрин, пропаргит, пираклостробин, пириметанил, триадименол, триадимефон, трифлостробин) в винограде и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ВЭЖХ-МС/ВП), с применением пробоподготовки QuEChERS. Диапазон определяемых содержаний пестицидов при навеске пробы 10 г составил 0.01–2 мг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 14%. Продолжительность анализа 30–40 мин.

Ключевые слова: пестициды, виноград, томаты, QuEChERS, масс-спектрометрия высокого разрешения, тандемная квадруполь-времяпролетная масс-спектрометрия.

Determination of Pesticide Residues in Grapes and Tomatoes by High Resolution Mass-spectrometry

A. M. Andoralov, V. G. Amelin

A method for determining the 20 pesticides (azoxystrobin, boscalid, chlorpyrifos, cyprodinil, diazinon, dimethoate, fluazifop-P-butyl, malathion, metribuzin, penconazole, phosalone, pirimicarb, pirimiphos-methyl, prometryn, propargite, pyraclostrobin, pyrimethanil, triadimenol, triadimefon, trifloxystrobin) in grapes and tomatoes by high performance liquid chromatography with tandem quadrupole – time of flight mass spectrometry detector (HPLC-MS / TOF), using sample preparation QuEChERS. The range determines the content of pesticides by an addition of 10 g of the sample was 0.01–2 mg / kg. The relative standard deviation of the test results does not exceed 14%. The duration of the analysis of 30–40 minutes.

Key words: pesticides, grapes, tomatoes, QuEChERS, mass spectrometry, high resolution tandem quadrupole-time of flight mass-spectrometry.

Введение

Ежегодные потери урожая сельскохозяйственных культур от вредителей, болезней и сорняков без использования пестицидов могут достигать 30–40% [1]. С другой стороны, чрезмерное употребление пестицидов приводит к

накоплению их в продуктах питания и объектах окружающей среды. В связи с этим определение их остаточных количеств является важной задачей обеспечения безопасности жизнедеятельности человека. По этой причине разработаны нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды [2, 3].

Определение остаточных количеств пестицидов в овощах и фруктах проводят в основном с применением пробоподготовки QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный). Экстракцию целевых компонентов в этом способе проводят ацетонитрилом в присутствии буферирующих солей. Очистку экстрактов от липидов, жиров и белков осуществляют насыпными сорбентами Bondesil-PSA, C₁₈, графитированной сажей, ионообменными смолами и их комбинациями [4–11]. В последнее десятилетие анализ остатков пестицидов в пищевых продуктах и кормах существенно изменился в связи с появлением масс-спектрометров нового поколения. Так, масс-спектрометры высокого разрешения, в частности времяпролетные масс-спектрометры, используют все чаще для идентификации и определения органических загрязнителей [10–18]. Такие масс-спектрометры используют и для определения остаточных количеств пестицидов как в сочетании с газовой [10, 11], так и высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) [12–18]. Однако диапазон определяемых содержаний пестицидов не превышает двух порядков [16–18].

По итогам работы ФГБУ «Брянская МВЛ» был сформирован список пестицидов, которые наиболее часто встречаются в пробах овощей и фруктов. Для определения методом ВЭЖХ-МС/ВП выбрано 20 пестицидов, на которые приходится 64% обнаруженных пестицидов за 2012–2013 гг. В основном это фунгициды и



инсектициды, которые активно используются при выращивании винограда и томатов.

В данной работе предложен способ идентификации и одновременного определения 20 пестицидов различных классов в томатах и винограде методом масс-спектрометрии высокого разрешения.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали жидкостной хроматограф «UltiMate 3000» (Thermo Scientific, США) с тандемным квадруполь-времяпролетным «maXis impact» (Bruker, Германия) масс-спектрометрическим детектором. Разделение проводили на колонке (100 × 2,1 мм) Acclaim RSLC 120 C18 (2,2 мкм) (Thermo Scientific, США) в режиме градиентного элюирования подвижной фазы. Между хроматографической колонкой и системой ввода образца была установлена предколонка (5 × 2,1 мм) Acquity UPLC BEH C18 (1,7 мкм).

Реактивы. Использовали стандартные образцы пестицидов: азоксистробина, боскалида, хлорпирифоса, ципродинила, диазинона, диметоата, малатиона, пенконазола, фозалона, пиримикарба, прометрина, пропаргита, пираклостробина, пириметанила, триадименола, триадимефона, трифлуксистробина (Sigma, Германия), флуазифоп-П-бутила (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Германия), пиримифос-метила (Chem Service Inc, США) и метрибузина (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1», Россия). Исходные стандартные растворы с концентрацией 1 мг/мл готовили в ацетонитриле. Рабочие растворы готовили путем разбавления исходных ацетонитрилом в день использования.

Использовали смесь для экстракции SupelTM QuE Citrate (EN) Tube 55227-U (SUPELCO) и смесь для очистки экстракта SupelTM QuE PSA (EN) Tube 55228-U (SUPELCO) по методу QuEChERS. Ацетонитрил ОСЧ (НПК «КРИО-ХРОМ»), метанол (Merck Millipore), формиат аммония (Fluka), муравьиная кислота (Sigma-Aldrich), изопропанол ОСЧ (АО Реахим).

Условия хроматографического разделения и детектирования. Использовали подвижную фазу: вода с содержанием 5 мМ формиата аммония и 0,01%-ной муравьиной кислоты (фаза А), метанол с содержанием 5 мМ формиата и 0,01%-ной муравьиной кислоты (фаза В). Градиент подвижной фазы представлен в табл. 1. Температура колонки 30 °С, объем вводимой пробы 5 мкл.

Таблица 1

Градиент подвижной фазы

Время, мин	Скорость подвижной фазы, мл/мин	А, %
0	0.2	95
0.5	0.2	95
2.5	0.2	55.9
13.5	0.4	0.1
15.5	0.48	0.1
15.6	0.48	95
18.5	0.48	95
18.6	0.2	95
20.0	0.2	95

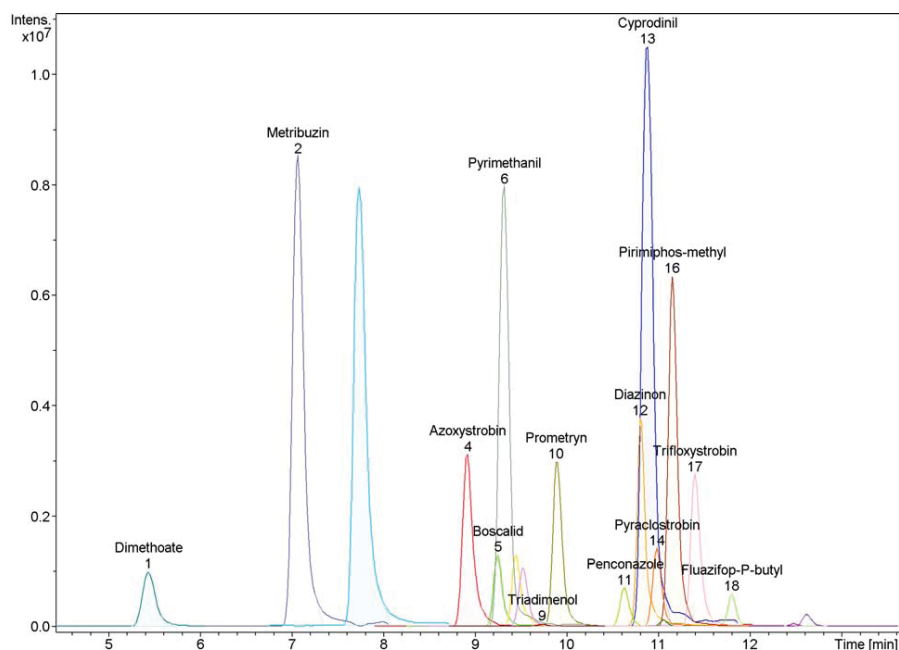
Тандемный квадруполь-времяпролетный масс-спектрометрический детектор «maXis impact» был настроен на одновременное сканирование МС-спектров и МС/МС-спектров. При обработке данных выделяли хроматограммы характеристических ионов пестицидов с точностью ± 5 мДа. Молекулярный ион (для количественного анализа) выделяли из МС-спектров, а ионы-фрагменты (для идентификации) из МС/МС-спектров с энергией фрагментации 25 эВ (рисунок). При сканировании были установлены следующие оптимальные значения параметров: напряжение на щитке капилляра – 400 В, на капилляре – 1000 В, давление газа распылителя – 4 атм, поток газа осушителя азота – 3 л/мин, температура газа осушителя – 300 °С, поток газа испарителя азота – 250 л/час, температура газа испарителя – 350 °С, время трансфера ионов – 20–70 мкс, время задержки перед импульсом – 6 мкс. Времена удерживания и основные массы ионов определяемых пестицидов приведены в табл. 2.

Пробоподготовка. В центрифужную пробирку емкостью 50 мл вносили навеску измельченного образца массой 10.0 г, добавляли 10 мл ацетонитрила, закрывали пробирку и энергично взбалтывали в течение одной минуты. Затем вносили следующие соли: 4.0 г безводного сульфата магния, 1.0 г хлорида натрия, 1.0 г натрия лимоннокислого тризамещенного двойного гидрата и 0.5 г натрия лимоннокислого двузамещенного полуторного гидрата. После внесения солей взбалтывали в течение одной минуты (во избежание образования комков) и центрифугировали в течение 5 мин при 3000 об/мин, отбирали 4 мл верхней части экстракта и переносили в цен-



трифужную пробирку емкостью 15 мл, которая содержала смесь сорбента Bondesil-PSA (0.5 г) и сульфата магния (0.5 г). Содержимое пробирки

энергично встряхивали в течение 30 с и центрифугировали 5 мин при 3000 об/мин, отбирали экстракт в микрофлакон и хроматографировали.



Хроматограммы извлеченных масс ионов $[M+H]^+$ смеси стандартов пестицидов (100 нг/мл)

Таблица 2

Времена удерживания и измеряемые массы ионов пестицидов

Пестицид	Время удерживания t_R , мин	Масса иона, $[M+H]^+$ m/z	Масса иона-фрагм. 1, m/z	Масса иона-фрагм. 2, m/z
Азоксистробин	8.90	404.1240	372.0979	344.1027
Боскалид	9.24	343.0399	307.0633	139.9898
Диазинон	10.81	305.1089	169.0794	114.9613
Диметоат	5.44	230.0070	142.9917	124.9821
Малатион	9.43	331.0433	127.0390	99.0077
Метрибузин	7.06	215.0960	187.1011	84.0801
Пенконазол	10.62	284.0722	158.9763	70.0400
Пираклостробин	10.99	388.1058	163.0618	149.1060
Пириметанил	9.30	200.1183	107.0604	82.0651
Пиримикарб	7.73	239.1507	182.1288	72.0444
Пиримифос-метил	11.16	306.1040	164.1182	108.0560
Прометрин	9.88	242.1439	200.0956	158.0499
Пропаргит	12.62	368.1890	107.0491	81.0699
Триадименол	9.50	296.1167	99.0810	70.0400
Триадимефон	9.71	294.1008	197.0723	69.0695
Трифлостробин	11.41	409.1370	186.0525	116.0495
Флуазифоп-П-бутил	11.82	384.1423	282.0732	328.0797
Фозалон	11.06	367.9942	181.9995	138.0115
Хлорпирифос	12.49	349.9337	197.9275	114.9613
Ципродинил	10.87	226.1343	133.0760	108.0819



Результаты и их обсуждение

Установлено, что выбор вида функции градуировочной зависимости влияет на погрешность определения пестицидов (табл. 3). Так, лучшие результаты получали при использовании кубической функции градуировочной характеристики: средний коэффициент корреляции (R^2) равен 0.998 (0.989–0.999) и среднее значение относительного стандартного отклонения равно 7%

(5–13%). Такой эффект, вероятно, может быть вызван малым линейным динамическим диапазоном масс-спектрометра. При этом хороший уровень корреляции линейной функции со сравнительно низкими значениями отклонения наблюдается в тех случаях, когда определяемые концентрации близки к пределу обнаружения (хлорпирифос, флуазифоп-П-бутил, пенконазол, триадимефон, триадименол).

Таблица 3

Влияние корреляционной функции на результаты определения пестицидов ($n = 3$)

Пестицид	Коэффициент корреляции, R^2			s_r , %		
	Калибровочная функция					
	Линейная	Квадратичная	Кубическая	Линейная	Квадратичная	Кубическая
Азоксистробин	0.9 ₈₃₉	0.99 ₆₃	0.999 ₈	24.3	8.4	6.8
Боскалид	0.9 ₇₁₁	0.99 ₇₅	0.9 ₈₈₉	28.3	13.4	9.5
Диазинон	0.9 ₇₃₈	0.99 ₂₈	0.999 ₁	32.8	11.7	9.1
Диметоат	0.9 ₈₁₀	0.99 ₅₆	0.99 ₇₈	20.9	13.8	6.4
Малатион	0.9 ₆₆₁	0.99 ₃₂	0.99 ₈₃	33.7	10.5	7.6
Метрибузин	0.9 ₈₁₄	0.99 ₈₆	0.999 ₃	22.0	5.7	5.1
Пенконазол	0.99 ₃₄	0.999 ₀	0.999 ₆	14.1	6.0	5.6
Пиракlostробин	0.9 ₆₇₀	0.99 ₅₆	0.999 ₂	34.1	8.5	6.3
Пириметанил	0.9 ₇₂₉	0.99 ₆₄	0.999 ₅	31.5	9.6	7.7
Пиримикарб	0.9 ₇₁₅	0.99 ₆₉	0.99 ₈₈	29.3	7.1	5.8
Пиримифос-метил	0.9 ₈₅₆	0.99 ₈₅	0.99 ₈₉	20.7	6.4	5.9
Прометрин	0.9 ₈₈₆	0.99 ₆₂	0.999 ₇	18.6	7.1	6.0
Пропагит	0.9 ₈₈₂	0.99 ₈₈	0.99 ₈₆	19.5	7.6	7.0
Триадименол	0.99 ₅₇	0.99 ₇₅	0.999 ₈	9.3	9.8	8.3
Триадимефон	0.99 ₂₁	0.99 ₈₃	0.9999	16.2	6.7	6.1
Трифлостробин	0.9 ₇₄₂	0.99 ₆₆	0.99 ₈₁	29.8	7.7	6.5
Флуазифоп-П-бутил	0.9 ₈₇₉	0.99 ₈₄	0.99 ₇₄	13.9	6.8	6.7
Фозалон	0.9 ₈₅₃	0.99 ₈₀	0.99 ₈₈	19.7	7.8	8.0
Хлорпирифос	0.99 ₃₃	0.99 ₅₀	0.99 ₈₃	15.0	14.8	13.1
Ципродинил	0.9 ₂₅₀	0.99 ₃₈	0.99 ₆₀	45.8	10.1	7.6

Коэффициент корреляции для 19 из 20 пестицидов составил $\geq 0,99$. Степень извлечения пестицидов для томатов и винограда находится в диапазоне 95–108%, относительное стандартное отклонение результатов анализа $< 14\%$. В табл. 4 представлены степени извлечения пестицидов и их пределы обнаружения при отношении сигнал/шум равном 3. Правильность анализа подтверждена методом добавок. Установлено, что погрешность в определении

остаточных количеств пестицидов не превышает 10%.

Разработанным методом было проанализировано 14 проб (7 – винограда и 7 – томатов) из них в 11 случаях были обнаружены пестициды. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 5. Из 7 проб винограда в 5 пробах были обнаружены пестициды, содержание которых превышает максимально допустимый уровень (МДУ).



Таблица 4

Пределы обнаружения и степени извлечения пестицидов

Пестицид	Пределы обнаружения, мкг/кг		Степень извлечения, %	
	Томаты	Виноград	Томаты	Виноград
Азоксистробин	0.2	0,4	96.6	103.3
Боскалид	1.5	2,2	96.6	104.9
Диазинон	0.4	0,4	100.5	100.8
Диметоат	0.6	0,6	96.9	107.8
Малатион	0.8	1,0	95.4	104.3
Метрибузин	0.8	0,6	97.1	101.5
Пенконазол	0.7	0,6	98.7	102.4
Пиракlostробин	0.3	0,6	96.9	100.9
Пириметанил	0.1	0,2	97.0	103.8
Пиримикарб	0.7	0,8	96.6	99.8
Пиримифос-метил	0.1	0,2	98.0	100.8
Прометрин	0.1	0,2	97.2	104.2
Пропаргит	5.8	8,4	96.3	99.7
Триадименол	14.3	2,6	97.4	103.5
Триадимефон	0.5	0,2	101.4	100.5
Трифлуксистробин	0.7	0,4	97.9	102.4
Флуазифоп-П-бутил	0.1	0,4	97.1	102.5
Фозалон	4.4	11,6	96.3	96.8
Хлорпирифос	19.4	100	95.0	101.7
Ципродинил	0.1	0,2	97.5	102.8

Таблица 5

Результаты определения пестицидов в пробах ($n = 2, P = 0.95$)

№	Название образца	Пестицид	Найдено, мг/кг	МДУ/ВМДУ ¹ в продукции, мг/кг
1		Азоксистробин	0.335	0.2
		Пенконазол	0.138	0.3
		Пириметанил	4.161	4.0²
		Триадименол	0.177	2.0
		Ципродинил	1.131	2.0
2	Виноград	Азоксистробин	0.856	0.2
		Пенконазол	0.080	0.3
		Пириметанил	1.767	4.0 ²
		Триадименол	0.553	2.0
		Ципродинил	0.006	2.0
3		Азоксистробин	0.554	0.2
		Пенконазол	0.200	0.3
		Пириметанил	1.156	4.0 ²
		Триадименол	0.270	2.0
		Хлорпирифос	0.282	0.4
		Ципродинил	0.381	2.0



Окончание табл. 5

№	Название образца	Пестицид	Найдено, мг/кг	МДУ/ВМДУ ¹ в продукции, мг/кг
4	Виноград	Азоксистробин	0.385	0.2
		Пенконазол	0.165	0.3
		Пириметанил	0.056	4.0 ²
		Пропаргит	0.126	0.2
		Ципродинил	0.007	2.0
5		Азоксистробин	0.125	0.2
		Пенконазол	0.062	0.3
		Пириметанил	0.009	4.0 ²
		Триадименол	0.010	2.0
6		Пириметанил	3.125	4.0 ²
7		Пенконазол	0.005	0.3
	Пириметанил	1.911	4.0 ²	
	Триадименол	0.033	2.0	
	Ципродинил	0.012	2.0	
8	Томаты	Триадименол	0,023	0.1
9		Триадименол	0.018	0.1
10		Ципродинил	0.012	0.5 ²
11		Ципродинил	0.089	0.5 ²

Примечание. ¹ – Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю); ² – ГН 1.2.3111-13.

Список литературы

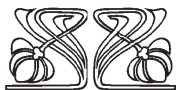
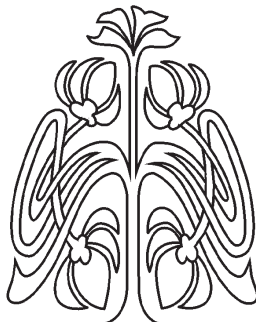
1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
2. ГН 1.2.3111-13. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). М., 2013.
3. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах. Приложение 15.1. к Разделу 15 Главы II // Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) таможенного союза. URL: www.tsouz.ru
4. Anastassiades M., Lehotay S. J., Stajnbacher D., Schenck F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and «dispersive solid-phase extraction» for the determination of pesticide residues in produce // J. AOAC Int. 2003. Vol. 86. P. 412–416.
5. Lehotay S. J., Son K. A., Kwon H., Koesukwiwat U., Fu W., Mastovska K., Hoh E., Leepipatpiboon N. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables // J. Chromatogr. A 2010. Vol. 1217. P. 2548–2560.
6. Lesueur C., Knittel P., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method // Food Contr. 2008. Vol. 19. P. 906–914.
7. Wilkowska A., Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology // Food Chem. 2011. Vol. 125. P. 803–812.
8. Nguyen T. D., Yu J. E., Lee D. M., Lee G. H. A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry // Food Chem. 2008. Vol. 110. P. 207–213.
9. Koesukwiwat U., Sanguankaew K., Leepipatpiboon N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 626. P. 10–20.
10. Koesukwiwat U., Lehotaya S. J., Miao S., Leepipatpiboon N. High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry // J. Chromatogr. A 2010. Vol. 1217. P. 6692–6703.
11. Koesukwiwat U., Lehotay S. J., Mastovska K., Dorweiler K. J., Leepipatpiboon N. Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flax-



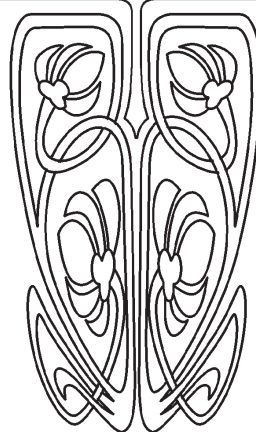
- seeds, peanuts, and doughs // *J. Agric. Food Chem.* 2010. Vol. 58. P. 5950–5958.
12. *Fernandez-Alba A. R., Juan F. Garcia-Reyes* Large-scale multi-residue methods for pesticides and their degradation products in food by advanced LC-MS // *Tr. Anal. Chem.* 2008. Vol. 27. P. 973–990.
 13. *Soler C., Pico Y.* Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites in food // *Tr. Anal. Chem.* 2007. Vol. 26. P. 103–115.
 14. *Thurman E. M., Ferrer I., Fernandez-Alba A. R.* Matching unknown empirical formulas to chemical structure using LC/MS TOF accurate mass and database searching: example of unknown pesticides on tomato skins // *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1067. P. 127–134.
 15. *Mezcua M., Malato O., Garcia-Reyes J. F., Molina-Diaz A., Fernandez-Alba A. R.* Accurate-Mass Databases for Comprehensive Screening of Pesticide Residues in Food by Fast Liquid Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. P. 913–929.
 16. *Ferrer I., Thurman E. M., Fernandez-Alba A. R.* Quantitation and Accurate Mass Analysis of Pesticides in Vegetables by LC/TOF-MS // *Anal. Chem.* 2005. Vol. 77. P. 818–825.
 17. *Lacina O., Urbanova J., Poustka J., Hajslova J.* Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2010. Vol. 1217. P. 648–659.
 18. *Ferrer I., Garcia-Reyes J. F., Fernandez-Alba A.* Identification and quantitation of pesticides in vegetables by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry // *Tr. Anal. Chem.* 2005. Vol. 24. P. 671–682.



БИОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



УДК 612.143

ВЛИЯНИЕ ЭМОЦИОНАЛЬНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ ПАТОЛОГИЧЕСКИХ СТРЕССОВ НА УРОВЕНЬ АРТЕРИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ И ПРОДУКЦИЮ ТЕСТОСТЕРОНА У САМОК И САМЦОВ КРЫС

М. Кассим, О. А. Синдеева, С. С. Синдеев,
Е. М. Зинченко, М. В. Уланова, А. С. Гекалюк,
И. М. Агранович, О. В. Семячкина-Глушковская

Саратовский государственный университет
E-mail: mohanadbio77@yahoo.com

Уровень тестостерона в крови является показателем резервных возможностей организма. Хронический стресс сопровождается развитием более выраженной артериальной гипертензии у самцов по сравнению с самками, что отражается на снижении уровня тестостерона в крови у самцов, но не у самок. Запредельный стресс, вызывающий геморрагический инфаркт мозга у гипертензивных животных, сопровождается более существенными изменениями в уровне артериального давления у самцов, чем у самок (повышение данного параметра при стрессе и его снижение после воздействия), что проявляется на фоне более значительного подавления продукции тестостерона у самцов по сравнению с самками. Полученные результаты существенно расширяют научные представления о роли андрогенов в сосудистой стресс-устойчивости и в механизмах адаптации к стрессу в мужском и женском организмах, а также имеют важное прикладное значение, являясь «количественными» показателями адаптивных возможностей организма.

Ключевые слова: стресс, тестостерон, артериальная гипертензия, геморрагический инфаркт мозга.

The Effect of Emotional and Severe Pathological Stresses on the Level of Arterial Pressure and the Production of Testosterone in Female and Male Rats

M. Kassim, O. A. Sindeeva, S. S. Sindeev,
E. M. Zinchenko, M. V. Ulanova, A. S. Gekalyuk,
I. M. Agranovich, O. V. Semyachkina-Glushkovskaya

The serum level of testosterone is indicator of organism capacity. Chronic stress is accompanied by development of more pronounced arterial hypertension in males compared with females that is associated with the decrease in production of testosterone in males but not in females. Severe stress causes hemorrhagic stroke in hypertensive animals, accompanied by a significant change in the level of blood pressure in males than in females (pressure responses during stress and hypotensive reactions after stress) and more significant decrease in secretion of testosterone in males in compared with females. Our results improve our knowledge about the role of androgens in cardiovascular stress-resistance and mechanisms of adaptation to stress in the male and female organism as well as its have practical importance, being «quantitative» indicators of adaptive organism capacity.

Key words: stress, testosterone, arterial hypertension, hemorrhagic stroke.



Введение

Феномен половых различий в выживаемости и продолжительности жизни в последнее время приобретает особое звучание в силу прогрессивного роста численности сердечно-сосудистых заболеваний, склонность к которым среди мужчин значительно выше, чем среди женщин репродуктивного возраста [1–4]. Артериальная гипертензия, атеросклероз, коронарные болезни, инфаркт миокарда и другие сердечно-сосудистые патологии составляют основу гендерной проблемы [5–9].

В последнее десятилетие изучение роли андрогенов у женщин привлекает все большее внимание исследователей. До настоящего времени андрогены рассматривались исключительно как «мужские» половые гормоны, однако у женщин андрогены являются предшественниками эстрогенов, а их содержание в крови в несколько раз превышает концентрацию эстрогенов. В настоящее время многочисленные исследования доказали роль андрогенов у женщин в поддержании либидо и ощущения благополучия [10–13]. Однако до настоящего времени остаются нерешенными вопросы о влиянии андрогенов на сердечно-сосудистую систему.

Особый интерес вызывает изучение роли андрогенов в механизмах устойчивости к развитию стресс-индуцированных сердечно-сосудистых заболеваний, в частности, к формированию артериальной гипертензии (АГ). Обширная научная литература отражает тот факт, что эстрогены в детородный период женщины обладают защитными механизмами в отношении устойчивости к хроническому повышению уровня артериального давления (АД) [1]. В отношении мужских половых гормонов данные в этой области весьма противоречивы. С одной стороны, в ряде исследований получены результаты, наглядно отражающие тот факт, что андрогены содействуют развитию артериальной гипертензии [14]. С другой стороны, в ряде клинических исследований у гипертензивных мужчин описывается гипотестостеронемия [15]. Важно отметить, что артериальная гипертензия является одной из принципиальных характеристик возрастного андрогенного дефицита у мужчин – состояние, при котором наблюдаются патологические биохимические изменения, приводящие к нарушению функций многих органов и систем [16].

Стресс – одна из ведущих причин развития артериальной гипертензии [17–19]. Однако

какая существует взаимосвязь между стресс-индуцированным повышением уровня артериального давления и изменением продукции мужских половых гормонов, остается неизвестным. Для решения указанной проблемы в данной работе решался вопрос о том, как влияют на уровень тестостерона обычные повседневные стрессы, в частности социальный стресс, и запредельные воздействия, вызывающие необратимые последствия в сосудистой системе у самок и самцов крыс.

Материалы и методы исследования

Исследования были выполнены на 113 самцах и 112 самках белых беспородных крыс. В исследованиях использовали разработанную нами модель социального стресса [20]. Сущность метода заключается в том, что животные проживают в течение 4 месяцев в условиях перенаселения или изоляции. Для соблюдения правил содержания животных небольшими группами (Лабораторные животные. 1993. № 2) крысы должны проживать в клетке в следующем соотношении площади и массы тела: $\text{см}^2/\text{г}$ массы тела = 1. В данной модели использовали проживание животных в условиях высокой популяционной плотности, когда указанное соотношение было ($\text{см}^2/\text{г}$ массы тела = 0,3), то есть в три раза превышающее нормативы, а также проживание животных в одиночестве (площадь клетки 350 см^2). На протяжении 4 месяцев у части животных проводились контрольные измерения уровня АД в соответствии со стандартной операционной процедурой прямой регистрации сигналов кровяного давления.

Регистрацию среднего артериального давления (ср. АД) у бодрствующих крыс осуществляли на компьютерно-вычислительном комплексе (PowerLab/400 ML 401, ID Instruments, 2002, Австралия) с программным обеспечением Chart 4, оснащенным датчиками кровяного давления (MLT0699, PowerLab, ID Instruments). С этой целью за сутки до экспериментов животным вживлялся полиэтиленовый катетер в аорту через левую ветвь сонной артерии под общей нембуталовой анестезией (0.40 мг/кг, ip) (рис. 1).

В экспериментах использовались полиэтиленовые катетеры (производство ClayAdams, Parsippany, New Jersey), маркированные как BB31695-PE/1 (наружный диаметр – 0.61 мм, внутренний диаметр – 0.28 мм) и BB31695-PE/3 (наружный диаметр – 0.96 мм, внутренний диаметр – 0.58 мм).

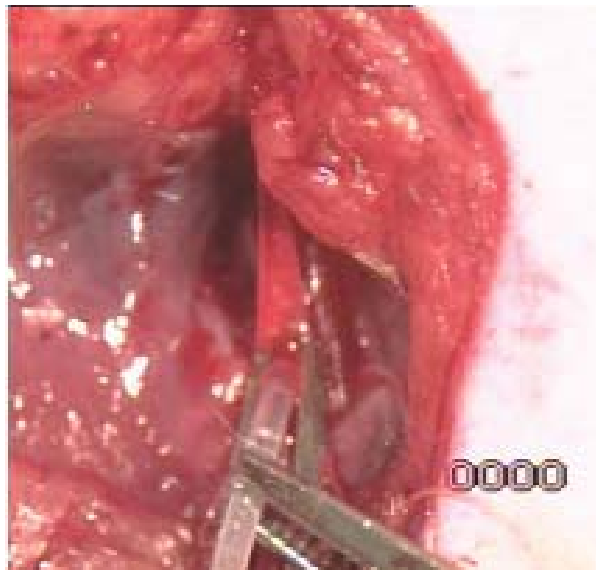
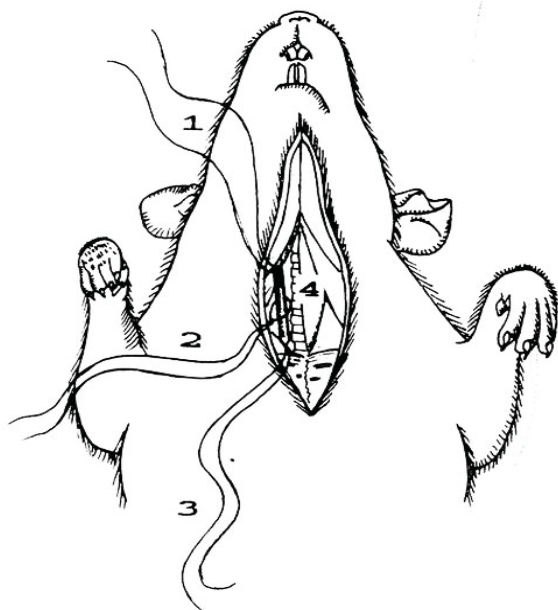


Рис. 1. Имплантация полиэтиленового катетера в сонную артерию: 1–3 – лигатуры, фиксирующие катетер на сосуде, 4 – сонная артерия

Для постоперационного восстановления животные помещались в индивидуальные клетки (0.3×0.25×0.2 м). Эксперименты проводили спустя 24 ч после операции. Перед началом каждого опыта крысы адаптировались к экспериментальной обстановке в течение 30 мин. В этот период испытуемому животному через катетер вводили раствор гепарина для предотвращения тромбообразования на его стенках (Biochemi, Vienna/Austria 25000 ED/5ml) из расчета 1000 ED/0.2 мл гепарина в 0.8 мл физиологического раствора в объеме 0,2 мл раствора гепарина.

Определение тестостерона в крови проводили иммуноферментным методом с использованием компьютерно-диагностического комплекса IMMULITE 2000 (США).

Для развития геморрагического инфаркта мозга использовали метод, подробно описанный в [21]. Известно, что интенсивный звук, обладая высокой проникающей способностью, оказывает сильное воздействие как на функции, так и на структуру мозга. Наиболее частым проявлением его негативных эффектов на мозг является развитие мелкоочаговых поверхностных геморрагий, связанных с нарушением в этих условиях работы вегетососудистых центров. Модель заключалась в следующем. Крыс подвергали воздействию сильного прерывистого звука (120 дБ) по методике: звук 10 с, перерыв 60 с. Этот цикл повторялся так, чтобы общая продолжительность воздействия составляла 2 ч. Наличие геморрагий в мозге подтверждали данными магнитно-резонансной томографии (Siemens Magnetom Concerto 0.2T).

Развитие артериальной гипертензии у животных добивались путем наложения клипсы на левую ренальную артерию [22, 23].

Все экспериментальные процедуры выполняли в соответствии с правилами Хельсинской декларации о гуманном обращении с экспериментальными животными [24]. Результаты представлены как среднее ± ошибка. Изменения в уровне ср.АД и тестостерона в крови представлены в абсолютных единицах. Различия от базальных значений оценивали с помощью Wilcoxon test, межгрупповые различия Mann-Whitney test и ANOVA-2. Различия считались достоверными при $p < 0.05$ для всех серий экспериментов.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1, 2 показана динамика изменений ср.АД у крыс обоего пола на протяжении 4 месяцев проживания животных в условиях социального стресса (высокий уровень АД выделен жирным). Эксперимент был поставлен на 53 самках и 52 самцах белых крыс. Каждый месяц после начала исследований у части животных проводили измерения АД.

Результаты исследования показали, что на протяжении 4 месяцев развитие АГ происходило этапами, когда наиболее яркие результаты наблюдались спустя 4 месяца исследования. К этому сроку уровень АД был наиболее высоким у всех испытуемых животных. При этом устойчивость самцов к формированию гипертензивного статуса была менее выраженной, чем у самок, о чем судили по численности особей с высоким уровнем АД и его уровню (см. табл. 1, 2).



Таблица 1

Индивидуальные значения среднего артериального давления (мм рт. ст.) у самок крыс на протяжении 4 месяцев стрессирования

Контроль (n = 10)	Период исследования			
	I месяц (n=12)	II месяц (n=10)	III месяц (n=10)	IV месяц (n=11)
Индивидуальные значения				
98	101	121	131	133
94	99	125	126	141
95	105	120	128	125
97	96	124	122	127
100	109	104	124	130
101	99	102	131	128
98	106	106	106	126
106	102	98	109	155
103	93	96	102	142
97	89	98	102	138
	101			139
	104			

Таблица 2

Индивидуальные значения среднего артериального давления (мм рт. ст.) у самцов крыс на протяжении 4 месяцев стрессирования

Контроль (n=10)	Период исследования			
	I месяц (n=10)	II месяц (n=10)	III месяц (n=10)	IV месяц (n=12)
Индивидуальные значения				
102	101	129	148	175
104	99	134	142	163
99	105	131	137	158
96	96	140	139	167
108	109	142	131	145
101	99	138	141	139
102	106	133	140	177
103	102	101	149	133
94	93	100	109	148
92	89	109	107	151
				172
				154

Исследование уровня тестостерона в крови у самцов и самок крыс на протяжении 4 месяцев наблюдения за АД позволило выявить, что у самок уровень тестостерона оставался в пределах нормы даже в условиях устойчивого повышения уровня АД (табл. 3). У самцов, уровень тестостерона снижался, однако только к 4 месяцу исследования, когда АГ прогрессировала (табл. 4).

Таким образом, представленные результаты, свидетельствуют о том, что хронический психоэмоциональный стресс выполняет пусковую роль в формировании АГ.

Важно выделить следующий факт. Учитывая, что средняя продолжительность жизни крыс – 24–30 месяцев, 4 месяца нахождения

животных в условиях социального стресса составляет 1/6–1/7 от их жизни. По отношению к человеку это составляет 10–15 лет его жизни. Полученные результаты органично согласуются с данными других исследователей, в которых высказывается мнение, что долговременные социальные стрессы, включая нервные нагрузки на работе, семейные конфликты и др., сопровождаются развитием АГ и могут расцениваться как ключевая причина в генезе данного заболевания [25–27]. Ярким примером влияния хронического стресса на развитие АГ являются данные, полученные группой ленинградских ученых, в которых была выявлена широкая распространенность АГ у военнослужащих Ленинградского фронта во время Великой Отечественной войны.



Таблица 3

Индивидуальные значения уровня тестостерона (нг/мл) в крови у самок крыс на протяжении 4 месяцев стрессирования

Контроль (n=10)	Период исследования			
	I месяц (n=10)	II месяц (n=10)	III месяц (n=10)	IV месяц (n=10)
Индивидуальные значения				
0.22	0.17	0.21	0.25	0.18
0.20	0.14	0.21	0.22	0.16
0.19	0.24	0.21	0.21	0.19
0.23	0.20	0.18	0.19	0.22
0.22	0.21	0.24	0.17	0.23
0.18	0.19	0.23	0.18	0.24
0.25	0.22	0.20	0.20	0.27
0.17	0.22	0.15	0.21	0.20
0.25	0.24	0.20	0.23	0.17
0.24	0.16	0.22	0.24	0.14

Таблица 4

Индивидуальные значения уровня тестостерона (нг/мл) в крови у самцов крыс на протяжении 4 месяцев стрессирования

Контроль (n=10)	Период исследования			
	I месяц (n=10)	II месяц (n=10)	III месяц (n=10)	IV месяц (n=10)
Индивидуальные значения				
3.05	3.15	3.02	2.95	2.05
3.07	3.04	3.00	2.97	2.17
2.96	3.06	3.06	2.79	2.06
3.11	2.78	3.17	3.19	1.87
2.82	2.94	3.02	3.09	2.02
3.05	2.97	3.15	3.07	2.05
3.03	3.08	3.00	3.02	1.83
2.92	3.12	3.02	3.12	2.72
2.88	3.16	3.15	3.18	2.48
3.00	3.06	3.01	3.03	2.53

В исследованиях на социальных животных также показана важная роль длительного эмоционального стресса в формировании АГ. В [28] описывается экспериментальное моделирование развития АГ у гамадрилов-павиан. Пребывание вожака стаи в течение нескольких месяцев в клетке, расположенной напротив от его колонии, сопровождалось развитием у него устойчивой АГ и последующим инфарктом миокарда с летальным исходом.

Нами было также наглядно показано, что у самок и самцов андрогены не играют принципиальной роли в запуске патологических стресс-индуцированных процессов, приводящих к развитию АГ. У самцов снижение уровня тестостерона наблюдается только на фоне прогрессирования болезни и, очевидно, является следствием нарушения микроциркуляции тканей, включая нервные центры регуляции секреции мужских половых гормонов. Учитывая тот факт, что степень выраженности АГ у самцов выше

как по численности особей с высоким АД так и по уровню АД можно предположить наличие у них более грубых нарушений регуляторных механизмов управления сосудистым тонусом, что отмечается и другими исследователями [3, 29, 30]. Это отражается на снижении секреции тестостерона – как проявление последствий хронической гипоксии тканей в условиях высокого АД.

На следующем этапе исследований мы изучали, как меняется уровень АД и концентрация тестостерона в крови у крыс обоего пола в условиях стресс-индуцированного развития геморрагического инфаркта мозга.

На основе магнитно-резонансной томографии и гистологического анализа нами было показано, что у всех крыс через 24 ч после воздействия сильным звуком развивались мелкоочаговые геморрагии в разных областях мозга (рис. 2, 3). При этом средняя площадь локальных геморрагий в мозге у самцов была выше, чем у самок (0.093 ± 0.03 против 0.054 ± 0.02 , $p < 0.05$).

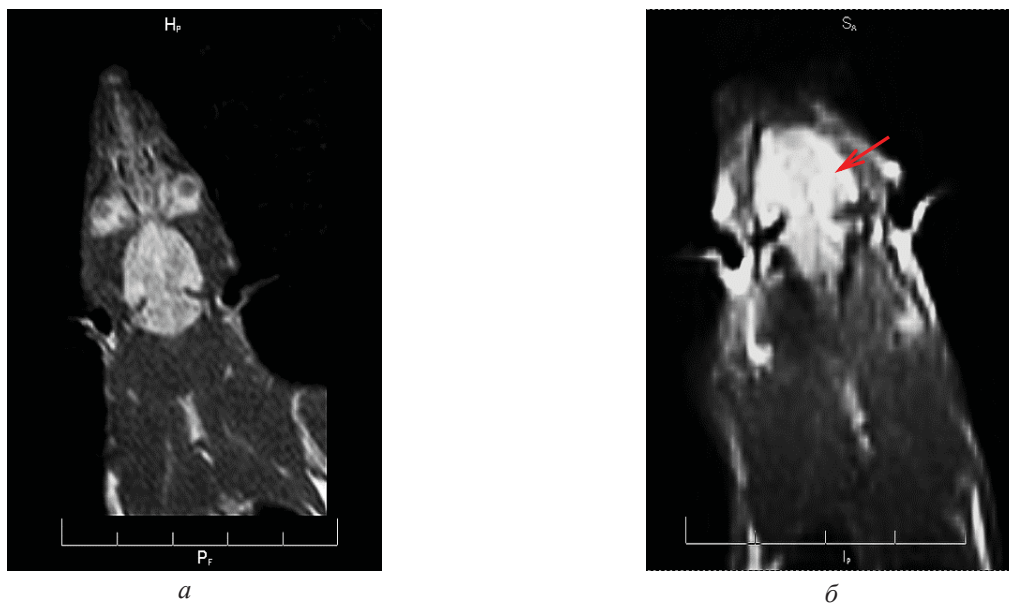


Рис. 2. МРТ-изображение головного мозга крыс в состоянии нормы (а) и после воздействия тяжелого стресса, вызывающего развитие интракраниальных геморрагий (б). Стрелкой показаны участки головного мозга крыс с повышенными МР-сигналами (признаки геморрагического пропитывания тканей мозга)

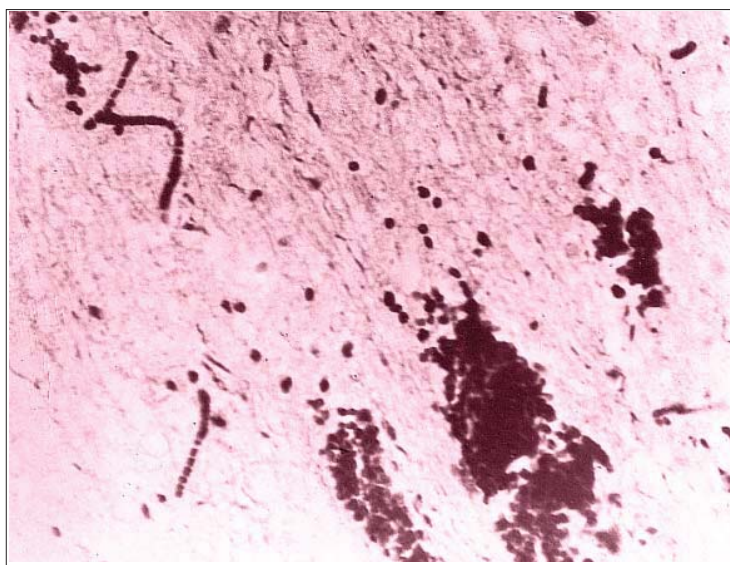


Рис. 3. Мелкоочаговые геморрагии в коре головного мозга крыс после звукового стресса. Железный гематоксилин $\times 200$

Результаты исследования показали, что звуковой стресс индуцировал разрывы сосудов головного мозга на фоне резкого увеличения уровня периферического АД. При этом у самцов стресс-индуцированная АГ была значительно более выраженной, чем у самок. Так, уровень АД у стрессированных самцов с интракраниальными геморрагиями был в 1,4 раза выше, чем у таковых самок (242 ± 9 мм рт. ст. против 173 ± 7 мм рт. ст.,

$p < 0.05$). Причем на фоне резкого повышения уровня АД концентрация тестостерона в крови не изменялась как у самцов, так и у самок. На следующие сутки после стресса у животных развивалась гипотензия. Различия в пост-геморрагическом снижении АД не отмечалось между самками и самцами. Однако в условиях гипотензии у животных обоего пола, перенесших инфаркт мозга, резко снижался уровень тестостерона в крови (табл. 5).



Таблица 5

Изменения уровня среднего артериального давления и тестостерона в крови у самок и самцов крыс, подвергнутых воздействию тяжелого звукового стресса

Пол животных, n=10	Среднее артериальное давление, мм рт. ст.			Уровень тестостерона в крови, нг/мл		
	До стресса	На фоне стресса	После стресса	До стресса	На фоне стресса	После стресса
Самки	102±4	173±7*	83±9*	0.27±0.02	0.24±0.04	0.12±0.01*
Самцы	115±5	242±9*†	90±6*	3.05±0.05	3.00±0.04	1.12±0.04*

Примечание. $p < 0.05$ vs: * – базальных значений; † – относительно самок.

Заключение

Стрессы – хронический (для мужского организма) и тяжелый (для мужского и женского организма) – являются важными факторами в подавлении секреции тестостерона. Самцы по сравнению с самками более чувствительны к различным видам стресса по показаниям уровня тестостерона в крови. Умеренное снижение секреции тестостерона у них наблюдается уже в условиях хронических стрессов, в то время как у женских особей данные изменения отмечаются только при тяжелых стрессах. Важно отметить, что запредельные стрессы с одинаковой интенсивностью воздействуют на продукцию тестостерона как в мужском, так и в женском организме. Индуцированные стрессом изменения в уровне артериального давления в содержании тестостерона в крови не сопряжены напрямую друг с другом. Подавление секреции тестостерона отмечается как при высоком уровне артериального давления, например в условиях хронического стресса, так и при низких показателях данного параметра, например на фоне запредельного стресса, сопровождающего развитие «сосудистых катастроф», таких как геморрагический инфаркт мозга.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-00526а) и гранта Президента РФ (МД-2216.2014.4).

Список литературы

1. Кобрин В. И. Механизмы действия эстрогенов на сердечно-сосудистую систему // Вестн. аритмологии. 2000. № 19. С. 72–83.
2. Reckelhoff J. F. Gender differences in the regulation of blood pressure // Hypertension. 2001. Vol. 37. P. 1199–1223.
3. Reckelhoff J. F. Sex steroids, cardiovascular disease and hypertension // Hypertension. 2005. Vol. 45. P. 170–180.
4. Orshal J. Gender, sex hormones, and vascular tone // Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol. 2004. Vol. 286. P. R233–R249.
5. Jones R., Malkin C. J., Channer K. S. Low levels of endogenous androgens increase the risk of atherosclerosis in elderly men : further supportive data // J. Clin. Endocrinol. Metab. 2003. Vol. 88. P. 1403–1404.
6. Malkin C., Malkin C. J. Testosterone as a protective factor against atherosclerosis-immunomodulation and influence upon plaque development and stability // J. Endocrinol. 2003. Vol. 178. P. 373–380.
7. Liu P. Y., Death A. K., Handelsman D. J. Androgens and Cardiovascular Disease // Endocrin. Rev. 2003. Vol. 24. P. 313–340.
8. Wu F. C. W. Androgens and Coronary Artery Disease // Endocrin. Rev. 2003. Vol. 24. P. 183–217.
9. Sader M. A., Celermajer D. S. Endothelial function, vascular reactivity and gender differences in the cardiovascular system // Celermajer Cardiovasc. Res. 2002. Vol. 53. P. 597–604.
10. Braunstein G. D. Safety and efficacy of a testosterone patch for the treatment of hypoactive sexual desire disorder in surgically menopausal women : randomized placebo-controlled trial // Arch. Intern. Med. 2005. Vol. 165. P. 1582–1589.
11. Buster J. E., Kingsberg S. A., Aguirre O. Testosterone patch for low sexual desire in surgically menopausal women : A randomized trial // Obstet Gynecol. 2005. Vol. 105. P. 944–952.
12. Chester A. H., Jiang C., Borland J. A., Yacoub M. H., Collins P. Oestrogen relaxes human epicardial coronary arteries through non-endothelium-dependent mechanisms // Coron. Art. Dis. 1995. Vol. 6. P. 417–422.
13. Nathorst-Boos J., Floter J. A., Jarcander-Rollf M. Treatment with percutaneous testosterone gel in postmenopausal women with decreased libido-effects on sexuality and psychological well-being // Maturates. 2006. Vol. 53. P. 11–18.
14. Kumai T., Tanaka M., Watanabe M. Influence of androgens on tyrosine hydroxylase mRNA in adrenal medulla of spontaneously hypertensive rats // Hypertension. 1995. Vol. 26. P. 208–212.
15. Ishikura F., Asanuma T., Beppu. S. Low testosterone levels in patients with mild hypertension recovered after antidepressant therapy in a male climacterium clinic // Hypertens Res. 2008. Vol. 31, № 2. P. 243–248.
16. Шарваде Г. Г. Андроген-дефицитное состояние и сердечные сосудистые заболевания : актуальные вопросы в коморбидности в клинической практике // Рац. фармакотерапия в кардиологии. 2010. Т. 6, № 4. С. 532–538.
17. WHO, a global brief on hypertension // Document number : WHO/DCO/WH/2013.2.



18. *Leslie A.* Sex is a potent modifier of the cardiovascular system // *J. Clin. Invest.* 2003. Vol. 112. P. 302–307.
19. *Oparyl S.* Pathogenesis of Hypertension // *Ann. of Intern. Med.* 2003. Vol. 139. P. 761–776.
20. Пат. 2409872 РФ. Способ моделирования стресс-индуцированной гипертонии / Семячкина-Глушковская О. В., Анищенко Т. Г., Бердникова В. А. и др.; Заявл. 20091333550 от 07.09.2009; опубл. 20.01.2011; Бюл. № 2.
21. *Romanova T.* The method of modeling of cerebral hematoma // *Patl. Fiziol.* 1989. Vol. 3. P. 80–91.
22. Пат. 68280 РФ. Приспособление для моделирования экспериментальной почечной гипертонии / Семячкина-Глушковская О. В., Анищенко Т. Г.; Заявл. 2007128705 от 25.07.2007; опубл. 20.09.2007; Бюл. № 32.
23. *Semyachkina-Glushkovskaya O., Anishchenko T., Kapralov S., Novikov R., Skvortcov K.* Sex differences in cardiovascular control by nitric oxide in normotensive and hypertensive rats at rest and during stress // *Health.* 2010. Vol. 2, № 8. P. 897–905.
24. Committee for the Update of the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals, Institute for Laboratory Animal Research, Division on Earth and Life Studies, National Research Council of the National Academies. Guide for the care and use of laboratory animals. Eighth edition. Washington: The National Academies Press, 2011. [Accessed 28 Feb 2012].
25. *Ming E., Adler G., Kessler R.* Cardiovascular reactivity to work stress predicts subsequent onset of hypertension: the air traffic controller health change study // *Psychosomatic Medicine.* 2004. Vol. 66. P. 459–465.
26. *Dimsdale J.* Psychological stress and cardiovascular diseases // *J. Am. Coll. Cardiol.* 2008. Vol. 51. P. 1237–1246.
27. *Kanel R. Von.* Psychological distress and cardiovascular risk: What ate the link? // *J. Am. Coll. Cardiol.* 2008. Vol. 52. P. 2163–2165.
28. *Судаков К. В., Умрюхин П. Е.* Системные основы эмоционального стресса. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 112 с.
29. *Reckelhoff J. F., Granger J. P.* Role of androgens in mediating hypertension and renal injury // *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* 1999. Vol. 26. P. 127–131.
30. *Stefanovska A., Bracic M.* Physics of the human cardiovascular system // *Contemp. Phys.* 1999. Vol. 40. P. 31–55.

УДК 595.782

ИТОГИ ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ФАУНЫ ЧЕШУЕКРЫЛЫХ (INSECTA: LEPIDOPTERA) ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

В. В. Аникин¹, В. В. Золотухин², С. А. Сачков³

¹Саратовский государственный университет

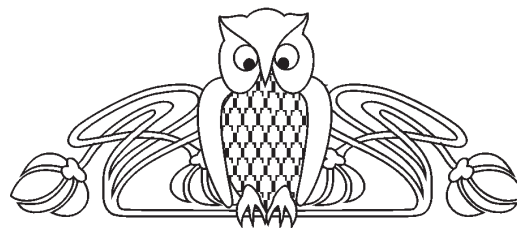
E-mail: AnikinVasiliiv@mail.ru

²Ульяновский государственный педагогический университет

E-mail: v.zolot@mail.ru

³Самарский государственный университет

E-mail: satshk@samsu.ru



Представлено распределение 3489 видов чешуекрылых из 83 семейств по основным административным выделам региона. К базовому списку Э. Эверсмана добавлено 2209 видов, а 35 видов были удалены из списка как ошибочно определённые ранее, достоверно исчезнувшие в регионе или случайно завезённые. Среди вновь обнаруженных видов 2 оказались новыми для Европы и 3 – для России. Для областей региона было указано: для Калмыкии – 704 вида, Астраханской области – 537 видов; Волгоградской области – 1111; Саратовской области – 2301; Самарской области – 1651; Ульяновской области – 1946; Башкирии – 905, Уральской и Атырауской (вместе) областей Казахстана – 1211.

Ключевые слова: биоразнообразие, фауна, насекомые, чешуекрылые, Волго-Урал.

The Results of the Inventory of the Lepidoptera Fauna (Insecta: Lepidoptera) of the Volga-Ural Region

V. V. Anikin, V. V. Zolotuhin, S. A. Sachkov

Presents the distribution of 3489 species of Lepidoptera from 83 families on the basic administrative units of the region. To the base list of E. Eversmann added 2209 species, 35 species were removed from the list as incorrectly identified previously, reliably disappeared in the region or accidentally introduced. Among the newly discovered species 2 were new for Europe and 3 for Russia. For the areas of the region were indicated: for Kalmykia – 704 species, Astrakhan region – 537 species; the Volgograd region – 1111; Saratov region – 2301; Samara region – 1651; Ulyanovsk region –



1946; Bashkiria – 905, Uralsk and Atyrau (together) regions of Kazakhstan – 1211.

Key words: biodiversity, fauna, insects, Lepidoptera, Volga-Ural Region.

Прошло больше 20 лет с момента начала работы настоящего коллектива авторов по изучению состава фауны чешуекрылых Волго-Уральского региона. Результаты исследований были представлены в цикле статей, опубликованных в германском журнале «Atalanta» [1–15], и выполнены в сравнительном плане с известной работой крупнейшего энтомолога Поволжья Александра Эдуарда Фридриха фон Эверсмманна [16]. Практически на момент начала наших исследований не было ни одной работы, которая по широте охвата региона и по количеству рассмотренных видов была бы сравнима с монографией Э. Эверсмманна. Вместе с тем за прошедшие 150 лет (к моменту начала выхода в свет авторских статей) природа региона подверглась сильному антропогенному воздействию. В результате одни виды, прежде всего степные или обитатели торфяных болот, исчезли с рассматриваемой территории, а другие, наоборот, мигрировали из сопредельных регионов и стали обычными элементами современной Волго-Уральской фауны. Авторы постарались представить современное состояние фауны всех семейств чешуекрылых Нижнего и Среднего Поволжья и Юго-Западного Приуралья. Некоторые части цикла публиковались в соавторстве с ведущими экспертами по отдельным группам (С. Ю. Синёв, А. Л. Львовский, А. В. Свиридов, Е. М. Антонова, П. Я. Устюжанин и др.). В административном отношении этот регион охватывает Калмыкию (данные по Калмыкии приводятся впервые), Астраханскую, Волгоградскую, Саратовскую, Самарскую, Ульяновскую области и Республику Башкортостан России, а также Уральскую и Атыраускую (Гурьевскую) области Северо-Западного Казахстана. При составлении списков нами учитывались только достоверно этикетированные материалы, собранные главным образом за последние 20–50 лет и представленные в российских и отчасти западноевропейских коллекциях. Из российских научных учреждений использовались коллекции Зоологического института РАН, Зоологического музея Московского университета, областных музеев указанных выше субъектов России и Казахстана, а также ряд частных коллекций.

В результате было указано 3489 видов из 83 семейств (в контексте системы, принятой авторами на тот момент). К базовому спи-

ску Эверсмманна было добавлено 2209 видов. 35 видов были удалены из списка как ошибочно определённые ранее, достоверно исчезнувшие в регионе или случайно завезённые (*Euchampsonia cristata* Butl.). Было установлено 9 новых синонимов, 1 новая комбинация и более 10 новых для науки видов. Среди вновь обнаруженных видов 2 оказались новыми для Европы и 2 – для России. Среди областей региона для Астраханской области было указано 537 видов; Волгоградской области – 1111; Саратовской области – 2301; Самарской области – 1651; Ульяновской области – 1946; Башкирии – 905 и Уральской и Атырауской (вместе) областей Казахстана – 1211.

Ниже представлены материалы, обобщающие все статьи цикла в статистическом аспекте. Наиболее общие данные, соответствующие отдельным частям цикла, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наиболее значительные дополнения к списку Э. Эверсмманна были сделаны по микрочешуекрылым (части 4, 6, 8–15). Из этих чешуекрылых Э. Эверсмманном было указано лишь 245 видов, а дополнения составили 1326 видов, что более чем в 5 раз увеличило имеющиеся данные. Вторым по значимости стал вклад в познание огнёвкообразных чешуекрылых. Здесь состав реальной фауны был увеличен почти в два раза. Значительными добавлениями к списку стали такие по «шелкопрядам и бражникам» (130 видов), пяденицам (161 вид) и совкам (289 видов), что в среднем лишь незначительно уступает количеству выявленных Э. Эверсмманном видов. Вклад по булавоусым чешуекрылым, как и ожидалось, оказался наименьшим (было добавлено лишь 39 видов), что связано с высокой коллекционной популярностью этой группы и, как следствие, их лучшей изученностью, даже в XIX веке.

Ряд видов был удален из списка в силу разных причин (*Euchloe simplonia* Frr., *Hipparchia pellucida* Stauder, *Satyrus actaea* Esp., *Pseudophilotes baton* Bgstr., *Lycaena baschkiria* Krul. (синоним *Maculinea arion* L.), Ochs., *P. escheri* Hbn., *P. admetus* Esp., *Jordanita tenuicornis* Z., *Adscita manni* Led., *Zygaena occitanica* de Villers, *Z. trifolii* Esp., *Sesia philanthiformis* Lasp., *Phragmataecia territa* Stgr., *Mirina christophi* Stgr., *Euchampsonia cristata* Butl., *Phalera bucephaloides* Ochs., *Hyles nicaea* de Prunner, *Rhodostrophia calabra* Petagna, *Nemoria melinaria* H.-S., *Euchloris volgaria* Gn. (теперь подвид к *E. smaragdaria* F.), *Ennomos alniaria* L., *E. effractaria* Frr.,



Таблица 1

Общая статистика фауны чешуекрылых региона, по данным цикла Anikin et al., 1993–2009 [1–15]

Части статей, №	Список Эверсманна	Всего	Добавлено	Исключено	Синонимизировано	Новые для Европы	Новые для России
1	160	199	39	8	1	–	–
2	180	310	130	12	–	–	–
3	209	370	161	7	–	–	–
4	24	415	391	5	–	–	–
5	346	635	289	3	–	2	1
6	10	72	62	–	–	–	–
7	139	403	264	–	–	–	–
8	5	97	92	–	1	–	1
9	131	509	378	–	6	–	–
10	20	87	67	–	–	–	–
11	18	96	78	–	2	–	–
12	7	61	56	–	–	–	–
13	3	43	37	–	–	–	–
14	1	65	64	–	–	–	–
15	26	127	101	–	–	–	–
Всего	1279	3489	2209	35	10	2	2

Ourapteryx persica Mén., *Yezognophos dilucidaria* Den. et Schiff., *Multicoloria gypsophilae* Chr. (синоним *M. vicinella* Z.), *M. paraspumosella* Toll, (синоним *M. cartilaginella* Chr.), *Carpochena delibutella* Chr. (синоним *C. squalorella* Z.), *C. sareptella* Toll (синоним *C. salicorniae* Hein. et Wck.), *Coleophora unicolorella* Toll, *Catocala optata* God., *Helicoverpa obsoleta* F., *Pseudohadena minuta* Pnglr.). Большая часть из них удалена вследствие ошибочного определения предыдущими авторами, часть – из-за случайного завоза, часть – из-за изменения таксономического статуса, а несколько видов, по-видимому, в регионе исчезли по экологическим причинам.

Из вновь установленной синонимии следует назвать *Lycaena baschkiria* Ktul. (синоним *Phengaris arion* L.), *Bucculatrix caspica* Puplesis et Sruoga (синоним *B. ulmifoliae* Hering), *Tortrix tripsiana* Ev. (синоним *Phtheochroa inopiana* Hw.), *T. graphitana* Ev. (синоним *Capricornia boisduvaliana* Dup.), *Cacoecia gilvana* Ev. (синоним *Choristoneura diversana* Hbn.), *Paedisca cervana* Ev. (синоним *Epiblema costipunctanum* Hw.), *Selenodes dalecarliana* Gn. (синоним *Olethreutes externa* Ev.), *Grapholitha sareptana* H.-S. и *G. cuphulana* (синоним *Epibaetra immundana* Ev.), *Choreutes pullulalis* Ev. (синоним *Tebenna bjerkanndrella* Thnb.), *Zarcinia melano-*

cestas Meyr. (синоним *Galactica walsinghami* Car.). Кроме того, была установлена новая комбинация *Epiblema sarmatana fuchsiana* Roessler. Среди обнаруженных видов два вида оказались новыми для Европы: *Resapamea hedeni* Graes. и *Phidrimana amurensis* Stgr. Ещё три вида стали новыми для России: *Nycteola siculana* Fuchs, *Tinagma balteolellum* F.R. и *Pterolonche inspersa* Stgr.

Среди областей региона наиболее полно оказалась изучена Саратовская область (2301 вид), а наименее – Астраханская (537). Разница связана не только с природно-экологическими характеристиками этих регионов, но и с интенсивностью изучения и акцентами на отдельные группы чешуекрылых. В табл. 2 представлены количественные результаты изучения фауны региона по областям и отдельным семействам (система высших таксонов представлена на время начала публикации цикла). Порядок размещения областей соответствует принятому нами в цикле статей, а семейства размещены по убыванию числа видов, так как система семейств отличается от современной.

Как видно из табл. 2, самыми крупными семействами оказываются совки (в традиционном понимании), листовёртки и пяденицы. Из микрочешуекрылых ощутимо лидируют выемчатокрылые моли и моли-чехлоноски.



Таблица 2

Богатство фаун отдельных регионов района исследований

Семейство	Калмыкия	Астраханская обл.	Волгоградская обл.	Саратовская обл.	Самарская обл.	Ульяновская обл.	Башкирия	Казахстан	Всего
Noctuidae	211	122	189	436	299	304	176	373	635
Tortricidae	83	73	142	434	184	278	127	142	509
Geometridae	70	46	47	210	213	246	212	140	370
Gelechiidae	16	12	78	151	89	86	3	40	215
Coleophoridae	55	63	105	116	71	88	15	47	195
Phycitidae	24	26	63	89	44	65	1	40	149
Pyraustidae	10	21	34	62	54	63	2	32	105
Gracillariidae	–	2	11	43	50	55	1	16	75
Nepticulidae	6	4	7	3	26	61	–	4	71
Pterophoridae	12	2	22	43	26	36	3	20	70
Elachistidae	1	2	2	16	16	32	9	–	65
Tineidae	14	5	23	45	38	37	4	21	62
Lycaenidae	21	13	36	54	49	41	55	35	60
Crambidae	20	7	11	34	21	28	2	17	54
Depressariidae	3	1	9	24	19	37	4	19	51
Nymphalidae	12	6	34	46	40	37	44	26	48
Arctiidae	12	11	26	39	37	36	26	23	47
Scythrididae	7	3	8	13	8	21	8	1	46
Satyridae	12	10	20	35	31	24	34	9	42
Sesiidae	8	8	11	28	11	16	12	15	40
Notodontidae	2	8	22	32	27	28	19	15	36
Psychidae	2	3	22	26	12	12	8	22	33
Oecophoridae	4	4	9	17	10	13	1	11	28
Zygaenidae	–	6	20	27	18	19	14	9	27
Adelidae	3	–	1	11	10	15	9	2	26
Sphingidae	10	14	22	21	19	20	15	16	25
Hesperiidae	10	5	18	21	17	16	21	9	23
Lasiocampidae	6	13	11	17	15	15	11	17	22
Yponomeutidae	3	–	7	11	12	14	1	2	21
Ypsolophidae	–	–	5	14	13	12	5	–	20
Pieridae	15	9	17	20	18	17	16	12	20
Bucculatricidae	–	2	4	12	10	12	–	–	17
Cosmopterigidae	4	5	4	5	2	7	2	8	17
Lymantriidae	5	7	12	14	12	12	8	12	17
Ethmiidae	4	3	7	8	5	7	4	5	15
Pyralidae	5	2	2	12	8	8	4	7	15
Cossidae	7	6	13	8	7	7	3	8	13
Argyresthiidae	–	–	–	7	7	8	1	–	12
Epermeniidae	–	–	–	8	5	3	1	1	10
Lyonetiidae	–	–	2	4	6	9	1	–	10
Momphidae	1	–	–	3	2	8	–	5	10
Thyatiridae	–	1	2	8	6	8	7	–	8
Nolidae	2	2	3	4	4	6	2	2	8



Окончание табл. 2

Семейство	Калмыкия	Астраханская обл.	Волгоградская обл.	Саратовская обл.	Самарская обл.	Ульяновская обл.	Башкирия	Казахстан	Всего
Eriocraniidae	–	–	–	6	3	5	–	–	7
Choreutidae	1	1	1	3	6	4	1	2	7
Hepialidae	2	–	1	4	3	5	1	2	6
Prodoxidae	–	–	–	1	2	3	3	–	6
Brachodidae	1	2	5	4	2	1	–	2	6
Glyphipterigidae	–	–	–	4	3	4	–	–	6
Chrysopeleiidae	2	3	2	3	2	2	–	1	6
Drepanidae	–	–	3	5	5	5	2	1	6
Syntomidae	2	3	4	4	3	3	2	6	6
Acrolepiidae	1	1	–	5	1	1	–	1	5
Douglasiidae	–	–	–	1	–	2	–	3	5
Ochsenheimeriidae	1	1	2	2	2	5	1	4	5
Amphisbatidae	–	–	1	1	4	1	1	1	5
Galleriidae	2	2	–	5	4	4	–	–	5
Papilionidae	2	2	4	5	5	5	4	4	5
Micropterigidae	–	–	–	–	1	2	3	–	4
Tischeriidae	–	–	–	3	4	2	–	3	4
Opostegidae	1	1	1	1	–	3	1	–	4
Symmocidae	2	–	3	1	2	–	–	1	4
Agonoxenidae	–	–	–	3	1	3	1	1	4
Alucitidae	–	–	1	–	2	1	–	–	4
Saturniidae	–	1	3	3	2	2	2	3	4
Incurvariidae	–	–	–	2	3	2	1	–	3
Plutellidae	1	1	1	2	1	2	1	–	3
Chimabachidae	–	–	1	2	3	1	–	–	3
Blastobasidae	–	–	–	3	2	1	–	–	3
Heliozelidae	1	1	–	1	–	–	–	–	2
Hieroxestidae	1	2	2	2	–	1	–	–	2
Galacticidae	1	1	–	–	–	–	–	2	2
Limacodidae	–	–	1	1	2	2	–	1	2
Lemoniidae	–	–	1	2	2	2	2	1	2
Endromidae	–	–	–	1	1	1	2	–	2
Euplocamidae	–	–	1	1	–	–	–	–	1
Eriocottidae	1	–	1	1	–	–	–	–	1
Lypusidae	–	–	–	1	1	1	–	1	1
Roeslerstammiidae	–	–	–	1	1	1	–	–	1
Batrachedridae	–	–	–	1	1	1	1	1	1
Stathmopodidae	–	–	–	–	1	1	–	1	1
Holcopogonidae	1	1	1	1	–	–	–	–	1
Thyrididae	–	–	–	1	1	1	1	–	1
Nemeobiidae	–	–	–	1	–	–	–	–	1
Epiplémidae	–	–	–	1	–	–	–	–	1
Dilobidae	–	1	1	1	1	1	–	1	1
Pterolonchidae	1	–	–	–	–	–	–	–	1



Большинство семейств представлено небольшим числом видов, а многие – единичными видами. По ряду семейств, например Nepticulidae, ощущается крайняя неравномерность в обследовании отдельных областей, за исключением Ульяновской и отчасти Самарской областей, где исследовались поврежденные их гусеницами листья растений. Подробный анализ данных, приведенных в табл. 2, в связи с дефицитом места и изменившейся системой макротаконов чешуекрылых представляется крайне затруднительным.

За время публикации этого цикла (20 лет) был собран обширный дополнительный материал, уточнились данные по распространению, фенологии и кормовым связям. Для большинства областей списки видов существенно увеличились. Для Калмыкии приводится 704 вида и одно новое семейство – Pterolonchidae, и не только для региона, но и для России в целом [17]. За недавнее время с территории исследований было описано довольно много новых для науки видов, особенно с Южного Урала, главным образом усилиями финских коллег. Исследование статуса некоторых малоизвестных видов потребовало выделения лектотипов, что сейчас осуществляется параллельно с обработкой новых данных. Это может привести к установлению новой синонимии, что также отразится на итоговом списке. Все новые данные после приведения их в порядок и надлежащей обработки будут добавлены к общему списку и предполагаются к опубликованию в виде обобщенной сводки с учетом обсуждающейся в литературе новейшей системы отряда Lepidoptera.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-04-01045 «Генезис и основные тренды трансформации лепидоптерофауны Поволжья: систематизация знаний, мониторинг и тенденции изменений в свете 200-летней истории изучения»).

Список литературы

1. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 1. Rhopalocera // Atalanta. 1993. Vol. 24, № 1/2. P. 89–120.
2. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 4. Coleophoridae, Gelechiidae, Symmocidae and Holcopogonidae (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 1999. Vol. 29, № 1/4. P. 295–336.
3. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 2. Bombyces and Sphingae (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2000. Vol. 31, № 1/2. P. 265–292.
4. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V., Antonova E. M. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later: changes and additions. Part 3. Geometridae (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2000. Vol. 31, № 1/2. P. 292–326.
5. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later: changes and additions. Part 5. Noctuidae (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2000. Vol. 31, № 1/2. P. 327–367.
6. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 6. Tineoidea (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2000. Vol. 31, № 1/2. P. 368–376.
7. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V., Ustjuzhanin P. Ya. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later: changes and additions. Part 7. Pyrales et Pterophores (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2003. Vol. 34, № 1/2. P. 223–250.
8. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 8. Gracillarioidea (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2004. Vol. 35, № 1/2. P. 141–151.
9. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V., Nedoshivina S. V., Trofimova T. A. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 9. Tortricidae // Atalanta. 2006. Vol. 37, № 3/4. P. 409–445.
10. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V., Lvovsky A. L. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 10. Oecophoridae s.l. // Atalanta. 2006. Vol. 37, № 3/4. P. 446–456.
11. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later: changes and additions. Part 11. Epemenoidea, Yponomeutoidea, Choreutidae et Galacticidae (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2006. Vol. 37, № 3/4. P. 457–467.
12. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 12. Ethmiidae et Scytrididae (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2007. Vol. 38, № 1/2. P. 279–291.
13. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V., Sinev S. Yu. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 13. Momphidae s.l. (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2007. Vol. 38, № 1/2. P. 293–300.
14. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 14. Elachistidae. (Insecta, Lepidoptera) // Atalanta. 2007. Vol. 38, № 3/4. P. 395–402.
15. Anikin V. V., Sachkov S. A., Zolotuhin V. V. «Fauna Lepidopterologica Volgo-Uralensis» 150 years later : changes and additions. Part 15. Monotrysis // Atalanta. 2009. Vol. 40, № 1/2. P. 303–311.
16. Eversmann E. Fauna lepidopterologica Volgo-Uralensis. Casani, 1844. 633 p.
17. Аникин В. В., Синёв С. Ю. Новое для фауны России семейство Pterolonchidae (Lepidoptera) и ландшафтно-биотопическая приуроченность вида *Pterolonche dispersa* Staudinger, 1859 // Поволж. экол. журн. 2011. № 2. С. 70–74.

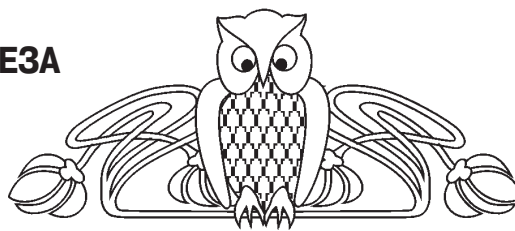


УДК 633.11: 581.19

ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ОРГАНОВ ПШЕНИЦЫ ПО СОДЕРЖАНИЮ ПИГМЕНТОВ ФОТОСИНТЕЗА

С. А. Степанов, Е. Л. Гагаринский, М. Ю. Касаткин, Н. С. Ильин

Саратовский государственный университет
E-mail: hanin-hariton@yandex.ru



Приведены данные по определению содержания пигментов фотосинтеза (хлорофиллов и каротиноидов) в листьях и верхнем междоузлии стебля яровой мягкой пшеницы в момент цветения. Установлено различие по количеству пигментов в разных зонах листовой пластинки флагового листа у исследуемых сортов: хлорофиллов – 0,72–5,1; каротиноидов – 0,37–1,3 мг/г сырой массы. Выявлено возрастание содержания пигментов от нижней к верхней зоне влагалища флагового листа и междоузлия. Максимальное содержание хлорофиллов и каротиноидов наблюдалось у изученных сортов пшеницы в пластинках листьев разных метамеров побега.

Ключевые слова: хлорофилл, каротиноид, лист, стебель, пшеница, сорт.

Heterogeneity of Bodies Wheat under the Maintenance of Pigments Photosynthesis

S. A. Stepanov, E. L. Gagarinckiy,
M. Yu. Kasatkin, N. S. Ilyin

Data by definition of the maintenance of pigments of photosynthesis (a chlorophyll and carotenoid) in leaves and top междоузлия a stalk of summer soft wheat at the moment of flowering are cited. Distinction by quantity of pigments in different zones of a plate top leaf at investigated grades is established: a chlorophyll – 0,72–5,1; carotenoid – 0,37–1,3 mg/g of fresh weight. Increase of the maintenance of pigments from bottom to the top zone of a vagina top leaf and междоузлия is revealed. The maximum maintenance of a chlorophyll and carotenoid was observed at the studied cultivars of wheat in plates of leaves different metamers of shoot.

Key words: chlorophyll, carotenoid, metamer, leaf, stalk, wheat, cultivar.

Пигменты фотосинтеза, хлорофиллы и каротиноиды, агрегированные в составе светособирающих комплексов и реакционных центров фотосистем хлоропластов, выступают в качестве ведущих компонент в восприятии и аккумуляции энергии света в энергию химических связей. Отмечена положительная зависимость между содержанием пигментов фотосинтеза и интенсивностью фотосинтеза, достигаемой максимума у пшеницы при содержании хлорофилла до 4–5 мг на 1 дм² листьев [1, 2].

Содержание хлорофилла является наследуемым сортовым признаком, но зависит также от внешних условий, прежде всего минерального питания, температуры, водного баланса. Эндо-

генным регулятором фотосинтетических реакций выступают донорно-акцепторные отношения, где фотосинтезу отводится роль исполнительного элемента [3].

В проростках пшеницы уже к концу первого светового дня после всходов отмечается завершение этапа быстрого накопления хлорофиллов, а содержание каротиноидов возрастает примерно в два раза по сравнению с этиолированными растениями. В последующем может наблюдаться варьирование в содержании хлорофилла в пластинке листьев с достижением максимума по завершении их роста. От нижнего к верхнему листу содержание хлорофилла, как правило, возрастает и максимально оно обычно у флагового листа перед колошением. Для пшеницы характерно накопление большого количества хлорофилла не только в листовых пластинках, но и в листовых влагалищах, солоmine и колосе [4].

Сравнительный анализ содержания пигментов фотосинтеза в листьях и других органах яровой мягкой пшеницы саратовской селекции, за небольшим исключением [5], не проводился. В связи с этим представляло интерес определение качественного состава пигментов фотосинтеза и их количества в пластинке и влагалище листьев, колосонесущем междоузлии на примере группы сортов яровой мягкой пшеницы саратовской селекции.

Материал и методы исследования

В качестве объекта изучения выбраны сорта яровой мягкой пшеницы селекции НИИ СХ Юго-Востока. Для определения содержания пигментов фотосинтеза (хлорофиллов *a* и *b*, каротиноидов) верхнюю, среднюю и нижнюю части пластинок и влагалищ листьев, колосонесущего междоузлия стебля массой 0,07 – 0,08 г ($n = 3-4$) тщательно растирали в фарфоровой ступке с небольшим количеством 100%-ного ацетона (2–3 мл), чистого кварцевого песка и мела. После настаивания (2–3 мин) экстракт переносили на стеклянный фильтр № 3 и фильтровали в колбу Бунзена, соединенную с вакуумным насосом НВМ-1,5. Экстракцию пигментов небольшими порциями



чистого растворителя повторяли на фильтре 3–4 раза до полного извлечения пигментов. Концентрацию пигментов рассчитывали по уравнениям, составленным на основании экспериментально полученных с помощью спектрофотометра LEKI SS2109UV удельных коэффициентов поглощения для 100%-ного ацетона [6]:

$$\begin{aligned} C_{\text{хл.а}} &= 9,784 \times E_{662} - 0,990 \times E_{644}, \\ C_{\text{хл.б}} &= 21,426 \times E_{644} - 4,650 \times E_{662}, \\ C_{\text{хл.а+хл.б}} &= 5,134 \times E_{662} + 20,436 \times E_{644}, \\ C_{\text{кар}} &= 4,695 \times E_{440,5} - 0,268 (C_{\text{хл.а}} + C_{\text{хл.б}}). \end{aligned}$$

Установив концентрацию пигмента в вытяжке, определяли его содержание в исследуемом материале с учетом объема вытяжки и веса пробы: $A = C \times V / P \times 1000$, где C – концентрация пигментов, мг/л; V – объем вытяжки пигментов, мл; P – навеска растительного материала, г; A – содержание пигмента в растительном материале в мг/г сырой массы. Статистическую обработку результатов исследований проводили с использованием пакета прикладных программ Microsoft Office Excel 2007.

Результаты и их обсуждение

При оценке содержания пигментов фотосинтеза (хлорофиллов a и b , каротиноидов) у пшеницы чаще используют пластинку листа или её фрагмент, взятый из средней части. Информация о количестве пигментов в других органах

растения, также участвующих в аккумуляции света и синтезе продуктов фотосинтеза, представлена фрагментарно. Не отражает в полной мере действительное содержание пигментов в пластинке листа их определение только в отдельных его зонах, учитывая особенности роста листьев пшеницы [7].

Как показали проведенные исследования, содержание пигментов фотосинтеза в разных зонах листовой пластинки флагового листа является специфичным признаком для каждого из исследуемых сортов и составляет в целом по группе: хлорофиллов – от 0,72 до 5,1 мг/г сырой массы (табл. 1); каротиноидов – от 0,37 до 1,3 мг/г сырой массы. У 4 сортов из 9 максимальное содержание хлорофиллов наблюдалось в верхней зоне листовой пластинки, у 2 сортов – в средней зоне, 3 сортов – в нижней зоне пластинки листа (см. табл. 1). Распределение сортов по количеству каротиноидов в разных зонах пластинки флагового листа было несколько иным: у 5 сортов из 9 их максимум приходился на среднюю зону, у остальных сортов – на нижнюю и верхнюю зоны пластинки. Выявленные сортовые особенности по содержанию пигментов фотосинтеза в разных зонах листовой пластинки отражают, возможно, степень устойчивости мезофилла к высокой температуре и недостатку влаги, на что обращалось внимание в некоторых работах [4, 8].

Таблица 1

Содержание хлорофиллов в разных зонах пластинки флагового листа яровой мягкой пшеницы, мг/г сырой массы

Сорт	Год районирования	Зона пластинки листа		
		нижняя	средняя	верхняя
Саратовская 42	1973	3,22±0,10	3,98±0,12	4,21±0,14
Альбидум 31	1994	2,82±0,09	3,85±0,12	4,13±0,11
Прохоровка	1996	2,89±0,08	2,32±0,07	0,72±0,04
Белянка	1999	4,72±0,14	3,18±0,10	4,4±0,12
Добрыня	2002	4,9±0,13	4,29±0,12	3,11±0,10
ЮВ-4	2002	1,09±0,04	3,16±0,10	2,34±0,07
Саратовская 68	2003	3,94±0,12	3,71±0,11	5,1±0,13
Фаворит	2007	3,7±0,11	3,44±0,12	4,38±0,13
Саратовская 73	2008	3,45±0,11	4,95±0,15	2,7±0,6
НСР _{0,95}	–	0,11	0,12	0,12

Количество пигментов фотосинтеза в других структурах пшеницы было меньше, но также специфичным для каждого из исследуемых

сортов. В частности, в целом по группе сортов содержание хлорофиллов составляло: во влажной пластинке листа – от 0,24 до 3,39; в колосонесущем



междоузлии стебля – от 0,1 до 1,56 мг / г сырой массы (табл. 2). Количество каротиноидов, так же как и в пластинке листа, было меньше: вла-

галище листа – от 0,15 до 0,96; колосонесущее междоузлие стебля – от 0,03 до 0,28 мг / г сырой массы.

Таблица 2

Содержание хлорофиллов в разных зонах колосонесущего междоузлия яровой мягкой пшеницы, мг/ г сырой массы

Сорт	Год районирования	Зона междоузлия		
		нижняя	средняя	верхняя
Саратовская 42	1973	0,12±0,01	0,38±0,01	1,06±0,03
Альбидум 31	1994	0,1±0,01	0,62±0,02	0,8±0,02
Прохоровка	1996	0,32±0,01	0,56±0,02	1,37±0,04
Белянка	1999	0,24±0,01	0,52±0,02	1,11±0,04
Добрыня	2002	0,38±0,02	0,33±0,01	1,08±0,03
ЮВ-4	2002	0,17±0,01	0,59±0,03	0,79±0,02
Саратовская 68	2003	0,38±0,02	0,53±0,02	0,59±0,02
Фаворит	2007	0,91±0,03	0,76±0,03	1,56±0,05
Саратовская 73	2008	0,32±0,01	0,4±0,01	1,25±0,04
НСР _{0,95}	–	0,02	0,02	0,03

В отличие от пластинки листа пшеницы распределение в содержании пигментов фотосинтеза в разных зонах влагалища листа и колосонесущего междоузлия стебля было иным. У всех сортов отмечалось последовательное возрастание содержания как хлорофиллов (см. табл. 2), так и каротиноидов от нижней до верхней зоны исследуемых нами структур побега пшеницы.

Сортовые особенности в содержании пигментов фотосинтеза наблюдались и в случае их определения в пластинках листьев разных метамеров побега (табл. 3, 4). В частности, от нижнего, 3-го листа, который к моменту цветения у некоторых

сортов не сохранялся, к верхним листьям отмечалось возрастание содержания: хлорофиллов – от 1,12 (Добрыня) до 6,87 мг/г (Фаворит) сырой массы; каротиноидов – от 0,28 (Добрыня) до 1,9 мг/г (Саратовская 73) сырой массы.

Максимальное содержание хлорофиллов и каротиноидов наблюдалось в пластинках разных листьев: у 5 сортов из 9 – в 6-м листе, у 2 сортов (Альбидум 31 и Фаворит) – в 5-м листе, у 2 сортов (Прохоровка и Саратовская 68) – в 4-м листе. У всех исследуемых сортов содержание хлорофиллов и каротиноидов в пластинке флагового листа было меньше (см. табл. 3, 4).

Таблица 3

Содержание хлорофиллов в пластинке листьев яровой мягкой пшеницы, мг / г сырой массы

Сорт	Листья (снизу вверх)				
	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й
Саратовская 42	2,08±0,07	3,15±0,12	3,93±0,14	4,72±0,19	4,21±0,17
Альбидум 31	4,37±0,13	3,59±0,14	5,76±0,18	5,04±0,20	4,13±0,12
Прохоровка	2,42±0,11	3,62±0,11	2,65±0,08	1,73±0,11	0,73±0,03
Белянка	1,47±0,09	2,02±0,06	3,25±0,13	4,76±0,14	4,4±0,14
Добрыня	1,12±0,06	2,36±0,08	2,95±0,09	4,05±0,12	3,11±0,10
ЮВ - 4	–	2,99±0,09	4,56±0,17	4,75±0,15	2,34±0,07
Саратовская 68	–	5,87±0,18	4,79±0,15	4,51±0,12	5,11±0,14
Фаворит	3,88±0,14	5,72±0,16	6,87±0,21	5,51±0,15	4,38±0,12
Саратовская 73	–	3,03±0,12	3,02±0,10	6,39±0,18	2,7±0,10
НСР _{0,95}	0,11	0,13	0,15	0,17	0,14



Таблица 4

Содержание каротиноидов в пластинке листьев яровой мягкой пшеницы, мг /г сырой массы

Сорт	Листья (снизу вверх)				
	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й
Саратовская 42	0,42±0,02	0,74±0,03	0,95±0,04	1,18±0,04	0,94±0,03
Альбидум 31	1,03±0,03	1,05±0,04	1,55±0,09	1,49±0,05	0,72±0,03
Прохоровка	0,74±0,03	0,95±0,03	0,49±0,02	0,43±0,02	0,21±0,01
Белянка	0,4±0,02	0,58±0,02	0,7±0,03	1,01±0,04	0,77±0,03
Добрыня	0,28±0,01	0,47±0,02	0,87±0,03	1,09±0,03	0,93±0,02
ЮВ-4	–	0,89±0,03	1,31±0,07	1,69±0,10	0,78±0,03
Саратовская 68	–	1,56±0,10	1,42±0,08	1,23±0,04	1,3±0,05
Фаворит	0,93±0,02	1,28±0,05	1,72±0,10	1,33±0,05	1,27±0,04
Саратовская 73	–	0,86±0,03	0,82±0,02	1,9±0,08	0,72±0,03
НСР _{0,95}	0,02	0,05	0,07	0,07	0,03

Отмечено, что для каждого из листьев пшеницы свойственна определенная доля содержания хлорофилла *a* (в % от общего количества хлорофиллов) с учётом сортовых особенностей: в 3-м листе – 65–75; 4-м – 64–75; 5-м – 69–77; 6-м – 67–78; 7-м – 62–78%. Содержание каротиноидов в пластинках листьев (в % от общего количества пигментов фотосинтеза) было стабильным в нижних (3-м – 5-м) листьях, составляя среди исследуемых сортов от 16 до 23%, и несколько варьировало в верхних листьях: 6-м – 18–26, 7-м – 15–25%.

Наблюдаемые сортовые особенности в содержании хлорофиллов и каротиноидов в каждом из листьев побега свидетельствуют о пластичности межметамерных отношений в онтогенезе пшеницы, их зависимости на уровне целого растения от развития корневой системы и развивающегося акцептора, колоса, а также внешних условий.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить факт существенной гетерогенности по содержанию пигментов фотосинтеза в пластинке и влагалище флагового листа, колосонесущем междоузлии. Отмечена метамерная изменчивость в содержании хлорофиллов и каротиноидов в пластинках листьев, специфичная для каждого из сортов яровой мягкой пшеницы саратовской селекции.

Список литературы

1. Тарчевский И. А., Андрианова Ю. Е. Содержание пигментов как показатель мощности развития фотосинтетического аппарата у пшеницы // Физиология растений. 1980. Т. 27, вып. 2. С. 341–348.
2. Кабашишникова Л. Ф. Фотосинтетический аппарат и потенциал продуктивности хлебных злаков. Минск : Беларус. навука, 2011. 327 с.
3. Мокронос А. Т. Взаимосвязь фотосинтеза и функций роста // Фотосинтез и продукционный процесс. М. : Наука, 1988. С. 109–121.
4. Кумаков В. А. Физиология яровой пшеницы. М. : Колос, 1980. 207 с.
5. Кумаков В. А., Можайская Л. О., Поздеев А. И. Ярусная изменчивость структуры и физиологической активности листьев растений пшеницы в связи с их морфогенезом // Сельскохозяйственная биология. 1999. № 3. С. 61–67.
6. Гавриленко В. Ф., Жигалова Т. В. Большой практикум по фотосинтезу. М. : Изд. центр «Академия», 2003. 256 с.
7. Степанов С. А., Коробко В. В., Щеглова Е. К. Метамерные особенности роста и развития листьев пшеницы // Вестн. Башкир. ун-та. 2001. № 2 (1). С. 162–163.
8. Matile P., Hörtensteiner S., Thomas H. Chlorophyll degradation // Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 1999. Vol. 50. P. 67–95.

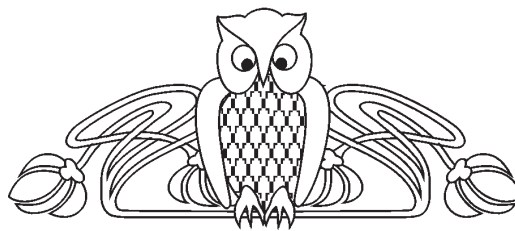


УДК 581.55 + 582.4

ИЗМЕНЧИВОСТЬ НЕКОТОРЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ *CALOPHACA WOLGARICA* (L. fil.) DC. В ЦЕНОПОПУЛЯЦИЯХ ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Н. А. Петрова, А. И. Пастухова, И. В. Шилова, А. С. Кашин

Саратовский государственный университет
УНЦ «Ботанический сад» СГУ
E-mail: Nasch-1@yandex.ru



Показано, что условия местообитаний сильно влияют на габитус и виталитетное состояние особей *Calophaca wolgarica*. При этом наиболее благоприятные условия для произрастания майкарагана волжского в Волгоградской области складываются на выровненных участках с незасоленной светло-каштановой довольно богатой почвой в кустарниково-злаковых и пырейных сообществах по опушкам лесополос, на которых отсутствует выкос и минимален выпас скота. В наименее благоприятных условиях находятся ценопопуляции на крутых склонах балки восточной и юго-восточной экспозиции на осыпающемся субстрате, представляющем собой фактически материнскую породу, крайне обеднённую питательными веществами и в ненарушенных местах прикрытую сверху солонцеватыми светло-каштановыми почвами. В этом отношении даже большая аридность условий произрастания менее негативно сказывается на состоянии ценопопуляции.

Ключевые слова: *Calophaca wolgarica*, ценопопуляция, морфологическая изменчивость, жизнённость, пластичность.

The Variability of Some Morphological Parameters *Calophaca Wolgarica* in the Populations of the Volgograd Region

N. A. Petrova, A. I. Pastuhova, I. V. Shilova, A. S. Kashin

It is shown that habitat conditions have a strong influence on the shape and vitality of the state of the individual *Calophaca wolgarica*. The most favorable conditions for the growth of *Calophaca wolgarica* in the Volgograd region are aligned sites with non-light-chestnut fairly rich soils in shrub-grass and couch-grass communities on the edges of the belts, on which there is no mowing and minimal grazing. In the least favorable conditions are cenopopulation on steep slopes beams Eastern and South-Eastern exposition on peeling off the substrate, being in fact the parent rock is extremely depleted in nutrients and in undisturbed areas covered with salty light-chestnut soils. In this respect even greater aridity conditions less adversely affects the status of a cenopopulation.

Key words: *Calophaca wolgarica*, cenopopulation, morphological variability, vitality, flexibility.

Майкараган волжский (*Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC.) – засухоустойчивый кустарник семейства Fabaceae Lindl., произрастающий на степных участках, склонах и каменистых почвах. Эндемик Юго-Восточной Европы, нуждающийся в полной охране [1]. В Красной книге Российской Федерации вид имеет статус 2а – вид, сокращающийся в численности. Указывается для территории Ставропольского края, Республики Калмыкия, Астрахан-

ской, Волгоградской, Оренбургской, Ростовской, Самарской областей [2]. Единственное указание на сборы *C. wolgarica* на территории Саратовской области к югу от верховьев р. Иловля датируется 1869–1870 гг. [3, 4]. В научной литературе отсутствуют сведения о находках майкарагана волжского в более поздний период и современными сборами произрастание вида в регионе не подтверждается (гербарии SARAT, SARBG). Среди редких и исчезающих растений «Красной книги Саратовской области» [5] данный вид не указан.

Вид, вероятно, исчез в последнее время ещё в целом ряде областей европейской части России. Так, для Ульяновской [6] и Самарской [7–9] областей майкараган волжский указывается как, по-видимому, исчезнувший вид категории EX. В последней уточнённой редакции Красной книги Оренбургской области вид для области также не указан [10], хотя в предыдущем издании указывался [11].

В связи с вышеизложенным представляется чрезвычайно актуальным изучение различных аспектов биологии и экологии данного вида, выявление лимитирующих факторов для его существования и подбор оптимальных территорий для последующей реинтродукции.

При работе с редкими видами растений одним из основных способов получения информации об особенностях их особей в разных локальных популяциях являются морфометрические методы [12].

Исходя из вышеизложенного, целью работы было изучение изменчивости и пластичности некоторых морфологических параметров особей *C. wolgarica* в его естественных ценопопуляциях из ряда районов Волгоградской области и определение оптимальных условий для существования вида.

Под изменчивостью в работе понимается свободное варьирование признаков в пределах одной особи или от особи к особи в границах конкретной популяции или на межпопуляционном уровне. Под пластичностью – обратимые изменения



структур и функций организма при воздействии новых условий обитания. Методом обнаружения пластичности является сопоставление средних значений признаков для растений разных популяций или из разных условий обитания [13].

Материалы и методы

Исследования проводились в 2013 г. в фазу массового созревания семян в семи ценопопуляциях (ЦП) *C. wolgarica* из 5 районов Волгоградской области (рис. 1).

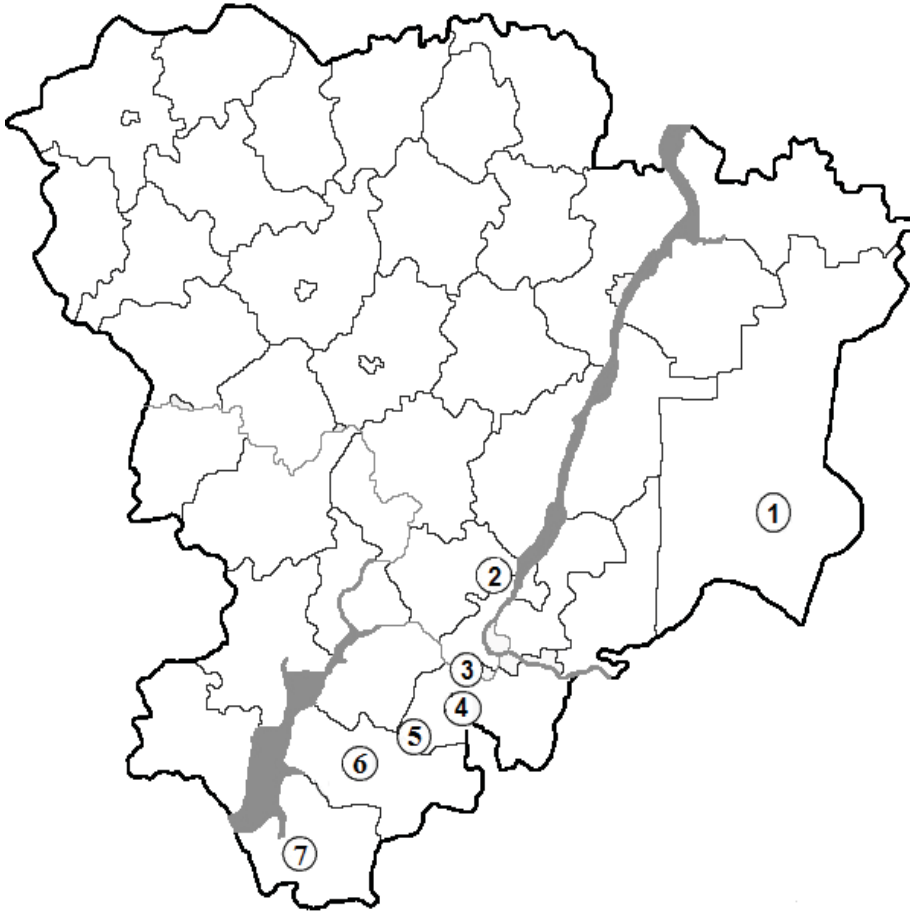


Рис. 1. Районы произрастания исследованных ценопопуляций *C. wolgarica* в Волгоградской области: 1 – Палласовский; 2 – Городищевский; 3, 4 – Светлоярский; 5, 6 – Октябрьский, 7 – Котельниковский

Местонахождение и краткая характеристика исследованных ЦП представлены ниже:

ЦП № 1 (37)* – произрастает в Палласовском районе в окрестностях озера Булухта. Площадь около 11 га. Участок значительно удалён от населённых пунктов. Редко посещается людьми, выпас скота на нём отсутствует. ЦП произрастает в кустарниково-злаковом сообществе на участке с горизонтальной поверхностью рельефа на светло-каштановой довольно богатой почве. Увлажнение сухостепное, сильно переменное. Кустарниковый ярус представлен исключительно майкараганом волжским. Общее проективное покрытие травостоя составляет 25% (варьирует

* В скобках дан номер ЦП по полевому журналу.

от 10 до 50%). Доминируют майкараган волжский, типчак (*Festuca valesiaca* Gaudin), пырей ползучий (*Elytrigia repens* (L.) Nevski). Общая численность ЦП – около 58 000 особей;

ЦП № 2 (41) – произрастает в окрестностях г. Волгограда полосой шириной около 2–3 м и 50 м длиной между лесопосадками и обочиной автотрассы. Площадь ЦП составляет около 100 м². Почва светло-каштановая, довольно богатая. Увлажнение лугово-степное, умеренно переменное. Отмечена средняя рекреационная нагрузка на ценопопуляцию. Проективное покрытие – менее 50%. Доминируют майкараган волжский, пырей ползучий, мятлик узколистный (*Poa angustifolia* L.) и тысячелистник благород-



ный (*Achillea nobilis* L.) Численность ценопопуляции – около 35 особей;

ЦП № 3 (42) – произрастает в Светлоярском районе в окрестностях пос. Прудовый, с западной стороны от автотрассы. Площадь составляет около 3200 м². Участок расположен на горизонтальной поверхности с неглубокими понижениями в рельефе, на светло-каштановых слабо солончаковатых почвах. Увлажнение среднестепное, умеренно переменное. Проективное покрытие кустарниково-злакового сообщества составляет 75–25%. Доминируют майкараган волжский, типчак, пырей ползучий и мятлик луковичный (*Poa bulbosa* L.). Численность майкарагана – около 450 особей;

ЦП № 4 (43) – произрастает в Светлоярском районе в окрестностях пос. Тингута. ЦП находится в отрогах большой балки, тянущейся с запада на восток. Часть ЦП расположена на склоне северной экспозиции и в устье прилегающего с юга отрожка, другой участок – в северном отроге балки, по дну и нижней части восточного и западного склонов. Площадь первого участка 2650 м², площадь второго участка 2800 м² (суммарная площадь 5450 м²). Сообщество в виде кустарниково-злаковой степи приурочено к светло-каштановым довольно богатым почвам. Увлажнение среднестепное, умеренно переменное. В сообществе доминируют майкараган волжский, спирея зверобоелистная (*Spiraea hypericifolia* L.), типчак. Травостой неравномерный с проективным покрытием – 25–75 %. Количество особей майкарагана составляет 2200 шт;

ЦП № 5 (45) – произрастает в Октябрьском районе в окрестностях поселка Абганерово на крутом склоне небольшой балки восточной и юго-восточной экспозиции с осыпающимся субстратом. Площадь ЦП составляет 740 м². Почвы светло-каштановые слабо солончаковатые. Увлажнение сухостепное, сильно переменное. Полынно-кустарниковое сообщество с доминированием майкарагана и полыни сантонинной (*Artemisia santonica* L.) имеет проективное покрытие 25–75%. Здесь произрастает около 900 особей майкарагана;

ЦП № 6 (46) – произрастает в Октябрьском районе в окрестностях пос. Октябрьский между автотрассой и лесополосой. Площадь, занимаемая майкараганом, 340 м². Почвы светло-каштановые. Увлажнение среднестепное, умеренно переменное. Проективное покрытие злаково-кустарникового сообщества – около 50%. Доминируют майкараган, типчак, житняк гребенчатый (*Agropyron cristatum* (L.) P. Beauv.). Численность ЦП – 88 растений;

ЦП № 7 (48) – произрастает в Котельниковском районе в окрестностях хут. Захаров на крутых, но неосыпающихся склонах в устье балки, открывающейся к р. Аксай. Склоны имеют северозападно-западную и юго-западную экспозиции. Площадь ценопопуляции – 1000 м². Почвы светло-каштановые. Увлажнение сухостепное, умеренно переменное. Здесь отмечены скотопробные тропы, норы животных. Кустарниково-злаковое сообщество с доминированием типчака и майкарагана имеет проективное покрытие несколько выше 50%. Численность майкарагана – 150 особей.

У взрослых генеративных особей (g_2) измеряли 14 морфометрических параметров: высота растения (h), диаметр куста (d), количество побегов (N_G), количество боковых побегов первого порядка (B_1), длина побега (L_G), длина бокового побега первого порядка (L_{B1}), количество листьев на основном побеге (N_L), количество листочков сложного листа (N_1), длина листа (L_L), длина листочка (L_1), ширина листа (Wh_L), ширина листочка (Wh_1), длина плода (L_{Fr}), ширина плода (Wh_{Fr}) (таблица). Символика обозначений параметров является общепринятой [12–14]. В связи с редкостью растений проводился прижизненный учет, исключая уничтожение растений и отдельных органов [12, 15]. Для каждого параметра определялось среднее арифметическое (\bar{x}), ошибка среднего арифметического ($S_{\bar{x}}$), среднее квадратичное отклонение (δ), лимиты (максимум и минимум), коэффициент вариации ($V, \%$). Для определения достоверности различий средних значений использовали не чувствительный к форме распределения выборки U -критерий Манна–Уитни [16]. Статистическую обработку проводили с использованием программ Microsoft Office Excel, STATISTICA 6.0.

На основе полученных средних значений были составлены радиальные диаграммы – морфодиаграммы [12, 13] (рис. 2). Они позволяют визуально сопоставить сходство и различия морфологической структуры особей из разных локальных ЦП. Для этого диапазон значений каждого признака организма разбивался на пять классов с одинаковым объемом в линейной шкале. Затем каждому классу присваивался балл. Наименьший балл соответствовал худшему состоянию организма [17]. Перевод значений признаков в шкалу баллов проведен по методике Г. Н. Зайцева [18].

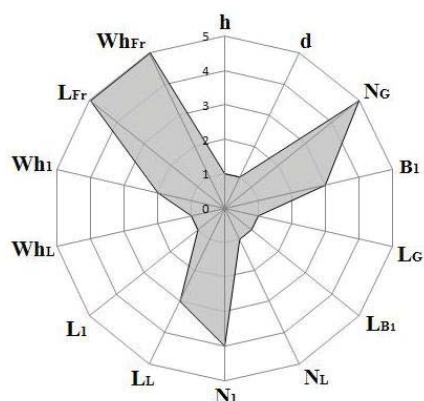
Кластерный анализ проводили с учетом средних величин изученных морфологических параметров особей методом полной связи.



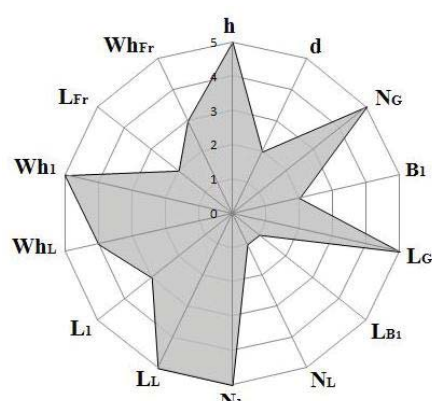
Морфометрические параметры взрослых генеративных особей (*g*₂) *Salpiscia wolgarica* в 2013 г.

Морфометрический параметр, ед. изм.	Номер ценопопуляции										Ip
	№ 1 (37) (n=8)	№ 2 (41) (n=19)	№ 3 (42) (n=10)	№ 4 (43) (n=10)	№ 5 (45) (n=9)	№ 6 (46) (n=7)	№ 7 (48) (n=11)				
<i>h</i> , см	<u>23.38±1.56</u> 18.85	<u>59.42±1.78</u> 13.03	<u>55.20±6.55</u> 37.53	<u>42.10±2.77</u> 20.81	<u>36.33±2.17</u> 17.94	<u>50.57±3.32</u> 17.38	<u>32.41±3.39</u> 34.71	0.60			
<i>d</i> , см	<u>88.75±3.55</u> 11.33	<u>99.0±6.29</u> 27.69	<u>104.30±6.98</u> 21.17	<u>98.30±6.07</u> 19.53	<u>87.22±8.25</u> 28.36	<u>130.14±7.73</u> 15.71	<u>117.09±10.95</u> 31.02	0.33			
<i>N_G</i> , шт.	<u>38.50±3.32</u> 24.41	<u>44.53±4.47</u> 43.80	<u>25.70±5.31</u> 65.39	<u>22.40±8.47</u> 82.03	<u>11.89±1.88</u> 47.48	<u>26.71±3.02</u> 29.92	<u>26.73±5.28</u> 65.47	0.73			
<i>B</i> ₁ , шт.	<u>14.50±2.15</u> 42.03	<u>13.00±0.89</u> 29.68	<u>9.40±0.92</u> 31.00	<u>21.60±6.68</u> 97.73	<u>9.78±0.64</u> 19.66	<u>12.86±1.10</u> 22.64	<u>10.73±1.14</u> 35.40	0.56			
<i>L_G</i> , см	<u>33.00±4.32</u> 37.04	<u>58.37±2.37</u> 17.68	<u>53.10±4.18</u> 24.88	<u>50.10±5.81</u> 36.70	<u>41.78±2.28</u> 16.40	<u>60.00±4.62</u> 20.39	<u>50.82±2.85</u> 18.62	0.45			
<i>L_{B1}</i> , см	<u>7.79±2.42</u> 82.31	<u>3.92±0.62</u> 69.36	<u>14.60±1.55</u> 33.59	<u>16.10±2.73</u> 53.55	<u>19.22±6.01</u> 93.79	<u>25.43±2.91</u> 30.28	<u>16.82±2.23</u> 44.00	0.84			
<i>N_L</i> , шт.	<u>77.80±11.22</u> 40.74	<u>64.26±6.25</u> 42.36	<u>74.30±10.64</u> 45.27	<u>124.20±14.79</u> 37.66	<u>86.22±16.83</u> 58.54	<u>136.57±12.93</u> 25.05	<u>112.36±12.97</u> 38.27	0.53			
<i>N_P</i> , шт.	<u>16.13±0.58</u> 10.18	<u>18.33±0.62</u> 11.71	<u>12.00±0.75</u> 19.64	<u>13.60±0.73</u> 17.05	<u>15.00±1.00</u> 20.00	<u>13.29±0.92</u> 18.29	<u>13.55±0.67</u> 16.30	0.34			
<i>L_L</i> , см	<u>5.69±0.65</u> 32.08	<u>6.63±0.29</u> 19.25	<u>6.51±0.31</u> 15.2	<u>4.86±0.33</u> 21.32	<u>5.36±0.24</u> 13.57	<u>5.11±0.81</u> 12.23	<u>4.87±0.31</u> 20.77	0.27			
<i>L_P</i> , см	<u>0.81±0.04</u> 12,20	<u>1.14±0.04</u> 16.90	<u>1.36±0.09</u> 21.98	<u>1.01±0.07</u> 22.06	<u>1.02±0.07</u> 19.43	<u>1.01±0.15</u> 38.37	<u>0.96±0.12</u> 42.09	0.40			
<i>W_L</i> , см	<u>2.00±0.16</u> 4.96	<u>2.34±0.09</u> 16.59	<u>2.50±0.14</u> 17.18	<u>1.89±0.24</u> 29.14	<u>2.11±0.09</u> 12.85	<u>2.06±0.20</u> 26.31	<u>2.04±0.18</u> 28.91	0.24			
<i>W_P</i> , см	<u>0.63±0.04</u> 18.64	<u>0.72±0.04</u> 21.47	<u>0.75±0.05</u> 20.12	<u>0.63±0.04</u> 21.23	<u>0.67±0.04</u> 18.37	<u>0.64±0.05</u> 19.79	<u>0.59±0.03</u> 19.23	0.21			
<i>L_{Fr}</i> , см	<u>3.61±0.09</u> 6.69	<u>2.80±0.09</u> 15.02	<u>3.12±0.21</u> 21.2	<u>2.83±0.12</u> 13.12	<u>2.54±0.11</u> 11.90	<u>2.78±0.21</u> 15.39	<u>2.82±0.08</u> 10.49	0.30			
<i>W_{Fr}</i> , см	<u>0.74±0.03</u> 10.09	<u>0.62±0.04</u> 25.80	<u>0.74±0.03</u> 14.53	<u>0.66±0.02</u> 10.59	<u>0.50±0.04</u> 23.09	<u>0.55±0.03</u> 10.50	<u>0.57±0.02</u> 15.41	0.32			
<i>I_{VC}</i>	0.93	1.05	1.04	1.02	0.89	1.09	0.95				

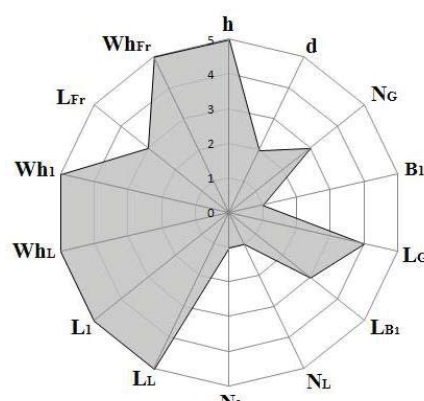
Примечание. В каждой ячейке над чертой среднее значение и ошибка среднего, под чертой значение коэффициента вариации (%). *h* – высота растения, *d* – диаметр куста, *N_G* – количество побегов, *B*₁ – количество боковых побегов первого порядка, *L_G* – длина побега, *L_{B1}* – длина бокового побега первого порядка, *N_L* – количество листьев на основном побеге, *N_P* – количество листочков сложного листа, *L_L* – длина листа, *L_P* – длина листочка, *W_L* – ширина листа, *W_P* – ширина листочка, *L_{Fr}* – длина плода, *W_{Fr}* – ширина плода. *I_{VC}* – индекс витальитета ценопопуляции; *Ip* – индекс фитогенотипической пластичности.



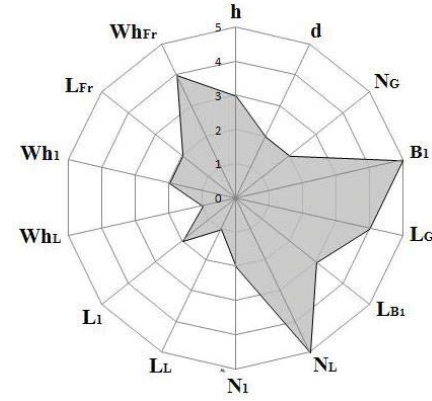
1



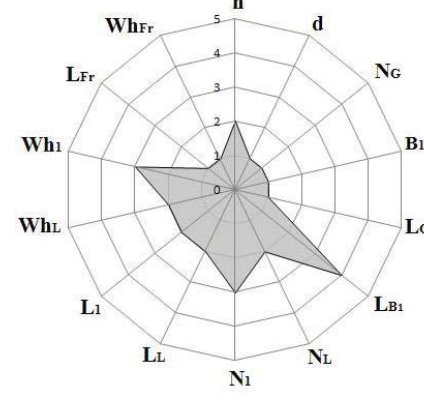
2



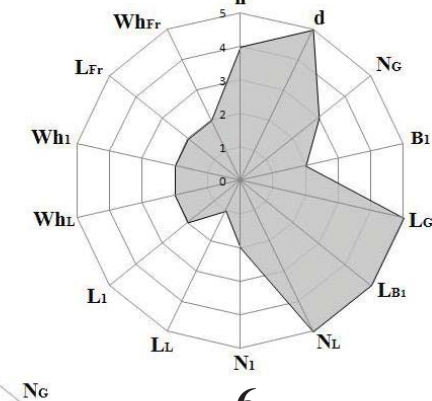
3



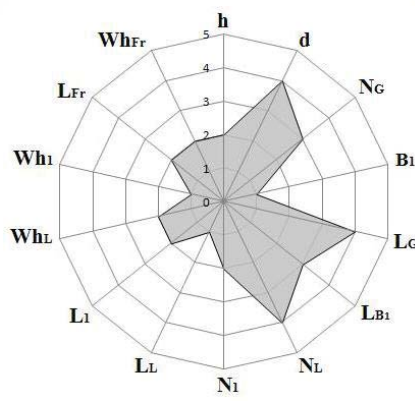
4



5



6



7

Рис. 2. Морфологические параметры *Calophaca wolgarica* (в баллах). Обозначения см. рис. 1 и таблицу



Считается, что наиболее универсальной мерой изменчивости служит коэффициент вариации [13]:

$$V = (\delta/x) 100,$$

где x – среднее значение параметра, δ – его дисперсия.

Поэтому уровень изменчивости признаков оценивали именно величиной коэффициента вариации: коэффициент вариации меньше 7% – изменчивость признака очень низкая, 7–12% – низкая, 13–20% – средняя, 21–40% – высокая, больше 40% – очень высокая [19].

Для оценки пластичности использовали индекс фитоценотической пластичности (I_p), под которым понимается отношение амплитуды пластичности к коэффициенту свободного развития [12]:

$$I_p = (A-B)/A,$$

где A – максимальное среднее значение признака; положение точки отражает значение морфологического параметра при полном исключении действия фактора (если он неблагоприятен) или при уровне его оптимума (если он благоприятен). B – минимальное среднее значение признака. Интервал AB определяет амплитуду фитоценотической или экологической пластичности параметра. Значения индекса фитоценотической пластичности лежат в интервале от 0 до 1. Чем ближе к 1 значение индекса, тем выше уровень пластичности рассматриваемого признака.

Так как экологическому оптимуму соответствуют процветающие ЦП, то для характеристики их жизненности использовали индекс виталитета (IVC) [20]:

$$IVC = \frac{\sum_{i=1}^N X_i^1 / X_i^2}{N},$$

где X_i^1 – значение i -го признака в ценопопуляции, X_i^2 – среднее значение i -го признака для всех ценопопуляций, N – число признаков.

Степень морфологической целостности особей, или структурная морфологическая интеграция [21], оценивалась по коэффициенту детерминации R_m^2 [22]. Известно, что у растений, в отличие от животных, сравнительно мало сильных корреляционных связей [23], в связи с чем и значения R_m^2 у них тоже более низкие [22].

Согласованная изменчивость признаков определялась по значениям коэффициента детерминации R_{ch}^2 – квадрату коэффициента корреляции r^2 , усредненного по отдельным признакам [22].

Характер изменчивости признаков в зависимости от условий окружающей среды устанавли-

вался по методике Н. С. Ростовской [22], которая показывает, что существуют определенные закономерности варьирования морфологических признаков в зависимости от условий среды. Это позволяет использовать их в качестве системных индикаторов, объединяя в группы по особенностям общей и согласованной изменчивости. По автору выделяется четыре группы системных индикаторов: 1) эколого-биологические – отражающие согласованную изменчивость особей в неоднородной среде; 2) биологические индикаторы – «ключевые» показатели, изменения которых определяют общее состояние системы; 3) генотипические (таксономические) индикаторы; 4) экологические индикаторы, изменения которых слабо согласованы с общей системой организма.

Результаты и их обсуждение

При сравнении индексов виталитета ЦП (IVC) (см. таблицу) очевидно, что в наиболее благоприятных условиях в порядке снижения жизненности находятся ЦП № 6, 2, 3 и 4, характеризующиеся величиной IVC выше 1. Первые три из них произрастают вдоль автотрассы Камышин – Котельниково по опушкам прилегающих к дороге лесополос в относительно сходных условиях (участки с относительно горизонтальной поверхностью, почва светло-каштановая, довольно богатая, увлажнение лугово-степное или средне-степное, умеренно переменное, проективное покрытие в сообществе – до 50%). Последняя из указанных ЦП № 4 произрастает по пологим склонам неглубокой балки с близкими к предыдущим ЦП прочими условиями. Вышеперечисленным ЦП по жизненности несколько уступают ЦП № 7 и 1. Они произрастают в наиболее аридных условиях степного Заволжья (ЦП № 1) или юга Правобережья Волгоградской области (ЦП № 4) с относительно близкими к вышеуказанным ЦП остальными параметрами. Наименее благоприятными условиями произрастания характеризуется ЦП № 5, имеющая минимальный индекс виталитета (довольно крутой склон с каштановыми солонцеватыми почвами с осыпающимся субстратом без древесной растительности вблизи). Фактически ЦП произрастает на осыпающейся материнской породе.

Таким образом, судя по виталитетному состоянию исследуемых ЦП, наиболее благоприятные условия для произрастания майкарагана в Волгоградской области складываются на выровненных участках с незасоленной светло-каштановой довольно богатой почвой в кустарниково-злаковых и пырейных сообществах по



опушкам лесополос, на которых отсутствует выкос и минимален выпас скота. В наименее благоприятных условиях находятся ЦП на крутых склонах балки восточной и юго-восточной экспозиции на осыпающемся субстрате, представляющем собой фактически материнскую породу, крайне обеднённую питательными веществами и в ненарушенных местах прикрытую сверху солонцеватыми светло-каштановыми почвами. В этом отношении даже большая аридность условий произрастания менее негативно сказывается на состоянии ЦП. Ряд исследованных ЦП по градиенту ухудшения условий обитания (экоклин) может быть представлен следующим образом:

ЦП № 6 (46) → ЦП № 2 (41) → ЦП № 3 (42) →
→ ЦП № 4 (43) → ЦП № 7 (48) →
→ ЦП № 1 (37) → ЦП № 5 (45).

При сравнении средних значений изученных морфометрических параметров (см. таблицу) выявилось в основном сходное расположение ЦП по градиенту. Так, по числу параметров с максимальными средними значениями выделялись ЦП № 6, 2 и 3 (по четыре параметра с максимальными средними значениями в каждой). При этом ЦП № 6 не характеризовалась ни одним параметром с минимальными средними значениями, в то время как в ЦП № 2 и 3 имели место по два параметра с минимальными средними значениями. В ЦП № 4 имели место один параметр с максимальным средним значением и два параме-

тра с минимальными средними значениями. В ЦП № 1 было два параметра с максимальными средними значениями и три – с минимальными средними значениями. В ЦП № 7 и 5 не было ни одного параметра с максимальными средними значениями. Однако на ЦП № 7 приходился один, а на ЦП № 5 – четыре параметра с минимальными средними значениями.

Таким образом, по градиенту числа параметров с максимальными и минимальными средними значениями ЦП выстраиваются в ряд:

ЦП № 6 (46) → ЦП № 2 (41) → ЦП № 3 (42) →
→ ЦП № 4 (43) → ЦП № 1 (37) →
→ ЦП № 7 (48) → ЦП № 5 (45),

т.е. в ряд, в основном совпадающий с рядом исследованных ЦП по градиенту ухудшения условий обитания (с экоклином).

Однако кластерный анализ по средним значениям морфологических признаков особей выявил две группы ЦП, не в полной мере совпадающие с расположением их в ряду экоклина (рис. 3). В первую группу вошли три ЦП (№ 7 (48), 4 (43) и 6 (46), особи которых отличались большим количеством листьев на побеге и более длинными побегами первого порядка, но при этом меньшей длиной листа, а особи из ЦП № 46 и 48, кроме того, отличались максимальным диаметром куста. Во вторую группу вошли четыре оставшиеся ЦП, особи которых имели большую длину листа, но при этом меньшее количество листьев на генеративном побеге.

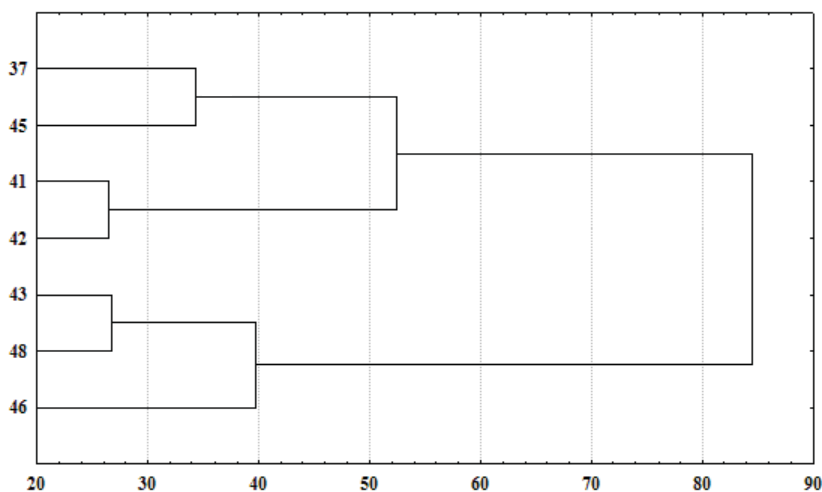


Рис. 3. Группы сходства исследованных ЦП *Calophaca wolgarica* по средним значениям морфологических признаков особей: по оси абсцисс – расстояние объединения, по оси ординат – номера ценопопуляций

В исследованных ЦП из всех проанализированных параметров максимальное различие средних значений было отмечено для длины

бокового побега первого порядка (в 6.5 раз). Этот параметр наиболее сильно зависит от количества осадков в текущем вегетационном



сезоне и характеризует годовой прирост. Средние значения количества побегов различались в 3.7 раза. Несколько меньшим было различие между средними значениями у таких параметров, как высота растения, количество боковых побегов и количество листьев (в 2.5–2.1 раза). У всех остальных параметров различия средних были не столь значительными (в 1.3–1.8 раза).

Максимальная высота растений имела место в ЦП № 2 (41), где растения приурочены к лесополосе, частично затеняющей их, а минимальная в ЦП № 1(37) из Левобережья Волгоградской области, где растения произрастают на выровненном открытом участке сухой степи. Диаметр куста был максимальным у растений ЦП № 6 (46) из окр. пос. Октябрьский, а минимальным – у растений ЦП № 5(45) из окр. пос. Абганерово, произрастающей на крутом осыпающемся склоне. Для этой популяции характерно также минимальное количество побегов и минимальные размеры плодов. Максимальное количество побегов отмечено в ЦП № 2 (41) из окр. г. Волгограда.

Как видно из рис. 2, минимальное развитие особей майкарагана по большинству исследованных параметров было характерно также для ЦП № 5, 7 и 1.

Наиболее изменчивыми признаками, по сравнению с остальными, оказались: количество побегов куста ($V = 24.41–82.03\%$), количество боковых побегов ($V = 22.64–97.73\%$), длина боковых побегов ($V = 30.28–93.79\%$) и количество листьев на основных побегах ($V = 25.05–58.54\%$). Уровень изменчивости данных признаков высокий и очень высокий (см. таблицу).

Уровень изменчивости от среднего до высокого имели такие признаки, как высота растений ($V = 13.03–37.53\%$), диаметр куста

($V = 11.33–31.02\%$), длина побегов ($V = 16.4–37.04\%$), длина листа ($V = 12.23–32.08\%$) и ширина листочка ($V = 18.37–21.47\%$).

Параметр ширины листа ($V = 4.96–29.14\%$) имел уровень изменчивости от очень низкого до высокого, а параметр длины листочка сложного листа ($V = 12.20–42.09\%$) – от среднего до очень высокого.

Наибольшей стабильностью отличался признак «количество листочков в составе сложного листа». Коэффициент вариации этого признака составил 10.18–20.00%, что соответствует низкому и среднему уровню изменчивости.

Коэффициент вариации длины плодов ($V = 6.69–21.20\%$) и ширины плодов ($V = 10.09–25.80\%$) соответствовал уровню изменчивости от низкого до высокого.

Результаты исследования структуры изменчивости морфологических параметров майкарагана волжского представлены на рис. 4. Все рассмотренные признаки подразделяются на три группы. К группе экологических системных индикаторов отнесены количество основных побегов (N_G) и количество боковых побегов первого порядка (B_1). К группе эколого-биологических системных индикаторов отнесены длина бокового побега первого порядка (L_{B1}) и количество листьев (N_L). Остальные исследованные параметры мало изменчивы, детерминированы и занимают промежуточное положение между генотипическими и биологическими индикаторами. Таким образом, при дальнейшей оценке влияния окружающей среды на развитие особей майкарагана в первую очередь следует учитывать количество основных побегов, длину и количество боковых побегов первого порядка, а также количество листьев на побеге.

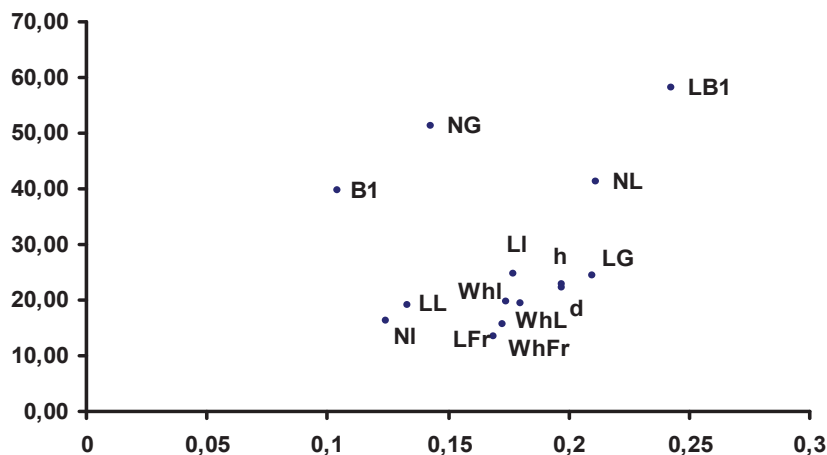


Рис. 4. Структура изменчивости морфологических признаков *Calophaca wolgarica*. По оси ординат – коэффициент вариации (V , %), по оси абсцисс – квадрат коэффициента корреляции r^2 , усредненный по отдельным признакам (R^2_{ch})



Из результата анализа пластичности (рис. 5, см. таблицу) видно, что наиболее пластичными у *C. wolgarica* являются такие признаки, как длина бокового побега первого порядка и количество побегов (I_p составил 0.84 и 0.73 соответственно). Менее пластичными оказались

высота растения, количество листьев и боковых побегов, а также длина основного побега. У остальных параметров коэффициент пластичности был незначительным – 0.34–0.21. Наименее пластичными оказались размеры листа – (0.27 и 0.24).

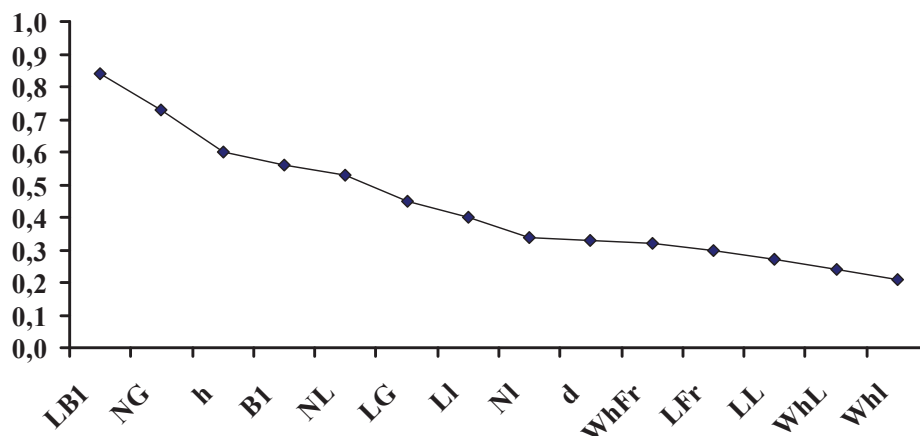


Рис. 5. Профили фитоценотической пластичности морфометрических параметров *Calophaca wolgarica*. По оси ординат – коэффициент пластичности (I_p), по оси абсцисс – морфологические признаки. Обозначения см. таблицу

Заключение

Из проведенного анализа следует, что условия местообитаний сильно влияют на габитус и виталитетное состояние особей *C. wolgarica*. При этом наиболее благоприятные условия для произрастания майкарагана волжского в Волгоградской области складываются на выровненных участках с незасоленной светло-каштановой довольно богатой почвой в кустарниково-злаковых и пырейных сообществах по опушкам лесополос, на которых отсутствует выкос и минимален выпас скота. В наименее благоприятных условиях находятся ЦП на крутых склонах балки восточной и юго-восточной экспозиции на осыпающемся субстрате, представляющем собой фактически материнскую породу, крайне обедненную питательными веществами и в ненарушенных местах прикрытую сверху солонцеватыми светло-каштановыми почвами. В этом отношении даже большая аридность условий произрастания менее негативно сказывается на состоянии ЦП.

Близость автотрасс не сказывается негативно на жизненности растений. Лимитирующими факторами, негативно сказывающимися на состоянии растений в ЦП этого вида, вероятно, выступают сильная степень выпаса скота и периодичность выкоса. Опушковое по отношению к древесной растительности расположение растений вида, вероятно, напротив, благоприятно сказывается на их состоянии. Разрушенные

осыпающиеся бедные солонцеватые почвы на крутых склонах – худший субстрат для их произрастания.

Список литературы

1. Редкие и исчезающие виды флоры СССР, нуждающиеся в охране / под ред. акад. А. Л. Тахтаджяна. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1981. 264 с.
2. Камелин Р. В., Федяева В. В. Майкараган волжский – *Calophaca wolgarica* (L. fil.) Fisch. ex DC. // Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М. : Т-во науч. изд. КМК, 2008. С. 225–226.
3. Баум О. О. Отчёт о ботанических исследованиях на правом берегу Волги между Казанью и Сарептой // Протоколы заседаний общества естествоиспытателей при Императорском Казанском университете. 1869 – 1870 гг. Казань, 1870. С. 65–73.
4. Борисова А. Г. Род *Calophaca* Fisch. – Майкараган // Флора Юго-Востока европейской части СССР. Вып. 5. М. ; Л. : Гос. изд-во с.-х. и колх.-коопер. лит-ры, 1931. С. 585.
5. Красная книга Саратовской области : Грибы, лишайники, растения, животные. Саратов : Изд-во Торг. пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
6. Масленников А. В. *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. – Майкараган волжский // Красная книга Ульяновской области (растения) : в 2 т. Ульяновск : Артишок, 2008. С. 203–204.
7. Сосудистые растения Самарской области : учеб. пособие / под ред. А. А. Устиновой, Н. С. Ильиной. Самара : ООО «ИПК Содружество», 2007. 400 с.



8. Красная книга Самарской области. Т. 1. Редкие виды растений, грибов лишайников. Тольятти : ИЭВБ РАН, 2007. 327 с.
9. Ильина В. Н. Флора Бобовых южных районов Самарской области // Фиторазнообразие Восточной Европы. Тольятти : Ин-т экологии Волж. бас. РАН, 2008. № 5. С. 131–137.
10. Постановление Правительства Оренбургской области от 26.01.2012 № 67-п «О Красной книге Оренбургской области» (вместе с «Положением о Красной книге Оренбургской области», «Перечнем (списком) видов живых организмов, занесенных в Красную книгу Оренбургской области (по состоянию на 01.12.2011)») // Оренбуржье. 2012. № 17. 2 февр.
11. Красная книга Оренбургской области. Животные и растения / ред. Л. Г. Евдокимова, Е. Г. Байдакова. Оренбург : Оренбург. кн. изд-во, 1998. 176 с.
12. Злобин Ю. А., Скляр В. Г., Клименко А. А. Популяции редких видов растений : теоретические основы и методика изучения. Сумы : Универ. Кн., 2013. 439 с.
13. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценологических популяций растений. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. 146 с.
14. Пархоменко В. М., Кашин А. С. Состояние ценопопуляций *Hypericum perforatum* L. в Саратовской области : Изменчивость морфометрических признаков и стратегия выживания // Растительные ресурсы. 2011. Т. 47, вып. 4. С. 1–18.
15. Правила сбора редких и находящихся под угрозой исчезновения видов растений (для ботанических садов) / Комиссия по охране растений Совета бот. садов СССР // Бюл. Гл. бот. сада. 1981. Вып. 119. С. 94–96.
16. Гланц С. Медико-биологическая статистика. М. : Практика, 1999. 459 с.
17. Заугольнова Л. Б., Денисова Л. В., Никитина С. В. Подходы к оценке состояния ценопопуляций растений // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. биол. 1993. Т. 98, вып. 5. С. 100–108.
18. Зайцев Г. Н. Оптимум и норма в интродукции растений. М. : Наука, 1983. 216 с.
19. Мамаев С. А. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений. М. : Наука, 1972. 283 с.
20. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М. Адаптивный морфогенез и эколого-ценотические стратегии выживаемости травянистых растений // Методы популяционной биологии : материалы докладов VII Всерос. популяц. семинара (Сыктывкар, 16–18 февр. 2004 г.) : в 2 ч. Ч. 2. Сыктывкар, 2004. С. 113–120.
21. Злобин Ю. А. Структурная интеграция особей растений // Nauka: teoria i praktika. 2007. № 4. S. 37–41.
22. Ростова Н. С. Корреляции : структура и изменчивость. СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002. 308 с.
23. Шмидт В. М. Математические методы в ботанике. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. 288 с.

УДК 597-15

ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ВОСПРОИЗВОДСТВА ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ В ИРИКЛИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ ПО УРОЖАЙНОСТИ ИХ МОЛОДИ

В. П. Ермолин, И. А. Белянин, Д. Ю. Тюлин

Саратовское отделение ФГБНУ «ГосНИОРХ»
E-mail: gosniorh@mail.ru

Исследованы условия воспроизводства промысловых рыб Ириклинского водохранилища. Наблюдается существенная разница в условиях воспроизводства отдельных видов. Имеются весьма благоприятные условия воспроизводства для окуня. Условия воспроизводства плотвы по отдельным плесам водохранилища колеблется от весьма благоприятных до благоприятных. Условия воспроизводства остальных промысловых видов рыб весьма неблагоприятные.

Ключевые слова: Ириклинское водохранилище, промысловые рыбы, условия воспроизводства, окунь, плотва, язь, карась, лещ.

Evaluation of Reproduction Conditions of Commercial Fish in Iriklin Reservoir to the Juvenile Fish Productivity

V. P. Ermolin, I. A. Belianin, D. Iu. Tiulin

Reproduction conditions of commercial fish in Iriklin Reservoir have been investigated. There is a significant difference in reproduction



conditions of the certain species. There are quite favorable conditions for a perch. Reproduction conditions for a roach in certain stretches of the reservoir vary from quite favorable to favorable. Reproduction conditions of the rest of commercial fish species are quite unfavorable.

Key words: Iriklin Reservoir, commercial fish, reproduction conditions, river perch, roach, orfe, crucian carp, bream.

Ириклинское водохранилище существует длительный период (более 50 лет). Вместе с тем, учет урожайности молоди в нем не проводился, а эффективность воспроизводства устанавливалась по косвенным сведениям. В 2014 г. были проведены полномасштабные исследования урожайности молоди промысловых рыб. В весенний период исследовались условия



размножения рыб по основным пойменным и устьевым участкам впадающих в водохранилище рек. Подход рыб на нерест прослеживался по результатам контрольных обловов ставными сетями на путях движения рыб к нерестилищам.

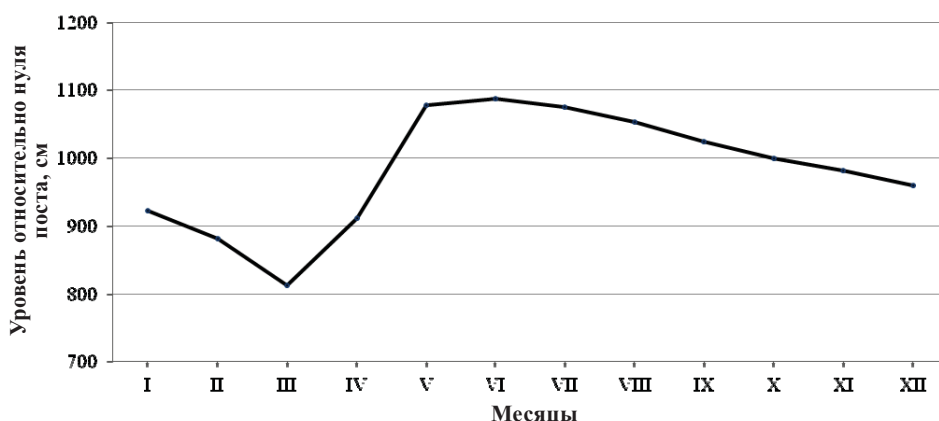
Сбор полевого материала по урожайности молоди рыб проводился в июле–августе 2014 г. Учет их численности осуществлялся по общепринятой методике [1–4]. Пробы отбирались из уловов молоди (сеголеток) мальковой волокушей длиной 10 м: высота крыла – 2 м, ячея в крыльях – 8 мм, в мотне – 3 мм. В конце мотни был вшит мельничный газ № 11. Обработка проб молоди рыб проводилась на свежем (в полевых условиях) и фиксированном 4%-ным формалином материале (в лабораторных условиях). Видовая принадлежность мальков устанавливалась по определителю А. Ф. Коблицкой [2].

Всего в 2014 г. было произведено 77 притонений мальковой волокушей, проанализировано 6,9 тыс. экз. молоди рыб. При определении фактической площади облова строилась имитационная модель [5]. Относительная численность молоди рассчитывалась путем приведения

данных уловов мальковой волокуши на единицу площади [1, 3, 6].

По многочисленным исследованиям, проводимым на водохранилищах, установлено, что на воспроизводство рыб существенное влияние оказывает режим уровня воды в период их размножения. Для успешного размножения весенненерестующихся рыб и нагула их молоди в водохранилищах необходим медленный подъем уровня воды до оптимальных отметок в апреле–мае, длительное (не менее 30–35 дней) стояние на максимальных отметках, с последующим медленным понижением уровня до меженных отметок в июле.

Особенностью Ириклинского водохранилища является то, что оно является накопительным. Наполнение водохранилища происходит в период весеннего паводка. Накопленный объем регулирует водность нижерасположенных участков р. Урал в течение года. Основной расход приходится на осеннее-зимний период. Соответственно подъем уровня воды наблюдается во время таяния снегов. Максимальный уровень сохраняется длительный (более 2 месяцев) период (рисунок).



Средние месячные уровни воды в Ириклинском водохранилище за 1961–2014 гг., пост пгт. Ириклинский

Согласно многолетним данным, в период весеннего наполнения на водохранилище отмечается повышение уровня воды на 3–5,5 м. Летом положение уровня на какое-то время относительно стабилизируется вблизи нормального подпорного уровня. В осенне-зимний период уровень водохранилища постепенно понижается на 3–5 м до отметки предполоводной сработки. Годовая амплитуда колебаний уровня воды за многолетний период в среднем составляет 4,6 м.

Весьма существенное значение для успешного нереста имеет также термический режим, а именно синхронность прогрева воды с подъемом

её уровня [6–8], обеспечивающий созревание половых продуктов в соответствии с наличием условий для нереста [9, 10]. При длительном стоянии воды на высоких отметках такие условия всегда наступают, чем обеспечивается относительно высокая эффективность воспроизводства [6].

Прогрев воды весной 2014 г. был смещен на более поздние сроки по сравнению со средними многолетними значениями. Массовый нерест весенненерестующихся рыб прошел при высоком уровне воды без выраженных его колебаний (см. рисунок и табл. 1). Прогрев воды, происходив-



ший при стабильно высоком уровне её стояния, обеспечил синхронность созревания половых продуктов в соответствии с наличием условий для

нереста рыб. Урожайность молоди (сеголетков) промысловых рыб в Ириклинском водохранилище в 2014 г. отражена в табл. 2.

Таблица 1

Сроки нереста основных промысловых видов рыб на Ириклинском водохранилище в 2014 г.

Вид рыб	Сроки нереста		
	Начало	Пик нереста	Окончание
Судак	02.05.14	07.05.14	11.05.14
Лещ	06.05.14	08.05.14	12.05.14
Сазан	21.05.14	08.06.14	16.06.14
Карась	07.05.14	09.05.14	21.05.14
Плотва	01.05.14	05.05.14	08.05.14
Окунь	01.05.14	09.05.14	21.05.14

Таблица 2

Состав молоди (сеголетков) в Ириклинском водохранилище в июле–августе 2014 г., тыс. экз./га в улове мальковой волокушей

Вид рыб	Плес водохранилища					Средняя по водоему
	Чапаевский	Софинский	Таналыкский	Приплотинный	Суундукский	
Окунь	77.3	23.6	32.3	44.2	50.0	45.5
Плотва	24.7	11.5	13.5	22.4	12.5	16.9
Язь	–	0.1	0.2	0.1	–	0.1
Лещ	–	–	1.6	–	–	0.3
Игла	–	–	0.2	0.3	0.3	0.2
Карась серебряный	–	–	–	0.4	0.5	0.2
Бычок-кругляк	–	–	–	0.7	–	0.1
Прочие	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Всего	102.1	35.4	48.0	68.3	63.5	63.5

Для выяснения условий воспроизводства совокупности рыб воспользуемся пятибалльной шкалой оценки урожайности молоди и условий воспроизводства [11]. Урожайность молоди рыб, укладываемая в интервал между 37.2 и 11.5 тыс. экз./га в уловах, соответствует средней урожайности молоди рыб (условия размножения рыб средние); в интервале между 11.5 и 5.2 тыс. экз./га в уловах – низкой (условия размножения неблагоприятные); между 37.2 и 79.4 тыс. экз./га в уловах – высокой (условия размножения благоприятные). Все значения менее 5.2 тыс. экз./га соответствуют очень низкой урожайности (условия размножения весьма неблагоприятные), более 79.4 тыс. экз./га – очень высокой урожайности молоди рыб (условия размножения весьма благоприятные).

Согласно приведенной классификации, урожайность молоди (сеголетков) в Чапаевском плесе очень высокая (условия воспроизводства рыб весь-

ма благоприятные), в Суундукском и Приплотинном плесах – высокая (условия воспроизводства благоприятные), а в Софинском и Таналыкском плесах – урожайность средняя (условия воспроизводства средние). В целом по водоему условия воспроизводства рыб в Ириклинском водохранилище в 2014 г. следует считать благоприятными.

Однако наблюдается существенная разница урожайности, а следовательно, и условий воспроизводства отдельных видов рыб (см. табл. 2). Очевидно, при оценке условий воспроизводства по урожайности молоди отдельных видов следует исходить из граничных значений урожайности, которые могут быть применены к отдельным видам. В литературе таких разработок нет. В этих условиях может быть применен принцип равенства урожайности отдельных видов. Согласно данным табл. 2, доля молоди промысловых рыб (окуня, плотвы, язя, леща и карася) составляет 99.5%. На непромысловых рыб (иглу-рыбу, бычков и прочих)



приходится 0.5%. Очевидно, для наших целей следует опираться на доминанту – промысловых рыб. Поскольку в уловах молоди имеется 5 видов

промысловых рыб, приведенные ранее граничные значения классов урожайности должны быть уменьшены в 5 раз (табл. 3).

Таблица 3

Граничные значения классов урожайности и условий воспроизводства для отдельных видов промысловых рыб Ириклинского водохранилища

Урожайность	Граничные значения классов урожайности, тыс. экз./га в улове	Условия воспроизводства
Очень высокая	Более 15.88	Весьма благоприятные
Высокая	15.88 – 7.44	Благоприятные
Средняя	7.43 – 2.31	Средние
Низкая	2.30 – 1.04	Неблагоприятные
Очень низкая	Менее 1.04	Весьма неблагоприятные

Из табл. 3 следует, что условия воспроизводства окуня (наиболее массового вида в ихтиофауне водоема, промышленных и любительских уловах) во всех плесах Ириклинского водохранилища весьма благоприятные.

Условия воспроизводства второго по численности вида – плотвы в целом для водохранилища также весьма благоприятные. Однако по отдельным плесам они существенно разнятся. Условия воспроизводства плотвы в Чапаевском и Приплотинном плесах – весьма благоприятные, на остальных плесах – благоприятные.

Урожайность молоди язя и карася очень низкая во всех плесах водохранилища. Соответственно условия воспроизводства их весьма неблагоприятные. Что касается леща, то по материалам 2014 г. условия воспроизводства его в целом по водоему весьма неблагоприятные. Пополнение популяции идет за счет размножения его в Таналыкском плесе, где отмечена его молодь числом 1.6 тыс. экз./га в улове, в то время как на других плесах его молоди не обнаружено (см. табл. 2).

Таким образом, в Ириклинском водохранилище имеются весьма благоприятные условия для воспроизводства окуня, что и определяет его доминирующее положение в составе ихтиофауны и промысловых уловах (на долю окуня приходится две трети совокупного промышленного и любительского вылова рыбы). Условия воспроизводства плотвы по отдельным плесам колеблются от весьма благоприятных до благоприятных, что также обеспечивает относительно высокую численность этого вида в составе ихтиофауны водоема и уловах. Условия воспроизводства остальных промысловых видов рыб весьма неблагоприятные.

Список литературы

1. *Расс Т. С., Казанова И. И.* Методическое руководство по сбору икринок, личинок и мальков рыб. М. : Пищ. пром-ть, 1966. 42 с.
2. *Коблицкая А. Ф.* Определитель молоди пресноводных рыб. М. : Легкая и пищ. пром-ть, 1981. 208 с.
3. *Миротворцев С. Р.* Оценка урожайности молоди и эффективности ее выживания на первом году жизни в Волгоградском водохранилище // Тр. ГосНИОРХ. 1983. Т. 199. С. 76–83.
4. *Черепанов К. М.* Особенности воспроизводства рыбных запасов на Волгоградском водохранилище // Тр. ГосНИОРХ. 1995. Вып. 315. С. 47–60.
5. Методические указания по оценке численности рыб в пресноводных водоемах. М. : Изд-во ВНИИПРХ, 1990. 51 с.
6. *Небольсина Т. К.* Экосистема Волгоградского водохранилища и пути создания рационального рыбного хозяйства : дис. ... д-ра биол. наук. Саратов, 1980. 367 с.
7. *Ильина Л. К., Небольсина Т. К.* Биологические продукционные процессы в бассейне Волги. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1976. С. 134–143.
8. *Поддубный А. Г.* Экологическая топография популяций рыб в водохранилищах. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1971. 311 с.
9. *Елизарова Н. С.* Особенности размножения леща [*Abramis brama (L)*] Волгоградского водохранилища // Вопросы ихтиологии. 1968. Т. 8, вып. 2(49). С. 368–370.
10. *Владимиров В. И., Сухойван П. Г., Бугай К. С.* Размножение рыб в условиях зарегулированного стока реки. Киев : Изд-во АН УССР, 1963. 385 с.
11. *Ермолин В. П., Матвеев М. П., Колпаков Ю. В.* Пятибалльная шкала оценки урожая молоди рыб на примере Волгоградского водохранилища // Вавилонские чтения : материалы междунар. науч.-практ. конф. : в 3 ч. Саратов : Изд-во «КУБиК», 2009. Ч. 1. С. 272–273.



УДК 57(072.8)

РЕАЛИЗАЦИЯ СИСТЕМНО-ДЕЯТЕЛЬНОСТНОГО ПОДХОДА НА УРОКАХ БИОЛОГИИ В РАМКАХ ФГОС

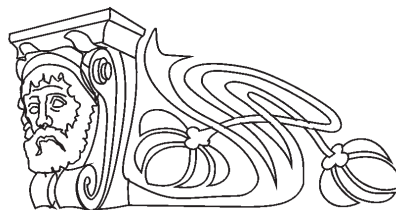
А. С. Малыгина¹, И. Е. Насырова², Т. Б. Решетникова¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: alexmaligina@yandex.ru; rtb-55@mail.ru;

²МБОУ – СОШ с. Мечётное Советского района Саратовской области

E-mail: nasirova.ira@yandex.ru



Системно-деятельностный подход – теоретико-методологическая основа внедрения ФГОС. Статья посвящена вопросам внедрения системно-деятельностного подхода в процесс обучения биологии в конкретной сельской школе. В статье анализируются результаты успеваемости учащихся 5–6-х классов и качество их обучения на протяжении двух учебных годов. Отмечается положительная динамика качества обучения.

Ключевые слова: системно-деятельностный подход, ФГОС, уроки биологии, успеваемость, качество обучения.

Realization Systemically – Activity Approach at Biology Lessons within Fgos

A. S. Malygina, I. E. Nasyrova, T. B. Reshetnikova

System and activity approach – a theoretiko-methodological basis of introduction of FGOS. Article is devoted to questions of introduction of system and activity approach in process of training of biology at concrete rural school. In article results of progress of pupils of 5–6 classes and quality of their training for two academic years are analyzed. Positive dynamics of quality of training is noted.

Key words: systemically – activity approach, FGOS, biology lessons, progress, quality of training.

Начиная с 2010 г. в российские школы был введен Федеральный государственный образовательный стандарт основного общего образования (ФГОС ООО), принципиально новый документ, нормализующий все важнейшие стороны работы школы. ФГОС предусматривает создание условий для повышения качества российского образования, достижения новых образовательных результатов, обеспечивающих готовность современной школы к удовлетворению образовательных потребностей личности, общества и государства [1].

В настоящее время все более актуальным в образовательном процессе становится использование в обучении приемов и методов, которые формируют умения самостоятельно добывать знания, собирать необходимую информацию, выдвигать гипотезы, делать выводы и умозаключения. Принципиальным отличием современного подхода является ориентация стандарта на результаты освоения основных

образовательных программ. Под результатами понимаются не только предметные знания, но и умение применять эти знания в практической деятельности. Важнейшая цель образования – это формирование современных ключевых компетенций, то есть системы универсальных знаний, умений, навыков, а также опыта самостоятельной деятельности и личной ответственности обучающихся, что и определяет современное качество содержания образования. Новые социальные запросы, отраженные в ФГОС, определяют цели образования как общекультурное, личностное и познавательное развитие учащихся, обеспечивающие такую ключевую компетенцию образования, как «научить учиться». Таким образом, появляются новые особенности построения и проведения современного урока в рамках ФГОС с применением системно-деятельностного подхода.

В основе системно-деятельностного подхода лежат следующие дидактические принципы:

- принцип деятельности;
- непрерывности;
- целостности;
- психологической комфортности;
- вариативности;
- творчества;
- компетентностной ориентации обучения;
- осмысленности;
- практической направленности обучения биологии;
- усвоения знаний;
- контроля;
- систематической рефлексии.

Исследование проводилось в МБОУ – СОШ с. Мечётное Советского района Саратовской области в 2013–2014 учебном году на базе 5-го класса и 2014–2015 – на базе 6-го класса. С 1 сентября 2013 г. школа с. Мечётное вошла в перечень образовательных учреждений Советского муниципального района для введения в пилотном режиме ФГОС ООО.

В ходе исследования применялись следующие методы: педагогический эксперимент,



наблюдение, анализ результатов. Во время педагогического эксперимента проводилась диагностика динамики успеваемости обучающихся и качества их обучения. Для проведения

диагностики были взяты результаты четырех контрольных срезов знаний обучающихся. Для расчета успеваемости и качества обучения использовались следующие формулы:

$$\text{Успеваемость} = \frac{\sum \text{учащихся, обучающихся на «5», «4», «3»}}{\sum \text{общее число учащихся}} \times 100\%,$$

$$\text{Качество} = \frac{\sum \text{учащихся, обучающихся на «5», «4»}}{\sum \text{общее число учащихся}} \times 100\%.$$

Педагогический эксперимент заключался в изучении влияния применения системно-деятельностного подхода на уроках биологии на показатели успеваемости и качества обучения школьников 5–6-х классов.

Обучение биологии в данной школе проводится по учебнику В. В. Пасечника (линия «Вертикаль») [2, 3], в соответствии с образовательной программой основного общего образования МБОУ – СОШ с. Мечётное на 2013–2018 гг.

Системно-деятельностный подход в обучении биологии применялся на различных этапах уроков. В отдельных случаях все этапы урока объединены. Из всего многообразия технологий, форм и методов обучения биологии были выбраны те, которые ориентированы на самостоятельную деятельность обучающихся. Основными формами работы на уроках биологии с применением системно-деятельностного подхода в 5-х и 6-х классах были следующие:

- работа в парах;
- в группах;
- с текстами, рисунками, фотографиями, видеофрагментами;
- с натуральными объектами;
- по самопроверке и взаимопроверке по шаблону;
- по инструктивным карточкам, рабочим листам;
- с электронными образовательными ресурсами, электронными приложениями к учебнику.

В ходе уроков обучающиеся представляли результаты труда в виде: анализа текста, обобщения информации в виде таблиц, схем, опорных конспектов, обсуждения результатов лабораторных работ и выводов из них, выступления (презентации). Кроме лабораторных работ, проводимых в классе, обучающимся предлагалось проведение домашних экспериментов. Выполнение задания по эксперименту сопровождалось обязательным ведением дневника наблюдений. Домашние эксперименты носили как репродуктивный, так и поисковый характер.

Так, например, при изучении темы «Бактерии» на уроке была организована работа в парах, группах. На этапе актуализации знаний обучающимся был предложен текст, в котором нужно было дополнить предложения (взаимопроверка по образцу). На этапе мотивации к деятельности и целеполагания обучающиеся, просмотрев фильм, формулировали и определяли цели урока. На этапе учебно-познавательной деятельности обучающимся были предложены различные задания. Одно из заданий предполагало работу в парах с текстом учебника по определению особенностей строения бактерий, форм бактерий, их передвижения. На этом же этапе проводилась работа с различными текстами (сказкой, стихами, научным текстом) по группам по выявлению роли бактерий в природе и жизни человека. На следующем этапе урока обучающиеся выполняли тест и проводили взаимопроверку. На заключительном этапе урока обучающимися была проведена рефлексия, которая включала анализ и оценку своей деятельности на уроке.

При изучении темы «Водоросли» была проведена групповая практическая работа по инструктивным карточкам по изучению водорослей (работа с фотографиями, рисунками и текстом учебника, видеофрагментом фильма).

Такая организация работы на уроках имеет свои преимущества: снижается перегрузка обучающихся, а деятельность учителя и обучающихся на всех этапах уроков становится более интенсивной. Она дает возможность повышать интерес к предмету обучающихся, и как следствие, качество их обучения.

Результаты и их обсуждение

Диагностика динамики успеваемости и качества обучения в ходе эксперимента прослеживалась в течение двух последовательных учебных лет у одних и тех же обучающихся, в количестве 12. Так как выборка обучающихся для эксперимента незначительная (исходя из особенностей сельской школы), то для получения более достоверных результатов требуется повторение



эксперимента с последующими поколениями обучающихся.

Для проведения диагностики были взяты результаты четырех контрольных срезов знаний: первый срез в виде промежуточной контрольной работы за первое полугодие 2013–2014 учебного года, второй – в виде итоговой контрольной работы за второе полугодие 2013–2014 учебного года, третий – в виде входной контрольной работы в

начале 2014–2015 учебного года и четвертый – в виде промежуточной контрольной работы за первое полугодие 2014–2015 учебного года.

Первый контрольный срез знаний в виде контрольной работы проводился в конце декабря 2013 года. По итогам проведения этой работы были выявлены показатели успеваемости и качества обучения. Результаты первого контрольного среза знаний представлены на рис. 1.

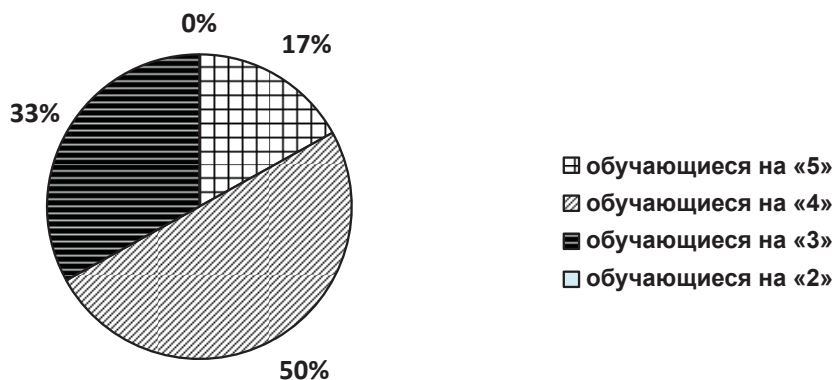


Рис. 1. Результаты первого контрольного среза знаний

Результаты первого контрольного среза знаний показали, что на отметку «5» обучаются 17% учащихся, на «4» – 50%, на «3» – 33%. Следует отметить отсутствие отметок «2». Успеваемость обучающихся составила 100%, качество обучения при этом – 67%, то есть на начальном этапе эксперимента показатели успеваемости и качества обучения достаточно высокие.

Методика уроков биологии, проводимых с применением системно-деятельностного подхода в 5-м классе во втором полугодии 2013–2014 учебного года, отразилась на показателях качества обучения в конце 2-го полугодия. Уже на промежуточном этапе эксперимента (результаты второго контрольного среза знаний) наблюдается положительная динамика (рис. 2).

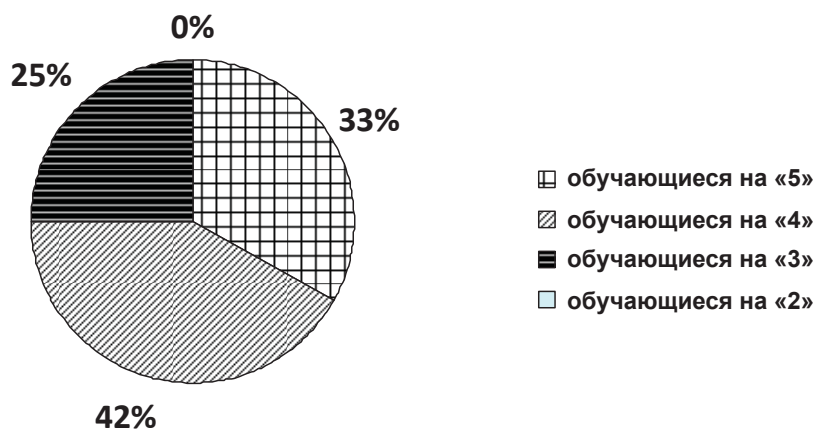


Рис. 2. Результаты второго контрольного среза знаний

Результаты второго контрольного среза показали, что на отметку «5» стали обучаться 33% учащихся (это на 16% больше, чем в первом срезе). На 8% меньше учащихся получили отметку «4», что составило 42%. Также на 8% снизилось количество обучающихся на отметку

«3» – 25%. Следует отметить также отсутствие отметок «2». Успеваемость обучающихся составила как и ранее 100%, а качество их обучения при этом возросло на 8% и достигло 75%. Таким образом, применение системно-деятельностного подхода на уроках биологии в 5-м классе в



течение 2-го полугодия 2013–2014 учебного года имело положительные результаты.

В 6-м классе с теми же учащимися в начале первого полугодия 2014–2015 учебного года был проведен входной контроль знаний учащихся для выявления остаточных знаний (рис. 3).

Результаты третьего контрольного среза показали, что по сравнению со вторым срезом знаний на 8% уменьшилось количество обучающихся, получивших отметку «5» (25%). В то же время увеличилось количество обучающихся, получивших отметку «3» – 33%. Количество школьников, обучающихся на отметку «4», не изменилось (42%). Это произошло в связи с тем, что часть обучающихся на отметку «5» и «4» снизила уровень своих знаний после летних

каникул и получили более низкие отметки, чем в предыдущем контрольном срезе знаний. Тем не менее успеваемость обучающихся осталась прежней (100%), а качество обучения при этом незначительно уменьшилось и достигло первоначального уровня (67%). Однако соотношение отметок «5» и «4» по сравнению с первым срезом знаний изменилось: на 8% увеличилось количество обучающихся, получивших отметку «5» (с 17 до 25%). Полученные данные говорят о том, что остаточные знания обучающихся остались на высоком общем уровне, что также свидетельствует в пользу системно-деятельностного подхода на уроках биологии.

Четвертый контрольный срез, проведенный в декабре 2014 г., показал следующие результаты (рис. 4).

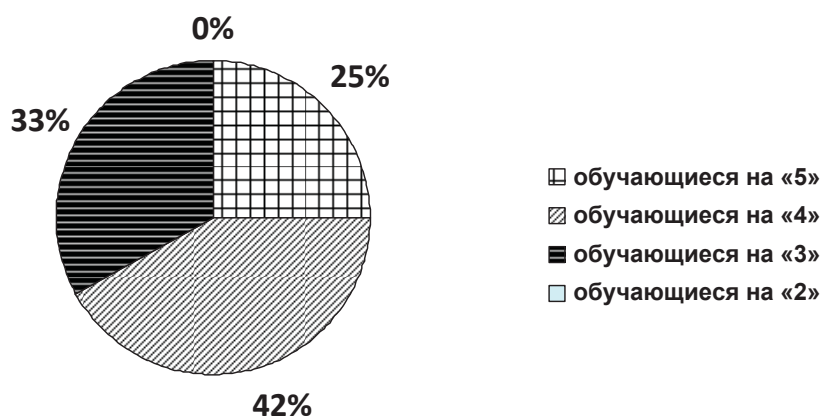


Рис. 3. Результаты третьего контрольного среза знаний

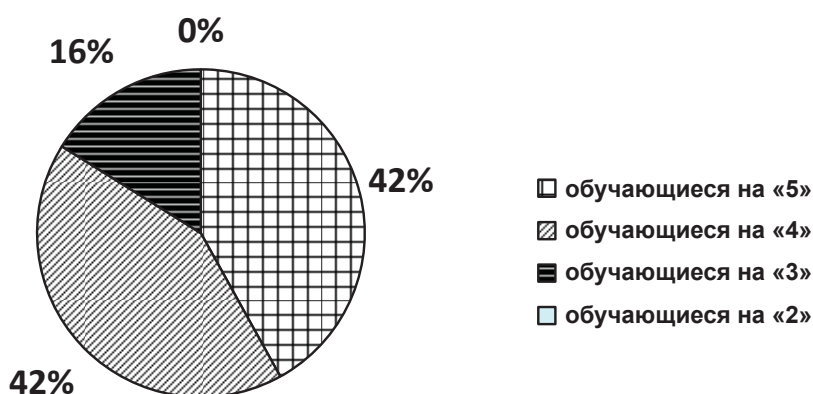


Рис. 4. Результаты четвертого контрольного среза знаний

Как и в предыдущих срезах знаний, успеваемость обучающихся по итогам промежуточной контрольной работы за первое полугодие 2014 – 2015 учебного года составила 100%. При этом на 17% увеличилось количество школьников, обучающихся на отметку «5» по сравнению

с началом учебного года с 25 до 42%. На столько же уменьшилось количество учеников, обучающихся на отметку «3» (от 33 до 16%). Процентное соотношение обучающихся на отметку «4» – не изменилось (42%). Исходя из полученных данных следует, что качество обучения



в конце первого полугодия 2014–2015 учебного года повысилось на 17% и составило 84%.

Динамика качества обучения в ходе эксперимента отражена на рис. 5.



Рис. 5. Динамика качества обучения в ходе эксперимента

Сравнение показателей качества обучения по результатам четырех контрольных срезов знаний учащихся 5–6-х классов МБОУ – СОШ с. Мечётное Советского района Саратовской области выявило положительную динамику в ходе проведенного эксперимента. Проведенное исследование показало, что использование системно-деятельностного подхода на уроках биологии на протяжении двух учебных годов является эффективным. В пользу этого свидетельствует повышение качества обучения на 17%, по сравнению с первоначальным уровнем.

Список литературы

1. Суматохин С. В. О разработке содержания школьного биологического образования // Биология в школе. 2011. № 9. С. 17–27.
2. Пасечник В. В. Биология. Бактерии, грибы, растения. 5 кл. : учебник для общеобраз. учреждений. М. : Дрофа, 2012. 141, [3] с.
3. Пасечник В. В. Биология. Многообразие покрытосеменных растений. 6 кл. : учебник для общеобраз. учреждений. М. : Дрофа, 2013. 207, [1] с.

УДК 612.14

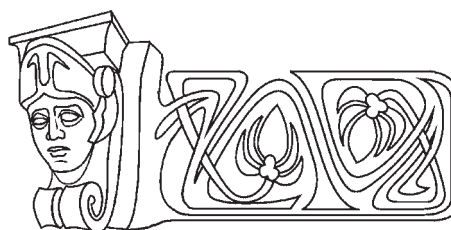
РОЛЬ СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИННЫХ РЕЦЕПТОРОВ В РАЗВИТИИ СТРЕСС-ИНДУЦИРОВАННОГО ГЕМОРРАГИЧЕСКОГО ИНФАРКТА МОЗГА У НОВОРОЖДЕННЫХ КРЫС

О. В. Семякина-Глушковская, А. С. Гекалюк,
О. А. Синдеева, А. С. Абдурашитов, В. В. Лычагов

Саратовский государственный университет
E-mail: gekalyuk.a@mail.ru

В данной статье моделировали развитие геморрагического инфаркта мозга у новорожденных крыс. Результаты гистологического анализа показали, что на следующие сутки после воздействия звуковым стрессом (120 дБ) в течение 2 ч появляются мелкоочаговые подкорковые кровоизлияния на фоне отека верхних слоев мозга, развития гипоксии и застойных явлений в области макро- и микроциркуляции. Спекл-визуализация мозговой циркуляции выявила гиперперфузию тканей голов-

ного мозга на фоне расширения церебральных вен у новорожденных крыс со стресс-индуцированными интракраниальными геморрагиями. Указанные патологические сдвиги в мозговом кровообращении сопровождались высокой экспрессией сульфониломочевинных рецепторов в тканях мозга, что не выявлялось в норме. Данные результаты позволили заключить, что сульфониломочевинные рецепторы могут играть важную роль в развитии геморрагического инфаркта мозга в первые дни по-





сле рождения, что показано также другими исследователями на взрослых крысах.

Ключевые слова: геморрагический инфаркт головного мозга, мозговой кровотока, сульфонилмочевинные рецепторы.

Role of Sulfonylurea Receptor in the Development of Stress-induced Hemorrhagic Cerebral Infarction in Newborn Rats

O. V. Semyachkina-Glushkovskaya, A. S. Gekalyuk, O. A. Sindeeva, A. S. Abdurashitov, V. V. Lychagov

In this article, we develop a model of hemorrhagic infarct of brain in neonatal rats. The results of histological analysis showed that on the next day after exposure to stress sound (120 dB) for 2 hours, there are small focal subcortical hemorrhage, the brain edema, hypoxia and accumulation of blood area of in macro- and microcirculation. Speckle imaging of cerebral circulation revealed hyperperfusion of brain tissue with increase size of the cerebral veins in newborn rats with stress-induced intracranial hemorrhages. These pathological changes in cerebral blood flow accompanied by high expression of sulfonylurea receptors in the brain tissue that is not detected in normal. These results allowed us to conclude that the sulfonylurea receptors may play an important role in the development of hemorrhagic cerebral infarction in the first days after birth, which is also shown by other researchers on adult rats.

Key words: hemorrhagic cerebral infarction, cerebral blood flow, sulfonylurea receptors.

Введение

В современной России второе место после инфаркта миокарда занимает геморрагический инфаркт (ГИ) головного мозга, распространенность которого в детском возрасте крайне велика и в последние годы прогрессивно возрастает. [1–3]. Геморрагический инсульт является одной из десяти ведущих причин смерти у младенцев в течение первой недели после рождения, по статистике он встречается с частотой от 2 до 3 случаев на 100 тыс. новорожденных детей [4, 5]. Механизмы, лежащие в основе развития ГИ в неонатальный период, остаются неизвестными, это затрудняет раннюю диагностику возникновения мозгового кровотечения и приводит к отсутствию эффективной терапии [6–11]. Данная ситуация объясняет высокий процент инвалидизации у детей после мозговых геморрагий [12]. ГИ является основной причиной инвалидности у новорожденных, в том числе детского церебрального паралича, эпилепсии, нейропсихологических и поведенческих нарушений [13, 14]. Примерно у 45–85% детей с ГИ наблюдается задержка умственного и психического развития, до 75% детей не могут проходить обучение в общеобразовательных школах и нуждаются в специализированных учебных заведениях [15].

В последние годы активно обсуждается роль Sur1-рецепторов в развитии ишемического

и геморрагического инфаркта мозга [16–18]. Во многих исследованиях показана высокая экспрессия Sur1-рецепторов при таких патологиях, как ишемический инсульт мозга, травмы головного и спинного мозга, энцефалопатия и др. [19–21]. Блокада Sur1-рецепторов с помощью глибенкламида рассматривается как перспективное новое направление в лечении указанных патологий мозга [16]. Однако роль Sur1-рецепторов в развитии неонатального ГИ не известна, что определило цель наших исследований.

В данной работе изучали развитие ГИ у новорожденных крыс при воздействии шумового стресса и экспрессию Sur1-рецепторов в тканях мозга до и после ГИ.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводили на 37 крысах спустя 2–3 дня после рождения. Геморрагический инфаркт мозга вызывали путем воздействия на животных сильного шумового стресса (прерывистый звук силой 120 дБ) в течение 2 ч по следующему алгоритму: 10 с – звук, 60 с – перерыв. Воспроизводимость данного метода была показана в наших предыдущих исследованиях [22–24]. Подробное описание метода приводится в [25].

Наличие ГИ подтверждали гистологическим методом, окраску срезов толщиной 4 мкм осуществляли гематоксилин эозином.

Изменения в мозговом кровотоке оценивали с применением спекл-визуализации. Для этого животных под газовой анестезией (изуфлуран) фиксировали, срезали небольшой участок кожи (1–2 мм) в области родничка и производили регистрацию оптических сигналов в области сагиттального синуса (макроциркуляция), аккумулирующего кровь с головного мозга и выводящего ее на периферию, и окружающих его сосудов (микроциркуляция, куда входили мелкие сосуды, включая артериолы, вены и капилляры).

Экспрессию Sur1-рецепторов изучали иммунофлуоресцентным методом с применением специфических антител к указанному типу рецепторов с помощью козьих антикроличьих ФИТЦ-меченых антител (конц. 1–2 мкг/мл) и DAPI.

Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью пакета программ Statistica 5.0. Различия считались достоверными при $p < 0.05$. Данные представлены как среднее \pm стандартная ошибка среднего.

Результаты и их обсуждение

Результаты показали, что развитие геморрагического инфаркта головного мозга сопровождалось выраженным полнокровием



венозных сосудов и сосудов микроциркуляторного русла мягкой мозговой оболочки; отеком вещества головного мозга преимущественно в верхних слоях коры; набуханием клеток Беца, что свидетельствует о гипоксии, по-видимому, из-за нарушения оттока в венозной системе. На рис. 1, *а* показано нормальное строение коры головного мозга у новорожденной крысы; на рис. 1, *б, в* приводится пример выражено-

го полнокровия венозных сосудов и сосудов микроциркуляторного звена мягкой мозговой оболочки соответственно; на рис. 1, *з* показан умеренно выраженный отек вещества головного мозга; на рис. 1, *д* отражены гигантские клетки Беца, увеличение сомы которых является индикатором гипоксии в мозге; на рис. 1, *е* – участок подкорковых диапедезных кровоизлияний, площадью от 0,0012 до 0,006 мм².

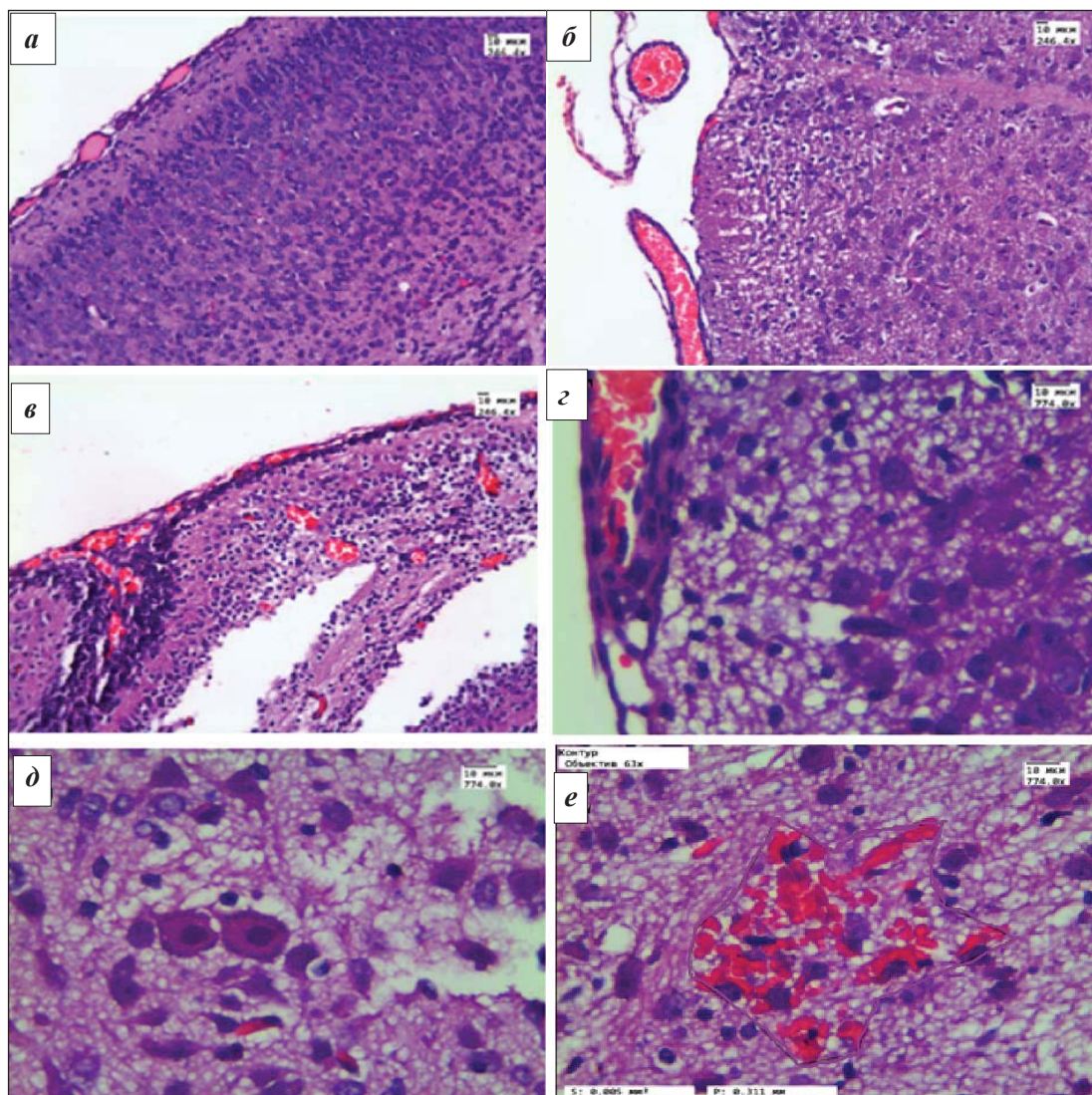


Рис. 1. Фотографии гистологического анализа тканей мозга в области коры: *а* – в норме; *б* и *в* – полнокровие вен и сосудов микроциркуляторного русла мягкой сосудистой оболочки, соответственно; *з* – умеренно выраженный отек вещества головного мозга; *д* – гигантские клетки Беца; *е* – участок подкорковых диапедезных кровоизлияний, площадью от 0,0012 до 0,006 мм²

Оптические исследования подтвердили результаты гистологического анализа тканей мозга. Действительно, применение метода спекл-визуализации позволило определить, что развитие геморрагического инфаркта моз-

га у новорожденных крыс сопровождалось дилатацией сагиттального синуса и повышением перфузии как в зоне макроциркуляции, так и микроциркуляции, что показано на рис. 2.

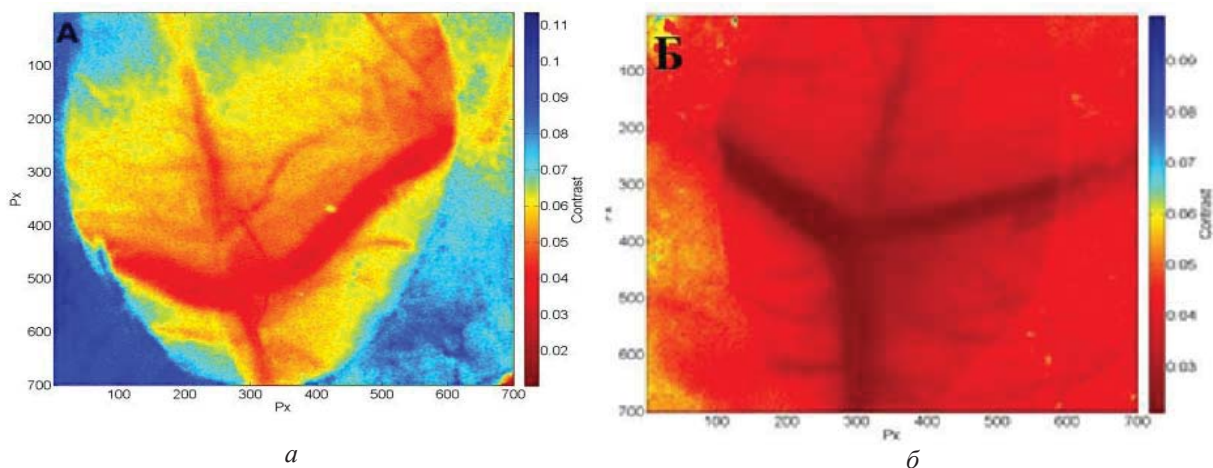


Рис. 2. Спекл-визуализация церебральной макроциркуляции (сагиттальный синус) и микроциркуляции (мелкие артерии, вены, капилляры): а – в норме, б – через 24 ч после стресса

Данные по ОКТ выявили снижение скорости кровотока в расширенном сагиттальном синусе,

несмотря на повышение перфузии в области данного сосуда (таблица).

Показатели кровотока в сагиттальном синусе, изученные с помощью ОКТ

Параметр	Предстрессовое состояние	24 ч после стресса
Диаметр сагиттального синуса, мм:		
Основной ствол	0.30±0.03	1.11±0.02 *†
Левая ветвь	0.22±0.01	0.36±0.04 *†
Правая ветвь	0.20±0.03	0.38±0.03 *†
Скорость кровотока, мм/с	6.00±0.09	2.09±0.03 *†

Примечание. * – $p < 0.05$ vs. контрольная группа, † – стрессированные крысы.

Таким образом, оптические исследования кровотока мозга у новорожденных крыс позволили заключить, что развитие геморрагического инфаркта мозга новорожденных крыс сопровождается выраженной дилатацией вен и сосудов микроциркуляции мягкой мозговой оболочки мозга на фоне снижения оттока крови из него.

Определение экспрессии Sur1-рецепторов методом иммунофлуоресценции позволило выявить, что появление данного типа рецепторов приурочено только к развитию патологических процессов в мозге в виде появления внутримозговых геморрагий. В условиях нормы экспрессия Sur1-рецепторов в мозге не определялась.

На рис. 3 показаны капилляры мягкой мозговой оболочки в условиях нормы (см. рис. 3, а) и после развития интракраниальных геморрагий (см. рис. 3, б). Sur1-рецепторы, меченные специфическими флуоресцентными антителами, светятся зеленым светом вдоль мембраны эндотелиальных клеток.

Полученные данные органично согласуются с результатами исследований таких ученых, как J. M. Simard, E. M. Thompson, D. V. Kurland, которые в серии опытов, проведенных на крысах с индуцированным инсультом мозга, установили, что одним из главных молекулярных событий, приводящих к различным формам дисфункций капилляров и развитию геморрагического инфаркта головного мозга, является экспрессия рецепторов Sur 1 [26–28].

В исследованиях, проведенных на новорожденных крысятах, геморрагический инфаркт мозга вызывали перевязкой сонных артерий, что приводило к гипоксии тканей головного мозга, при этом также отмечена повышенная экспрессия рецепторов Sur 1 [29]. Сходные данные были получены в результате клинических исследований тканей мозга недоношенных детей, умерших от инсульта, у которых при развитии данной патологии происходила активация Sur 1-рецепторов в эндотелии капилляров мозга [30].

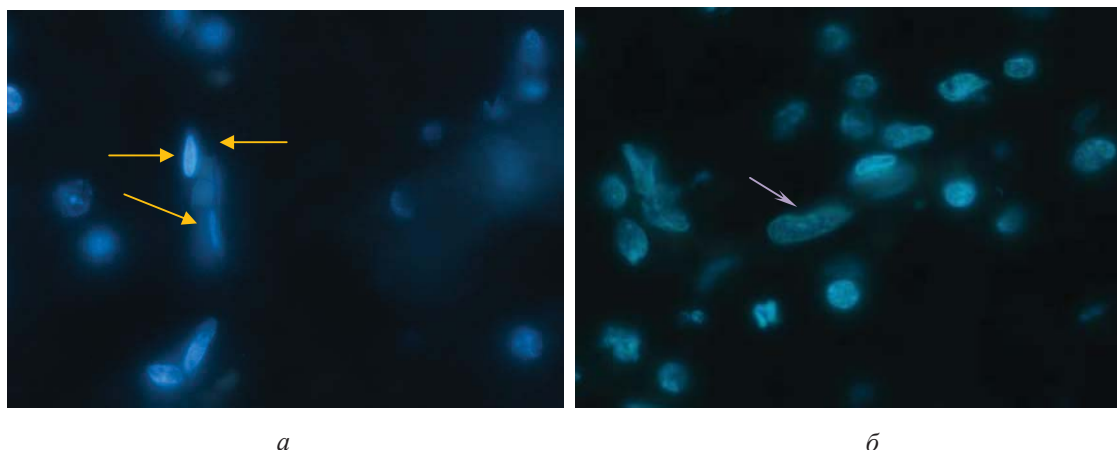


Рис. 3. Изображение экспрессии Sur1 рецепторов в эндотелиальных клетках капилляра в мозге новорожденных крыс (указаны стрелками) в условиях нормы (а) и на фоне развития интракраниальных геморрагий (б). Sur1 рецепторы светятся зеленым цветом вдоль мембраны эндотелиальных клеток капилляра

Вывод

Развитие геморрагического инфаркта мозга у новорожденных крыс сопровождается стойкими явлениями в области макро- и микроциркуляции мягкой мозговой оболочки на фоне венозной недостаточности и повышения перфузии тканей мозга. Указанные патологические сдвиги в церебральном кровотоке ассоциированы с экспрессией Sur1-рецепторов в эпителиальных клетках капилляров сосудистой оболочки мозга, что не выявляется в норме. Полученные данные позволяют сделать вывод о важной роли Sur1-рецепторов в нарушении мозгового кровотока, сопровождающемся развитием интракраниальных геморрагий в первые дни после рождения, а также подтвердить результаты других исследователей, свидетельствующие о весомом вкладе Sur1-рецепторов в развитие последствий ишемического инсульта, травм или злокачественных опухолей головного и спинного мозга.

Мы предполагаем, что одним из механизмов развития геморрагического инфаркта головного мозга у новорожденных крысят может быть высокая экспрессия Sur1-рецепторов, что подтверждается данными иммунологического исследования.

Методом иммунофлуоресценции нами было установлено, что в сосудах мягкой мозговой оболочки отмечена высокая экспрессия Sur1-рецепторов, а именно здесь чаще всего образуются интракраниальные геморрагии.

Можно предположить, что в развитии геморрагических инсультов важную роль играют Sur1-рецепторы и КАТФ-каналы.

Гистологические исследования свидетельствуют о том, что при развитии геморрагического

инфаркта головного мозга отмечена гипоксия, причиной которой, по-видимому, являлось нарушение оттока в венозной системе.

Оптические исследования подтвердили результаты гистологического анализа тканей мозга. Методом спекл-визуализации нами было установлено, что развитие геморрагического инфаркта мозга у новорожденных крыс сопровождалось дилатацией сагиттального синуса и повышением перфузии как в зоне макроциркуляции, так и микроциркуляции.

Оптические исследования кровотока мозга у новорожденных крыс позволяют заключить, что развитие геморрагического инфаркта сопровождается выраженной дилатацией вен и сосудов мягкой мозговой оболочки на фоне снижения оттока крови из него.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-00526а) и гранта Президента РФ (МД-2216.2014.4).

Список литературы

1. Go A. S. Heart disease and stroke statistics – 2013 update : A report from the American Heart Association // *Circulation*. 2013. Vol. 127. P. 6–245.
2. Fox C. K. High critical care usage due to pediatric stroke: Results of a population-based study // *Neurology*. 2012. Vol. 79. P. 420–427.
3. Gandhi S. K. Temporal trends in incidence and long-term case fatality of stroke among children from 1994 to 2007 // *Neurology*. 2012. Vol. 78. P. 1923–1929.
4. Fullerton H. J. Risk of stroke in children Ethnic and gender disparities // *Neurology*. 2003. Vol. 61. P. 189–194.
5. Andersen R. Death : leading causes for 2002 // *National Vital Statistics reports*. 2005. Vol. 53. P. 17.



6. Lynch J. K. Report of the National Institute of Neurological Disorders and Stroke workshop on perinatal and childhood stroke // *Pediatrics*. 2002. Vol. 109. P. 116–123.
7. Beslow L. A. Predictors of outcome in childhood intracerebral hemorrhage : A prospective consecutive cohort study // *Stroke*. 2010. Vol. 41. P. 313–318.
8. Fullerton H. J., Zhao S. Risk of stroke in children Ethnic and gender disparities // *Neurology*. 2003. Vol. 61. P. 189–194.
9. Ballabh P. Intraventricular hemorrhage in premature infants: mechanism of disease // *Pediatr*. 2010. Vol. 67. P. 1–8.
10. Giroud M. Cerebrovascular disease in children under 16 years of age in the city of Dijon, France : a study of incidence and clinical features from 1985 to 1993 // *J. Clin. Epidemiol*. 1995. Vol. 48. P. 1343–1348.
11. Broderick J. Stroke in children within a major metropolitan area : the surprising importance of intracerebral hemorrhage // *J. Child Neurol*. 1993. Vol. 8. P. 250–255.
12. Andersen S. L. Trajectories of brain development : point of vulnerability or window of opportunity // *Neurosci. Biobehav*. 2003. Vol. 27. P. 3–18.
13. Brouwer A. J. European perspective on the diagnosis and treatment of posthaemorrhagic ventricular dilatation // *Arch. Dis. Child Fetal Neonatal*. 2012. Vol. 97. P. 50–55.
14. Bruno C. J. Hemorrhagic stroke in term and late preterm neonates // *Arch Dis Child Fetal Neonatal*. 2014. Vol. 99. P. 48–53.
15. Vohr B.R., Allan W. C. School-age outcomes of very low birth weight infants in the indomethacin intraventricular hemorrhage prevention trial // *Pediatrics*. 2003. Vol. 98. P. 50–55.
16. Kurland D. B. Glibenclamide for the Treatment of Acute CNS Injury. // *Pharmaceuticals* 2013. Vol. 6. P. 1287–1303.
17. Simard J. M. Key role of sulfonylurea receptor 1 in progressive secondary hemorrhage after brain contusion // *J. Neurotrauma*. 2009. Vol. 26. P. 2257–2267.
18. Woo S. K. The sulfonylurea receptor 1 (Sur1)-transient receptor potential melastatin 4 (Trpm4) channel // *J. Biol. Chem*. 2013. Vol. 288. P. 3655–3667.
19. Simard J. M., Andersen R. Does inhibiting Sur1 complement rt-PA in cerebral ischemia? // *N.Y. Acad. Sci*. 2012. Vol. 1268. P. 95–107.
20. Kilbourne M. Key role of sulfonylurea receptor 1 in progressive secondary hemorrhage after brain contusion // *J. Neurotrauma*. 2009. Vol. 26. P. 2257–2267.
21. Yamada K. Neuroprotection by KATP channels // *J. Mol. Cell. Cardiol*. 2005. Vol. 38. P. 945–949.
22. Pavlov A. N., Semyachkina-Glushkovskaya O. V. Multi-resolution analysis of pathological changes in cerebral venous dynamics in newborn mice with intracranial hemorrhage : adrenorelated vasorelaxation // *Physiol. Measurement*. 2014. Vol. 35. P. 1983–1999.
23. Semyachkina-Glushkovskaya O. V. The assessment of pathological changes in cerebral blood flow in hypertensive rats with stress-induced intracranial hemorrhage using Doppler OCT : particularities of arterial and venous alterations // *J. of Photonics and Lasers in Medicine*. 2013. Vol. 2, № 2. P. 109–116.
24. Lychagov V. V. The experimental study of stress-related pathological changes in cerebral venous blood flow in newborn rats assessed by DOCT // *J. of Innovative Optical Health Science*. 2013. Vol. 3, № 12. P. 1–9.
25. Пат. 2506805 РФ. Способ моделирования развития мелкоочаговых мозговых геморрагий в коре головного мозга у новорожденных крыс / Семьякина-Глушковская О. В., Тучин И. А., Заявл. 2012145191 от 24.10.2012; Оpubл. 27.01.2014; Бюл. № 3.
26. Simard J. M., Kilbourne M. Key role of sulfonylurea receptor 1 in progressive secondary hemorrhage after brain contusion // *J. Neurotrauma*. 2009 Vol. 26. P. 2257–2267.
27. Thompson E. M. Inhibition of SUR1 Decreases the Vascular Permeability of Cerebral Metastases // *J. Neoplasia*. 2013. Vol. 15, № 5. P. 535–543.
28. Anderson P. J. Adult outcome of extremely preterm infants // *Pediatrics*. 2010. Vol. 126. P. 342–351.
29. Zhang J. H. Glibenclamide improves neurological function in neonatal hypoxia-ischemia in rats // *J. Brain*. 2009. Vol. 1270. P. 131–139.
30. Simard J. M., Castellani R. J. Sulfonylurea receptor 1 in the germinal matrix of premature infants // *J. Pediatr*. 2008. Vol. 64. P. 648–652.



УДК 581.9

РЕДКИЕ ВЕСЕННИЕ ЭФЕМЕРОИДЫ ФЛОРЫ ПРИВОЛЖСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

В. М. Васюков, С. В. Саксонов

Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти
E-mail: vvasjukov@yandex.ru; svsexonoff@yandex.ru

28 видов сосудистых растений Приволжской возвышенности – редкие весенние эфемероиды, нуждающиеся в охране и рекомендуемые для включения в Красную книгу Волжского бассейна.
Ключевые слова: флора, эфемероиды, Приволжская возвышенность.

Rare Spring Ephemeroids Flora of the Volga Upland

V. M. Vasjukov, S. V. Saksonov

28 species of vascular plants of the Volga Upland – rare spring ephemerooids in need of protection and recommended for inclusion in the Red Data Book of the Volga basin.

Key words: flora, ephemerooids, Volga Uplands.

Приволжская возвышенность расположена вдоль среднего и нижнего течения р. Волги от Нижнего Новгорода до Волгограда. Флора региона включает около 2500 видов сосудистых растений (ined.). Ниже приведен перечень редких весенних эфемероидов, нуждающихся в сохранении генофонда в природной флоре и в ботанических садах, рекомендуемые нами для включения в Красную книгу Волжского бассейна. Обзор основан на результатах собственных полевых исследований, гербарных материалах (LE, MW, MOSP, PKM, PVB, VOLG и др.) и литературных данных [1–52].

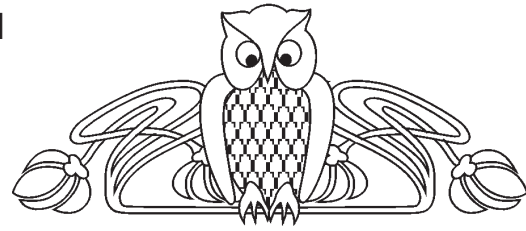
Сокращения в тексте: КК – Красная книга, ПВ – Приволжская возвышенность, Волг. – Волгоградская обл., Нижег. – Нижегородская обл., Мар. – Респ. Марий Эл, Морд. – Респ. Мордовия, Пенз. – Пензенская обл., Самар. – Самарская обл., Саратов. – Саратовская обл., Тамб. – Тамбовская обл., Тат. – Респ. Татарстан, Ульянов. – Ульяновская обл., Чув. – Респ. Чувашия.

Poaceae

Catabrosella humilis (M. Bieb.) Tzvelev [*Colpodium humile* (M. Bieb.) Griseb.]: травянистый луковичный поликарпик, пустынно-степной. Волг.: окр. Волгограда, Октябрьский и Пичуга [31]; Саратов.: окр. Саратова и Садовое Красноармейского р-на [9]; за пределами ПВ в Самар. и Ульянов. Вид включен в КК Самар., КК Ульянов.

Colchicaceae

Bulbocodium versicolor (Ker-Gawl.) Spreng.: травянистый клубнелуковичный поликарпик;



степной. Волг. (LE, MW, VOLG); Саратов.: окр. Саратова, Балашова, Ильинка Татищевского р-на, ст. Паницкая Красноармейского р-на и ранее показан близ Вольска, Хвалынска (MOSP) [9]; Тамб.: окр. Инжавино (MW). Вид включен в КК РФ, КК Волг., КК Саратов., КК Тамб.

Alliaceae

Allium tulipifolium Ledeb.: травянистый луковичный поликарпик; пустынно-степной. Волг.; Самар.: Жигули; Саратов.: Аткарский и приволжские р-ны; Ульянов.: юг (LE, MW, PVB); за пределами ПВ в Заволжье. Вид включен в КК Тат.

Liliaceae

Gagea bulbifera (Pall.) Salisb.: травянистый луковичный поликарпик; степной. Волг.; Самар.; Саратов.; Ульянов.: юг (LE, MW, PVB). Вид включен в КК Самар.

G. mirabilis Grossh. [incl. *G. kuprianovii* Kireev]: травянистый луковичный поликарпик; лугово-степной. Самар.: Жигули [32]; Саратов.: Ивановский Новобурасского р-на (*G. kuprianovii*) [11].

Примечание. На территории ПВ еще довольно редко лугово-степные эфемероиды: *Gagea erubescens* (Bess.) Schult. et Schult. fil. (Нижег., Морд., Пенз., Самар., Саратов., Тамб., Ульянов.) – вид включен в КК Пенз., КК Саратов.; *Gagea granulosa* Turcz. (Волг., Нижег., Морд., Пенз., Тат., Ульянов.); *Gagea tichomirovii* Levichev, nom. nud. (Жигули).

Fritillaria meleagroides Patrin ex Schult. et Schult. fil.: травянистый луковичный поликарпик; луговой. Волг.: окр. Волгограда, Камышина; Пенз.: юг и окр. Наровчата; Саратов.: запад и Саратовский р-н; Тамб.: юго-восток и юг; Тат.: по р. Свияге; Ульянов.: по р. Свияге в Цильнинском р-не и окр. Стар. Чирково Павловского р-на (LE, MW, PKM, UPSU). Вид включен в КК Пенз., КК Самар., КК Саратов., КК Тамб., КК Тат., КК Ульянов.

Fritillaria ruthenica Wikstr.: травянистый луковичный поликарпик; лугово-луговой. Волг., Нижег., Морд., Пенз., Тамб., Самар., Саратов., Ульянов.; за пределами ПВ в Тат. Вид включен в КК РФ, КК Волг., КК Нижег., КК Морд., КК Пенз., КК Самар., КК Саратов., КК Тамб., КК Тат., КК Ульянов.

Tulipa biebersteinii Schult. et Schult. fil. p. p. [*T. quercetorum* Klokov et Zoz]: травянистый



луковичный поликарпик; лугово-лесной. Волг.; Морд.: окр. Морд. Давыдово Кочкурского р-на и Новые Ичалки [39, 40]; Пенз.: юго-запад и по р. Сура; Самар.; Саратов.; Тамб.: юг и юго-восток; Ульянов.: юг; за пределами ПВ в Тат. Вид включен в КК Морд., КК Пенз., КК Самар., КК Тамб., КК Тат., КК Ульянов.

Tulipa biflora Pall.: травянистый луковичный поликарпик; степной. Волг.: окр. Волгограда, Горная Пролейка и Пичуга Дубовского р-на (LE) [31] и ранее указан для Красноармейского р-на Саратов.; за пределами ПВ в Самар., Саратов. Вид включен в КК Самар., КК Саратов.

Tulipa schrenkii Regel [*T. gesnerana* auct. non L.]: травянистый луковичный поликарпик; степной. Волг. (LE, VOLG); Саратов.: окр. Саратова, Ахмат Красноармейского р-на, Докторовка Татищевского р-на и ранее показан для Вольского, Хвалынского р-нов (MOSP) [9]; за пределами ПВ в Самар., Тамб. Вид включен в КК РФ, КК Волг., КК Самар., КК Саратов., КК Тамб.

Tulipa scythica Klokov et Zoz [*T. patens* auct. non Agardh ex Schult. et Schult. f.]: травянистый луковичный поликарпик; степной. Волг.: окр. Волгограда, Камышина, Ольховки и др. [31, 49]; Саратов.: юг [49].

Hyacinthaceae

Hyacinthella leucophaea (C. Koch) Schur: травянистый луковичный поликарпик; степной. Саратов.: по р. Карай Романовского р-на и окр. п. Ст. Хопер Балашовского р-на [9, 31]; сомн. указан для басс. р. Терешки; известен за пределами ПВ в Тамб. Вид включен в КК Волг., КК Саратов., КК Тамб.

Ornithogalum kochii Parl. [*O. tenuifolium* Guss., *O. gussonei* Ten.]: травянистый луковичный поликарпик; степной. Волг. (LE, VOLG); Саратов.: окр. с. Пады Балашовского р-на [9]. Вид включен в КК Саратов.

Примечание. На территории ПВ довольно редок степной гемизэфемероид *Ornithogalum fischerianum* Krash. (Волг., Саратов. и за пределами ПВ в Самар.). Все указания *Muscari racemosum* (L.) Mill. (*M. neglectum* Guss.) для Пенз. (юго-запад), Саратов. (запад и окр. Саратова), Тамб. основаны на культивируемых (одичавших) образцах.

Scilla siberica Haw.: травянистый луковичный поликарпик; лесной. Волг.: окр. Волгограда и запад; Морд.: юг; Пенз.: юг и запад; Саратов.: запад и ранее показан для окр. Саратова); Тамб.; Ульянов.: юг. Вид включен в КК Морд., КК Пенз., КК Саратов.

Ranunculaceae

Anemonoides altaica (Fisch. ex C.A. Mey.) Holub: травянистый короткокорневищный поликарпик; лесной. Пенз.: окр. Пензы, вероятно, исчез

(PKM) [5, 39–42]; Самар.: Жигули (PVB) [28, 29, 32, 33]; Тат. (KAZ) [3]; Ульянов.: окр. Ундоры (PVB) [4]; Чув.: окр. Чебоксар и северо-восток [25]; за пределами ПВ в Мар. Вид включен в КК Мар., КК Пенз., КК Самар., КК Тат., КК Ульянов., КК Чув.

Anemonoides* × *korshinskyi Saksonov et Rakov [*A. altaica* (Fisch. ex C.A. Mey.) Holub × *A. ranunculoides* (L.) Holub]: травянистый короткокорневищный поликарпик; лесной. Самар.: Жигули (PVB) [28, 29, 32, 33]; Ульянов.: окр. Ундоры (UPSU) [4]; Чув.: окр. Тюрлема (LE). Вид включен в КК Самар., КК Ульянов.

Anemonoides nemorosa (L.) Holub: травянистый короткокорневищный поликарпик; лесной. Нижег.: окр. Н. Новгорода (MW); Чув.: окр. Шумерля, Чебоксар [23]; за пределами ПВ в Мар. Вид включен в КК Мар., КК Чув.

Ranunculus oxyspermus Willd.: травянистый клубнеобразующий поликарпик; пустынно-степной. Волг.: окр. Волгограда и др. (LE) [31].

Ranunculus polyrhizos Steph.: травянистый кистеобразующий поликарпик; степной. Волг.; Пенз.: окр. Пензы [39]; Самар.: Жигули; Саратов.; Ульянов.: юг. Вид включен в КК Самар., КК Ульянов.

Fumariaceae

Corydalis intermedia (L.) Merat.: травянистый клубнеобразующий поликарпик; лесной. Нижег.; Морд.; Пенз.; Самар.; Тат.; Ульянов.; Чув.; за пределами ПВ в Мар. Вид включен в КК Мар.

Corydalis marschalliana (Pall. ex Willd.) Pers.: травянистый клубнеобразующий поликарпик; лесной. Нижег.: юг; Морд.; Чув.: Присурье и окр. Тюрлемы; Пенз.: запад и окр. Пензы; Саратов.: запад; Тат. Вид включен в КК Нижег., КК Саратов., КК Тамб., КК Тат., КК Ульянов., КК Чув.

Brassicaceae

Dentaria quinquefolia M. Bieb.: травянистый короткокорневищный поликарпик; лесной. Мар.; Морд.; Нижег.; Пенз.: запад и окр. Пензы; Чув.: запад и север; ранее указан для Ульянов.: Курмыш Симбирской губ. [25], ныне Нижег.; за пределами ПВ в Тамб. Вид включен в КК Нижег., КК Мар., КК Пенз., КК Тамб., КК Чув.

Geraniaceae

Geranium linearilobum DC.: травянистый клубнеобразующий поликарпик; пустынно-степной. Волг.; Саратов.: Саратовский, Красноармейский р-ны (LE, VOLG) [9, 31].

Euphorbiaceae

Euphorbia praecox (Boiss.) Fisch. ex B. Fedtsch. et Fler. [incl. *E. astrachanica* C. A. Mey. ex Claus]: травянистый корнеотпрысковый поликарпик; пустынный. Волг.: окр. Волгограда [31].

Euphorbia undulata M. Bieb.: травянистый корнеотпрысковый поликарпик; пустынно-степ-



ной. Волг.; Саратов.: окр. Хвалынского, Саратов, Белогорское Красноармейского р-на (LE, VOLG) [9, 31]; за пределами ПВ в Самар. Вид включен в КК Самар.

Valerianaceae

Valeriana tuberosa L.: травянистый клубнеобразующий поликарпик; степной. Волг.; Пенз.: юго-запад; Самар.; Саратов.; Тамб.: юго-восток; Ульянов.: юг (LE, MW, PVB, PKM). Вид включен в КК Пенз., КК Самар., КК Тамб. (2002), КК Ульянов.

Asteraceae

Scorzonera tuberosa Pall.: травянистый клубнеобразующий поликарпик; пустынный. Волг.: окр. Волгограда (VOLG) [31]. Вид включен в КК Волг.

Taktajianantha pusilla (Pall.) Nazarova [*Scorzonera pusilla* Pall.; *S. astrachanica* DC.]: травянистый клубнеобразующий поликарпик; пустынный. Волг.: ? окр. Волгограда (LE) [31]. Вид включен в КК Волг.

Список литературы

1. *Абрамов Н. В.* Конспект флоры Республики Марий Эл. Йошкар-Ола, 1995. 192 с.
2. *Аверкиев Д. С., Аверкиев В. Д.* Определитель растений Горьковской области. Горький, 1985. 320 с.
3. *Бакин О. В., Рогова Т. В., Ситников А. П.* Сосудистые растения Татарстана. Казань, 2000. 496 с.
4. *Благовещенский В. В., Раков Н. С.* Конспект флоры высших сосудистых растений Ульяновской области. Ульяновск, 1994. 116 с.
5. *Васюков В. М.* Растения Пензенской области (конспект флоры). Пенза, 2004. 184 с.
6. *Васюков В. М.* Растения Приволжской возвышенности, занесенные в Красную книгу России // Сохранение биоразнообразия растений в природе и при интродукции : материалы междунар. науч. конф. Сухум, 15–20 окт. 2006 г. Сухум, 2006. С. 94–96.
7. *Васюков В. М.* Виды сосудистых растений, занесенные в Красную книгу России, отмеченные на Приволжской возвышенности и сопредельных территориях // Экологический сборник : тр. молодых ученых Поволжья. Тольятти, 2007. С. 23–28.
8. *Васюков В. М.* Редкие, исчезающие виды флоры Приволжской возвышенности // Раритеты флоры Волжского бассейна : докл. участ. II Рос. науч. конф. Тольятти, 11–13 сентября 2012 г. Тольятти, 2012. С. 36–53.
9. *Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И.* Конспект флоры Саратовской области. Саратов, 2008. 232 с.
10. *Гафурова М. М.* Сосудистые растения Чувашской Республики : в 3 т. Т. 3. Флора Волжского бассейна. Тольятти, 2014. 333 с.
11. *Киреев Е. А.* Новый вид *Gagea* Salisb. (*Liliaceae*) из Саратовской области // Вопросы ботаники Нижнего Поволжья. Саратов, 1993. С. 77–80.
12. Красная книга Волгоградской области. Т. 2. Растения и грибы. Волгоград, 2006. 236 с.
13. Красная книга Нижегородской области. Т. 2. Сосудистые растения, водоросли, лишайники, грибы. Н. Новгород, 2005. 328 с.
14. Красная книга Марий Эл. Растения. Грибы. Йошкар-Ола, 2013. 324 с.
15. Красная книга Пензенской области. Т. 1. Грибы, лишайники, мхи, сосудистые растения. Пенза, 2013. 300 с.
16. Красная книга Республики Мордовия. Т. 1. Редкие виды растений, лишайников и грибов. Саранск, 2003. 288 с.
17. Красная книга Республики Татарстан : Животные, растения, грибы. Казань, 2006. 832 с.
18. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М., 2008. 855 с.
19. Красная книга Самарской области. Т. 1. Редкие виды растений, лишайников и грибов. Тольятти, 2007. 372 с.
20. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов, 2006. 528 с.
21. Красная книга Тамбовской области : Растения, лишайники, грибы. Тамбов, 2002. 348 с.
22. Красная книга Ульяновской области. Т. 2. Ульяновск, 2005. 220 с.
23. Красная книга Чувашской Республики. Т. 1. Редкие и исчезающие растения и грибы. Чебоксары, 2001. 275 с.
24. *Куданова З. М.* Определитель высших растений Чувашской АССР. Чебоксары, 1965. 345 с.
25. *Маевский П. Ф.* Флора Средней России : Иллюстрированное руководство к определению среднерусских цветковых растений. 5-е изд. М., 1917. 910 с.
26. *Маевский П. Ф.* Флора средней полосы Европейской части СССР. 9-е изд. Л., 1964. 880 с.
27. *Плаксина Т. И.* Редкие и исчезающие растения Самарской области. Самара, 1998. 272 с.
28. *Плаксина Т. И.* Конспект флоры Волго-Уральского региона. Самара, 2001. 388 с.
29. *Раков Н. С., Саксонов С. В., Сенатор С. А., Васюков В. М.* Сосудистые растения Ульяновской области : в 3 т. Т. 2. Тольятти, 2014. 295 с.
30. *Розенберг Г. С., Саксонов С. В., Сенатор С. А., Иванова А. В., Конева Н. В., Раков Н. С.* О Красной книге Волжского бассейна // Раритеты флоры Волжского бассейна : докл. участн. Рос. науч. конф. Тольятти, 2009. С. 187–194.
31. *Сагалаев В. А.* Флора степей и пустынь Юго-востока Европейской России, ее генезис и современное состояние : дис. ... д-ра биол. наук. М., 2000. 927 с.
32. *Саксонов С. В.* Самаролукский флористический феномен. М., 2006. 263 с.
33. *Саксонов С. В., Сенатор С. А.* Путеводитель по Самарской флоре (1851–2011) : в 3 т. Т. 1. Тольятти, 2012. 512 с.
34. *Саксонов С. В., Сенатор С. А.* Проект второго издания Красной книги Самарской области. I. Редкие и ис-



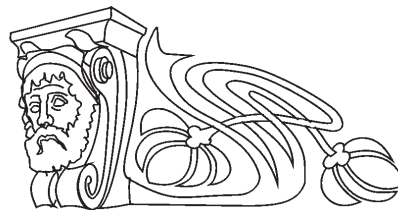
- чезающие виды сосудистых растений, нуждающиеся в охране // Раритеты флоры Волжского бассейна : доклады участн. II Рос. науч. конф. (Тольятти, 11–13 сент. 2012 г.). Тольятти, 2012. С. 198–214.
35. Саксонов С. В., Сенатор С. А., Розенберг Г. С. Проблемы сохранения флористического разнообразия Волжского бассейна в контексте ведения Красных книг // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13, № 5(3). С. 91–100.
36. Сенатор С. А. Растения Среднего Поволжья, рекомендуемые к занесению в Красную книгу Волжского бассейна // Экологический сборник : тр. молодых ученых Поволжья. Вып. 3. Тольятти, 2011. С. 275–281.
37. Сенатор С. А., Саксонов С. В., Розенберг Г. С. Красная книга Волжского бассейна: тактика сохранения флористического разнообразия крупного экорегиона // Раритеты флоры Волжского бассейна : докл. участ. II Рос. науч. конф. Тольятти, 11–13 сент. 2012 г. Тольятти, 2012. С. 219–230.
38. Серегин А. П. Флористические материалы и ключ по лукам (*Allium* L., *Alliaceae*) Европейской России // Бюл. МОИП. Отд. биол. 2005. Т. 110, вып. 1. С. 45–51.
39. Силаева Т. Б. Флора бассейна реки Суры (современное состояние, антропогенная трансформация и проблемы охраны) : дис. ... д-ра биол. наук. М., 2006. 907 с.
40. Силаева Т. Б., Кирюхин И. В., Чугунов Г. Г. [и др.]. Сосудистые растения Республики Мордовия (конспект флоры). Саранск, 2010. 352 с.
41. Солянов А. А. Флора Пензенской области. Пенза, 2001. 310 с.
42. Спрыгин И. И. О находках *Anemone altaica* Fisch. в Арбековском заповеднике около Пензы. М., 1925. 9 с.
43. Спрыгин И. И. Растительный покров Средневожского края. Самара ; М., 1931. 66 с.
44. Спрыгин И. И. Реликтовые растения Поволжья // Материалы по истории флоры и растительности СССР. М., 1941. С. 293–314.
45. Станков С. С., Талиев В. И. Определитель высших растений Европейской части СССР. М., 1949. 1151 с.
46. Сухоруков А. П., Баландин С. А., Агафонов В. А. [и др.]. Определитель сосудистых растений Тамбовской области. Тула, 2010. 350 с.
47. Флора Европейской части СССР (Флора Восточной Европы). Л. (СПб.), 1974–2001. Т. 1–10.
48. Флора СССР. Л. ; М., 1934–1964. Т. 1–30.
49. Флора Юго-Востока Европейской части СССР. Вып. 1–6. М. ; Л., 1927–1936.
50. Устинова А. А., Ильина Н. С., Митрошенкова А. Е. [и др.]. Сосудистые растения Самарской области. Самара, 2007. 400 с.
51. Цвелев Н. Н. Злаки СССР. М., 1976. С. 787.
52. Юрицына Ю. А., Васюков В. М. Сообщества с редким видом *Iris pumila* L. на юге Приволжской возвышенности // Раритеты флоры Волжского бассейна : докл. участ. II Рос. науч. конф. Тольятти, 11–13 сент. 2012 г. Тольятти, 2012. С. 288–291.

УДК 581.9

СБОРЫ ВИДОВ РОТАМОГЕТОНАСЕАЕ В ГЕРБАРИИ САРАТОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА (SARAT). ЧАСТЬ 1

Е. А. Архипова, В. А. Болдырев, М. В. Степанов

Саратовский государственный университет
E-mail: arhipovaea@mail.ru



В статье приводятся результаты инвентаризации гербарных сборов восьми видов семейства *Potamogetonaceae*, хранящихся в Гербарии СГУ (SARAT), подготовлена база данных мест нахождения указанных видов, включающая 101 запись с территории Астраханской, Волгоградской, Пензенской, Самарской, Саратовской областей и Западного Казахстана.

Ключевые слова: *Potamogetonaceae*, гербарий СГУ (SARAT).

Potamogetonaceae in Herbarium SSU (Sarat). Part 1

Е. А. Arkhipova, V. A. Boldyrev, M. V. Stepanov

The article presents the results of the inventory of herbarium collections of eight species of *Potamogetonaceae*, stored in the Herbarium of SSU, a database of locations of these species, including 101 record from

the territory of Astrakhan, Volgograd, Penza, Samara, Saratov region and Western Kazakhstan.

Key words: *Potamogetonaceae*, Herbarium of Saratov State University (SARAT).

После проведения инвентаризации семейства *Potamogetonaceae* во всех отделах Гербария СГУ получен полный на сегодняшний день перечень этикеток этого семейства. Все листы проверены на предмет верного определения и в случае необходимости переопределены, этикетки занесены в базу данных Гербария СГУ. Поскольку названия и границы регионов, представленных в гербарных этикетках, неодно-



кратно изменялись, авторы, сохраняя названия населенных пунктов, упоминаемые в этикетках, выяснили, на территории какого региона этот пункт находится сейчас (местонахождения видов структурированы в соответствии с современным административно-территориальным делением регионов). Те этикетки, для которых принадлежность к административному району не установлена, цитируются точно и обозначаются звездочкой.

***Potamogeton acutifolius* Link**

Волгоградская область

Сарпинские озера, озеро Бармандак, 27.6.1927, Фурсаев А. Д.;

Саратовская область

Аткарский район

окр. г. Аткарска, болото в пойме р. Аткары, 18.7.1920, Беляков Е.;

р. Латрык между д.Быковка и Примятом?, 4.8.1923, Legit Чернов В., Determ Клинова Г. Ю.;

***Potamogeton Berchtoldii* Fieb.**

Саратовская область

Ершовский район

окр. с. Дмитриевка, в р. Миус, 27.6.1961, Гарбузов;

Пугачевский район

с. Новые Порубежки, озеро Солянка, 6.8.1950, Legit Рамзаева, Determ Архипова Е. А.;

*Западный Казахстан, Бородинская ст., озеро на восток от Джурды, 1.7.1927, Legit Земляниченко;

*Пылковское, 12.8.1935;

***Potamogeton compressus* L.**

Саратовская область

Саратов и его окрестности

Саратов, Зеленый остров, озеро «Щучье», 26.8.1935, Смотрина А.;

Саратов, Зеленый остров, озеро, 27.8.1935, Смотрина А.;

Аткарский район

окр. д. Палатовки, болото в пойме р. Медведицы, 11.7.1920, Беляков Е.;

Петровский район

пойма р. Медведицы, озеро около г. Петровска, 22.7.1927, Чернов В.;

озеро в пойме р. Медведицы, в двух верстах выше г. Петровска, 12.8.1928, Legit Чернов В., Determ Архипова Е. А.;

Ртищевский район

пойма р. Хопра – левый берег у с. Макарово, 1925, Legit Монакова, Determ Клинова Г. Ю.;

Волгоградская область

Городищенский район

озеро Рубежное, окр. хутора Песковатки, 4.9.1926, Фурсаев А. Д.;

Даниловский район

озеро Ильмень у хутора Заполянского, 6.7.1929;

озеро Ильмень, 5.7.1929;

***Potamogeton crispus* L.**

Астраханская область

Астраханский заповедник, Дамчик, ерик Лотосный, 20.5.1977, Неменкова;

Ахтубинский район

с. Удачное, пойма Большой Ильмень, 7.8.1935, Legit Клетухина В.;

Саратовская область

Воскресенский район

с. Усовка, 25.8.1972, Legit Чигуряева А. А., Determ Архипова Е. А.;

Лысогорский район

с. Б. Дмитриевка, в воде на дне р. Карамыша, 16.7.1939, Legit Селиванова, Determ Фурсаев А. Д.;

с. Лысые Горы, болото, 5.6.1956, Мордовина Н.;

с. Нежежино, р. Медведица, 1972, Голованова;

с. Новые Пески, в реке Медведице, 14.7.1975, Лопатина;

с. Новые Пески, в пойме реки Медведицы, 14.7.1975, Legit Паньков, Determ Каракина;

с. Нежежино, р. Медведица, 8.7.1980, Березцкий М.;

Ровенский район

с. Ровное, Ремизова;

Волгоградская область

Палласовский район

с. Савинка, пруд Прозоровский, 4.8.1932, Заварькин;

Старополтавский район

с. Харьковка, 11.7.1932, Заварькин Л.;

«Пылковское», в прорытом канале, 20.7.1934;

***Potamogeton longifolius* J. Gay**

Астраханская область

Астраханский заповедник, Сазаний култук, 15.7.1946, Legit Десятова, Determ Папченков В.;

Астраханский заповедник, Сазаний култук, 15.7.1946, Legit Вишневская, Determ Папченков В.;

Камызякский район

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, Тухлый Култук, 25.7.1940, Legit Крячко Н., Determ Папченков В.;

Саратовская область

Лысогорский район

с. Б. Дмитриевка, на поверхности воды в заливе, 3.7.1939, Legit Нуман, Determ Папченков В.;

*пойма левого берега Хопра, 27.7.1925, Legit Монаков, Determ Папченков В.;



***Potamogeton lucens* L.**

Астраханская область

Астраханский гос. заповедник, Обжоровский участок, в устье реки Обжоровой, 2.8.1936, Князевская В.;

Астраханский заповедник, Бороздино, 15.7.1946, Вишневская;

Астраханский заповедник, Дамчикский участок на Бороздине, 30.7.1946, Вишневская;

Камызякский район

Астраханский гос. заповедник, Дамчикский участок, култук Тухлый в воде, 25.7.1940, Яковлева Л.;

дельта Волги, островная зона, Гандуринский банк, 25.6.1977, Legit Неменкова;

Астраханский заповедник, Дамчикский участок, 17.7.1979, Потемкин;

Волгоградская область

Сарпинские озера, озеро Альмагдин, 20.6.1930, Баринаева;

*2 Донской округ, р. Паньшинка, озеро Поплужное (предположительно Волгоградская область), 5.9.1926, Фурсаев А. Д.;

Ольховский район

р. Иловля в р-не Гусевки, 18.8.1926, Янишевский Д.;

Старополтавский район

с. Харьковка, пруд «Остроженский», 16.7.1932;

ВОМС, Петровский лиман, 6.1953, Determ Архипова Е. А.;

ВОМС, главное водохранилище, 4.6.1959, Determ Пастухова;

Саратовская область

*Балаковский район, окр. Ново-Николаевского, пруд 2 вербы овраг р. Кулички, 19.6.1952, Legit Костина А., Determ Архипова Е. А.;

г. Саратов и его окрестности

Гуселки, Чернов;

Аткарский район

окр. г. Аткарска, 18.7.1920, Беляков Е.;

окр. г. Аткарска, 18.7.1920;

окр. г. Аткарска, 18.7.1920, Янишевский;

Балаковский район

окр. г. Балаково, водоем в пойме Волги, 29.6.1920, Трауберг Ю.;

Краснокутский район

русло р. Еруслан, близ с. Красный Кут, 1962, Матвеев;

Лысогорский район

с. Лысые Горы, озеро, 4.7.1956, Legit Наумова, Determ Похмельных;

с. Небезжино, р. Медведица, 9.7.1980, Березуцкий М.;

Пугачевский район

300 м к югу от лагеря, пруд Калач в толще воды, 5.8.2001, Худякова Л.П.;

Энгельсский район

р. Волга о. Сазанка, Ремизова;

л. берег Волги, 12.7.1960;

*Алтатинский орошаемый участок около слияния рр. Красной и Краснинькой, в воде (предположительно Дергачевский район) 26.6.1923, Булычева;

*Пушкино, 31.8.1920;

*Добрынинский орошаемый участок, 6.1924, Бычкова Е.;

*АССРНП, Краснокутский кантон, 31.8.1924, Бычкова;

Казахстан

*Западный Казахстан, Уральская губерния, окр. с. Бородинского, старица Б. Узень, 29.7.1926, Земляниченко;

*Западный Казахстан, Камыш-Самарские озера, заливное озеро Степановское, 4.8.1926, Земляниченко;

*Западный Казахстан, близ Бородинского, старица по р. Айзе-Сай, 19.6.1927, Земляниченко;

р. Айзе-Сай, старица, 19.6.1927, Земляниченко;

Западно-Казахстанская область

озеро Чапурино, пойма Урала у Уральска, 10.8.1928, Фурсаев А. Д.;

*Уральский округ, Сломихино, в Б. Узене, 1.7.1929;

Пензенская область

Сердобский район

г. Сердобск, «озеро Городково», залив р. Сердобы в воде целиком погружен, 9.1937, Танатин Борис;

г. Сердобск, «Попово озеро», в воде полностью, много остатков на высохшем берегу, 7.1938, Танатин Борис;

г. Сердобск, р. Сердоба, тихая заводь у урочища «Липки» целиком погружен в воду, 7.1938, Танатин Борис;

г. Сердобск, «Лебяжье озеро», в воде, густыми зарослями, 2.7.1938, Танатин Б.;

Самарская область

Пестравский район

пойменное озеро против с. Падовка, 7.1956;

*река Еруслан, 5.8.1936, Кениг Г.;

***Potamogeton obtusifolius* Mert. et Koch**

Саратовская область

Саратовский район

около д. Сбродовки, р. Латрык в стоячей воде, 23.7.1923, Чернов В.;

р. Латрык около д. Сбродовки в стоячей воде, 23.7.1923, Legit Чернов В., Determ Архипова Е. А.;



***Potamogeton pusillus* L.**

Астраханская область

Обжоровский участок Астраханского заповедника, дельта р. Волги, 6.8.1937, Гришанин, Кирсанов, Басов;

Волгоградская область

р. Панышинка, Фурсаев А. Д.;

р. Панышинка, озеро у с. Панышинка, 31.7.1926, Фурсаев А. Д.;

с. Панышино, р. Панышинка, 31.8.1926, Legit Фурсаев А. Д., Determ Клинкава Г. Ю.;

р. Голубая ниже Евлампиевской мельницы к быстринам, 6.9.1926, Legit Фурсаев А. Д., Determ Клинкава Г. Ю.;

Сарпинские озера, оз. Пришиб, 28.6.1929, Фурсаев А. Д.;

Котельниковский район

Котельники, пруд, 15.6.1937, Determ Архипова Е. А.;

Саратовская область

Алгайский район

лиман у хутора Канавки, совхоз №53, Иванова Р. Д.;

с. Варфоломеевка, лиман Чун-Кур, 21.7.1956, Legit Манистина Н., Determ Клинкава Г. Ю.;

лиман «Крутенский», 15.7.1957;

Аткарский район

около с. Лисичкино, 14.6.1920, Беляков Е.;

Лысогорский район

с. Лысые Горы, озеро, 4.7.1956, Legit Похмельных, Determ Архипова Е. А.;

Марксовский район

окр. с. Цюрих, Сазаний ерик, 22.6.1928, Фурсаев А. Д.;

Петровский район

Озеро в пойме р. Медведица в двух верстах выше г. Петровск, 12.8.1928, Legit Чернов, Determ Архипова Е. А.;

Ртищевский район

пойма р. Хопра у с. Макарово, 17.7.1925, Монакова П.;

Татищевский район

недалеко от Татищево, 20.6.1934, Determ Клинкава Г. Ю.;

Казахстан

Камыш-Самарские озера, оз. Рыбный Сакрыл, дно на глубине 1.5 м, 16.6.1927, Legit Земляниченко, Determ Архипова Е. А.;

*Западный Казахстан, в окр. Джурды;

озеро близ Джурды, Бород., 2.7.1927;

*Западный Казахстан, озеро близ Джурды, 2.7.1927;

*пойма р. Б. Узень в трех верстах от Сломыхино? к Сокрылу, 19.6.1928, Determ Клинкава Г. Ю.;

Пензенская область

Сердобский район

г. Сердобск, «Лебяжье озеро», в воде, 19.7.1938, Танатин Борис;

*Балашовский уезд, р. Хопер близ с. Зубрилова (предположительно Тамалинский район Пензенская область), 27.7.1925, Legit Монакова, Determ Клинкава Г. Ю.;

*Саратовский край, Дергачевский район, совхоз «Краснореченский», пруд без названия, (предположительно Саратовская область, Дергачевский район), 31.7.1936, Legit Пахмурина Е., Determ Клинкава Г. Ю.;

*Саратовский край, Дергачевский район, совхоз «Краснореченский», пруд без названия, (предположительно Саратовская область, Дергачевский район), совхоз «Краснореченский» пруд без названия, 10.8.1936, Legit Пахмурина Е., Determ Клинкава Г. Ю.

Благодарим доктора биологических наук, профессора В. Г. Папченкова, кандидата биологических наук, доцента Г. Ю. Клинкову за консультационную помощь.

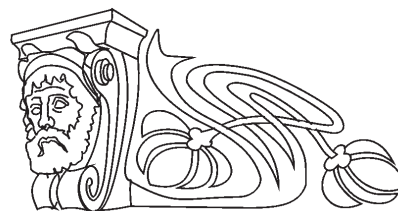


УДК 612. 146.2

РОЛЬ БЕТА-2-АДРЕНОЗАВИСИМЫХ МЕХАНИЗМОВ В НАРУШЕНИЯХ ВЕНОЗНОГО КРОВОТОКА МОЗГА У НОВОРОЖДЕННЫХ КРЫС С ВНУТРИЧЕРЕПНЫМ КРОВОИЗЛИЯНИЕМ

О. В. Семьякина-Глушковская, М. В. Уланова, А. С. Абдурашитов,
А. С. Гекалюк, С. С. Синдеев, О. А. Синдеева, М. Кассим

Саратовский государственный университет
E-mail: maru-ulanova@mail.ru



Развитие стресс-индуцированного геморрагического инфаркта мозга у новорожденных крыс сопровождается развитием патологической релаксации церебральных вен, что провоцирует появление венозной недостаточности и снижение оттока крови из мозга. Данные критические изменения в мозговом кровотоке предшествуют появлению интракраниальных геморрагий и могут быть прогностическими критериями риска развития инсульта мозга в первые дни после рождения. Высокая чувствительность бета-2-адренорецепторов к их фармакологической стимуляции на стадии прединсульта свидетельствует о том, что адренергические механизмы вазорелаксации играют важную роль в нарушении венозного кровотока мозга и открывают перспективу для дальнейшего изучения фармакологической коррекции указанных процессов и предотвращения развития геморрагического инфаркта мозга у новорожденных детей.

Ключевые слова: мозговой кровоток, внутричерепные кровоизлияния, бета-2-адренозависимая вазорелаксация.

The Role of Beta-2-Adrenomediated Mechanisms of Injuries of Venous Cerebral Blood Flow in Newborn Rats with Intracranial Hemorrhage

O. V. Semyachkina-Glushkovskaya, M. V. Ulanova,
A. S. Abdurashitov, A. S. Gekaluk, S. S. Sindeev,
O. A. Sindeeva, M. Kassim

Development of stress-induced hemorrhagic cerebral infarction in neonatal rats is accompanied by pathological relaxation of cerebral veins that provokes the appearance of venous insufficiency and reduced outflow of blood from the brain. These critical changes in cerebral blood flow precede intracranial hemorrhage and may be predictors of the risk of stroke in the first days after birth. The high sensitivity of the beta-2-adrenergic receptors to their pharmacological stimulation in the pre-stroke group indicates that adreno-related vasorelaxation mechanisms play an important role in the disorder of venous blood flow and open the prospect for further study of pharmacological correction of these processes and prevention of hemorrhagic cerebral infarct in infants.

Key words: cerebral blood flow, intracranial hemorrhage, beta-2-adrenorelated vasorelaxation.

Введение

Инфаркт мозга у новорожденных детей является актуальной и острой проблемой современной неонатологии [1, 2]. Раньше считалось,

что инфаркт мозга типичен только для недоношенных детей, однако благодаря развитию оптических технологий визуализации мозга стало очевидно, что данная патология проявляется с такой же частотой у доношенных детей, как и у недоношенных [2, 3]. Основная проблема неонатального инфаркта мозга заключается в том, что у большинства новорожденных детей он маскируется под другими симптомами и часто не диагностируется [4, 5]. Лечение таких детей в настоящий момент является для них случайной, а не заранее спланированной тактикой врача. Очевидно, что для решения указанной проблемы необходимо детальное изучение механизмов, лежащих в основе феномена развития инфаркта мозга в первые дни после рождения.

Предполагается, что нарушения мозгового кровообращения являются одним из ведущих механизмов, лежащих в основе развития инфаркта мозга у новорожденных детей [6]. Однако, несмотря на широкое внедрение в клинику оптических технологий, позволяющих оценивать изменения в церебральной гемодинамике и оксигенации тканей мозга, тем не менее, не существует эффективных критериев для прогнозирования критических сдвигов в мозговом кровотоке и оценки риска возникновения интракраниальных геморрагий в первые дни после рождения. Существуют гипотезы, что снижение кровоснабжения мозга новорожденных может быть главной причиной низкой устойчивости церебральных сосудов к повреждающим факторам [6, 7]. В наших предыдущих исследованиях на взрослых гипертензивных крысах и новорожденных особях с инфарктом мозга было установлено, что данная патология протекает на фоне развития венозной недостаточности и застоя крови в головном мозге [7–10].

Сосуды головного мозга имеют хорошо развитую симпатическую иннервацию [8, 9]. Симпатическая нервная система играет ключе-



вую роль в регуляции миогенного тонуса мозговых артерий и вен начиная с ранних этапов онтогенеза [10, 11]. Существует гипотеза, что адренозависимая вазорелаксация играет важную роль в критическом расширении внутричерепных вен и в формировании церебральной гипотензии [12, 13]. Для проверки данной гипотезы изучили вклад механизмов адренозависимой вазорелаксации в нарушении венозного кровотока у новорожденных крыс со стресс-индуцированным инфарктом мозга [14–16].

Материалы и методы

Эксперименты проводили на новорожденных крысах ($n = 59$), возраст 2–3 дня после рождения. Все процедуры были выполнены в соответствии

с Хельсинской декларацией о гуманном обращении с животными при проведении экспериментальных работ [17]. Крыс содержали в стандартных условиях вивария Саратовского государственного университета: температура -25 ± 2 °С, влажность – 55%, цикл свет/темнота 12 : 12 ч.

Измерение мозгового кровотока проводили у крыс с фиксированной головой под газовой анестезией (изофлуран) через небольшой разрез кожи в области родничка, при этом целостность черепа не была нарушена. В качестве объекта оптической визуализации был выбран сагиттальный синус, являющийся магистральной веной мозга, собирающей кровь от всех церебральных вен и выводящей ее через яремную вену на периферию (рис. 1).



Рис. 1. Сагиттальный синус (отмечен стрелкой) у новорожденной крысы

Инфаркт мозга у новорожденных крыс вызывали путем воздействия на них прерывистого звука силой 120 дБ по следующему алгоритму: 10 с – звук, 60 с – пауза, далее цикл повторялся в течение 2 ч. Подробное описание метода приведено в [18].

Мозговой кровоток изучали с применением системы оптической спекл-визуализации.

Для активации адренергических механизмов вазорелаксации применяли изопротеренол (Sigma, 0.05 мкг/кг, iv).

Регистрацию мозгового кровотока в сагиттальном синусе проводили в течение 10 мин до введения препарата и на протяжении 30 мин после инъекции в следующих группах: 1) контрольные животные ($n = 10$); 2) крысы до инфаркта мозга (через 4 ч после стресса, $n = 10$); 3) крысы после инфаркта мозга (через 24 ч после стресса,

$n = 9$). Для исключения эффекта введения препарата на мозговой кровоток в эксперимент были включены аналогичные группы (по 10 крыс в каждой группе), получающие физиологический раствор.

Изменения относительно базальных значений оценивали с помощью теста Wilcoxon. Межгрупповые различия оценивали с применением теста ANOVA. Различия считались достоверными при $p < 0.05$. Данные представлены как среднее \pm стандартная ошибка среднего.

Результаты и их обсуждение

Данные по изменению мозгового кровотока на фоне развития геморрагического инфаркта мозга и фармакологической стимуляции бета-2-адренорецепторов представлены в таблице. Как видно из таблицы, значения перфузии тканей



мозга не различались между группами, получающими и не получающими физиологический раствор. Таким образом, был исключен эффект самого введения раствора как внешнего воздействия на состояние мозговой гемодинамики.

Через 4 ч после воздействия звуковым стрессом, когда интракраниальные геморрагии еще не развиваются, наблюдалось повышение перфузии на 22% ($p < 0.05$). Через 24 ч на фоне мозговых кровоизлияний перфузия имела тенденцию к еще более выраженному увеличению по сравнению с прединсультной группой (пер-

фузия была выше на 8%), однако эти изменения носили статистически незначимый характер. По сравнению с контролем в этой группе перфузия увеличивалась на 32%, $p < 0.05$. Таким образом, вызванные стрессом нарушения в церебральной гемодинамике развивались во времени, проявляясь в постепенном нарастании притока крови к мозговым сосудам, что выражалось в повышении перфузии. Полученные данные положительно коррелируют с нашими предыдущими результатами, полученными на новорожденных, а также на взрослых крысах [8–10].

Изменение перфузии тканей мозга (усл. ед) у новорожденных крыс до и после введения изопротеренола при нормальном состоянии и на разных стадиях развития инсульта мозга

Базальный уровень	Здоровые крысы	Крысы через 4 ч после стресса (прединсультное состояние)	Крысы через 24 ч после стресса (после развития инсульта)
Перед введением физиологического раствора	276 ± 11	346 ± 15*	372 ± 11 *
После введения физиологического раствора	279 ± 9	341 ± 13*	370 ± 15 *
Введение изопротеренола	234 ± 7	249 ± 12	337 ± 17*†

Примечание. $p < 0.05$ по сравнению: * – со здоровыми крысами; † – между стрессированными крысами.

На следующем этапе исследований мы изучали влияние фармакологической стимуляции бета-2-адренорецепторов на перфузию тканей мозга и состояние сагиттального синуса у новорожденных крыс в норме и на разных стадиях развития геморрагического инфаркта мозга. Результаты показали, что в норме введение изопротеренола сопровождалось релаксацией сагиттального синуса. Диаметр вены увеличивался на 20%, $p < 0.05$ (0.30 ± 0.02 мм против 0.25 ± 0.07 мм, $p < 0.05$). На фоне дилатации главного церебрального синуса отмечалось снижение перфузии на 17%, $p < 0.05$ (см. таблицу).

Введение изопротеренола прединсультной группе выявило более высокую чувствительность животных к данному воздействию, несмотря на стресс-индуцированное расширение сагиттального синуса (0.33 ± 0.04 мм против 0.25 ± 0.07 мм, $p < 0.05$). Действительно, диаметр вены в этой группе после инъекции препарата увеличивался на 36% (0.45 ± 0.02 мм против 0.33 ± 0.07 мм, $p < 0.05$), что было в 1,5 раза больше, чем в контроле. Перфузия в этой группе под влиянием изопротеренола снижалась на 27% ($p < 0.05$). Таким образом, крысы на стадии прединсульта явились более чувствительными к активации адренергических механизмов вазорелаксации на фоне стресс-индуцированного расширения церебральных вен. Данные результаты свидетельствуют о том, что повышенная активи-

рация бета-2-адренорецепторов может явиться одним из важных механизмов, лежащих в основе патологической релаксации мозговых вен, предшествующих развитию инсульта.

На фоне развития геморрагического инфаркта у новорожденных крыс отмечалось прогрессивное увеличение диаметра сагиттального синуса. Так, сосуд увеличивался в 1,3 раза по сравнению с прединсультной группой (0.43 ± 0.03 мм против 0.33 ± 0.07 мм, $p < 0.05$) и в 1,7 раза по сравнению с контролем (0.43 ± 0.03 мм против 0.25 ± 0.07 мм, $p < 0.05$).

Прогрессивная релаксация сагиттального синуса свидетельствует о развитии венозной недостаточности и снижении оттока крови из мозга, что было также показано в наших более ранних исследованиях [8–10].

В условиях чрезмерного растяжения вены под нагрузкой столба крови сосуд был нечувствителен к дополнительной стимуляции вазорелаксации изопротеренолом, т.е. его диаметр не изменялся до и после введения препарата (0.45 ± 0.02 мм против 0.42 ± 0.04 мм). Перфузия снижалась на 9%, что, однако, было недостоверно (см. таблицу).

Типичные примеры изменения картины спекл-визуализации перфузии в области сагиттального синуса у новорожденных крыс до и после введения изопротеренола на разных этапах развития инсульта мозга показаны на рис. 2 и 3.

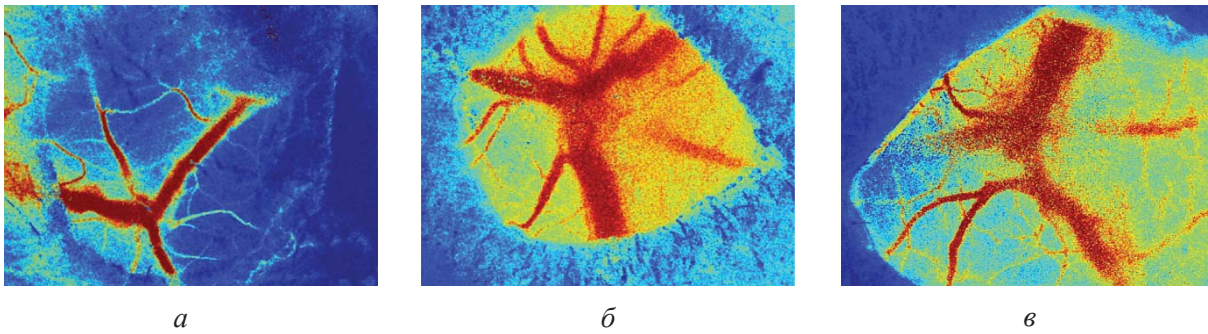


Рис. 2. Спекл-визуализация перфузии тканей мозга в области сагиттального синуса: *а* – в условиях нормы; *б* – 4 ч после стресса (прединсультная группа); *в* – 24 ч после стресса (крысы с инсультом)

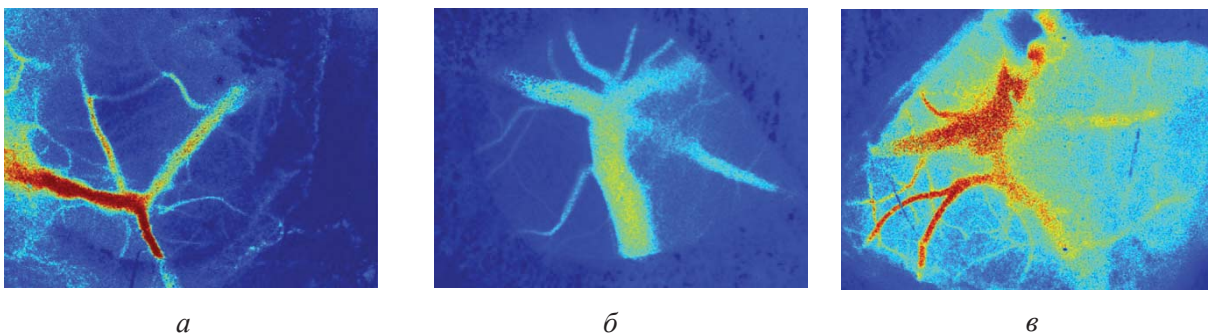


Рис. 3. Эффекты изопротеренола на перфузию тканей мозга в области сагиттального синуса: *а* – в условиях нормы; *б* – 4 ч после стресса (прединсультная группа); *в* – 24 ч после стресса (крысы с инсультом)

В целом результаты исследования показали, что развитие стресс-индуцированного геморрагического инфаркта мозга у новорожденных крыс сопровождается развитием патологической релаксации церебральных вен, что провоцирует появление венозной недостаточности и снижение оттока крови из мозга. Данные критические изменения в мозговом кровотоке предшествуют появлению интракраниальных геморрагий и могут быть прогностическими критериями риска развития инсульта мозга в первые дни после рождения. Высокая чувствительность бета-2-адренорецепторов к их фармакологической стимуляции на стадии прединсульта свидетельствует о том, что адренергические механизмы вазорелаксации играют важную роль в нарушении венозного кровотока мозга и открывают перспективу для дальнейшего изучения фармакологической коррекции указанных процессов и предотвращения развития геморрагического инфаркта мозга у новорожденных детей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-00526а) и гранта Президента РФ (МД-2216.2014.4).

Список литературы

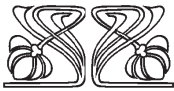
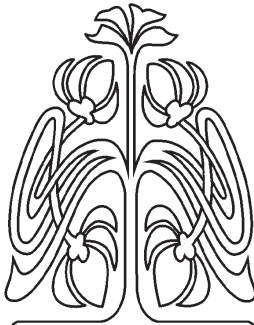
1. *Annemieke J. B.* Hemorrhage in full-term newborns : a hospital-based cohort study // *Neuroradiology*. 2010. Vol. 52. P. 567–576.
2. *Lo W. D.* Childhood hemorrhagic stroke : An important but understudied problem // *J. of Child Neurology*. 2011. Vol. 26 (9). P. 1174–1185.
3. *Gupta S. N.* Intracranial hemorrhage in term newborn : management and outcomes // *Pediatr Neurol*. 2009. Vol. 40. P. 1–12.
4. *Whitby E. H.* Frequency and natural history of subdural hemorrhages in babies and relation to obstetric factor // *Lancet*. 2004. № 363. P. 846–851.
5. *Looney C. B.* Intracranial hemorrhage in asymptomatic neonates : prevalence on MR images and relationship to obstetric and neonatal risk factors // *Radiology*. 2007. Vol. 242. P. 535–541.
6. *Ballabh P.* Intraventricular hemorrhage in premature infants : mechanism of disease // *Pediatr Res*. 2010. Vol. 67(1). P. 1–8.
7. *Meek J.* Low cerebral blood flow is a risk factor for severe intraventricularhaemorrhage // *Arch. Dis. Child Fetal Neonatal Ed*. 1999. July. Vol. 81(1). F15–F18.
8. *Pavlov A. N.* Multiresolution analysis of pathological changes in cerebral venous dynamics in newborn mice with intracranial hemorrhage : adrenorelated



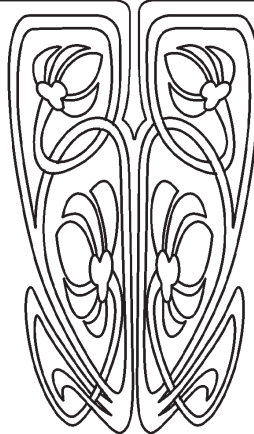
- sorelaxation // *Physiol. Measurement*. 2014. Vol. 35. P. 1983–1999.
9. *Semyachkina-Glushkovskaya O. B.* The assessment of pathological changes in cerebral blood flow in hypertensive rats with stress-induced intracranial hemorrhage using Doppler OCT : particularities of arterial and venous alterations // *J. of Photonics and Lasers in Medicine*. 2013. Vol. 2(2). P. 109–116.
 10. *Lychagov V. V.* The experimental study of stress-related pathological changes in cerebral venous blood flow in newborn rats assessed by DOCT // *J. of Innovative Optical Health Science*. 2013. Vol. 3, № 12. P. 1–9.
 11. *Edvinsson L.* Adrenergic mechanisms In : *Cerebral Blood Flow and Metabolism* / eds. L. Edvinsson, E. T. MacKenzie, J. McCulloch. N.Y. : Raven Press, 1993.
 12. *Edvinsson L.* Perivascular nerves in brain vessels. In: *Cerebral Blood Flow and Metabolism* / eds. L. Edvinsson, D. Krause. Philadelphia : Lippincott, Williams & Wilkins, 2002.
 13. *Bevan J. A.* Adrenergic regulation of vascular smooth muscle // Chapt. 18 in *The Handbook of Physiology. The Cardiovascular System. Vascular Smooth Muscle*, Amer. Physiol. SocBethesda. 1981. Sect. 2. Vol. II. P. 515–566.
 14. *Busija D. W.* Factors involved in the physiological regulation of cerebral circulation // *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* 1984. Vol. 101. P. 161–211.
 15. *McCalden T. A.* Sympathetic control of the cerebral circulation // *J. Auton. Pharmacol.* 1981. Vol. 1. P. 421–431.
 16. *Yoshikazu K.* Role of adenosine A2 receptors in regulation of cerebral blood flow during induced hypotension // *J. Cereb. Blood Flow. Metab.* 2010. April. Vol. 30(4). P. 808–815.
 17. Committee for the Update of the Guide for the Care and Use of Laboratory Animals, Institute for Laboratory Animal Research, Division on Earth and Life Studies, National Research Council of the laboratory animals. 8th ed. Washington : The Nat. Acad. Press, 2011. URL: <http://oacu.od.nih.gov/regs/guide/guide.pdf> (accessed 28 February 2013).
 18. Пат. 2506805 РФ. Способ моделирования развития мелкоочаговых мозговых геморрагий в коре головного мозга у новорожденных крыс / Семьячкина-Глушковская О. В., Заявл. 2012145191 от 24.10.2012; Опубл. 27.01.2014; Бюл. № 3.



ЭКОЛОГИЯ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



УДК 591.9: 595.796

ТРОФОБИОТИЧЕСКИЕ СВЯЗИ МУРАВЬЕВ (HYMENOPTERA, FORMICIDAE) И ТЛЕЙ (HEMIPTERA, APHIDOMORPHA) В ЮЖНОМ ЗАУРАЛЬЕ

Т. А. Новгородова, А. С. Рябинин²

Институт систематики и экологии животных СО РАН, Новосибирск
E-mail: tanovg@yandex.ru, artmir777@yandex.ru

Трофобиоз с тлями, выделения которых являются одним из основных энергетических ресурсов для муравьев, играет важную роль в их жизни. Представлены первые сведения о трофобиотических связях муравьев и тлей на территории Южного Зауралья. Исследования проведены в 2006–2013 гг. в наиболее характерных для региона лесных, луговых, степных и антропогенных биотопах. Трофобиотические связи с тлями отмечены для муравьев 17 видов из двух подсемейств: Formicinae (*Formica* – 7 видов, *Lasius* – 3, *Camponotus* – 3) и Myrmicinae (*Myrmica* – 4 вида). Выявлено 84 вида мирмекофильных тлей из 30 родов 6 семейств. Наибольшее число видов тлей (65) на территории региона в целом связано с *Lasius niger* (Linnaeus, 1758), а также с муравьями, доминирующими в многовидовых сообществах: *Formica pratensis* Retzius, 1783 – 23 вида и рыжими лесными муравьями – 17. Для остальных муравьев отмечено взаимодействие с меньшим числом видов тлей (1–5). Количество видов тлей, связанных с доминантами рода *Formica* и *L. niger*, зависит от состава и структуры сообщества муравьев. Облигатные доминанты рода *Formica* посещают колонии тлей наибольшего числа видов, при этом разнообразие трофобиотических связей этих муравьев существенно возрастает в присутствии субдоминантов из подрода *Serviformica* (*F. fusca* и *F. cunicularia*). В отсутствие облигатных доминантов колонии тлей наибольшего числа видов посещают муравьи *L. niger*. В целом наиболее значимую роль в формировании трофобиотических связей в многовидовых сообществах играют облигатные доминанты *Formica* s. str. в тандеме с субдоминантами из подрода *Serviformica*, а в отсутствие доминантов – муравьи *L. niger*.

Ключевые слова: муравьи, тли, трофобиотические связи, Южное Зауралье.

Trophobiotic Associations between Ants (Hymenoptera, Formicidae) and Aphids (Hemiptera, Aphidomorpha) in South Zauralye

Т. А. Novgorodova, А. S. Ryabinin

Trophobiosis with aphids producing honeydew, which is one of the main energetic resources for ants, plays an important role in their life. These are the first data on the trophobiotic associations between ants and aphids in South Zauralye. Investigations were carried out in the most typical biotopes for the region (forest, meadow, steppe and antropogenic biotopes) in 2006–2013. Trophobiotic interactions with aphids are revealed for 17 ant species from two subfamilies: Formicinae (*Formica* – 7 species, *Lasius* – 3, *Camponotus* – 3) and Myrmicinae (*Myrmica* – 4). 84 species of myrmecophilic aphids of 30 genera and 6 families were revealed. The majority of aphid species (65) were associated with *Lasius niger* (Linnaeus, 1758) and also with dominant species: *Formica pratensis* Retzius, 1783 – 23 species, red wood ants of *Formica rufa* group – 17. Other ants were noted in aphid colonies of the less number of species (1–5). The number of aphid species associated with the dominant ants of *Formica* and *L. niger* depends on the composition and structure of ant community. Obligate dominant species of *Formica* attend colonies of the majority of aphid species, besides the variety of trophobiotic interactions of



these ants significantly increases in the presence of subdominants of subgenus *Serviformica* (*F. fusca* and *F. cunicularia*). In the absence of dominant ants of *Formica* aphid colonies of the majority of species are attended by *L. niger*. On the whole, obligate dominants of *Formica* s. str. in tandem with subdominant ants of subgenus *Serviformica* play the most significant role in the forming of trophobiotic interactions in multispecies communities, while in the absence of dominants this role is played by *L. niger*.

Key words: ants, aphids, trophobiotic relationships, South Zauralye.

Введение

Муравьи являются неотъемлемым компонентом большинства наземных биоценозов, где благодаря высокой биомассе и своей многообразной деятельности (хищничество, трофобиоз, опыление растений, почвообразование и др.) они играют ключевую роль в формировании структуры и функционировании локальных сообществ [1].

Особое место в жизни муравьев занимают трофобиотические связи с различными насекомыми-трофобионтами, выделения которых (падь) представляют собой для них важный энергетический ресурс [1–3]. Одним из основных поставщиков пади для муравьев являются тли [4]. В обмен на сладкие выделения муравьи обычно защищают своих симбионтов (мирмекофильных тлей) от всевозможных конкурентов, в том числе и от естественных врагов [2, 3, 5]. Однако уровень защиты в значительной степени зависит от вида муравьев и обусловлен организацией сбора пади [6], которая характеризуется разной степенью функциональной дифференциации фуражиров: от ее отсутствия до «профессиональной» специализации [7–9].

Благодаря тесному взаимодействию муравьев и тлей в многовидовых сообществах формируются сложные системы трофобиотических связей этих насекомых, при этом устойчивость связей (возобновление из года в год) также зависит от вида муравьев [10]. Исследование трофобиотических связей муравьев и тлей позволяет оценить роль разных членов многовидового сообщества муравьев в формировании этих отношений, а также их влияние на видовой состав тлей (по крайней мере, мирмекофильных видов).

До настоящего времени на территории Южного Зауралья достаточно подробно была изучена только фауна муравьев [11]. Наиболее полные сведения по видовому составу тлей региона представлены лишь для Курганской области [12]. При этом исследование трофобиотических связей муравьев и тлей на территории Южного Зауралья до настоящего времени не проводилось.

Цель работы – выявить трофобиотические связи муравьев и тлей на территории Южного

Зауралья, а также факторы, влияющие на широту спектра связей с тлями разных членов многовидового сообщества муравьев.

Методика и материалы

Исследования проводили в 2006–2013 гг. на территории Южного Зауралья в 14 районах в окрестностях 32 населенных пунктов из трех областей (рис. 1).

Сбор материала проводили на маршрутах и рабочих участках в наиболее характерных для территории Южного Зауралья биотопах: лесных (сосново-березовый лес, осиново-березовый колок, сухой бор), степных (полынно-ковыльно-типчачковая степь, типчачковая степь), луговых (полынно-разнотравный луг, разнотравный луг) и антропогенных (дачные участки, парки, скверы, лесополосы, залежи, а также пустыри с рудеральной растительностью).

Для выявления трофобиотических связей муравьев и тлей обследовали надземные и корневые (в случае наличия земляных выбросов и/или построек) части древесных и травянистых растений. Муравьев и тлей фиксировали в 70%-ном спирте. Всего собрано 1050 проб.

Для изучения иерархической структуры многовидовых сообществ муравьев использовали метод белково-углеводных приманок [13], с помощью которого оценивали результат взаимодействия между разными видами муравьев. Кроме того, принимали во внимание количество гнезд муравьев каждого вида на единицу площади [14] с учетом порядка их численности.

Для оценки влияния различных факторов (вид муравьев, количество видов тлей в биотопе, присутствие муравьев подрода *Serviformica*) на число видов тлей, связанных с разными муравьями, детальное исследование трофобиотических связей муравьев и тлей было проведено в окрестностях четырех населенных пунктов (с. Костыгин Лог, с. Лисье, с. Темляково, п. Глинки), где представлены практически все биотопы, характерные для исследуемого региона [15–18].

Статистическую обработку материала осуществляли с помощью пакетов STATISTICA и Microsoft Excel. Анализ вида распределения изучаемых параметров проводили с помощью критерия Шапиро–Уилка. Все данные оказались ненормально распределены (критерий Шапиро–Уилка, $p < 0.05$), поэтому влияние различных факторов на широту спектра связей с мирмекофильными тлями у муравьев разных видов проанализировано с помощью обобщенных линейных и нелинейных моделей (GLZ; распределение Пуассона, χ^2 тест).

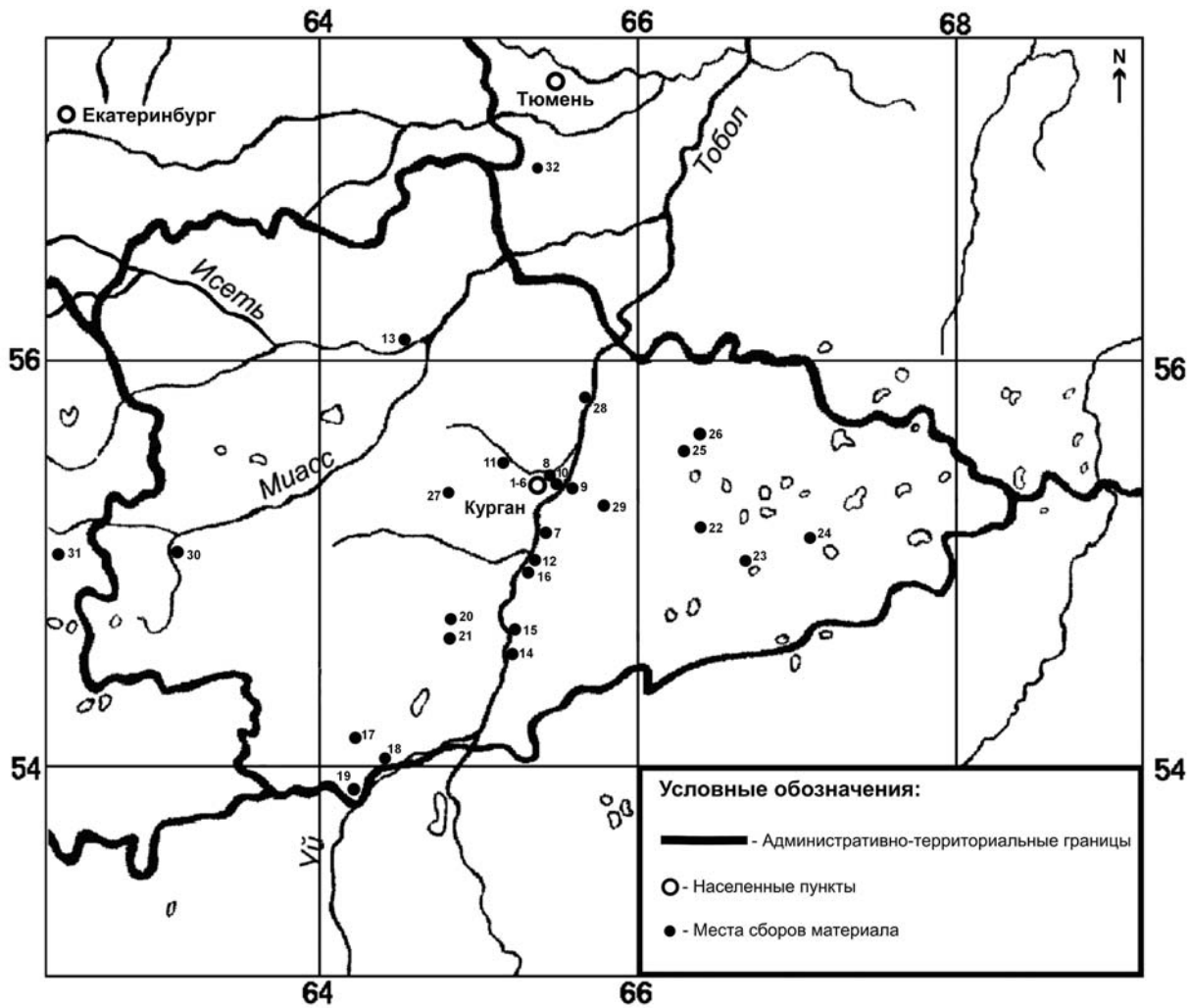


Рис. 1. Места сбора материала на территории Южного Зауралья. Курганская область: 1 – г. Курган, 2 – п. Глиники, 3 – п. Керамзитный, 4 – п. Увал, 5 – ст. Утяк, 6 – с. Шепотково, 7 – с. Бараба, 8 – д. Белый Яр, 9 – с. Колташево, 10 – д. Костоусово, 11 – п. Старый Просвет, 12 – с. Темляково; 13 – с. Осиновское; 14 – с. Боровлянка, 15 – с. Глядянское, 16 – с. Утятское, 17 – с. Костыгин Лог, 18 – д. Приозерное; 19 – с. Усть – Уйское, 20 – г. Куртамыш, 21 – д. Узково; 22 – п. Лебяжье, 23 – с. Лисье, 24 – г. Макушино, 25 – с. Михайловка, 26 – с. Мокроусово, 27 – п. Юргамыш, 28 – с. Нижнетобольное, 29 – п. Варгаши, 30 – г. Щучье. Челябинская область: 31 – п. Лесной. Тюменская область: 32 – с. Леваша

Результаты и их обсуждение

Партнеры-симбионты: видовой состав, трофобиотические связи

Из 30 видов муравьев, собранных в ходе работы на территории Южного Зауралья [11], к настоящему моменту трофобиотические связи с тлями выявлены для 17. Эти виды муравьев существенно различаются по численности семей, иерархическому статусу в сообществе, а также организации кормовой территории и сбора пади.

Доминанты (*Formica pratensis* Retzius, 1783; *F. rufa* Linnaeus, 1761; *F. polystena* Foerster, 1850; *F. sanguinea* Latreille, 1798 и *Lasius fuliginosus* (Latreille, 1798)) живут крупными семьями (10^5 – 10^6 рабочих особей) и обладают обширными охраняемыми территориями. При проведении анализа

данные по рыжим лесным муравьям (группа *Formica rufa*: *F. rufa* и *F. polystena*), которые обитают в однотипных биотопах и обладают сходным территориальным и фуражировочным поведением, были объединены. К субдоминантам относятся муравьи с частично охраняемой кормовой территорией (*Camponotus saxatilis* Ruzsky, 1895; *C. herculeanus* (Linnaeus, 1758); *C. vagus* (Scopoli, 1763) и *L. niger*), а также представители подрода *Serviformica*, не охраняющие свои кормовые участки (*F. fusca* Linnaeus, 1758; *F. cunicularia* Latreille, 1798; *F. rufibarbis* Fabricius, 1793). Группа инфлюентов представлена муравьями рода *Myrmica* (*M. rubra* (Linnaeus, 1758); *M. ruginodis* Nylander, 1846; *M. sulcinodis* Nylander, 1846; *M. lobicornis* Nylander, 1846), а также *L. alienus* (Foerster, 1850),



для которых характерна невысокая численность семей (10^2 – 10^3 рабочих особей) и отсутствие охраняемой кормовой территории. Список видов муравьев с указанием мирмекофильных тлей, связанных с ними, приведен ниже.

Список. Трофобиотические связи муравьев и тлей Южного Зауралья

1. *Formica pratensis* Retzius, 1783

Тли: *Cinara pinea* (Mordvilko, 1894); *C. pini* (Linnaeus, 1758); *Cinara* sp.; *Callipterinella tuberculata* (von Heyden, 1837); *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837); *Chaitophorus populeti* (Panzer, 1804); *Sipha maydis* Passerini, 1860; *Aphis acetosae* Linnaeus, 1761; *A. craccivora* Koch, 1854; *A. eryngiiglomerata* Bozhko, 1963; *A. esulae* (Börner, 1940); *A. fabae* Scopoli, 1763; *A. gossypii* Glover, 1877; *A. polygonata* (Nevsky, 1929); *A. urticata* J. F. Gmelin, 1790; *Ammiaphis sii* (Koch 1855); *Ctenocallis dobrovjanskii* Klodnitsky, 1924; *Brachycaudus spiraeae* Börner, 1932; *Hydaphias hofmanni* Börner, 1950; *Microsiphum ptarmicae* Cholodkovsky, 1902; *M. woronieckae* Judenko, 1931; *Microsiphum* cf. *giganteum* Nevsky, 1928; *Titanosiphon dracunculi* Nevsky, 1928.

2. *Formica rufa* Linnaeus, 1761

Тли: *Pemphigus populinigrae* (Schrank, 1801); *Cinara pinea* (Mordvilko, 1894); *C. pini* (Linnaeus, 1758); *Schizolachnus pineti* (Fabricius, 1781); *Callipterinella tuberculata* (von Heyden, 1837); *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837); *Chaitophorus populeti* (Panzer, 1804); *Ch. tremulae* Koch, 1854; *Pterocomma* cf. *kozuchovae* Pastschenko, 1988; *Aphis fabae* Scopoli, 1763; *A. forbesi* Weed, 1889; *A. gossypii* Glover, 1877; *A. pomi* de Geer, 1773; *A. urticata* J.F. Gmelin, 1790.

3. *Formica polyctena* Foerster, 1850

Тли: *Cinara pini* (Linnaeus, 1758); *Schizolachnus pineti* (Fabricius, 1781); *Chaitophorus populeti* (Panzer, 1804); *Ch. tremulae* Koch, 1854; *Pterocomma tremulae* Börner, 1940; *Aphis acetosae* Linnaeus, 1761; *A. frangulae* Kaltenbach, 1845.

4. *Formica fusca* Linnaeus, 1758

Тли: *Glyphina betulae* (Linnaeus, 1758); *Callipterinella tuberculata* (von Heyden, 1837); *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837); *Chaitophorus populeti* (Panzer, 1804); *Ch. tremulae* Koch, 1854; *Laingia psammae* Theobald, 1922; *Hyalopterus pruni* (Geoffroy, 1762); *Aphis fabae* Scopoli, 1763; *A. frangulae* Kaltenbach, 1845; *A. gossypii* Glover, 1877; *A. urticata* J.F. Gmelin, 1790; *Aphis* cf. *astragali* Ossiannilsson, 1959; *Semiaphis anthrisci* (Kaltenbach, 1843).

5. *Formica cunicularia* Latreille, 1798

Тли: *Chaitophorus crinitus* Ivanovskaja, 1973; *Ch. vitellinae* (Schrank, 1801); *Aphis craccivora*

Koch, 1854; *A. esulae* (Börner, 1940); *A. euphorbiae* Kaltenbach, 1843; *A. fabae* Scopoli, 1763; *A. ulmariae* Schrank, 1801; *Hydaphias mosana* Hille Ris Lambers 1956.

6. *Formica rufibarbis* Fabricius, 1793

Тли: *Cinara pinea* (Mordvilko, 1894); *Metopeurum fuscoviride* Stroyan, 1950.

7. *Formica sanguinea* Latreille, 1798

Тли: *Cinara pini* (Linnaeus, 1758); *Callipterinella tuberculata* (von Heyden, 1837); *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837); *Aphis esulae* (Börner, 1940); *Metopeurum fuscoviride* Stroyan, 1950.

8. *Lasius niger* (Linnaeus, 1758)

Тли: *Pachypappella* sp.; *Thecabius affinis* (Kaltenbach, 1843); *Cinara pilicornis* (Hartig, 1841); *C. pinea* (Mordvilko, 1894); *C. pini* (Linnaeus, 1758); *Trama troglodytes* von Heyden, 1837; *Glyphina betulae* (Linnaeus, 1758); *Callipterinella tuberculata* (von Heyden, 1837); *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837); *Chaitophorus leucomelas* Koch, 1854; *Ch. populeti* (Panzer, 1804); *Ch. salicti* (Schrank, 1801); *Ch. vitellinae* (Schrank, 1801); *Laingia psammae* Theobald, 1922; *Sipha arenarii* Mordvilko, 1921; *S. maydis* Passerini, 1860; *Pterocomma jacksoni* Theobald, 1921; *P. konoii* Hori ex Takahashi, 1939; *P. rufipes* (Hartig, 1841); *Schizaphis agrostis* Hille Ris Lambers, 1947; *Aphis acetosae* Linnaeus, 1761; *A. affinis* Del Guercio, 1911; *A. coronillae* Ferrari, 1872; *A. craccivora* Koch, 1854; *A. crepidis* (Börner, 1940); *A. elegantula* Szelegiewicz, 1963; *A. eryngiiglomerata* Bozhko, 1963; *A. esulae* (Börner, 1940); *A. fabae* Scopoli, 1763; *A. farinosa* J.F. Gmelin, 1790; *A. forbesi* Weed, 1889; *A. frangulae* Kaltenbach, 1845; *A. gentianae* (Börner, 1940); *A. hieracii* Schrank, 1801; *A. idaei* van der Goot, 1912; *A. in-tybi* Koch, 1855; *A. neothalictri* Pashtshenko, 1994; *A. plantaginis* Goeze, 1778; *A. polygonata* (Nevsky, 1929); *A. pomi* de Geer, 1773; *A. pseudocomosa* Stroyan, 1972; *A. sanguisorbicola* Takahashi, 1966; *A. schneideri* (Börner, 1940); *A. solanella* Theobald, 1914; *A. spiraephaga* F.P. Müller, 1961; *A. ucrainensis* Zhuravlyov, 1997; *A. ulmariae* Schrank, 1801; *A. umbelliferarum* (Shaposhnikov, 1950); *A. urticata* J. F. Gmelin, 1790; *A. grossulariae* Kaltenbach, 1843; *A. picridicola* Holman, 1966; *Protaphis dudichi* Börner, 1940; *Brachycaudus prunicola* (Kaltenbach, 1843); *B. cardui* (Linnaeus, 1758); *Hydaphias hofmanni* Börner, 1950; *H. mosana* Hille Ris Lambers 1956; *H. molluginis* Börner, 1939; *Myzus cerasi* (Fabricius, 1775); *Acaudinum centaureae* (Koch, 1854); *Metopeurum fuscoviride* Stroyan, 1950; *Microlophium sibiricum* (Mordvilko, 1914); *Microsiphum jazykovi* Nevsky, 1928; *M. woronieckae* Judenko, 1931; *Microsiphum* cf. *giganteum* Nevsky, 1928; *Titanosiphon dracunculi* Nevsky, 1928.



9. *Lasius alienus* (Foerster, 1850)

Тли: *Aphis eryngiiglomerata* Bozhko, 1963; *A. plantaginis* Goeze, 1778; *Protaphis dudichi* Börner, 1940; *Titanosiphon dracunculi* Nevsky, 1928.

10. *Lasius fuliginosus* (Latreille, 1798)

Тли: *Stomaphis quercus* (Linnaeus, 1758); *Callipterinella tuberculata* (von Heyden, 1837); *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837); *Aphis pomi* de Geer, 1773.

11. *Camponotus saxatilis* Ruzsky, 1895

Тли: *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837).

12. *Camponotus herculeanus* (Linnaeus, 1758)

Тли: *Symydobius oblongus* (von Heyden, 1837).

13. *Camponotus vagus* (Scopoli, 1763)

Тли: *Cinara pinea* (Mordvilko, 1894).

14. *Myrmica rubra* (Linnaeus, 1758)

Тли: *Chaitophorus populeti* (Panzer, 1804); *Aphis rumicis* Linnaeus, 1758; *A. ucrainensis* Zhuravlyov, 1997; *A. ulmariae* Schrank, 1801; *Metopeurum fuscoviride* Stroyan, 1950.

15. *Myrmica ruginodis* Nylander, 1846

Тли: *Cinara pinea* (Mordvilko, 1894); *Eulachnus* cf. *agilis* (Kaltenbach, 1843).

16. *Myrmica sulcinodis* Nylander, 1846

Тли: *Aphis fabae* Scopoli, 1763.

17. *Myrmica lobicornis* Nylander, 1846

Тли: *Aphis solanella* Theobald, 1914.

Для 13 видов муравьев (*Camponotus fallax* (Nylander, 1856), *Cataglyphis aenescens* (Nylander, 1849), *Formica aquilonia* Yarrow, 1955, *Polyergus rufescens* (Latreille, 1798), *Lasius platythorax* Seifert, 1991, *L. flavus* (Fabricius, 1782), *L. umbratus* (Nylander, 1846), *Leptothorax acervorum* (Fabricius, 1793), *Temnothorax servicus* (Ruzsky, 1902), *Myrmica gallienii* Bondroit, 1920, *M. rugulosa* Nylander, 1849, *M. scabrinodis* Nylander, 1846 и *Tetramorium caespitum* (Linnaeus, 1758)) трофобиотические связи с тлями на территории исследуемого региона к настоящему времени не выявлены.

Мирмекофильные тли на территории Южного Зауралья насчитывают 84 вида, которые относятся к 30 родам из 6 семейств (Aphididae – 61 вид, Chaitophoridae – 9, Lachnidae – 8, Pemphigidae – 3, Drepanosiphidae – 2, Thelaxidae – 1 вид). Наибольшее число видов мирмекофильных тлей относится к роду *Aphis* (35). Другие роды представлены в наших сборах существенно меньшим числом видов: *Chaitophorus* – 6, *Pterocomma* – 5, *Microsiphum* – 4, *Cinara* и *Brachycaudus* – по 3, остальные — по 1–2 вида.

Тли, посещаемые разными видами муравьев («общие симбионты»), составили около 39% (33 вида). Наибольшее количество видов муравьев (от 5 до 8) было отмечено в колониях тлей шести видов: *Symydobius oblongus* – 8 видов, *Chaito-*

phorus populeti, *Cinara pinea*, *Aphis fabae* и *Callipterinella tuberculata* – по 6, *C. pini* – 5. Колонии других видов тлей посещали муравьи меньшего числа видов.

Тли, связанные с большим количеством видов муравьев, характеризуются разной степенью мирмекофилии. Облигатные мирмекофилы (*C. tuberculata*, *Ch. populeti*, *S. oblongus* и представители рода *Cinara*) редко встречаются без муравьев, обычно это происходит в период расселения крылатых мигрантов, что согласуется с результатами исследования, проведенного на территории Северо-Восточного Алтая [10]. Что касается *Aphis fabae*, этот вид известен как факультативный мирмекофил [10, 19–21]. На исследуемой территории колонии тлей данного вида, так же как и в других регионах, были зарегистрированы как с муравьями, так и без них.

Из специализированных тлей, приспособленных к взаимодействию с муравьями конкретных видов, на территории региона был найден только один вид – *Stomaphis quercus*, колонии которого располагаются в трещинах коры берез в основании ствола на высоте до 1.5 м от земли. Тли этого вида в Южном Зауралье встречались только с муравьями *Lasius fuliginosus*. Несмотря на то что в Европе представители рода *Stomaphis* посещаются и другими муравьями, в частности *Liometopum microcephalum* (Panzer 1798) [22, 23], в ходе исследований трофобиотических связей муравьев и тлей в Западной Сибири *S. quercus* ни разу не встречался с другими муравьями [24, 25].

По месту локализации колонии тлей на растении выделяют три жизненные формы этих насекомых: дендробионты (обитают на наземной части деревьев и кустарников), гербобионты (на наземной части травянистых растений) и ризобионты (на корневой части растений). Среди мирмекофильных тлей региона преобладают гербобионты (51 вид), дендробионты составили 33 вида, ризобионты – всего 5 видов. Следует отметить, что колонии тлей четырех видов (*Aphis coronillae*, *A. plantaginis*, *Microsiphum jazykovi* и *Microsiphum* cf. *giganteum*) были отмечены в различные периоды сезона как на корнях, так и на наземных частях растений. Кроме того, в течение сезона некоторые виды мигрируют с древесных на травянистые растения, образуя колонии на наземной части или на корнях [26, 27]. Большинство мигрирующих видов было собрано только на первичном или вторичном хозяине. Исключение составил вид *A. frangulae*: тли в течение сезона были собраны как на крушине, так и на травянистых растениях (иван-чай, ястребинка). В результате каждый из пяти вышеперечисленных



видов, колонии которых встречались на разных частях растений, попал в две группы.

Соотношение представителей различных жизненных форм в мирмекофильных ансамблях тлей, связанных с разными видами муравьев, в значительной степени зависит от биотопического, а также отчасти ярусного распределения последних. Так, у доминирующих в лесных растительных ассоциациях рыжих лесных муравьев (группа *Formica rufa*: *F. rufa* и *F. polyctena*) и *L. fuliginosus* мирмекофильные ансамбли тлей главным образом состоят из тлей-дендробионтов, относящихся к нескольким родам (*Symydobius*, *Cinara*, *Stomaphis* и *Callipterinella*). В то же время в мирмекофильных ансамблях тлей, связанных с *M. rubra*, который занимается фуражировкой преимущественно в нижних ярусах (почвенном и поверхностном), преобладают тли-геробиионты (80%).

У *F. pratensis*, тяготеющего к степным и луговым биотомам, в мирмекофильных ансамблях тлей преобладают тли-геробиионты (68% от общего количество видов тлей, связанных с луговым муравьем). Достаточно большая доля тлей-дендробионтов (28%) объясняется тем, что луговой муравей часто строит гнезда на границе колков и степных участков, посещая колонии тлей и на деревьях.

У экологически пластичного вида *L. niger*, способного заселять всевозможные биотопы (от осиново-березовых колков до разнотравной степи и садов) и работать в различных ярусах – от почвенного до крон деревьев и кустарников [28], мирмекофильные ансамбли тлей включают все жизненные формы. Однако в связи с тем что наиболее широкие спектры тлей связаны с муравьями *L. niger* на участках, где преобладает травянистая растительность (залежи, пустыри с рудеральной растительностью), в мирмекофильных ансамблях тлей данного вида муравьев преобладают тли-геробиионты, которые составляют более 60% общего количества тлей, связанных с *L. niger*.

Широта спектров связей с мирмекофильными тлями существенно отличается у муравьев разных видов (см. рис. 1, таблица). Наибольшее число видов тлей оказалось связано с *L. niger* (65 видов), *Formica pratensis* (23) и рыжими лесными муравьями (17). Муравьи *F. fusca* и *F. cunicularia* были отмечены в колониях тлей 13 и 8 видов, соответственно. Колонии наименьшего количества видов тлей посещали муравьи *F. sanguinea* – 5, *Lasius fuliginosus* – 4, а также представители родов *Myrmica* – от 1 до 5 и *Camponotus* – по 1 виду (рис. 2).

Влияние различных факторов на широту спектра связей с тлями у разных муравьев
(*N* – количество; есть/нет – наличие в биотопе)

Зависимая переменная	Факторы	<i>df</i>	χ^2	<i>p</i>
<i>N</i> видов тлей, связанных с разными видами муравьев	Вид муравьев	7	49.39	< 0.001
Рыжие лесные муравьи (группа <i>F. rufa</i>)	<i>N</i> видов тлей в биотопе	1	6.67	0.009
	Есть/нет <i>F. fusca</i>	1	4.73	0.02
<i>F. pratensis</i>	<i>N</i> видов тлей в биотопе	1	6.03	0.01
	Есть/нет <i>F. cunicularia</i>	1	4.61	0.03
<i>F. fusca</i>		1	4.98	0.02
<i>F. cunicularia</i>		1	6.23	0.01
<i>L. niger</i>		1	4.41	0.03
<i>L. alienus</i>		1	4.88	0.02
<i>Camponotus</i>		1	0.10	0.74
<i>Myrmica</i>		1	0.36	0.54

Детальные исследования показали, что соотношение числа видов тлей, связанных с облигатными доминантами рода *Formica* (*Formica* s. str.) и *L. niger*, может меняться в зависимости от состава и структуры сообщества. Так, в многовидовых сообществах муравьев, в которых присутствуют *Formica* s. str., наиболее широкие спектры мирмекофильных тлей (от 5 до 8 видов) были отмечены именно для представителей этой группы, при этом

L. niger посещал колонии меньшего числа видов тлей (рис. 3, а, в). Сходные данные ранее были получены в ходе исследования трофобиотических связей муравьев и тлей в кедрово-пихтовых лесах Северо-Восточного Алтая [10].

В сообществах, в которых отсутствуют *Formica* s. str., роль доминанта часто (65% от исследованных сообществ) выполняет экологически пластичный вид *L. niger* (например, на участках,

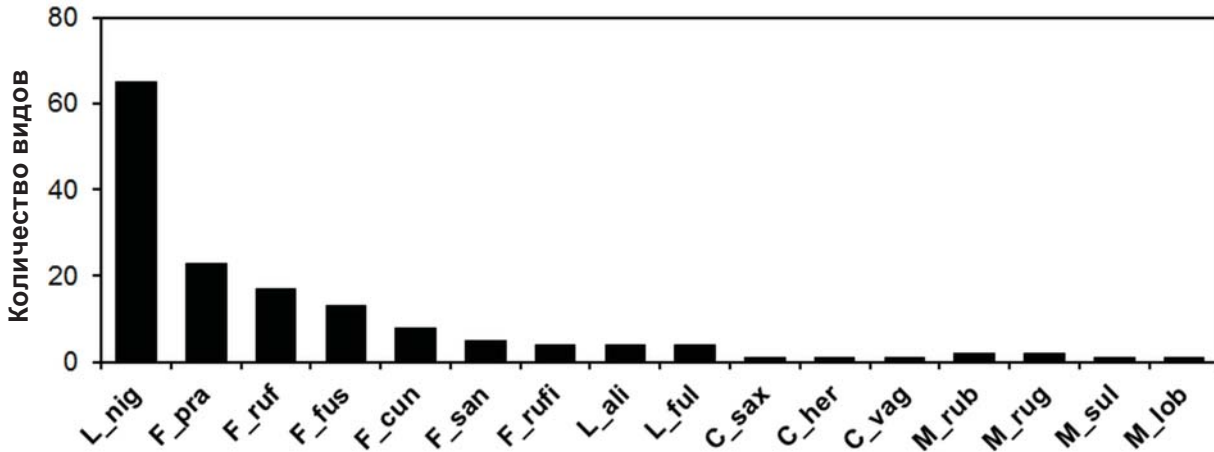


Рис. 2. Количество видов тлей, связанных с разными видами муравьев на территории Южного Зауралья. Муравьи: F_pra – *Formica pratensis*, F_ruf – муравьи *F. rufa*, F_pol – муравьи *F. polyctena*, F_fus – муравьи *F. fusca*, F_cun – муравьи *F. cunicularia*, F_rufi – муравьи *F. rufibarbis*, F_san – муравьи *F. sanguinea*, L_nig – муравьи *Lasius niger*, L_ali – муравьи *L. alienus*, L_ful – муравьи *L. fuliginosus*, C_sax – муравьи *Camponotus saxatilis*, C_her – муравьи *C. herculeanus*, C_vag – муравьи *C. vagus*, M_rub – муравьи *Myrmica rubra*, M_rug – муравьи *M. ruginodis*, M_sul – муравьи *M. sulcinodis*, M_lob – муравьи *M. lobicornis*

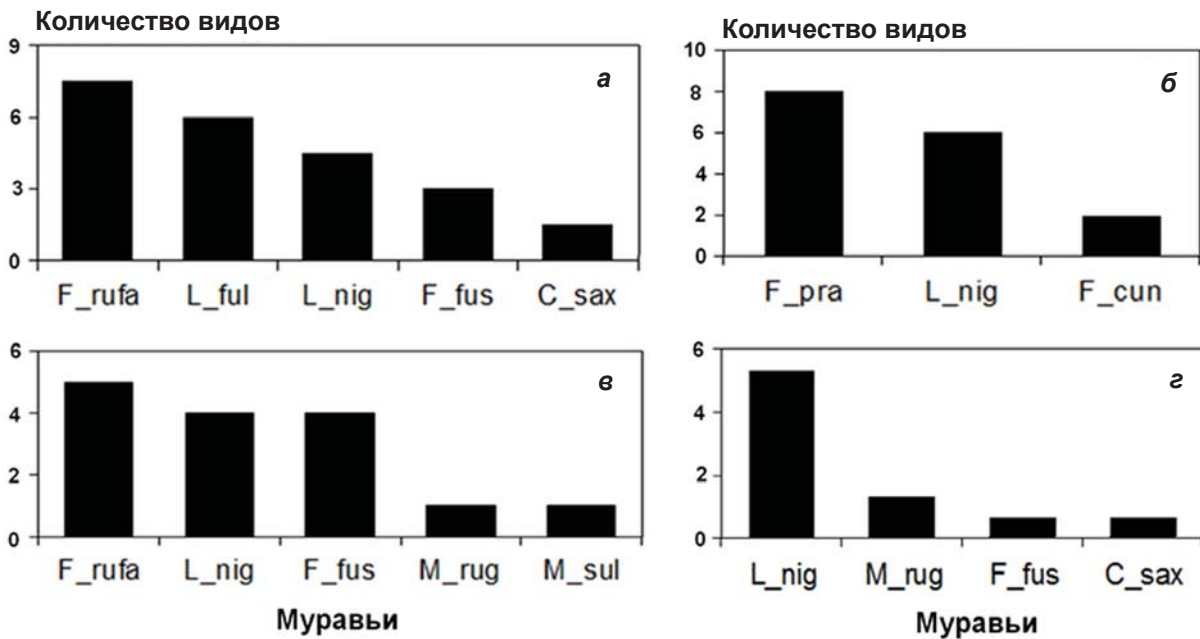


Рис. 3. Количество видов мирмекофильных тлей, связанных с разными видами муравьев: а – в осиново-березовом колке (окр. с. Костыгин Лог); б – на разнотравном лугу (окр. с. Костыгин Лог); в – в смешанном лесу (окр. с. Глинки); г – в смешанном лесу (окр. с. Колташево). Муравьи: F_pra – *Formica pratensis*, F_ruf – муравьи *F. rufa*, F_fus – муравьи *F. fusca*, F_cun – муравьи *F. cunicularia*, L_nig – муравьи *Lasius niger*, L_ful – муравьи *L. fuliginosus*, C_sax – муравьи *Camponotus saxatilis*, M_rug – муравьи *M. ruginodis*, M_sul – муравьи *M. sulcinodis*

нарушенных в результате антропогенного воздействия). В подобных случаях наиболее широкие спектры мирмекофильных видов тлей были отмечены для данного вида (см. рис. 3, г). Учитывая, что в Южном Зауралье площадь нарушенных участков в результате сельскохозяйственных работ достаточно велика (более 30% территории региона), есть все основания полагать, что помимо

облигатных доминантов *Formica* s. str., важную роль в процессе формирования трофобиотических связей с тлями играют муравьи *L. niger*.

Влияние различных факторов на широту спектра видов тлей, связанных с муравьями

В ходе детальных исследований впервые проведена оценка воздействия различных факторов на число видов тлей, связанных с разными



муравьями. Увеличение числа видов тлей в биотопах положительно влияет на широту спектра трофобиотических связей муравьев практически всех видов (см. таблицу). Исключение составили представители родов *Myrmica* и *Camponotus*, для которых характерны небольшие семьи (10^2 – 10^3 рабочих особей) с неохраняемой или частично охраняемой кормовой территорией [29, 30]. Отсутствие влияния, по всей видимости, объясняется меньшей потребностью этих муравьев в углеводной пище по сравнению с другими членами многовидового сообщества.

Установлено, что существенное влияние на число видов тлей, связанных с облигатными доминантами рода *Formica*, оказывает присутствие муравьев подрода *Serviformica* – *Formica cunicularia* и *F. fusca* (см. таблицу). При наличии этих видов в биотопе количество видов тлей, связанных с *Formica* s. str., возрастает (рис. 4).

Есть основания полагать, что облигатные доминанты отчасти используют муравьев подрода *Serviformica* для поиска новых колоний тлей. Подобное поведение наблюдалось у лугового муравья в экспериментах с использованием различных приманок [31, 32]. Успех поиска колоний тлей (которые являются природным аналогом «углеводных приманок»), крайне важен для поддержания жизнеспособности семьи. Это особенно актуально в периоды расселения тлей и образования ими новых колоний. Вероятно, именно этим объясняется и тот факт, что доминанты достаточно терпимо относятся к субдоминантам на растениях с тлями. Это дает возможность муравьям *F. fusca* и *F. cunicularia* «воровать» падь на колониях тлей, принадлежащих доминантам *Formica* s. str., в отсутствие хозяев или при их низкой численности в колонии тлей [7, 33].

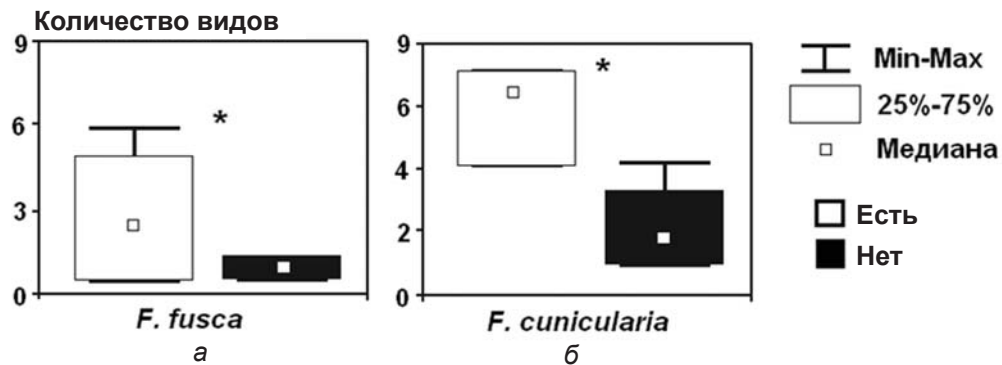


Рис. 4. Количество видов тлей, связанных с рыжими лесными муравьями (а) и *F. pratensis* (б), при наличии/отсутствии в биотопе *F. fusca* и *F. cunicularia*. Данные значительно отличаются (табл. 1); * – $p < 0.05$

Благодаря работе облигатных доминантов рода *Formica* в тандеме с субдоминантами подрода *Serviformica* выигрывают не только муравьи из обеих групп, но и тли. Так, чем быстрее будут найдены колонии тлей, образовавшиеся в период расселения крылатых мигрантов, тем больше у них шансов выжить. Известно, что муравьи подрода *Serviformica* быстрее находят новые источники пищи [28, 31, 32]. Однако, как известно, эти виды муравьев не способны обеспечить высокий уровень защиты своим симбионтам [6, 34]. Колонии тлей, найденные субдоминантами, а впоследствии занятые облигатными доминантами, получают явное преимущество. Благодаря наличию «профессиональной» специализации в группах сборщиков пади [7, 9] облигатные доминанты *Formica* s. str. обеспечивают своим симбионтам наиболее высокую степень защиты от хищников [6, 34, 35], а также способны защитить тлей в открытых ко-

лониях от неблагоприятных погодных условий [7, 9, 36]. Все это положительно сказывается на выживаемости тлей, связанных с доминантами [10].

В целом мирмекофильные ансамбли тлей, связанных с разными муравьями на территории Южного Зауралья, существенно различаются по числу видов. Наиболее широкие спектры связей с тлями выявлены для *L. niger*, рыжих лесных муравьев и *F. pratensis*, при этом соотношение числа видов тлей, связанных с доминантами рода *Formica* и *L. niger*, зависит от состава и структуры сообщества. Облигатные доминанты *Formica* s. str. посещают колонии тлей наибольшего числа видов, при этом разнообразие трофобиотических связей этих муравьев существенно возрастает в присутствии субдоминантов из подрода *Serviformica* (*F. fusca* и *F. cunicularia*). В отсутствие *Formica* s. str. в сообществе колонии тлей наибольшего числа видов посещает *L. niger*. Таким образом,



наиболее значимую роль в формировании трофобиотических связей в многовидовых сообществах играют облигатные доминанты *Formica* s. str. в тандеме с субдоминантами из подрода *Serviformica*, а в отсутствие облигатных доминантов – муравьи *L. niger*.

Авторы благодарны О. Ю. Южаковой и А. В. Гаврилюку за помощь в сборе материала, а также А. В. Стекольщикову за консультации и помощь в определении отдельных видов тлей.

Исследования выполнены при частичной поддержке по Программе ФНИ государственных академий наук на 2012–2020 гг. (проект VI.51.1.6) и РФФИ (проект № 13-04-00268).

Список литературы

1. Hölldobler B., Wilson E. O. The ants. Berlin : Springer-Verlag. 1990. 732 p.
2. Nixon G. E. J. The Association of Ants with Aphids and Coccids. L. : Common. Inst. of Entomol., 1951. 36 p.
3. Длусский Г. М. Муравьи рода Формика. М. : Наука, 1967. 236 с.
4. Oliver T. H., Leather S. R., Cook J. M. Macroevolutionary Patterns in the Origin of Mutualisms Involving Ants // J. Evolution. Biol. 2008. Vol. 21. P. 1597–1608.
5. Way M. J. Mutualism between ants and honeydew producing Homoptera // Ann. Rev. Entomol. 1963. Vol. 8. P. 307–344.
6. Novgorodova T. A., Gavriljuk A. V. The degree of protection different ants (Hymenoptera: Formicidae) provide aphids (Hemiptera : Aphididae) against aphidophages // Eur. J. Entomol. 2012. Vol. 109. P. 187–196.
7. Новгородова Т. А., Резникова Ж. И. Экологические аспекты взаимодействия муравьев и тлей в лесопарковой зоне Новосибирского Академгородка // Сиб. экол. журн. 1996. Т. 3, № 3–4. С. 239–245.
8. Резникова Ж. И., Новгородова Т. А. Распределение ролей и обмен информацией в рабочих группах муравьев // Усп. совр. биол. 1998. Т. 118, № 3. С. 345–356.
9. Новгородова Т. А. Специализация в рабочих группах муравьев при трофобиозе с тлями // Журн. общ. биол. 2008. Т. 69, № 4. С. 284–293.
10. Новгородова Т. А. Трофобиотические связи муравьев (Hymenoptera, Formicidae) с тлями (Homoptera, Aphidoidea) на Северо-Восточном Алтае // Тр. Рус. энтомол. о-ва. 2012. Т. 83, № 1. С. 45–57.
11. Рябинин А. С., Новгородова Т. А. Фауна муравьев (Hymenoptera, Formicidae) Южного Зауралья // Евразият. энтомол. журн. 2013. Т. 12, № 2. С. 161–166.
12. Novgorodova T. A., Stekolshchikov A. V. A contribution to the aphids (Homoptera: Aphidinea) fauna of the Kurgan Province // Zoosystematica Rossica. 2013. Vol. 22. P. 230–246.
13. Резникова Ж. И. Методы исследования поведения и межвидовых отношений муравьев в полевых условиях // Евразият. энтомол. журн. 2009. Т. 8, № 3. С. 265–278.
14. Захаров А. А. Общие методы полевых экологических исследований // Муравьи и защита леса : материалы 14-го Всерос. симп. Н. Новгород, 2009. С. 77–81.
15. Pontin A. J. The number and distribution of subterranean aphid and their exploitation by the ant *Lasius flavus* (Fabr.) // Ecol. Entomol. 1978. Vol. 3. P. 203–207.
16. Брайен М. В. Общественные насекомые. М. : Мир, 1986. 400 с.
17. Захаров А. А. Колониальность у рыжих лесных муравьев (биология, развитие колоний и основы их использования в лесозащите) : автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1968. 21 с.
18. Малоземова Л. А. Избирательное питание *Formica aquilonia* в условиях Висимского заповедника (Средний Урал) // Муравьи и защита леса : материалы 10-го Всесоюз. симп. М., 1998. С. 77–78.
19. Banks C. J. Effects of the ant *Lasius niger* on the behavior and reproduction of the aphids *Aphis fabae* // Bull. Entomol. Res. 1958. Vol. 49. P. 701–714.
20. Stadler B., Dixon A. F. G., Kindlmann P. Relative fitness of aphids : effects of plant quality and ants // Ecol. Lett. 2002. Vol. 5. P. 216–222.
21. Novgorodova T. A. The symbiotic relationships between ants and aphids // Zh. Obsch. Biol. 2004. Vol. 65. P. 152–165.
22. Макаревич О. Н. *Liometopum microcephalum* Panzer (Hymenoptera, Formicidae) на островах Нижнего Днепра // Тез. док. XII съезда Рус. энтомол. о-ва. 2002. Т. 73. С. 221–222.
23. Макаревич О. Н. *Liometopum microcephalum* (Hymenoptera, Formicidae) в Нижнем Приднепровье // Вестн. зоол. 2003. Т. 37, № 4. С. 51–56.
24. Новгородова Т. А. Особенности мутуалистических отношений с тлями двух видов муравьев рода *Lasius* (Formicinae) // Усп. совр. биол. 2005. Т. 125, № 2. С. 199–205.
25. Гаврилюк А. В. Роль муравьев разных видов в защите тлей от афидофагов : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 2009. 22 с.
26. Ивановская О. И. Тли Западной Сибири. Ч. 1. Семейства Adelgidae – Chaitophoridae. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1977. 272 с.
27. Ивановская О. И. Тли Западной Сибири. Ч. 2. Семейство Aphididae. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1977. 328 с.
28. Резникова Ж. И. Межвидовые отношения у муравьев. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1983. 208 с.
29. Beckers R., Goss S., Deneubourg J. L., Pasteels J. M. Colony size, communication and ant foraging strategy // Psyche. 1989. Vol. 96. P. 239–256.
30. Radchenko A. G., Elmes G. W. Myrmica ants of the Old World. Fauna Mundi. Warszawa, 2010. 789 p.
31. Стебаев И. В. Структура охраняемой территории *Formica pratensis* Retz. и взаимодействие муравьев



- одного и разных видов // Зоол. журн. 1971. Т. 50, №. 10. С. 1504–1519.
32. Резникова Ж. И. Неантогонистические взаимоотношения муравьев, занимающих сходные экологические ниши // Зоол. журн. 1975. Т. LIV, вып. 7. С. 1020–1031.
33. Новгородова Т. А. Внутривидовое разнообразие моделей поведения муравьев *Formica cunicularia glauca* при трофобиозе // Евразият. энтомол. журн. 2003. Т. 2, вып. 4. С. 243.
34. Гаврилюк А. В., Новгородова Т. А. Эффективность защиты тлей от энтомофагов муравьями разных видов // Докл. АН. 2007. Т. 417, №. 3. С. 427–429.
35. Novgodorova T. A. Ant-aphid interactions in multispecies ant communities: Some ecological and ethological aspects // Eur. J. Entomol. 2005. Vol. 102. P. 495–501.
36. Новгородова Т. А. Влияние рыжих лесных муравьев (Formicidae) на многовидовые комплексы тлей (Aphididae) в рекреационных лесах Новосибирска // Евразият. энтомол. журн. 2005б. Т. 4, № 2. С. 117–120.

УДК 574.3

К ВОПРОСУ О СОХРАНЕНИИ УНИКАЛЬНОЙ ГАЛОФИЛЬНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

О. Н. Давиденко

Саратовский государственный университет
E-mail: alenka71980@mail.ru



В статье дана характеристика галофильной растительности трех уникальных для Саратовской области территорий дальнего Заволжья. Приводятся данные по составу, структуре растительности, редким видам растений. Оценена природоохранная значимость каждого участка и даны рекомендации по включению их в число новых комплексных памятников природы региона.

Ключевые слова: галофильная растительность, Саратовская область, памятники природы.

To the Question of Conservation of the Unique Halophytic Vegetation of the Saratov Region

O. N. Davidenko

In this article the halophytic vegetation characteristic of three unique for the Saratov region territories is considered. The information about vegetation composition, structure and rare plants species is provided. The environmental significance of each territory is evaluated and the recommendations for inclusion it's in the new integrated natural monuments of the region are given.

Key words: halophytic vegetation, Saratov region, monuments of nature.

Сеть особо охраняемых природных территорий Саратовской области существует уже давно и достаточно хорошо проработана, но видам растений-галофитов и сообществам с их участием уделено в этом плане недостаточное внимание [1]. Вместе с тем, только на солончаки в Саратовской области приходится 1,5 тыс. га, кроме того, по всей области встречаются солонцы и солонцеватые разности зональных типов почв. Им свойственна особая галофильная растительность, основные особенности состава и

строения которой для региона достаточно хорошо изучены [2, 3]. В последние годы появилось немало работ, раскрывающих новые сведения о синтаксономическом разнообразии галофильной растительности, о находках новых для региона видов галофитов. В связи с этим встает вопрос о необходимости пересмотра и расширения сети особо охраняемых природных территорий Саратовской области с возможностью включения в ее состав ряда участков с галофильной растительностью.

Цель работы – характеристика растительного покрова некоторых территорий Саратовской области, перспективных для организации новых комплексных памятников природы с галофильной растительностью, и обоснование необходимости придания им природоохранного статуса.

Исследования проводились в 2008–2014 гг. на территории 13 административных районов саратовского Заволжья. Растительность изучалась с использованием стандартных методик фитоценологических описаний, принятых для наземной растительности [4–6]. Всего за период исследования выполнено более 500 описаний галофильной растительности, что позволило с высокой степенью достоверности судить о частоте встречаемости и характере распространения по территории саратовского Заволжья сообществ разных ассоциаций. Основное внимание было уделено фитоценозам, в которых в качестве доминанта или содоминанта выступают виды растений, занесенные во второе издание Красной



книги Саратовской области [7], и виды, рекомендуемые на основании современных данных для внесения в третье издание региональной Красной книги. Кроме того, учитывались сообщества, в которых в качестве фоновых выступали виды, имеющие очень ограниченное распространение на территории области вообще и на территории Заволжья в частности. Подобный критерий редкости сообществ принят, например, в Зеленой книге Сибири: «сообщества как местообитания редких и включенных в Красные книги видов» [8]. На основании этих данных выделялись территории, наиболее ценные с точки зрения охраны редких видов-галофитов и сообществ с их участием, а также уникальных галофильных ассоциаций региона. На последнем этапе определялся биоценотический потенциал растительности данных территорий. Показатель биоценотического потенциала рассчитывался с учетом трех составляющих: состояние фитоценозов, структурное разнообразие, природоохранный статус [9–11]. Первая составляющая характеризует степень сохранности среды, вторая – структуру местообитаний, третья показывает целесообразность введения специальных мер охраны.

Во второе издание Красной книги Саратовской области включено более 20 видов растений-галофитов. Кроме того, для включения в третье издание Красной книги, по нашим данным, рекомендованы еще два вида: гименолобус лежачий (*Hymenolobus procumbens*) и сарсазан шишковатый (*Halocnemum strobilaceum*) [12]. На основании данных о современном распространении сообществ с доминированием и с участием названных редких видов растений по территории саратовского Заволжья, а также современного статуса этих видов даны рекомендации отнести их к категории регионально редких около 30 ассоциаций галофильной растительности.

Из всех изученных территорий наиболее перспективными для организации новых памятников природы с галофильной растительностью, на наш взгляд, являются озера Бол. и Мал. Морцы Озинского района, окрестности пруда Новиковский Новоузенского района и долина реки Мал. Узень на границе Новоузенского и Алгайского районов.

Озеро Бол. Морец и его окрестности являются местообитаниями ценопопуляций семи редких видов растений и двух видов, рекомендуемых к включению в третье издание Красной книги Саратовской области: *Limonium suffruticosum*, *Iris pumila*, *Glycyrrhiza glabra*, *Tamarix laxa*, *Ofaiston monandrum*, *Frankenia hirsuta*, *Halocnemum strobilaceum*, *Hymenolobus procumbens*, *Ruppia*

maritima. В окрестностях озера Мал. Морец отмечены ценопопуляции охраняемых видов – *Frankenia hirsuta* и *Glycyrrhiza glabra*, а в самом озере – крупные популяции *Hippuris vulgaris* и *Ceratophyllum tanaiticum*. Соответствующие документы на обоснование необходимости придания этим территориям статуса комплексного памятника природы сформированы и поданы в комитет экологии и природопользования Саратовской области. Новые сведения о составе галофильной растительности озера Бол. Морец, полученные нами в 2014 г., позволяют отнести эту территорию к уникальной по составу ассоциаций солончаковой растительности, значительная часть которых не встречается больше нигде на территории области. В качестве примера приведем лишь некоторые из таких сообществ: *Ofaiston monandrum*, *Ofaiston monandrum* – *Limonium suffruticosum*, *Limonium suffruticosum* + *Atriplex verrucifera*, *Limonium suffruticosum* – *Puccinellia distans*.

В пруду Новиковском и его окрестностях из редких видов растений отмечены *Ceratophyllum tanaiticum*, *Parmelia vagans*, *Glycyrrhiza glabra*, *Atraphaxis replicata*. Кроме того, здесь отмечены новые для Саратовской области ассоциации галофильной растительности из формаций *Salsola laricina* и *Atraphaxis frutescens*, описанные впервые для территории региона [13]. В настоящий момент имеются все основания считать их регионально редкими фитоценозами, дополняющими список уникальных сообществ области [14].

В долине реки Мал. Узень отмечены два редких вида: *Ruppia maritima* (во временном солончатом водоеме), *Frankenia hirsuta* (на солончаке гидроморфном). Руппия морская является в данном солончатом водоеме единственным ценозообразователем. Это третье известное для области местонахождение данного вида. На данном участке разнообразно представлена галофильная растительность (сообщества не менее 18 ассоциаций из 9 формаций), вокруг солончатого водоема хорошо выражена поясность растительности.

Количественные параметры оценки состояния, структуры и природоохранной значимости названных территорий приведены в таблице.

Индекс состояния растительности, отражающий уровень антропогенного пресса на ландшафт и степень сохранности естественной растительности, сопоставим по значениям у трех изученных территорий, превышая 90 единиц. Окрестности пруда Новиковский активно используются под выпас скота, здесь же проходят



Оценка биоценологического потенциала изученных территорий

Территория	Индекс состояния	Индекс структурного разнообразия растительности	Коэффициент природоохранной значимости, <i>R</i>	Биоценологический потенциал
Озеро Большой Морец	95,6	0,68	27,35	65,0 <i>R</i>
Озеро Малый Морец	90,6	0,67	8,09	60,1 <i>R</i>
Пруд Новиковский и его окрестности	56,5	0,80	7,36	45,2 <i>R</i>
Долина реки Малый Узень	93,2	0,67	8,6	62,4 <i>R</i>

многочисленные полевые дороги. Все эти факторы приводят к снижению индекса состояния растительности за счет значительных площадей лишённых растительности участков и территорий с несформированной растительностью. Однако растительность окрестностей пруда Новиковский имеет самые высокие среди всех изученных территорий показатели индекса структурного разнообразия, что связано с достаточно сложной горизонтальной структурой полупустынной растительности, ярко выраженной комплексностью, значительным участием в составе фитоценозов полукустарничков [15].

Коэффициент природоохранной значимости, рассчитанный на основании количества редких охраняемых видов растений в составе сообществ с учетом их категории и статуса в соответствии с региональной Красной книгой, имеет наибольшие значения для территории озера Бол. Морец и его окрестностей. На остальных участках количественные значения этого коэффициента сопоставимы между собой.

Обобщенные значения биоценологического потенциала изученных территорий свидетельствуют о том, что данные участки представляют несомненный интерес с природоохранной точки зрения, обусловленный большим разнообразием их растительности, в том числе и мало затронутой хозяйственной деятельностью человека, наличием на их территории крупных стабильных и прогрессирующих ценопопуляций редких видов растений и видов, рекомендованных для внесения в третье издание Красной книги Саратовской области.

Таким образом, на территории Саратовской области можно выделить по имеющимся на сегодняшний день данным три уникальных участка с галофильной растительностью: озера Большой и Малый Морцы и их окрестности, полупустынные ландшафты у пруда Новиковский и долину реки Мал. Узень. Уровень композиционного, структурного разнообразия растительности, число отмеченных редких видов и состояние их

ценопопуляций позволяют рекомендовать все три территории к охране в статусе комплексных памятников природы.

Список литературы

1. Особо охраняемые природные территории Саратовской области. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2008. 300 с.
2. Гребенюк С. И. Растительность солонцов саратовского Заволжья // Бюл. бот. сада Саратов. гос. ун-та. 2003. Вып. 2. С. 67–74.
3. Гребенюк С. И. Растительность солончаков Саратовской области // Бюл. бот. сада Саратов. гос. ун-та. 2005. Вып. 4. С. 66–84.
4. Юнатов А. А. Типы и содержание геоботанических исследований. Выбор пробных площадей и заложение экологических профилей // Полевая геоботаника. М. ; Л. : Наука, 1964. Т. 3. С. 9–36.
5. Матвеев Н. М. Биоэкологический анализ флоры и растительности (на примере лесостепной и степной зоны) : учеб. пособие. Самара : СамГУ, 2006. 311 с.
6. Тарасов А. О., Гребенюк С. И. Методы изучения растительности // Полевая практика по экологической ботанике. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1981. С. 65–85.
7. Красная книга Саратовской области. Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
8. Зеленая книга Сибири : Редкие и нуждающиеся в охране растительные сообщества. Новосибирск : Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 1996. 396 с.
9. Беднова О. В. Мониторинг биоразнообразия лесных и урбоэкосистем // Мониторинг состояния лесных и городских экосистем / под ред. В. С. Шалаева, Е. Г. Мозолева. М. : МГУЛ, 2004. С. 39–51.
10. Мэгарран Э. Экологическое разнообразие и его измерение. М. : Мир, 1992. 181 с.
11. Василевич В. И. Альфа-разнообразие растительных сообществ и факторы его определяющие // Биологическое разнообразие: подходы к изучению и сохранению. СПб. : ЗИН РАН, 1992. С. 162–170.
12. Давиденко О. Н., Невский С. А. Материалы к третьему изданию Красной книги Саратовской области //



Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 40–49.

13. Давиденко О. Н. Новые ассоциации галофитной растительности саратовского Заволжья // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 95–98.

14. Давиденко О. Н., Невский С. А. К вопросу о паспортизации редких растительных сообществ Саратовской области // Аграр. науч. журн. 2014. № 3. С. 16–19.

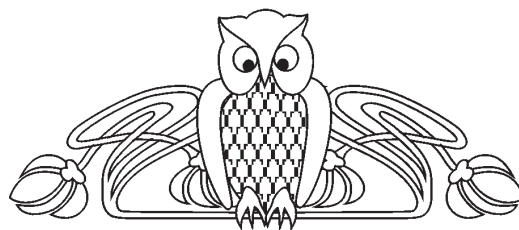
15. Тарасов А. О. Основные географические закономерности растительного покрова Саратовской области. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 21 с.

УДК 581.2

ХАРАКТЕРИСТИКА СООБЩЕСТВ С УЧАСТИЕМ *HALOCNEMUM STROBILACEUM* (PALL.) BIEB. В САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

С. А. Невский, О. Н. Давиденко

Саратовский государственный университет
E-mail: nevskiya@yandex.ru



В статье дана характеристика растительных сообществ с участием *Halocnemum strobilaceum*. Приводятся данные по составу, структуре сообществ, редким видам растений в их составе. Оценена природоохранная значимость территории, на которой произрастают данные уникальные сообщества, и подтверждена целесообразность включения ее в число новых комплексных памятников природы региона.

Ключевые слова: растительность, *Halocnemum strobilaceum*, Саратовская область, памятники природы.

Characteristics of Plants Communities with the Participation of *Halocnemum Strobilaceum* (Pall.) Bieb. in Saratov Region

S. A. Nevskiy, O. N. Davidenko

In this article the characteristic of plant communities with the participation of *Halocnemum strobilaceum* in Saratov region is considered. The information about vegetation composition, structure and rare plants species is provided. The environmental significance of the territory is evaluated and the recommendations for inclusion it's in the new integrated natural monuments of the region are given.

Key words: vegetation, *Halocnemum strobilaceum*, Saratov region, monuments of nature.

Сарсазан шишковатый (*Halocnemum strobilaceum*) – евроазиатский вид, произрастает в Европе, на Кавказе, в Средней и Центральной Азии, Западной и Средней Сибири. Имеет узкую экологическую амплитуду, приурочен к солончакам. Внесен в Красные книги Омской, Новосибирской областей [1, 2].

В Саратовской области известно лишь одно местонахождение, где вид отмечен в массе, выступает в роли ценозообразователя – окрестности

озера Большой Морец Озинского района. Вид рекомендован для включения в третье издание региональной Красной книги, находка сарсазана шишковатого в Озинском районе Саратовской области расширяет представления о северной границе его ареала в Поволжье [3]. В связи с этим несомненную ценность представляют данные о состоянии уникальной для области популяции сарсазана шишковатого на побережье озера Бол. Морец и характеристика сообществ с его участием.

Исследования проводились в 2013–2014 гг. Описания сообществ выполнены по стандартной методике, принятой для наземной растительности [4, 5]. Для изучения пространственной структуры растительности закладывались экологические ряды с последующим картированием сообществ.

Для комплексной оценки территории с галофильной растительностью, в составе которой отмечен сарсазан шишковатый, определяли показатель биоценотического потенциала с учетом трех составляющих: состояние фитоценозов, структурное разнообразие, природоохранный статус [6, 7]. Первая составляющая характеризует степень сохранности среды, вторая – структуру местообитаний, третья показывает целесообразность введения специальных мер охраны. За основу была взята «Методика оценки биоценотического потенциала лесного биогеоценоза» [6] с изменениями [8], с учетом специфики галофильной растительности. Индекс состояния растительности оценивался исходя из



доли площадей разной степени фитоценотической сформированности в пределах изученного участка по формуле

$$I_S = \sum Q_i f_i,$$

где Q_i – доля суммы площадей с разным уровнем нарушенности от общей площади участка, %; f_i – коэффициенты нарушенности.

Индекс структурного разнообразия рассчитывали по формуле Бриллюэна [9], в которую вместо численных оценок видов и особей подставляли результаты балльной оценки выраженности отдельных структурных параметров степной растительности:

$$H_{str} = -\frac{1}{M} \ln \frac{m_1! m_2! m_3! \dots m_l!}{M!},$$

где m_i – значение i -го элемента структурного разнообразия в баллах; M – суммарная оценка в баллах по всем структурным элементам сообщества.

Общий коэффициент природоохранной значимости вычислялся по формуле

$$R = r_1^i + r_2^i + r_3^i + r_4^i,$$

где r_1, r_2, r_3, r_4 – соответствующие коэффициенты значимости по категориям статуса видов в соответствии с Красной книгой Саратовской области [10]; i – число обнаруженных редких видов по категориям статуса.

Показатель обобщенного биоценотического потенциала вычислялся по формуле:

$$I_p = I_S \times I_{str} \times R,$$

где I_S – индекс состояния фитоценоза; I_{str} – индекс структурного разнообразия сообщества; R – коэффициент природоохранной значимости.

Крупная популяция сарсазана шишковатого описана нами в долине реки Камышлак в неглубокой балке, открывающейся к озеру Бол. Морец (рисунок). В почвенном покрове отмечены солончаки гидроморфные, солонцы мелкие, а также смытые и намывные засоленные почвы.



Сарсазан шишковатый в долине р. Камышлак

Растительность описанной балки достаточно разнообразна и включает в себя сообщества порядка 20 ассоциаций из восьми формаций. *Halocnemum strobilaceum* был отмечен в составе сообществ пяти ассоциаций: асс. *Ofaiston monandrum*, *Ofaiston monandrum* – *Halocnemum strobilaceum*, *Puccinellia distans* – *Artemisia santonica*, *Halocnemum strobilaceum*, *Atriplex verrucifera* + *Limonium suffruticosum*.

Обобщенная характеристика названных сообществ приведена в табл. 1.

Все сообщества характеризуются довольно бедным видовым составом, наибольшее число видов (до 14) характерно для фитоценозов асс. *Halocnemum strobilaceum*, наиболее бедны флористически фитоценозы асс. *Ofaiston monandrum*. Общее проективное покрытие в большинстве сообществ не превышает 50–



60%, за исключением фитоценозов асс. *Puccinellia distans* – *Artemisia santonica*, где значения этого показателя могут достигать 70%. В составе изученных фитоценозов отмечено четыре вида растений, внесенных во второе издание Красной книги Саратовской области. Все

они имеют категорию и статус 3 (R) – редкий вид.

Количественные значения параметров, послуживших основой для расчета биоценотического потенциала изученной растительности, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика сообществ с участием *Halocnemum strobilaceum*

Сообщество	Число видов	Общее проективное покрытие, %	Число ярусов	Редкие виды растений
<i>Ofaiston monandrum</i>	5–7	40–50	1	<i>Ofaiston monandrum</i>
<i>Ofaiston monandrum</i> – <i>Halocnemum strobilaceum</i>	7–9	50	2	<i>Ofaiston monandrum</i> , <i>Limonium suffruticosum</i>
<i>Puccinellia distans</i> – <i>Artemisia santonica</i>	8–10	60–70	2	<i>Ofaiston monandrum</i> , <i>Limonium suffruticosum</i>
<i>Halocnemum strobilaceum</i>	11–14	55–60	2	<i>Ofaiston monandrum</i> , <i>Limonium suffruticosum</i> , <i>Frankenia hirsuta</i>
<i>Atriplex verucifera</i> + <i>Limonium suffruticosum</i>	7–9	50	2	<i>Limonium suffruticosum</i> , <i>Tamarix laxa</i>

Таблица 2

Количественные значения параметров оценки биоценотического потенциала

Параметр	Значение параметра на изученном участке	Балльная оценка/коэффициент пересчета
Состояние сообщества		
Доля лишенных растительности участков, %	3	0,2
Доля участков средней фитоценотической сформированности, %	30	0,7
Доля участков высокой фитоценотической сформированности, %	67	1
Структурные параметры		
Число видов сосудистых растений	до 5	0
	5–10	1
	более 10	2
Наличие степного войлока	нет	0
	местами есть	1
	есть	2
Общее проективное покрытие, %	10–30	1
	30–60	2
	60–80	3
	более 80	4
Число вертикальных ярусов	1	1
	2	2
Природоохранная значимость		
Число видов, находящихся под угрозой исчезновения	–	2,0
Число уязвимых видов	–	1,8
Число редких видов	4	1,6
Число видов с неопределенным статусом	–	1,4



Обобщенный индекс структурного разнообразия для растительности изученного участка в целом составил 0,68, что соответствует среднему уровню (исходя из теоретически возможных значений индекса от 0 до 1). Это связано с тем, что значительная часть территории занята галофильными сообществами с абсолютным преобладанием 1–2 видов растений, с плохо выраженной вертикальной структурированностью и небогатым видовым составом.

Оценка растительного покрова балки с изученной галофильной растительностью показала, что индекс состояния территории оценивается в 88,6%, что связано с наличием лишь небольших участков, полностью лишенных растительности, и отсутствием антропогенного воздействия на территорию. Характеристика ценопопуляций отмеченных редких видов приведена в табл. 3.

Таблица 3

Состояние ценопопуляций редких видов растений, отмеченных на участке

Вид	Численность ценопопуляции, ос.	Состояние ценопопуляции
<i>Ofaiston monandrum</i>	Десятки тысяч	Прогрессирующее
<i>Limonium suffruticosum</i>	Тысячи	Прогрессирующее
<i>Frankenia hirsuta</i>	Единично	Неопределенное
<i>Tamarix laxa</i>	Единично	Неопределенное

Индекс природоохранной значимости местобитания составил 9,55 единиц, что соответствует среднему уровню. Поскольку теоретические возможные значения коэффициента природоохранной значимости не имеют верхнего предела, то в конечном расчете биоценотического потенциала территории удобно в целях сравнения его с другими охраняемыми территориями оставлять этот показатель как коэффициент *R*.

Обобщенный индекс биоценотического потенциала для изученного участка составил 60,24*R* (при максимально возможном значении, исходя из принятой нами шкалы оценок, в 100*R*). Значения индекса биоценотического потенциала, полученные для территории отдельной балки, сопоставимы с таковым, рассчитанным для побережья озера Бол. Морец. Такое значение биоценотического потенциала является показателем специфики галофильной растительности. В целом полученные значения биоценотического потенциала и наличие на

изученной территории стабильных и прогрессирующих ценопопуляций редких охраняемых видов растений, экологически связанных с нарушенными засоленными местообитаниями, свидетельствуют о высоком природоохранном потенциале данной территории, в том числе с точки зрения сохранения фиторазнообразия. Описания всех сообществ с участием сарсазана шишковатого являются новыми для области, расширяют представление о синтаксономическом разнообразии галофильной растительности и рекомендованы нами для включения в список охраняемых фитоценозов области. Все вновь полученные данные дополняют уже сделанные нами ранее научные обоснования необходимости придания озеру Бол. Морец статуса комплексного памятника природы.

Список литературы

1. Бекшиева И. В., Самойлова Г. В. Сарсазан шишковатый *Halocnemum strobilaceum* (Pallas) Vieb. (1819) // Красная книга Омской области. Омск : ОмГПУ, 2005. С. 305.
2. Красная книга Новосибирской области : Животные, растения и грибы. Новосибирск : Арта, 2008. 527 с.
3. Давиденко О. Н., Невский С. А. Материалы к третьему изданию Красной книги Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 40–49.
4. Юнатов А. А. Типы и содержание геоботанических исследований. Выбор пробных площадей и заложение экологических профилей // Полевая геоботаника. М. : Наука, 1964. Т. 3. С. 9–36.
5. Матвеев Н. М. Биоэкологический анализ флоры и растительности (на примере лесостепной и степной зоны) : учеб. пособие. Самара : Изд-во Самар. гос. ун-та, 2006. 311 с.
6. Беднова О. В. Мониторинг биоразнообразия лесных и урбо-экосистем // Мониторинг состояния лесных и городских экосистем / под ред. В. С. Шалаева, Е. Г. Мозолева. М. : МГУЛ, 2004. С. 39–51.
7. Василевич В. И. Альфа-разнообразие растительных сообществ и факторы его определяющие // Биологическое разнообразие : подходы к изучению и сохранению. СПб. : ЗИН РАН, 1992. С. 162–170.
8. Давиденко О. Н., Серова Л. А., Невский С. А., Давиденко Т. Н. Биоценотический потенциал растительности Федерального заказника «Саратовский» // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 4. С. 100–104.
9. Мэгарран Э. Экологическое разнообразие и его измерение. М. : Мир, 1992. 184 с.
10. Красная книга Саратовской области. Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Абдурашитов Аркадий Сергеевич – студент физического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: aarkady@icloud.com

Агранович Илана Михайловна – студентка биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Акчурин Сергей Вячеславович – научный сотрудник НИТЦ «Экохим» (г. Саратов). E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Амелин Василий Григорьевич – профессор кафедры химии Владимирского государственного университета, д-р хим. наук. E-mail: amelinvg@mail.ru

Андоралов Александр Михайлович – аспирант Владимирского государственного университета. E-mail: amelinvg@mail.ru

Аникин Василий Викторович – профессор кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Архипова Екатерина Александровна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: arhipovaeva@mail.ru

Белянин Илья Александрович – научный сотрудник Саратовского отделения ФГБНУ «ГосНИОРХ». E-mail: gosniorh@mail.ru

Болдырев Владимир Александрович – заведующий кафедрой ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Васюков Владимир Михайлович – научный сотрудник лаборатории проблем фиторазнообразия Института экологии Волжского бассейна РАН (г. Толльятти), канд. биол. наук. E-mail: vvasjukov@yandex.ru

Гагаринский Евгений Леонидович – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Гекалюк Артемий Сергеевич – студент биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Давиденко Ольга Николаевна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского

государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Демахин Анатолий Григорьевич – главный научный сотрудник ФБУ ГосНИИЭНП (г. Саратов), профессор, д-р хим. наук. E-mail: demakhin@rambler.ru

Денисов Николай Сергеевич – доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук, доцент. E-mail: katrin783@mail.ru

Денисов Сергей Николаевич – преподаватель Саратовской кадетской школы-интерната № 2, канд. хим. наук. E-mail: katrin783@mail.ru

Древко Борис Иванович – заведующий кафедрой общей химии Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, д-р хим. наук. E-mail: fvm@sgau.ru

Древко Ярослав Борисович – доцент кафедры микробиологии, биотехнологии и химии Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, канд. хим. наук. E-mail: drevko@list.ru

Елисеев Данила Александрович – инженер ОАО ВНИПИ «Газдобыча», канд. хим. наук, Саратов. E-mail: d---nya@mail.ru

Ермолин Владимир Павлович – ведущий научный сотрудник Саратовского отделения ФГБНУ «ГосНИОРХ», канд. биол. наук. E-mail: gosniorh@mail.ru

Желобицкая Елена Александровна – магистр Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Зинченко Екатерина Михайловна – инженер кафедры физиологии человека и животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Золотухин Вадим Викторович – профессор кафедры зоологии Ульяновского государственного педагогического университета, д-р биол. наук, профессор. E-mail: v.zolot@mail.ru

Ильин Константин Кузьмич – профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Ильин Никита Сергеевич – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Казаринов Иван Алексеевич – заведующий кафедрой физической химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р хим. наук. E-mail: kazarinovia@mail.ru



Касаткин Михаил Юрьевич – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Кассим Моханад – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Кашин Александр Степанович – профессор кафедры методики преподавания биологии и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: kashinas@sgu.ru

Комов Дмитрий Николаевич – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Коротков Антон Игоревич – аспирант Владимирского государственного университета. E-mail: amelinvg@mail.ru

Кузьмина Раиса Ивановна – заведующий кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук, профессор. E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Лычагов Владислав Валерьевич – доцент кафедры оптики и биофотоники Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. физ.-мат. наук. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Малыгина Александра Сергеевна – доцент кафедры методики преподавания биологии и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. пед. наук, доцент. E-mail: alexmaligina@yandex.ru

Насырова Ирина Евгеньевна – учитель биологии МБОУ СОШ с. Мечётное Советского района Саратовской области. E-mail: nasirova.ira@yandex.ru

Невский Сергей Александрович – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Никитина Надежда Владимировна – аспирантка Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Новгородова Татьяна Александровна – старший научный сотрудник Института систематики и экологии животных (г. Новосибирск), канд. биол. наук. E-mail: tanovg@yandex.ru

Осина Татьяна Сергеевна – аспирант кафедры микробиологии, биотехнологии и химии Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова. E-mail: sitti90@mail.ru

Паращенко Ирина Игоревна – аспирант Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: paraschenkoii@mail.ru

Пастухова Анастасия Игоревна – биолог УНЦ «Ботанический сад» Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kashinas@sgu.ru

Петрова Надежда Андреевна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kashinas@sgu.ru

Радюшкин Юрий Григорьевич – заместитель директора по науке и развитию ФБУ «ГосНИИЭНП», доцент, канд. техн. наук. E-mail: fbuzam@mail.ru

Решетникова Татьяна Борисовна – заведующая кафедрой методики преподавания биологии и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук, доцент. E-mail: rtb-55@mail.ru

Рябинин Артем Сергеевич – аспирант Института систематики и экологии животных (г. Новосибирск). E-mail: artmir777@yandex.ru

Саксонов Сергей Владимирович – заместитель директора Института экологии Волжского бассейна РАН, заведующий лабораторией проблем фиторазнообразия, д-р биол. наук, профессор. E-mail: svaxonoff@yandex.ru

Сачков Сергей Анатольевич – профессор кафедры экологии, ботаники и охраны природы Самарского государственного университета, д-р биол. наук, профессор. E-mail: satshk@samsu.ru

Семякина-Глушковская Оксана Валерьевна – заведующий кафедрой физиологии человека и животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Синдеева Ольга Александровна – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: mouse-0a@rambler.ru

Синдеев Сергей Сергеевич – ассистент кафедры физиологии человека и животных биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Смирнова Татьяна Дмитриевна – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, доцент, канд. хим. наук. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Степанов Михаил Владимирович – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: stepanovmv_69@mail.ru

Степанов Сергей Александрович – заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru



Тюлин Дмитрий Юрьевич – лаборант Саратовского отделения ФГБНУ «ГосНИОРХ». E-mail: gosniorh@mail.ru

Углова Варсения Загидовна – доцент кафедры нефтехимии и техносферной безопасности Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: uglanovavz@mail.ru

Уланова Мария Васильевна – студентка биологического факультета Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Федотова Ольга Васильевна – директор Института химии, заведующий кафедрой органической и биоорганиче-

ской химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р хим. наук. E-mail: inchem@infosgu.ru

Черкасов Дмитрий Геннадиевич – доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: cherkasovdg@info.sgu.ru

Шилова Ирина Васильевна – ведущий биолог УНЦ «Ботанический сад» Саратовского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: kashinas@sgu.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Abdurashitov Arkady Sergeevich – Student, Physical Department, Saratov State University. E-mail: aarkady@icloud.com

Agranovich Ilana Mihailovna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Akchurin Sergey Vyacheslavovich – Leading Researcher, «Ecochim» (Saratov), Ph. D. E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Amelin Vasilii Grigorievich – Professor, Chair of Chemistry, Vladimir State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: amelinvg@mail.ru

Andoralov Alexandr Michailovich – Graduate Student, Vladimir State University. E-mail: amelinvg@mail.ru

Anikin Vasilii Viktorovich – Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Arhipova Ekaterina Alexandrovna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: arhipovaea@mail.ru E-mail: arhipovaea@mail.ru

Belianin Ilia Aleksandrovich – Researcher, Saratov Department, «GosNIORKh». E-mail: gosniorh@mail.ru

Boldyrev Vladimir Alexandrovich – Head of Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Cherkasov Dmitry Gennadievich – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: cherkasovdg@info.sgu.ru

Davidenko Olga Nikolaevna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Demakhin Anatoliy Grigorievich – Chief Researcher, State Scientific-Research Institute of Industrial Ecology, Doctor of Chemical Science, Professor. E-mail: demakhin@rambler.ru

Denisov Nikolay Sergeevich – Associate Professor, Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: katrin783@mail.ru.

Denisov Sergey Nikolaevich – Teacher, Saratov Cadet School № 2, Ph. D. E-mail: katrin783@mail.ru

Drevko Boris Ivanovich – Head of Chair of General Chemistry, Saratov State Agrarian University, Doctor of Chemical Science. E-mail: fvm@sgau.ru

Drevko Yaroslav Borisovich – Associate Professor, Chair of Microbiology, Biotechnology and Chemistry, Saratov State Agrarian University, Ph. D. E-mail: drevko@list.ru

Eliseev Danila Alexandrovich – Engineer, «Gazdobicha», (Saratov), Ph. D. E-mail: d---nya@mail.ru

Ermolin Vladimir Pavlovich – Leading Researcher, Saratov Department, «GosNIORKh», Ph. D. E-mail: gosniorh@mail.ru

Fedotova Olga Vasilievna – Director, Institute of Chemistry, Head of Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Professor, Doctor of Chemical Science. E-mail: inchem@infosgu.ru

Gagarinckiy Evgeny Leonidovich – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Gekaluk Artemii Sergeevich – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Il'in Konstantin Kuzmich – Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Ilyin Nikita Sergeevich – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Kasatkin Michail Yurievich – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Kassim Mochanad – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Kashin Alexandr Stepanovich – Professor, Chair of Methods of Teaching of Biology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: kashinas2@yandex.ru

Kazarinov Ivan Alexeevich – Head of Chair of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Komov Dmitrii Nikolaevich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Korotkov Anton Igorevich – Graduate Student, Vladimir State University. E-mail: amelinvg@mail.ru

Kuzmina Raisa Ivanovna – Head of Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Professor, Doctor of Chemical Science. E-mail: ignatiev-s-v@yandex.ru

Lychagov Vladislav Valerievich – Associate Professor, Chair of Optics and Biophotonics, Saratov State University, Ph. D. E-mail: glushkovskaya@mail.ru Malygina Alexandra Sergeevna – Associate Professor, Chair of Methods of Teaching



of Biology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: alexmaligina@yandex.ru

Nasyrova Irina Evgenievna – Teacher, School (Mechetnoe, Saratov region). E-mail: nasirova.ira@yandex.ru

Nevskiy Sergey Alexandrovich – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Nikitina Nadezhda Vladimirovna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Novgorodova Tatiana Alexandrovna – Senior Researcher, Institute of Animal Systematics and Ecology (Novosibirsk), Ph. D. E-mail: tanovg@yandex.ru

Osina Tatiana Sergeevna – Graduate Student, Saratov State Agrarian University. E-mail: sitts90@mail.ru

Parashchenko Irina Igorevna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: paraschenkoi@mail.ru

Pastuhova Anastasia Igorevna – Biologist, Botanical Garden, Saratov State University. E-mail: kashinas@sgu.ru

Petrova Nadezhda Andreevna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: nasch-1@yandex.ru

Radyushkin Yuri Grigorievich – Deputy Director of Science and Development, State Scientific-Research Institute of Industrial Ecology, Ph. D. E-mail: fbuzam@mail.ru

Reshetnikova Tatiana Borisovna – Head of Chair of Methods of Teaching of Biology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: rtb-55@mail.ru

Ryabinin Artem Sergeevich – Graduate Student, Institute of Animal Systematics and Ecology (Novosibirsk). E-mail: artmir777@yandex.ru

Sachkov Sergey Anatolievich – Professor, Chair of Ecology, Botany and Conservation, Samara State University, Doctor of Biological Science. E-mail: satshk@samsu.ru

Saksonov Sergey Vladimirovich – Deputy Director, Institute of Ecology of Volga Basin (Toliatty), Doctor of Biological Science, Professor. E-mail: svksaxonoff@yandex.ru

Semyachkina-Glushkovskaya Oksana Valerievna – Head of Chair of Human and Animal Physiology, Biological Depart-

ment, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Shilova Irina Vasilievna – Leading Biologist, Botanical Garden, Saratov State University. E-mail: kashinas@sgu.ru

Sindeev Sergei Sergeevich – Assistant, Chair of Human and Animal Physiology, Saratov State University. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Sindeeva Olga Aleksandrovna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: mouse-oa@rambler.ru

Smirnova Tatiana Dmitrievna – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Stepanov Michail Vladimirovich – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: stepanovmv_69@mail.ru

Stepanov Sergey Alexandrovich – Head of Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Tiulin Dmitri Yurievich – Laboratory Assistant, Saratov Department, «GosNIORKh». E-mail: gosniorkh@mail.ru

Uglanova Varsenia Zagidovna – Associate Professor, Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: uglanovavz@mail.ru

Ulanova Marya Vasyliievna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Vasjukov Vladimir Michailovich – Researcher, Institute of Ecology of Volga Basin (Toliatty), Ph. D. E-mail: vvasjukov@yandex.ru

Zhelobitskaya Elena Alexandrovna – Magister, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Zinchenko Ekaterina Michailovna – Engineer, Chair of Human and Animal Physiology, Biological Department, Saratov State University. E-mail: glushkovskaya@mail.ru

Zolotuhin Vadim Viktorovich – Professor, Chair of Zoology, Ulyanovsk State Pedagogical University, Doctor of Biological Science. E-mail: v.zolot@mail.ru



Подписка на I полугодие 2016 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36013,
раздел 26 «Природа. Мир животных и растений».

Журнал выходит 4 раза в год.

Подписка оформляется по заявочным письмам

непосредственно в редакции журнала.

Заявки направлять по адресу:

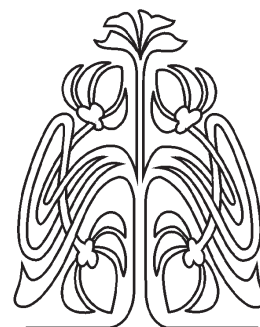
410012, Саратов, Астраханская, 83.

Редакция журнала «Известия Саратовского университета».

Тел. (845-2) 51-45-49, 52-26-85; факс (845-2) 27-85-29;

e-mail: ElenaVG-2007@yandex.ru

Каталожная цена одного выпуска 350 руб.



ПОДПИСКА

