

Журнал основан в 1918 г.

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАВРИЧЕСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО
УНИВЕРСИТЕТА им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Научный журнал

Серия «Биология, химия»

Том 22 (61). № 1

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского
Симферополь, 2009

ISBN 1606-3715

Журнал зарегистрирован 23 ноября 1999 года
Серия КМ № 534

Редакционная коллегия журнала:

Багров Н. В. – главный редактор
Бержанский В. Н. – заместитель главного редактора
Ена В. Г. – ответственный секретарь

Редакционная коллегия серии «Биология, химия»

Биологические науки

Темурьянц Н.А., доктор биологических наук, профессор – *(редактор серии)*
Чуян Е.Н., доктор биологических наук, профессор *(выпускающий редактор)*
Кореньюк И. И., доктор биологических наук, профессор
Бугара А.М., доктор биологических наук, профессор
Павленко В.Б., доктор биологических наук, профессор
Юрахно М. В., доктор биологических наук, профессор
Коношенко С. В., доктор биологических наук, профессор

Химические науки

Шульгин В. Ф., доктор химических наук, профессор – *(редактор серии)*
Гришковец В.И., доктор химических наук, профессор
Земляков А. Е., доктор химических наук, профессор
Федоренко А. М., доктор химических наук, профессор
Чирва В. Я., доктор химических наук, профессор

© **Таврический национальный университет, 2009 г.**

Подписано в печать 17.06.2009. Формат 60x84 1/8 усл. изд. л. 10,6. Тираж 500. Заказ № 17/а.
Отпечатано в информационно-издательском отделе ТНУ.
Проспект Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007

„Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського ”

Науковий журнал. Серія «Біологія, хімія». Том 22 (61), № 1.
Сімферополь, Таврійський національний університет ім. В.І.Вернадського, 2009
Журнал заснований у 1918 р.

Адреса редакції: Проспект Вернадського, 4, м. Сімферополь, 95007
Надруковано у інформаційно-видавничьому відділі Таврійського національного університету ім. В.І.Вернадського.
Проспект Вернадського, 4, м. Сімферополь, 95007

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского

Серия «Биология, химия». Том 22 (61). 2009. № 1. С. 3-8.

УДК 612.884.002.56:594.38

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БОЛЕВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НАЗЕМНЫХ МОЛЛЮСКОВ *HELIX ALBESCENS*

Вишневский В.Г., Костюк А.С., Темурьянц Н.А., Бугаец Е.В., Макаренко И.А.

Сконструирована установка, позволяющая определить ряд параметров болевой чувствительности моллюсков: болевой порог, латентный период болевой реакции, температура и продолжительность реакции полного избегания ноцицептивного стимула. Отличительной особенностью установки является горячая пластинка, изготовленная из стекла с напылением нитрид титана. Такая конструкция позволяет медленно изменять температуру пластинки.

Ключевые слова: *Helix albescens*, болевая чувствительность, экспериментальная установка.

ВВЕДЕНИЕ

Электромагнитные поля (ЭМП) различных параметров, являясь важной составляющей среды обитания, оказывают разнообразное влияние на человека и животных, зачастую вызывая неблагоприятные изменения здоровья [1]. Однако, и изоляция от ЭМП (электромагнитная депривация) приводит к существенным изменениям функционального состояния живых систем. Но если феноменология влияний ЭМП, «загрязняющих» среду, изучена достаточно полно, то влияние ослабленных полей исследовано не достаточно. Между тем, ослабление ЭМП различных параметров распространено как в производственных, искусственных (метро, самолеты, шахты и т.д.), так и в естественных (пещерах) условиях.

При изучении эффектов действия любого фактора всегда остро стоит вопрос о выборе объекта исследования. В настоящее время эксперименты на млекопитающих не приветствуются научной общественностью по этическим причинам. Кроме того, такие эксперименты трудоемки, экономически труднодоступны. Поэтому предпочтение отдается экспериментам с использованием тест-систем, а также беспозвоночных животных. Примером тест-системы, широко используемой в электромагнитной физиологии и биофизике, являются регенерирующие планарии [2]. Эта модель отличается простотой, доступностью, хорошей воспроизводимостью результатов.

Не менее информативными и доступными являются эксперименты на беспозвоночных, в частности, на моллюсках. Как наземные [3, 4], так и морские моллюски [5] используются для изучения не только феноменологии, но и механизмов действия электромагнитных факторов.

В частности, для этих целей часто применяется тест «горячая пластинка». Используя этот тест, можно моделировать стресс-реакцию у животных (при температуре горячей пластинки $t \geq 50^{\circ}\text{C}$) [6], а также изучать болевую чувствительность ($t = 40,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) [4, 7]. В этом случае болевая чувствительность оценивается по латентному периоду реакции избегания. Однако более полная характеристика болевой чувствительности может быть дана при изучении ее болевого порога. Поэтому целью настоящей работы явилась разработка метода регистрации болевого порога у моллюсков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования явилась болевая чувствительность наземных брюхоногих моллюсков *Helix albescens*, широко распространенных на территории Крымского полуострова. Сбор улиток производился в поле, вдали от предприятий, линий электропередач. Моллюсков содержали в аквариуме при температуре $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$, высокой влажности, при естественной освещенности (цикл свет-темнота, 12:12 ч) и избытке пищи (капуста, морковь).

В эксперименте использовались половозрелые особи, одинаковые по массе и размерам. До эксперимента улитки не менее одной недели находились в активном состоянии.

Для обоснования метода регистрации параметров болевой чувствительности улиток было изучено их поведение при подаче ноцицептивного стимула. В начале предъявления стимула ($t = 22^{\circ}\text{C}$) (рис. 1, А) для улиток характерно распластанное положение на поверхности пластинки, разведывательное поведение, пальпация щупальцами субстрата, изучение окружающей среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации поставленных задач, учитывая биологию (поведенческие реакции) улитки, для изготовления пластинки (1) (рис. 2) нами был выбран материал с высоким омическим сопротивлением, обеспечивающий медленный подъем температуры. Таким материалом явилось стекло марки К8, имеющее ряд преимуществ перед металлом: 1) стекло полупрозрачное, поэтому при условии наблюдения за реагирующим животным снизу, могут быть количественно оценены изменения зоны соприкосновения его подошвы с поверхностью пластинки; 2) поверхность стекла, на котором располагается подопытное животное, является диэлектриком, поскольку полупрозрачный токопроводящий слой (выделяющий омическое тепло) наносится на нижнюю сторону пластинки; 3) подбором толщины токопроводящего слоя можно варьировать его резистивные свойства. Все это делает возможным оптимальное управление скоростью нарастания температуры, величиной напряжения на контактных площадках пластинки, благодаря чему можно точно регистрировать минимальную температуру, при которой начинается реакция избегания (болевого порог), и латентный период.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БОЛЕВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

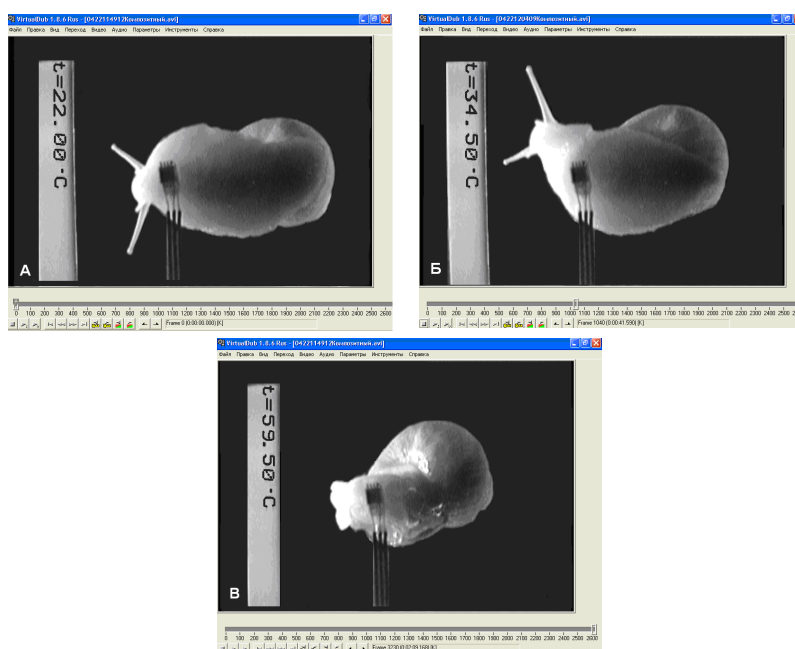


Рис. 1. Поведенческая реакция брюхоногого моллюска *Helix albescens* при действии теплового стимула. Внизу рисунка представлена шкала значений времени в секундах, сбоку – температура пластинки в градусах Цельсия.

Фото с экрана персонального компьютера (Print Screen SysRq). А – начальные экспериментальные условия (распластывание улитки на стеклянной пластинке при $t = 22^{\circ}\text{C}$); Б – поднятие ноги над поверхностью стеклянной пластинки при минимальных значениях температуры ($t = 34,5^{\circ}\text{C}$ – болевой порог); В – реакция полного избегания.

С нижней стороны стеклянной пластинки методом распыления в вакууме нанесено полупрозрачное напыление нитрид титана (TiN) с толщиной слоя 0,17 мкм. Важным свойством примененного покрытия является его устойчивость к механическому износу и условиям повышенной влажности.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

Напыленные участки контактируют со специальными площадками из нержавеющей стали (2), на которые подается напряжение от источника питания (3). Было установлено, что стеклянная пластинка может быть нагрета до необходимой температуры со скоростью 0,2 °/сек-0,4 °/сек при изменениях тока на контактах в пределах 0,35 – 0,55 А.

Изменение температуры пластинки фиксируется цифровым термометром DS18B20 (8-Pin μSOP) (7), закрепленным на внешней стороне стекла при помощи термопасты. Диапазон измеряемых им температур от -10°C до $+85^{\circ}\text{C}$ с точностью до $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Термометр подключен к микроконтроллеру (8), который по средствам цифровой связи обеспечивает индикацию значений температуры в градусах Цельсия на 16-ти сегментном жидкокристаллическом экране (9). Затем это значение

температуры внутри видеокadra проецируется на монитор персонального компьютера.

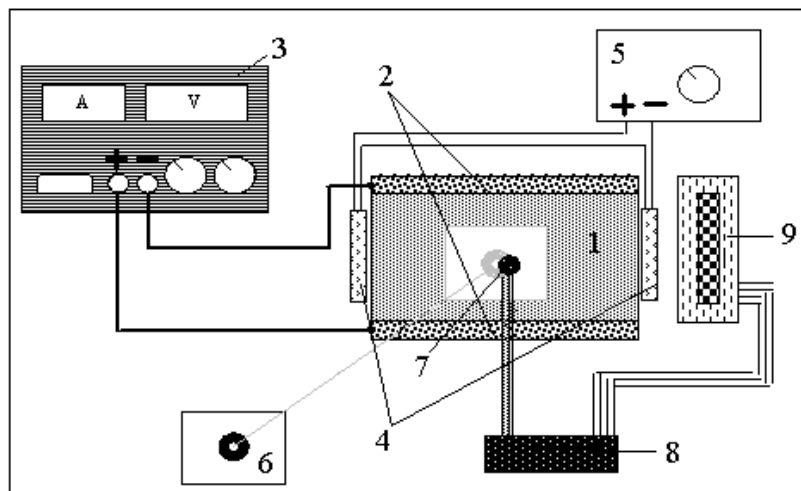


Рис. 2. Блок-схема установки для регистрации болевого порога виноградной улитки. 1 – стеклянная пластина; 2 – контактные площадки; 3 – источник питания; 4 – набор компактных ламп накаливания; 5 – источник напряжения; 6 – бескорпусная (чиповая) камера; 7 – цифровой датчик; 8 – микроконтроллер; 9 – жидкокристаллический экран.

Регистрирующим устройством движения улитки является бескорпусная (чиповая) камера (6) черно-белого изображения с разрешением 520 линий по вертикали, подключенная к линейному видеовходу TV-тюнера персонального компьютера. Камера расположена в корпусе короба, изготовленного из стеклотекстолита, снизу от горячей пластинки. Благодаря такому расположению камеры поднятая над поверхностью пластины часть ноги улитки выглядит более светлой, чем часть, распластанная на стекле. Сбоку объект освещается двумя наборами ламп накаливания (6 В, 50 мА) (4), которые включены последовательно и помещены в корпус. Для повышения точности фиксации поведенческих актов (поднятия ноги) улитки подсветка регулируется источником напряжения (5) и осуществлена по принципу «темного поля». Видеозапись движения улитки фиксирует изменения температуры во времени, благодаря чему возникает возможность определить порог болевой реакции, температуру и продолжительность реакции полного избегания. Латентный период и время избегания определяется при помощи покадрового разложения полученного с камеры видеоряда с использованием программного обеспечения VirtualDub 1.8.6 Rus.

Таким образом, сконструированное устройство позволяет определить параметры болевой чувствительности улиток (болевого порога, латентный период болевой реакции, температура и время реакции полного избегания).

В предварительно проведенных экспериментах выявлен болевой порог улиток *Helix albescens*, колебания которого находились в пределах $32 \pm 4^\circ\text{C}$, латентный

период болевой реакции – 10 ± 4 сек, температура полного избегания горячей поверхности – $56 \pm 4^\circ\text{C}$, а продолжительность реакции избегания – 10 ± 3 сек.

В литературе существуют сведения о величине латентного периода на ноцицептивное раздражение у улиток других видов. Согласно Frank S. Prato [4], у моллюсков *Cepaea nemoralis* латентный период реакции избегания составляет 4,8-6,5 сек, что несколько меньше значений, зарегистрированных нами. Это может быть связано как с различной конструкцией пластинки, так и с видовыми различиями используемых в эксперименте улиток. Данные значения могут изменяться при действии ЭМП различных параметров [8], света [3, 8].

ВЫВОДЫ

1. Сконструирована установка, позволяющая определить параметры болевой чувствительности моллюсков (болевой порог, латентный период).
2. Особенностью установки является горячая пластинка, изготовленная из стекла с напылением нитрид титана.

Благодарности. Авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук, доценту кафедры радиофизики и электроники Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Григорьеву Е.В. за помощь в конструировании установки.

Список литературы

1. Пресман А. С. Электромагнитные поля и живая природа. – М.: Наука, 1986. – 210 с.
2. Влияние слабого комбинированного магнитного поля на скорость регенерации планарий *Dugesia tigrina* / Х. П. Тирас, Л. К. Сребницкая, Е. Н. Ильясова, В. В. Леднев // Биофизика. – 2007. – Т. 52(2). – С. 372-375.
3. Light-dependent and -independent behavioural effects of extremely low frequency (ELF) magnetic fields in a land snail are consistent with a parametric resonance mechanism (PRM) / F. S. Prato, M. Kavaliers, A. P. Cullen, A. W. Thomas // Bioelectromagnetics. – 1997. – Vol. 18 – P.284-291.
4. Prato F. S. Behavioural evidence that magnetic field effects in the land snail, *Cepaea nemoralis*, might not depend on magnetite or induced electric currents / F. S. Prato, M. Kavaliers, J. J. L. Carson // Bioelectromagnetics. – 1996a. – Vol. 17 – P.123-130.
5. Lohmann K. J. Lunar-modulated geomagnetic orientation by a marine mollusk / K. J. Lohmann and A. O. D. Willows // Science. – 1987. – Vol. 235 – P. 331-334.
6. The terrestrial Gastropoda *Megalobulimus abbreviatus* as a useful model for nociceptive experiments. Effects of morphine and naloxone on thermal avoidance behavior / M. Achaval, M. A. P. Penha, A. Swarowsky, P. Rigon, L. L. Xavier, G. G. Viola, D. M. Zancan // Brazilian Journal Medical and Biological Research. – January 2005. – Vol. 38 (1) – P.73-80.
7. Kavaliers M. A functional role for an opiate system in snail thermal behavior / M. Kavaliers, M. Hirst, G. C. Teskey // Science. – 1983. – Vol. 220 – P.99-101.
8. Prato F. S. Extremely low frequency magnetic fields can either increase or decrease analgesia in the land snail depending on field and light conditions / F. S. Prato, M. Kavaliers, A. W. Thomas // Bioelectromagnetics. – 2000. – Vol. 21 – P. 287-301.

*Вишневецький В.Г., Костюк О.С., Темуриянц Н.А., Бугаєць Є.В., Макаренко І.О. Установка для вивчення больової чутливості наземних молюсків *Helix albescens* // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 3-8.*

Сконструйована установка, що дозволяє визначити ряд параметрів больової чутливості моллюсків: больовий поріг, латентний період больової реакції, температура і тривалість реакції повного уникнення ноціцептивного стимулу. Відмітною особливістю установки є гаряча пластинка, виготовлена зі скла з напленням нітрид титану. Така конструкція дозволяє повільно змінювати температуру пластинки.

Ключові слова: *Helix albescens*, больова чутливість, експериментальна установка

Vishnevskiy V.G., Kostyuk A.S., Temuryants N.A., Bugaets E.V., Makarenko I.A. Construction of an instrument for pain perception studies in terrestrial gastropoda helix albescens // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 3-8.

A devise has been constructed that allows for testing of several parameters of pain perception in mollusca – pain threshold, latent period of the pain reaction, temperature and duration of avoidance of a nociceptive stimulus. A special feature of this devise is a hot plate made of glass covered with a thin layer of titanium nitride. This feature allows for slow changes in the plate temperature.

Keywords: *Helix albescens*, pain perception, experimental devise.

Поступила в редакцію 30.04.2009 з.

УДК 546.74+591.11.1+639.215.2

ОСОБЛИВОСТІ ЛЕЙКОЦИТАРНОЇ ФОРМУЛИ КРОВІ ТА КРОВОТВОРНИХ ОРГАНІВ *CYPRINUS CARPIO* L. ЗА ДІЇ ТОКСИЧНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ІОНІВ НІКЕЛЮ

Дрогомирецька І.З., Мазепа М.А.

В експериментальних умовах дослідили вплив іонів нікелю на лейкоцити *Cyprinus carpio* L. Встановлено, що 96-годинна експозиція іонами нікелю викликає перерозподіл клітин в лейкоцитарній формулі периферійної крові риб із зниженням відсотку мієлоцитів, метамієлоцитів, паличкоядерних та сегментоядерних нейтрофілів, збільшенням кількості пролімфоцитів та лімфоцитів. В нирці та селезінці риб також відмічено істотні зміни кількості лейкоцитів усіх досліджуваних груп.

Ключові слова: *Cyprinus carpio*, лейкоцити, периферійна кров, нирка, селезінка, нікель.

ВСТУП

Дослідження імунної системи риб викликають значну цікавість в зв'язку з тим, що риби складають досить велику частку продуктів харчування людини і є об'єктом риборозведення і промислу. Крім того, імунна система риб, яка здійснює захист внутрішнього середовища від вторгнення чужорідних антигенів, є досить чутливим показником стану як самого організму, так і середовища існування [1]. В цьому плані дослідження різних складових імунної системи риб досить важливі для оцінки імунотоксичності різних сполук, зокрема іонів нікелю. З літературних даних відомо, що гематологічні показники – це найважливіші параметри для оцінки імунного статусу риб [2]. В основі всіх варіантів захисту організму лежить взаємодія клітин імунної системи [3]. Вивчення лейкоцитарної системи дає можливість скласти уяву про загальний фізіологічний стан організму [4], його стійкість, здатність адаптуватись до умов середовища і, зокрема, до токсичних речовин, що забруднюють водойми [5]. В літературних джерелах зустрічаються повідомлення стосовно динаміки накопичення іонів нікелю в органах і тканинах риб, зокрема в зябрах, шкірі, нирці, печінці [6], в крові та м'язах [7]. Однак, практично не досліджено вплив іонів нікелю на лейкоцити кровотворних органів *Cyprinus carpio* L., зокрема нирки і селезінки. Метою нашої роботи було дослідження особливостей впливу іонів нікелю на лейкоцити периферійної крові та кровотворних органів *Cyprinus carpio*.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для дослідження використовували дворічки *Cyprinus carpio* у весняний період. Контрольну групу риб витримували 96 годин в токсичному середовищі. В якості токсиканта застосовували розчин солі $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, який вносили у воду акваріумів у концентраціях 0,5 мг/л, що відповідала 5-ти гранично допустимим концентраціям

(ГДК) іонів нікелю (Ni^{2+}) та 1,0 мг/л (10 ГДК Ni^{2+}). Контрольну групу риб витримували 96 годин в звичайних умовах акваріуму. В усіх акваріумах підтримували постійний режим води: величина рН – 7,5, вміст кисню 5,6 мг/л, температура води – 18-19°C.

Кров забирали із хвостової вени *S. carpio* за допомогою шприца. Готували мазки крові і мазки-відбитки селезінки та нирки, фарбували препарати за Папенгеймом [8]. Мікроскопіювання препаратів здійснювали під світловим мікроскопом Leitz, застосовуючи імерсійний об'єктив, збільшення $\times 1600$. Клітини крові та кровотворних органів риб диференціювали залежно від їхньої приналежності до тих або інших груп лейкоцитів за допомогою «Атласа кліток крові риб» (Іванова Н.Т.), далі підраховували відсотковий вміст клітин.

Статистичну обробку отриманих результатів проводили за допомогою комп'ютерної програми «MYNOVA», використовуючи t-test Student. Дані представлені як середнє \pm похибка середнього [9].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В експериментальних умовах дослідили вплив 96-годинної експозиції іонів нікелю на лейкоцити периферійної крові та кровотворних органів *Cyprinus carpio* у весняний період. Особливістю кровотворення у риб є відсутність кісткового мозку, функції якого виконує головна нирка, та наявність в периферійній крові молодих форм лейкоцитів. Встановлено, що в периферійній крові риб контрольної групи не зустрічалися молоді форми – гемоцитобласти, лімфобласти, мієлобласти та промієлоцити. За умов дії іонів нікелю в крові риб з молодих форм з'являлися промієлоцити, що були відсутні в контролі (табл. 1).

Таблиця 1.

Лейкоцитарна формула крові *Cyprinus carpio* під впливом нікелю ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Концентрація Ni^{2+}	Бластні форми			Нейтрофіли		Псевдоеозинофіли	Псевдобазофіли	Агранулоцити		
	Промієлоцити	Мієлоцити	Метамієлоцити	Паличкоядерні	Сегментоядерні			Моноцити	Пролімфоцити	Лімфоцити
Конт- роль	–	4,5 \pm 0,5	6,0 \pm 0,3	16,5 \pm 0,7	5,7 \pm 0,2	4,2 \pm 0 ,7	3,7 \pm 0,3	9,3 \pm 0,8	1,5 \pm 0,3	48,8 \pm 0,7
0,5 мг/л (5 ГДК)	0,2 \pm 0,1	1,0 \pm 0,2*	4,7 \pm 0,5*	10,2 \pm 1,4*	3,3 \pm 0,9*	–	0,2 \pm 0,1*	4,0 \pm 1,3*	7,0 \pm 0,6*	69,7 \pm 3,2*
1,0 мг/л (10 ГДК)	0,7 \pm 0,3	2,5 \pm 0,6*	4,8 \pm 0,7	11,7 \pm 0,7*	3,2 \pm 0,7*	0,5 \pm 0,3*	–	8,5 \pm 0,6	7,6 \pm 0,5*	60,5 \pm 2,4*

* – достовірна відмінність від контролю $p < 0,005$.

ОСОБЛИВОСТІ ЛЕЙКОЦИТАРНОЇ ФОРМУЛИ КРОВІ ТА КРОВОТВОРНИХ

Водночас під впливом іонів нікелю відбувалося достовірне зменшення кількості мієлоцитів та метамієлоцитів. Серед гранулоцитів крові риб як контрольної групи, так і обох досліджуваних, переважали паличкоядерні нейтрофіли, однак під дією обох концентрацій Ni^{2+} їх вміст достовірно зменшувався, аналогічно як і сегментоядерних нейтрофілів, що підтверджується літературними даними [10]. Стосовно вмісту псевдоеозинофілів та псевдобазофілів, як видно з таблиці 1, чітких закономірностей не встановлено. Кількість моноцитів в крові риб достовірно знижувалась при концентрації іонів нікелю 0,5 мг/л, однак при збільшенні концентрації металу була близькою до контрольного значення.

Таким чином, в периферійній крові *C. carpio* серед всіх досліджуваних нами груп лейкоцитів найбільший відсотковий вміст займали зрілі форми лімфоцитів, на що вказують інші дослідники [11]. Нами встановлено також достовірне збільшення кількості пролімфоцитів та лімфоцитів під впливом 96-годинної експозиції обох досліджуваних концентрацій іонів нікелю. Про появу значної кількості молодих форм лімфоцитів в крові риб за дії іонів нікелю повідомляють і інші автори [10].

Паралельно провели дослідження по вивченню впливу іонів нікелю на лейкоцити кровотворних органів *C. carpio*. Відсотковий вміст бластних форм лейкоцитів нирки наведено в таблиці 2.

Таблиця 2.

Бластні форми лейкоцитів нирки *Cyprinus carpio* під впливом нікелю (% , $\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Концентрація Ni^{2+}	Нейтрофільні					Еозинофільні		Базо- фільні
	Гемоцитобласти	Мієлобласти	Промієлоцити	Мієлоцити	Метамієлоцити	Мієлоцити	Метамієлоцити	Метамієлоцити
Контроль	1,6± 0,2	2,6± 0,2	4,6± 0,2	4,6± 0,2	5,6± 0,5	0,8± 0,2	1,8± 0,5	-
0,5 мг/л (5 ГДК)	1,2± 0,7	1,2± 0,2*	3,0± 0,4*	6,2± 0,5*	10,4± 1,2*	2,0± 0,5*	3,6± 1,0	-
1,0 мг/л (10 ГДК)	0,4± 0,2*	0,8± 0,3*	2,0± 0,3*	7,4± 0,5*	10,0± 0,8*	2,2± 0,4*	4,2± 0,9*	-

* – достовірна відмінність від контролю $p < 0,005$.

Як свідчать дані таблиці 2, в нирці риб за дії іонів нікелю відбувалося зменшення кількості гемоцитобластів, нейтрофільних мієлобластів та промієлоцитів. Відсотковий вміст нейтрофільних мієлоцитів та метамієлоцитів нирки достовірно зростав з 4,6 % у контролі до 7,4 % при 10 ГДК та з 5,6 % у контролі до 10,4 % при 5 ГДК. Кількість еозинофільних мієлоцитів та метамієлоцитів також збільшувалася за дії обох досліджуваних концентрацій іонів

нікелю. Деякі автори вважають, що збільшення кількості бластних форм лейкоцитів свідчить про регенеративні механізми гемопоезу у відповідь на іони нікелю [10]. На мазках-відбитках нирки *C. carpio* базофільні метаміелоцити і в особин контрольної і в дослідної груп були відсутні.

Отже, нами встановлено достовірне зниження найменш зрілих форм лейкоцитів в нирці під впливом іонів нікелю, з підвищенням дози токсиканту ця тенденція посилюється. Ці результати дають можливість припустити, що 5 і 10 ГДК Ni²⁺ пригнічують лейкопоез у нирці *C. carpio*. Паралельно з цим, перерозподіл в лейкоцитарній формулі нирки відбувається в користь більш зрілих форм. Як видно з результатів, що наведені в таблиці 3, кількість паличкоядерних нейтрофілів під впливом токсичних концентрацій іонів нікелю збільшилась в 4,7 та 7 разів.

Таблиця 3.

Лейкоцитарна формула нирки *Cyprinus carpio* під впливом нікелю (% , $\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Концентрація Ni ²⁺	Гранулоцити				Агранулоцити					
	Паличкоядерні нейтрофіли	Сегментоядерні нейтрофіли	Псевдоеозинофіли	Псевдобазофіли	Монобласти	Промоноцити	Моноцити	Лімфобласти	Пролімфоцити	Лімфоцити
Контроль	2,2± 0,3	1,2± 0,3	3,2± 0,7	–	1,0± 0,3	1,4± 0,4	1,6± 0,2	2,6± 0,2	19,2± 0,3	44,0± 2,4
0,5 мг/л (5 ГДК)	10,4± 1,9*	2,2± 0,3*	–	1,6± 0,5	0,6± 0,2	1,2± 0,4	1,8± 0,4	1,4± 0,2*	13,6± 1,4*	39,6± 2,1
1,0 мг/л (10 ГДК)	15,8± 1,1*	1,0 ±0,3	1,0± 0,3*	0,6± 0,2	0,4± 0,2	0,6± 0,2	0,8± 0,2*	0,6± 0,4*	6,0± 0,5*	46,2± 2,0

* – достовірна відмінність від контролю p<0,005.

Відсоток сегментоядерних нейтрофілів збільшувався за дії 0,5 мг/л іонів нікелю. Псевдоеозинофіли за дії 0,5 мг/л Ni²⁺ не виявлялись, а за дії 1,0 мг/л Ni²⁺ їх кількість зменшувалась порівняно з контролем. Обидві концентрації нікелю викликали появу псевдобазофілів у нирці риб, які у контрольних особин не виявлялись. Щодо агранулоцитів нирки *C. carpio*, спостерігалось зниження відсоткового вмісту молодих форм – монобластів, промоноцитів, лімфобластів та пролімфоцитів під дією обох досліджуваних концентрацій металу. Кількість зрілих форм лімфоцитів у нирці за дії іонів нікелю збільшувалась.

ОСОБЛИВОСТІ ЛЕЙКОЦИТАРНОЇ ФОРМУЛИ КРОВІ ТА КРОВОТВОРНИХ

В роботі вивчено також вплив токсиканту на бластні та зрілі форми лейкоцитів селезінки *C. carpio* (табл. 4, 5).

Таблиця 4.
Бластні форми лейкоцитів селезінки *Cyprinus carpio* під впливом нікелю
(%, $\bar{x} \pm S\bar{x}$)

Концентрація Ni^{2+}	Нейтрофільні					Еозинофільні		Базо- фільні
	Гемоцитобласти	Мієлобласти	Промієлоцити	Мієлоцити	Метамієлоцити	Мієлоцити	Метамієлоцити	Метамієлоцити
Контроль	0,4± 0,2	1,2± 0,3	2,8± 0,3	5,6± 0,7	7,0± 0,9	0,8± 0,4	4,2± 0,6	–
0,5 мг/л (5 ГДК)	0,4± 0,2	1,6± 0,6	2,2± 0,8	5,4± 0,6	8,8± 0,4	–	1,2± 0,7*	1,4± 0,6
1,0 мг/л (10 ГДК)	–	1,2± 0,2	1,4± 0,2*	7,0± 0,5	9,0± 0,7	–	1,2± 0,2*	–

* – достовірна відмінність від контролю $p < 0,005$.

Таблиця 5.
Лейкоцитарна формула селезінки *Cyprinus carpio* під впливом нікелю (%, $\bar{x} \pm S\bar{x}$)

Концентрація Ni^{2+}	Гранулоцити				Агранулоцити					
	Паличкоядерні нейтрофіли	Сегментоядерні нейтрофіли	Псевдоеозинофіли	Псевдобазофіли	Монобласти	Промоноцити	Моноцити	Лімфобласти	Пролімфоцити	Лімфоцити
Контроль	9,6± 1,2	5,0± 0,7	2,4± 0,4	0,6± 0,2	0,4± 0,2	1,6± 0,2	2,8± 0,3	0,4± 0,2	9,6± 1,2	45,2± 3,1
0,5 мг/л (5 ГДК)	10,2± 2,0	1,8± 0,3*	0,6± 0,2*	2,6± 0,8*	0,4± 0,2	1,2± 0,2	2,6± 0,2	–	8,6± 0,4	51,0± 2,0
1,0 мг/л (10 ГДК)	7,8± 0,4	1,2± 0,2*	1,4± 0,2*	–	–	0,6± 0,2*	3,2± 0,2	–	8,2± 0,2*	58,0± 1,5*

* – достовірна відмінність від контролю $p < 0,005$.

Як видно з таблиці 4, в селезінці риб контрольної групи ми виявили всі молоді форми лейкоцитів, за винятком базофільних метамієлоцитів.

На відміну від нирки, в селезінці був нижчим відсоток гемоцитобластів, мієлобластів та промієлоцитів. Під дією іонів нікелю спостерігалось зменшення відсотку нейтрофільних промієлоцитів та еозинофільних метамієлоцитів, а також незначне збільшення відсотку нейтрофільних метамієлоцитів. В селезінці нами не було виявлено за дії іонів нікелю еозинофільних мієлоцитів. Також були відсутні гемоцитобласти при 10 ГДК нікелю. Базофільні метамієлоцити на мазках-відбитках знайдено тільки при концентрації нікелю 0,5 мг/л.

Як свідчать результати (табл. 5), в селезінці спостерігалось достовірне зниження відсоткового вмісту сегментоядерних нейтрофілів та псевдоеозинофілів під впливом обох досліджуваних концентрацій іонів нікелю. Кількість псевдобазофілів при 5 ГДК Ni^{2+} збільшувалась в 4,3 рази, при 10 ГДК Ni^{2+} даний тип клітин не було виявлено.

При дослідженні агранулоцитів селезінки нами отримані наступні результати: зменшення кількості промоноцитів та пролімфоцитів за дії обох концентрацій Ni^{2+} .

ВИСНОВКИ

1. В лейкоцитарній формулі крові *C. carpio* під впливом іонів нікелю відбулись наступні зміни: поява промієлоцитів; зниження відсотку мієлоцитів, метамієлоцитів, паличкоядерних та сегментоядерних нейтрофілів; збільшення кількості пролімфоцитів та лімфоцитів.
2. В нирці риб іони нікелю викликали: підвищення відсоткового вмісту нейтрофільних мієлоцитів та метамієлоцитів, еозинофільних бластних клітин та зниження кількості решти досліджуваних бластних клітин; появу псевдобазофілів та значне зростання паличкоядерних нейтрофілів; зменшення кількості агранулоцитів, за винятком пролімфоцитів та лімфоцитів, кількість яких збільшувалась.
3. Під дією токсиканту в селезінці *C. carpio* відмічалось зменшення кількості нейтрофільних промієлоцитів та еозинофільних метамієлоцитів, сегментоядерних нейтрофілів та псевдоеозинофілів, промоноцитів та пролімфоцитів, а також зростання кількості лімфоцитів.
4. Токсичні ефекти іонів нікелю на імунну систему риб можуть слугувати біомаркером для контролю забруднення та екологічної оцінки якості води.

Список літератури

1. Ecotoxicology and innate immunity in fish / N.C. Bols, J.L. Brubacher, R.C. Ganassin [et al.] // Developmental and Comparative Immunology. – 2001. – Vol. 25. – P. 853-873.
2. Vosylienė M.Z. The effect of heavy metals on hematological indices of fish / M.Z. Vosylienė // Acta Zoologica Lituanica. Hydrobiologia. – 1999. – Vol. 9, N 2. – P. 76-82.
3. Кондратьева И.А. Современные представления об иммунной системе рыб. Функционирование и регуляция иммунной системы рыб / И.А. Кондратьева, А.А. Киташова // Иммунология. – 2002. – № 2. – С. 97-101.
4. Аминова В.А. Физиология рыб / В.А. Аминова, А.А. Яржомбек. – Москва: «Легкая и пищевая промышленность», 1984. – 200 с.

5. Заботкина Е.А. Влияние тяжелых металлов на иммунофизиологический статус рыб / Е.А. Заботкина, Т.Б. Лапирова // Успехи современной биологии. – 2003. – Т. 123, № 4. – С. 401-408.
6. Brucka-Jastrzębska E. Elimination dynamics of nickel, administered by a single intraperitoneal injection, in common carp, *Cyprinus carpio* L. / E. Brucka-Jastrzębska, M. Protasowicki // Acta Ichthyologica et Piscatoria. – 2004. – Vol. 34, N 2. – P. 181-192.
7. Ghazaly K.S. Sublethal effects of nickel on carbohydrate metabolism, blood and mineral contents of *Tilapia nilotica* / K.S. Ghazaly // Water, air and soil pollution. – 1992. – Vol. 64, N 3-4. – P. 525-532.
8. Иванова Н. Т. Атлас клеток крови рыб / Н.Т. Иванова. – М.: «Легкая и пищевая промышленность», 1983. – 179 с.
9. **Brooks S.P.J. A simple computer program with statistical test analysis of enzyme kinetics / S.P.J. Brooks // Bio Techniques. – 1992. – Vol. 13. – P. 906-911.**
10. Brucka-Jastrzębska E. Effects of cadmium and nickel exposure on haematological parameters of common carp, *Cyprinus carpio* L. / E. Brucka-Jastrzębska, M. Protasowicki // Acta Ichthyologica et Piscatoria. – 2005. – Vol. 35, N 1. – P. 29-38.
11. Sobeska E. Changes in the iron level in the organs and tissues of wels catfish, *Sirulus glanis* L. caused by nickel / E. Sobeska // Acta Ichthyologica et Piscatoria. – 2001. – Vol. 31, N 2. – P. 127-143.
12. Congleton J.L. Isolation of leucocytes from the anterior kidney and spleen of rainbow trout in a self-generating density gradient / J.L. Congleton, A.R. Greenlee, S.S. Ristow // Fish biology. – 2006. – Vol. 36, N 4. – P. 575-585.

Дрогомирецкая И.З., Мазепа М.А. Особенности лейкоцитарной формулы крови и кроветворных органов *Cyprinus carpio* L. при действии токсических концентраций ионов никеля // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 9-15.

В эксперименте изучили влияние ионов никеля на лейкоциты *Cyprinus carpio* L. Установлено, что 96-часовая экспозиция ионами никеля вызывает перераспределение клеток в лейкоцитарной формуле периферической крови рыб со снижением процента миелоцитов, метамиелоцитов, палочкоядерных и сегментоядерных нейтрофилов, увеличением количества пролимфоцитов та лимфоцитов. В почке и селезенке рыб также отмечено существенные изменения количества лейкоцитов во всех исследованных группах.

Ключевые слова: *Cyprinus carpio*, лейкоциты, периферическая кровь, почка, селезенка, никель.

Drogomyretska I.Z., Mazepa M.A. The haemogram of blood and blood-forming organs of *Cyprinus carpio* L. under the toxic concentrations of nickel ions // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 9-15.

In experimental conditions investigated the effect of nickel ions on *Cyprinus carpio* L. leucocytes. It was shown that an exposition for 96 h with nickel ions lead to distribution cells in haemogram of fishes peripheral blood. It was observed the decrease in percentage of myelocytes, metamyelocytes, band and segmented neutrophils and increase of prolymphocytes and lymphocytes number. The material change in number of leucocytes was observed in kidney and spleen of all experimental groups.

Keywords: *Cyprinus carpio*, leucocytes, peripheral blood, kidney, spleen, nickel.

Поступила в редакцию 26.04.2009 г.

УДК 612.176:612/014.4

ВПЛИВ ВИХРОВОГО ІМПУЛЬСНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА БІОЕЛЕКТРИЧНУ АКТИВНІСТЬ ГІПОТАЛАМУСА ЩУРІВ ЗА УМОВ ЗООКОНФЛІКТНОЇ СИТУАЦІЇ

Задорожна Г.О., Мельникова О.З, Ляшенко В.П., Лукашов С.М., Руденко А.І.

Досліджені ефекти впливу вихрового імпульсного магнітного поля (МП) правого та лівого напрямків обертання на формування електрогіпоталамограми (ЕГтГ) передньої та задньої гіпоталамічних областей у щурів за умов довготривалого стресу (21 тиждень). Встановлено, що при довготривалому впливі дія різнонаправлених полів призводить до протилежних ефектів в ЕГтГ: при накладенні вихрового МП правого напрямку спостерігається десинхронізація біоелектричної активності гіпоталамічних структур, при використанні лівонаправленого МП – синхронізація.

Ключові слова: магнітне поле, гіпоталамус, електрогіпоталамограма, стрес.

ВСТУП

Однією з сучасних наукових проблем, що з кожним роком привертає все більшу увагу багатьох дослідників, є з'ясування фізіологічних механізмів дії магнітних полів (МП) на живі організми. Дослідження магнітоіндуцьованих реакцій біологічних об'єктів є важливими з точки зору як гігієнічного нормування, так і використання МП у терапевтичній практиці.

Вважають, що зі всього різноманіття природних та штучних магнітних полів найбільш біологічно активними є вихрові магнітні поля, які завдяки обертаючій компоненті відповідають у фізичному моделюванні трьохмірним структурам, що підвищує їх вплив на біооб'єкти [1]. Імпульсне вихрове МП досить активно використовується у корекції вегетативних порушень [2, 3], але природа магнітного впливу на цілісний організм залишається не визначеною. Цікавим є і той факт, що зміна напрямку обертання вихрового МП може призводити до протилежних біологічних ефектів навіть при збереженні інших параметрів магнітного випромінювання [1, 2, 4]. Дискусійними є питання залежності біоефектів МП від параметрів випромінювання и часу впливу. Відмічають, що найбільш чутливими до дії МП є біосистеми, які знаходяться у не рівноважному стані, параметри життєдіяльності яких знаходяться поза межами норми [5].

В основі здатності вищих організмів до тривалого існування у зовнішньому середовищі лежить могутня система регулювання свого внутрішнього середовища. Її вищим інтегративним центром у ссавців є гіпоталамус, який до того ж є однією з найбільш чутливих нервових структур до дії магнітного поля [5, 6]. При формуванні відповіді на значний зовнішній подразник гіпоталамус реалізує весь комплекс процесів стрес-реакції. Різні відділи гіпоталамуса мають свої особливості у

вегетативній регуляції організму: при подразненні структур передньої зони гіпоталамуса виникають переважно парасимпатичні (трофотропні) ефекти, а при активації структур, розташованих у задній зоні гіпоталамуса, – симпатичні (ерготропні) [7]. Спектральний склад електричної активності гіпоталамічних структур обумовлюється безперервним коливанням рівня функціональної активності мозку та знаходиться в залежності від внутрішніх потреб організму і від змін навколишнього середовища. Виявлення залежності формування фонові електричної активності гіпоталамічних структур від впливу вихрового магнітного сигналу різних напрямків обертання може наблизити нас до розуміння як механізмів біологічної дії різнонаправлених МП, так і системних механізмів синергічних взаємовідносин вищих центрів регуляції вегетативної нервової системи під дією різноманітних зовнішніх чинників. Виходячи з цього, метою нашого дослідження стало виявлення особливостей формування електрогіпоталамограми (ЕГтГ) трфотропної та ерготропної зон гіпоталамуса стресованих щурів під дією вихрового імпульсного МП правого та лівого напрямків обертання за умов стресу.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Всі експерименти було виконано відповідно з існуючими міжнародними вимогами і нормами гуманного ставлення до тварин.

Досліди проводилися на білих безпородних щурах-самцях, яких розподілили на три групи. Перша, контрольна група (n = 35) складалася з тварин, які перебували за стандартних умов виварію. Щури другої групи (n = 30) знаходились за умов зооконфліктної ситуації, яка створювалась шляхом обмеження їх життєвого простору до 80-100 см² на одну тварину. Це досягалося тим, що в стандартну клітину розміром 0,3x0,5 м, де повинно утримуватись 2-3 тварини, розміщували 15-18 щурів. Для тварин цього виду така ситуація служить сильним стресовим фактором [8]. Тварини третьої (n = 24) і четвертої групи (n = 22) також зазнавали впливу стресу и, одночасно, підпадали під загальний вплив МП правого та лівого напрямків обертання відповідно. Магнітне поле створювали за допомогою приладу «Магнітер – 01» [9]. Випромінююча частина апарату – магнітна голівка – складається з системи нерухомого (позитивного) і трьох рухомих (негативних) постійних магнітів. Прилад виконано з можливістю зміни напрямку обертання. При обертанні диска з магнітами, напруженість магнітного поля у просторі взаємодії змінюється. В результаті утворюються магнітні поля, які мають повздовжню, радіальну і тангенціальну складові напруженості магнітного поля, зі змінним напрямком руху радіальної та тангенціальної складових. Вибір параметрів МП здійснювали на основі їх терапевтичної значущості (за даними літератури [2 – 4], подібні поля використовують для корекції вегетативних порушень). У нашому дослідженні параметри МП становили: радіальна складова – 5-10 мТл, тангенціальна складова – 0,5-15 мТл, частота модуляції – 80 Гц. Експозиція загального опромінення для тварин при наших дослідженнях тривала 15 хвилин щодобово. Загальна тривалість експерименту складала 21 тиждень з реєстрацією ЕГтГ через кожні 3 тижні паралельно у тварин всіх груп.

Реєстрацію ЕГтГ проводили за умов гострого експерименту. Хірургічну підготовку здійснювали, використовуючи тіопентал натрію (50 мг/кг) та кетаміну гідрохлорид (15 мг/кг), які вводили внутрішньо очеревиною.

Відведення біопотенціалів зон гіпоталамуса здійснювали у підгрупах по 3 – 5 тварин голчатими електродами (ніхром, діаметр 100 мкм, лакова ізоляція за винятком кінчика) за допомогою поліграфу П6Ч – 01. Координати зон гіпоталамуса визначали за атласом [10].

Після кожного експерименту проводилась декапітація тварин і морфологічний контроль локалізації кінчиків електродів.

В усіх записах відведення електричної активності тривалість епохи аналізу становила 60 с з кроком дискретизації частоти df , рівним 0,1 Гц. Для видалення крайових ефектів використовували вікно Хеммінга. Результати окремих досліджень запам'ятовували, зберігали та обробляли на ЕОМ. Використовували рекомендовану Міжнародною федерацією суспільства електроенцефалографії та клінічної нейрофізіології класифікацію коливань ЕГтГ за частотними діапазонами. Аналізували спектральну композицію ЕГтГ, тобто відсоток потужності хвиль певного діапазону щодо загальної потужності всіх коливань у запису.

Статистичну обробку результатів у тварин всіх груп проводили методами варіаційної статистики: розрахунок середньої та її помилки, методом парних порівнянь за t-критерієм Стьюдента. Результат вважався достовірним при $P < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В процесі проведених досліджень встановлено, що у щурів основним компонентом біоелектричної активності гіпоталамуса були хвилі дельта – активності (0,5 – 3 Гц). Відсоток потужності таких хвиль у тварин контрольної групи складав 64 - 83 % від сумарної потужності ЕГтГ. Потужність тета – ритму (4 – 7 Гц) в ЕГтГ тварин, що перебували за фізіологічних умов, коливалась в межах від 8 до 24 %, спектральна потужність альфа-подібної (8 – 13 Гц) і бета-подібної (14 – 30 Гц) активності не перевищували 9 % і 4 % відповідно (рис. 1, 2). Коливання параметрів ЕГтГ контрольних тварин, скоріш за все, пов'язані з загальновідомою циклічністю фізіологічних процесів.

Під дією стресу відбувалось поступове зниження показників спектральної потужності дельта-активності і підвищення потужності тета-коливань. В ЕГтГ трохотропної зони гіпоталамуса щурів 2 групи максимальні значення потужності тета-ритму спостерігались через 9 і 21 тижні експерименту, коли вони перевищували контрольні більш ніж у двічі ($P < 0,05$). В біоелектричній активності ерготропної зони гіпоталамуса стресованих щурів максимальна представленість тета-ритму спостерігалась через 18 тижнів від початку експерименту. В цей час показники спектральної потужності тета-ритму ЕГтГ заднього гіпоталамуса щурів 2 групи перевищували контрольні у 3 рази ($P < 0,01$).

У літературі відмічають, що посилення біоелектричної активності мозкових структур в межах тета – діапазону є найбільш загальним феноменом, який спостерігається в мозковій активності щурів при розвитку станів стресу [11, 12]. Відбувається як значний приріст відносної долі тета – ритму, так і тенденція до

підвищення його амплітуди, найбільш виражені в гіпоталамусі [12, 13]. Результати нашого дослідження підтверджують дане положення. Треба відмітити, що у ерготропній зоні спостерігалась більша варіація аналізованих показників. Більш активний стан ерготропної зони, скоріш за все пов'язаний з провідною роллю у реалізації стрес-відповіді.

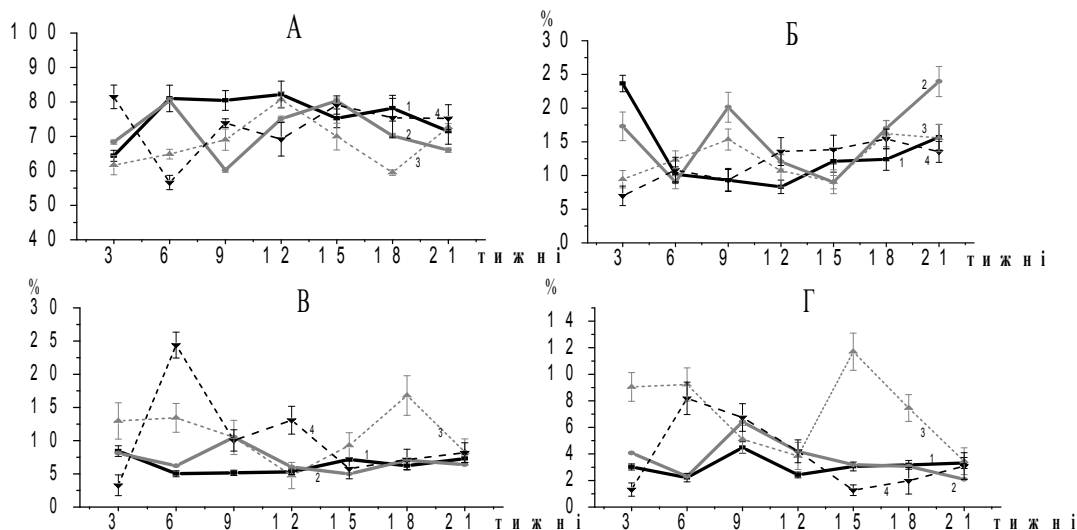


Рис. 1. Динаміка нормованої спектральної потужності частотних компонентів ЕГтГ, відведеної від трофотропної зони гіпоталамуса контрольних щурів (1), щурів, які зазнавали впливу стресу (2), тварин, які були під комбінованим впливом стресу і МП правого напрямку обертання (3), щурів, що зазнавали впливу стресу і МП лівого напрямку (4).

Позначки. По осі абсцис – термін спостереження, тижні, по осі ординат – спектральна потужність (%), нормована до сумарної потужності коливань ЕГтГ у кожному часовому інтервалі спостереження. А-Г динаміка потужностей коливань дельта-, тета-, альфа- та бета-діапазонів відповідно.

Звертає увагу фазність формування показників біоелектричної активності у щурів під впливом стресу. В ЕГтГ ерготропного відділу протягом 3-6 тижнів експерименту спостерігалась синхронізація біоелектричної активності, яка виражалась у підвищенні спектральної потужності дельта – компоненту і зниження представленості більш високочастотних коливань. Через 12 тижнів від початку досліджу, навпаки, спостерігалась десинхронізація (зниження представленості аперіодичної активності і підвищення потужності тета-, альфа-подібного і бета-подібного ритмів). Наприкінці експерименту (18-21 тижні) у спектральній композиції ЕГтГ ерготропного відділу гіпоталамуса щурів 2 групи ми побачили ще один період десинхронізації, що відбувалась за рахунок суттєвого підвищення ($P < 0,05$) представленості тета-ритму і зниження потужності дельта – активності до 64% від сумарної потужності ЕГтГ. У трофотропній зоні гіпоталамуса щурів 2 групи теж можна було побачити періодичні зміни явищ синхронізації і десинхронізації ЕГтГ, але десинхронізація була виражена більш суттєво.

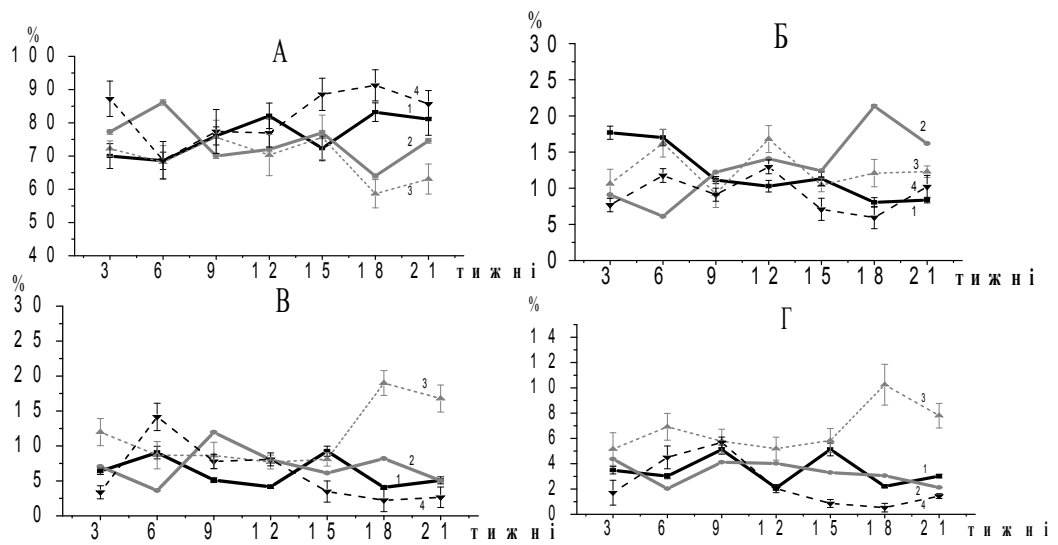


Рис. 2. Динаміка нормованої спектральної потужності частотних компонентів ЕГТГ, відведеної від ерготропної зони гіпоталамуса щурів. Позначення ті ж самі що на рис. 1.

Результати комплексу спостережень, зроблених при дослідженні змін параметрів ЕГТГ щурів, що перебували за умов зооконфліктної ситуації можна певним чином корелювати з існуючими поглядами на загальну динаміку стрес – реакцій організму. В останній виділяють три фази: фазу тривоги, фазу адаптації та фазу виснаження, які послідовно переходять одна в другу [14, 15]. В попередніх роботах, у щурів, які знаходились під впливом зооконфліктної ситуації, нами було виявлено зміни у гормональному фоні, зокрема вмісту кортикостерону, які відповідають формуванню фаз стресу [16, 17]. В даному експерименті ми спостерігали три фази динаміки електричної активності гіпоталамуса стресованих щурів, які в часі відповідають фазам гормональних реакцій. Тому певна специфіка змін параметрів електричної активності відділів гіпоталамуса при впливі стресу могла бути пов'язана зі специфікою гормональних і медіаторних процесів цих структур мозку та обумовлена зривом синергізму у діяльності парасимпатичного та симпатичного відділів вегетативної нервової системи.

Ефекти комбінованого впливу стресу і МП залежали від терміну впливу. На початкових етапах експерименту під впливом правонаправленого поля в ЕГТГ тропотропної зони гіпоталамуса щурів спостерігалась десинхронізація, яка виражалась у суттєвому підвищенні ($P < 0,05 - 0,01$) потужності швидких хвиль. У середині терміну дослідження (через 12 тижнів) потужність компонентів ЕГТГ щурів 3 групи дорівнювала показникам контрольних тварин. Наприкінці експерименту ми спостерігали ще один етап десинхронізації в біоелектричній активності тропотропної зони гіпоталамуса щурів, які зазнавали комбінованого впливу стресу і правонаправленого МП.

В передній гіпоталамічній області щурів 3 групи показники потужності компонентів ЕГтГ у першу фазу змін достовірно не відрізнялись від контрольних значень. На більш пізніх етапах дослідження (через 9-15 тижнів від початку експерименту) параметри ЕГтГ щурів 3 групи були більш близькими до значень тварин групи стресу, а наприкінці експерименту спостерігалась потужна десинхронізація. В цей час показники альфа-активності сягали 20 %, а бета-активності – 12 %, що перевищувало контрольні значення більш ніж у 5 разів ($P < 0,01$).

Під комбінованим впливом стресу і поля з лівим напрямком обертання зберігалась тенденція до фазності формування ЕГтГ. Протягом першої і другої фаз динаміка показників біоелектричної активності гіпоталамуса щурів 3 і 4 експериментальних груп була достатньо схожою, а у третій фазі протилежною. В той час (через 15-21 тижні експерименту), коли під впливом правонаправленого поля в ЕГтГ щурів спостерігалась суттєва десинхронізація, під дією поля з лівим напрямком обертання відбувалась безпрецедентна синхронізація біоелектричної активності. В ерготропній зоні гіпоталамуса потужність аперіодичної активності через 18 тижнів дослідження сягала 95 %, а спектральна потужність альфа- і бета-компонентів ЕГтГ знижувалась до 2 % і 0,5 % відповідно. У трофотропній зоні спостерігались такі ж тенденції, але зміни були менш виражені. Очевидно, це пов'язано зі стресовою активацією ерготропних реакцій, яка виражається у підвищеній біоелектричній активності переднього відділу гіпоталамуса. Більш виражений вплив МП на збуджену тканину автори пояснюють ефектами взаємодії зовнішнього поля з власним полем біооб'єкту, що утворюється у результаті руху іонів через кліткові мембрани [6]. Десинхронізація біоелектричної активності мозкових структур під правонаправленим МП вказує на активацію, окрім задніх гіпоталамічних структур, структур мезенцефальної ретикулярної формації. Включення синхронізуючих ритмоутворюючих систем мозку під магнітним сигналом лівого напрямку вказує на активацію таламічних впливів і впливів від преоптичної ділянки гіпоталамуса. Ще однією причиною глибокої синхронізації біоелектричної активності може бути виснаження медіаторних систем під подвійним зовнішнім навантаженням і перехід на гіпобіотичний режим забезпечення життєдіяльності для збереження життя.

Отримані нами дані про різнонаправленість змін активності гіпоталамічних структур під впливом вихрових МП правого та лівого напрямку обертання перекликаються з результатами дослідження впливу вихрових магнітних полів на біологічно активні речовини [2, 4]. У цитованих роботах, при дослідженні впливу вихрового МП на процеси травлення, встановлено, що при накладенні правонаправленого поля відмічається достовірне підвищення протеолітичної активності пепсину (до 20 %), при левом обертанні МП – зниження (до 16 %). Автори припускають, що вихрове імпульсне МП правої і лівої спрямованості по-різному змінюють структуру та внутрішньомолекулярні взаємодії молекул, що й призводить до зміни активності біологічно активних речовин. Цікавою також є аналогія отриманих нами результатів з даними експериментів, в яких досліджували вплив крайнє височастотного випромінювання на амплітуду альфа-ритму ЕЕГ людини і виявили більшу ефективність дії правополяризованого випромінювання у

порівнянні з лівополяризованим [18]. У цієї же роботі повідомляється про різну чутливість ока до лівої та правої компонент циркулярно поляризованого світла. Всі приведені посилання та результати наших дослідів добре узгоджуються з відомою концепцією сучасного природознавства про хіральність живого, яка, за однією з гіпотез, сформувалась під впливом на біооб'єкти електромагнітних полів [6]. В основі механізму ефективного впливу вихрового МП на живий організм може лежати наявність анізотропії магнітного сигналу, яка відповідає структурній анізотропії біооб'єкта [18], а також здатність магнітного сигналу до переорієнтації рідкокристалічних структур, якими є більшість біомолекул [6]. Тобто, можна стверджувати, що результати наших досліджень відображали певні універсальні закономірності дії електромагнітних випромінювань на біооб'єкти.

ВИСНОВКИ

1. Дія стресової зооконфліктної ситуації призводить до формування трифазної ЕГТГ з період синхронізації і двома періодами десинхронізації біоелектричної активності трофо- і ерготропної зон гіпоталамуса щурів. Значення аналізованих показників більш варіативні у ерготропній зоні.
2. Ефекти комбінованого впливу МП і стресу на біоелектричну активність досліджених зон гіпоталамуса щурів суттєво залежать від напрямку обертання поля і терміну впливу. На перших етапах дослідження (протягом 9 тижнів) під впливом полів правого та лівого напрямків обертання спостерігається десинхронізація ЕГТГ. При довготривалому впливі різнонаправлені вихрові поля призводять до протилежних ефектів в ЕГТГ стресованих щурів: під дією правонаправленого МП спостерігається десинхронізація, під впливом поля з лівим напрямком обертання відбувається синхронізація біоелектричної активності.

Список літератури

1. Хоменко О.М. Вплив вихрового імпульсного магнітного поля на функції органів травлення та крові (моделі та механізми): автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд.біол.наук: спец. 03.00.13 «Фізіологія людини і тварин» / О. М. Хоменко. – Дніпропетровськ, 2002. – 20 с.
2. Витушкин А. А. Перспективы использования электромагнитных полей для регуляции процессов в системе пищеварения / А. А. Витушкин, Н. Е. Житник, А. И. Руденко, И. И. Соколовский // Стратегия выживания. Адаптация и реабилитация населения Украины в условиях техногенных перегрузок: междунар. науч.-техн. конф. Днепропетровск, 30-31 мая. 2005 г.: материалы конференции. – Днепропетровск, 2005. – С. 127-129.
3. Кучугурный Ю.П. Моделирование комбинированных магнитных полей, используемых в магнитотерапии заболеваний – последствий радиационного облучения / Ю. П. Кучугурный, И. И. Соколовский, А. А. Яшин // Вестник новых медицинских технологий. – 2003. – X, № 4. – С. 73-75.
4. Хоменко О. М. Вплив вихрових магнітних полів на біологічно активні речовини шлунково – кишкового тракту / О. М. Хоменко, А. І. Руденко // 2 Всеукр. молодіжн. науково – практ. конф. з міжнар. участю «людина і космос», 12 – 14 квітня 2000 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ: НЦАОМУ. – 2000. – С. 343.
5. Холодов Ю.А. Мозг в электромагнитных полях / Ю. А. Холодов. – Москва: Наука, 1982. – 118 с.
6. Гуляр С.А. Постоянные магнитные поля и их применение в медицине / С. А. Гуляр, Ю. Л. Лиманский.– Киев: Ин-т физиол. им. А.А. Богомольца НАН Украины, – 2006. – 320 с.
7. Индекс эрготропной активности – интегральный показатель состояния надсегментарных центров вегетативной регуляции / Котельников С.А., Ноздрачев А.Д., Коваленко А.П. [и др.] // Фізіологія человека. – 2003. – Т. 29, № 3. – С. 66 – 71.

8. Пат. 43978А. Україна 7G09B23/28. Спосіб моделювання атеросклерозу / Ляшенко В. П., Лукашов С. М., Зорова Ж. В., Політаєва В. І.; заявник і патентоволодар Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара. – опубл. 15.01.02.
9. Пат. 29009 А Україна, 6 А61N2/02. Пристрій для генерування магнітних полів / Філіпов Ю. О., Соколовський І. І., Гриценко І. І., Житник М. Я., Путилов Ю. Г., Руденко А. І.; Заяв. 15.01.1993 № 3687-ХІІ; опубл. 01.06.2000. Бюл. № 5-11.
10. Стереотаксический атлас мозга крыс (фронтальные сечения) / [Электронная версия изготовлена под ред. проф. А.Ю. Буданцева]. – Пушкино, из-во „Аналитическая микроскопия”, 2002. – С. 7-15.
11. Гусельников В. И. Электрофизиология головного мозга / В. И. Гусельников. – М.: Высшая школа, 1976. – 424 с.
12. Ведяев Ф. П. Модели и механизмы эмоциональных стрессов / Ф. П. Ведяев, Т. М. Воробьева. – Киев: Здоров'я, 1983. – 136 с.
13. Шеверева В.М. Особенности формирования и обратимости эмоциональных нарушений у крыс при нейрогенном стрессе / В. М. Шеверева // Нейрофизиология / Neurophysiology, – 2003. – Т.35, № 2, – С. 147-158.
14. Пшенникова М. Г. Феномен стресса. Эмоциональный стресс и его роль в патологии / М. Г. Пшенникова // Пат. физиол. и эксперим. терапия. – 2000. – № 3. – С. 20-26.
15. Ляшенко В.П. Влияние стрессового фактора на динамику изменения уровня тиреоидных гормонов в сыворотке крови крыс / В. П. Ляшенко, Е. А. Никифорова, М. А. Бойко // Вісн. ДДУ, Сер. Біологія. Екологія. – 2002. – Т. 2, вип. 10. – С. 32-36.
16. Ляшенко В.П. Особливості співвідношення кортизолу та тестостерону в сироватці крові щурів за умов специфічного навантаження / В. П. Ляшенко, О. А. Никифорова // Мед. Хімія. – 2004. – Т. 6, № 3. – С. 141-142.
17. Никифорова О.М. Вплив аліментарного навантаження на динаміку гормонального статусу та функціональний стан аорти щурів. Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.13 «фізіологія людини і тварин» / О. М. Никифорова. – Київ, 2007. – 20 с.
18. Дмитриевский И. М. Космофизические корреляции в живой и неживой природе как проявление слабых воздействий / И. М. Дмитриевский // Биофизика. –1992. –Т. 37, вып.4, – С. 674-680.

Задорожная Г.А., Мельникова О.З., Ляшенко В.П., Чаус Т.Г., Руденко А.И. Влияние вихревого импульсного магнитного поля на биоэлектрическую активность гипоталамуса крыс в условиях зооконфликтной ситуации // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 16-23.

Исследованы эффекты влияния вихревого импульсного магнитного поля (МП) правого и левого направлений вращения на формирование электрогипоталамограммы (ЭГтГ) передней и задней гипоталамических областей крыс в условиях длительного стресса (21 неделя). Установлено, что направленность изменений под магнитным влиянием зависит как от направления вращения поля, так и от продолжительности влияния: при наложении поля правого вращения наблюдается десинхронизация биоэлектрической активности гипоталамических структур, при использовании левонаправленного магнитного сигнала – синхронизация.

Ключевые слова: магнитное поле, гипоталамус, стресс, электрогипоталамограмма.

Zadorognaya G.A., Melnikova O.Z., Lyahenko V.P., Chaus T.G, Rudenko A.I. Influence of the vortical impulsive magnetic field on bioelectric activity in rats hypothalamus at the terms of zooconflict situation // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 16-23.

Probed effects of influencing of the vortical impulsive magnetic field (MP) of right and left directions of rotation on forming of electrohypothalamogram (EhtG) of anterior and dorsal hypothalamic areas in rats at the terms of long duration stress (21 week). It is set that at of long duration influencing the action of the variously directed fields results in opposite effects in EhtG: at imposition vortical MF of right direction is observed desynchronization of hypothalamic structures' bioelectric activity, at the use of left directed MF – synchronization.

Keywords: magnetic field, gipotalamus, stress, elektrogipotalamogram.

Поступила в редакцию 22.04.2009 г.

УДК 582.59:581.162.3 (477.75)

ОРХИДЕИ КРЫМА: СОСТАВ ОПЫЛИТЕЛЕЙ, РАЗНООБРАЗИЕ СИСТЕМ И СПОСОБОВ ОПЫЛЕНИЯ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Иванов С.П., Холодов В.В., Фатерыга А.В.

Приведен список опылителей 20 видов орхидей Крыма, включающий 98 видов насекомых. Привлечение опылителей нектаром используют 6 видов орхидей, систему обманного привлечения – 14 видов. В системе обманного привлечения наиболее распространен механизм обмана неопытных опылителей яркостью соцветий в сочетании со сходством с кормовыми растениями опылителей (5 видов) и механизм обмана неопытных опылителей яркостью соцветий в чистом виде (4 вида). Механизм имитации соцветий нектарных видов растений используют 2 вида, имитации полового партнера – также 2 вида; 1 вид привлекает опылителей имитацией корма животного происхождения. Большая часть изученных видов орхидей опыляется пчелами – 14 видов, 3 вида опыляются бабочками, 2 – складчатокрылыми осами и 1 – комарами. Наибольший и наиболее стабильный уровень опыления имеют нектарные виды орхидей, и виды, сочетающие привлечение яркостью соцветий со сходством с модельными растениями, наименьший – орхидеи, привлекающие неопытных опылителей.

Ключевые слова: орхидеи, состав опылителей, системы опыления, уровень опыления.

ВВЕДЕНИЕ

Семейство орхидных (Orchidaceae) занимают особое место в растительном царстве. Исключительное видовое богатство, широкое распространение, поразительное разнообразие форм и окраски цветков (рис. 1), сложные и часто уникальные отношения орхидей с опылителями позволяют говорить об орхидеях как феномене растительного царства. По мнению Пайла и Додсона [1] в основе столь широкой адаптивной радиации семейства орхидных лежит развитие разнообразных форм взаимоотношений с опылителями. Орхидеям присущ весь спектр известных систем и способов привлечения опылителей, включая оригинальные механизмы, основанные на обмане [1]. В последнем случае цветки орхидей не выделяют нектар и не имеют доступной для насекомых пыльцы. Привлечение опылителей достигается за счет имитации соцветий и цветков других видов растений, обильно выделяющих нектар [2; 3], имитации других источников пищи [4], субстрата для откладки яиц [5], укрытий или мест для устройства гнезда [6]. Довольно часто цветки орхидей имитируют полового партнера опылителя или его соперника, вызывая тем самым атаку на себя, которая в большинстве случаев заканчивается опылением. Такие взаимоотношения выпадают из общей схемы симбиотических взаимоотношений насекомых-опылителей и опыляемых ими растений и могут быть охарактеризованы как особый тип функционального паразитизма [7, 8].

Сложность биоценологических взаимоотношений орхидей, их ярко выраженная стенобионтность и в особенности специфический характер отношений с опылителями обуславливает редкость большинства видов орхидей в природе и их особую уязвимость. Все виды орхидей Крыма занесены в Красную книгу Украины [9].



Рис. 1. Цветки и соцветия орхидей и одно из уникальных мест их произрастания: 1 – урочище Аян; 2 – *Ophrys oestrifera*; 3 – *Epipactis helleborine*; 4 – *Dactylorhiza romana*; 5 – *Orchis laxiflora*; 6 – *Himantoglossum caprinum*; 7 – *Cephalanthera rubra*; 8 – *Dactylorhiza incarnata*; 9 – *Anacamptis pyramidalis*; 10 – *Platanthera chlorantha*; 11 – *Orchis tridentata*.

а 16 из них дополнительно охарактеризованы в категориях МСОП [10]. Это придает особое значение исследованиям, направленным на изучение биологии и экологии

крымских орхидей. Особенно актуально изучение видового состава опылителей, характера их взаимоотношений с цветками, выявление факторов, влияющих на уровень опыления, и сравнительная оценка эффективности различных способов опыления. На территории Украины такие исследования проведены пока только в Крыму [11].

Цель настоящих исследований – провести анализ видового состава опылителей крымских орхидей и дать сравнительную оценку эффективности их опыления в зависимости от системы опыления и некоторых других факторов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Видовой состав опылителей орхидей изучался по материалам сборов насекомых-опылителей в местах произрастания орхидей в Крыму. Насекомые отлавливались на цветках орхидей и на цветках других растений, цветущих в радиусе нескольких десятков метров от места произрастания и цветения орхидей. В отдельных случаях, когда видовая принадлежность опылителя могла быть безошибочно определена визуально по внешнему виду насекомого, его отлов не производился, а факт посещения цветка заносился в полевой дневник. Принадлежность насекомых к опылителям данного вида орхидей определялась по факту посещения цветков или по наличию на их теле гемиполлинириев (поллинириев или поллиниев), принадлежащих орхидеям данного вида.

Выявление системы опыления и способов привлечения опылителей на цветки орхидей конкретных видов проводилась на основе комплексной оценки морфологических особенностей цветков, фенологии и ритмики цветения, составу насекомых посетителей цветков и фитоценоотическому окружению. Оценка уровня опыления и характера взаимоотношений опылителей и орхидей проводилась по оригинальной методике, основанной на анализе характера изменения состояния цветков в ходе их контактов с насекомыми-опылителями [12 – 14]. Просмотр состояния цветков проводился по возможности периодически в течение всего времени цветения каждого из видов орхидей или однократно в конце периода цветения. В некоторых случаях оценка уровня опыления проводилась сразу после окончания периода цветения орхидей в ходе подсчета процента завязей, образовавшихся на соцветиях.

Поиск мест произрастания орхидей и сбор данных по оценке характера их взаимоотношений с опылителями проводился в течение ряда сезонов, начиная с 1987 года. В данной статье приводятся сведения по опылению 20 видов крымских орхидей из 9 пунктов, расположенных на Южном берегу Крыма, 7 – в Горном Крыму, 7 – в Предгорьях и 2 пунктах степной зоны (всего из 25 пунктов). Для некоторых видов орхидей, удалось провести многолетние наблюдения за ходом их опыления в отдельных местообитаниях, или аналогичные наблюдения в нескольких пунктах произрастания. Для таких видов оценка уровня опыления выражалась в виде двух цифр, отражающих минимальный и максимальный уровень опыления по наблюдениям во всех пунктах, за все сезоны. Некоторые из приведенных нами ниже данных почерпнуты из литературных источников, что отражено в соответствующих ссылках. Относительно небольшое число работ по теме исследований, облегчило

обеспечение полноты отражения литературных сведений. Тем не менее, мы вынуждены были отказаться от приведения некоторых из них, например, в случае, когда уровень опыления орхидей указывался в виде нижнего и верхнего предела для целой группы видов [15].

Фактический материал сборов насекомых опылителей орхидей хранится в фондовой коллекции кафедры экологии и рационального природопользования ТНУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты выявления видового состава опылителей, оценки системы и способа опыления исследованных видов крымских орхидей приведены в следующем аннотированном списке.

Cephalanthera rubra (L.) Rich.

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации кормовых растений опылителей: *Clinopodium vulgare* L., *Campanula sibirica* L., *Campanula bononiensis* L., *Campanula trachelium* L., *Lamium maculatum* (L.) L.

Состав опылителей. Hymenoptera: Andrenidae: *Andrena* sp.; Megachilidae: *Chelostoma distinctum* (Stoeckert), *Chelostoma campanularum* (Kirby), *Chelostoma rapunculi* (Lep.), *Megachile willughbiella* (Kirby).

Уровень опыления. 2,5–35,0%.

Источники информации. 16; 17; 18; оригинальные данные.

Listera ovata (L.) R. Br.

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия, возможна факультативная автогамия. Микромийофилия. Нектарная аттракция.

Состав опылителей. Diptera: Limoniidae: *Dactylolabis aberrans* Sav.

Уровень опыления. До 71%.

Источники информации. 19.

Epipactis helleborine (L.) Crantz

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия, факультативная автогамия. Веспидофилия. Нектарная аттракция.

Состав опылителей. Hymenoptera: Vespidae: *Polistes dominulus* (Christ), *Vespula vulgaris* (L.).

Уровень опыления. До 44,5%.

Источники информации. Оригинальные данные.

Limodorum abortivum (L.) Sw.

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия, факультативная автогамия. Мелиттофилия. Нектарная аттракция.

Состав опылителей. Hymenoptera: Megachilidae: *Osmia* sp.; Apidae: *Anthophora plumipes* (Pallas).

Уровень опыления. До 12,4%.

Источники информации. Оригинальные данные.

***Steveniella satyrioides* (Stev.) Schtechter**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Веспидофилия. Обманная аттракция на основе имитации пищевого субстрата животного происхождения.

Состав опылителей. Hymenoptera: Vespidae: *Polistes nimphus* (Christ), *Vespula vulgaris* (L.), *Vespula germanica* (F.), *Dolichovespula sylvestris* (Scop.).

Уровень опыления. 16,2–69,0%.

Источники информации. 20; 21; 22; оригинальные данные.

***Comperia comperiana* (Stev.) Aschers. et Graebn.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации нектарного вида *Dictamnus gymnostylis* Stev.

Состав опылителей. Hymenoptera: Apidae: *Anthophora plumipes* (Pallas), *Eucera interrupta* Вагг., *Eucera nigra* Lep., *Bombus subterraneus* (L.), *Bombus hortorum* (L.), *Bombus haematurus* Kriechb.

Уровень опыления. 48,2%.

Источники информации. Оригинальные данные.

***Himantoglossum caprinum* (Bieb.) C. Koch**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция – использование определенных видов пчел в период дефицита кормовых ресурсов.

Состав опылителей. Hymenoptera: Megachilidae: *Anthidium cingulatum* Latr., *Anthidium loti* Perris, *Coelioxys caudata* Spinola, *Megachile parietina* Geoffroy, *Megachile lefebvrei* Lep., *Megachile ericetorum* Lep.; Apidae: *Eucera nigra* Lep., *Eucera tricincta* Erichson.

Уровень опыления. 1,4 – 20%.

Источники информации. 12; 17; 22; оригинальные данные.

***Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Психофилия, фаленофилия. Нектарная аттракция.

Состав опылителей. *Sphinx ligustri* L., *Hyles livornica* (Esp.).

Уровень опыления. Не оценивался.

Источники информации. Оригинальные данные.

***Platanthera chlorantha* (Cust.) Reichenb.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Фаленофилия. Нектарная аттракция.

Состав опылителей. *Sphinx ligustri* L., *Agrius convolvuli* (L.).

Уровень опыления. 11–55%.

Источники информации. 12; 22; 18; оригинальные данные.

***Anacamptis pyramidalis* (L.) Rich.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Психофилия. Обманная аттракция на основе имитации кормовых растений опылителей: *Dianthus capitatus* Balb. ex DC., *Polygala anatolica* Boiss. et Helder., *Knautia arvensis* (L.) Coult и привлечения неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Lepidoptera: Zygaenidae: *Adscita geryon* (Hb.), *Zygaena carniolica* (Scop.), *Zygaena loti* (Den. et Schiff.), *Zygaena viciae* (Den. et Schiff.), *Zygaena filipendulae* (L.), *Zygaena lonicerae* (Sch.), *Zygaena brizae* (Esp.), *Zygaena punctum* (Ochs.), *Zygaena purpuralis*

(Brunn.); Sphingidae: *Macroglossum stellatarum* (L.); Geometridae: *Siona lineata* (Scop.); Ctenuchidae: *Amata nigricornis* (Alph.); Hesperidae: *Thymelicus sylvestris* (Poda), *Erynnis tages* (L.), *Spialia orbifer* (Hb.), *Pyrgus sidae* (Esp.); Peiridae: *Anthocharis cardamines* (L.), *Aporia crataegi* (L.), *Pieris napi* (L.); Satyridae: *Melanargia galathea* (L.), *Coenonympha glycerion* (Borkh.), *Maniola jurtina* (L.); Nymphalidae: *Brenthis hecate* (Den. et Schiff.).

Уровень опыления. В местах произрастания совместно с модельными растениями до 7%, совместно с модельными растениями – 78–91%.

Источники информации. 23; 12; 22.

***Dactylorhiza romana* (Seb. et Mauri) Soó**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации кормовых растений опылителей: *Corydalis marschalliana* Pers. и *Symphytum tauricum* Willd. для бледно-желтой формы, *Dentaria quinquefolia* Lovt. и *Limium purpureum* L. для красной формы, а также привлечения неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Hymenoptera: Megachilidae: *Osmia rufa* (L.); Apidae: *Anthophora plumipes* (Pallas), *Bombus pascuorum* (Scop.), *Bombus terrestris* (L.), *Bombus hortorum* (L.), *Bombus haematurus* Kriechb.

Уровень опыления. 11,0–33,2% у бледно-желтой формы; 27,8–32,7% у красной формы.

Источники информации. 24; 25; 17; оригинальные данные.

***Orchis coriophora* L.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Нектарная аттракция.

Состав опылителей. Hymenoptera: Vespidae: *Polistes* sp.; Sphecidae: *Ammophila campestris* Jur.; Halictidae: *Lasioglossum morbillosus* (Kriechb.); Megachilidae: *Megachile lagopoda* (L.), *Osmia aurulenta* (Panz.); Apidae: *Eucera nigrescens* Pérez, *Bombus argillaceus* (Scop.), *Bombus subterraneus* (L.), *Bombus humilis* Ill., *Apis mellifera* L. Diptera: Syrphidae: *Volucella bombylans* L.

Уровень опыления. 49,1–58,6%.

Источники информации. 26; 17.

***Orchis mascula* (L.) L.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации источников пищи – привлечение неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Hymenoptera: Andrenidae: *Andrena nitida* Müller, *Andrena nigroaenea* Kirby; Apidae: *Eucera interrupta* Baer, *Eucera nigra* Lep., *Bombus subterraneus* (L.), *Bombus lapidarius* (L.), *Bombus humilis* Ill., *Bombus terrestris* (L.), *Bombus hortorum* (L.), *Apis mellifera* L.

Уровень опыления. 22,2–32,6%.

Источники информации. 14; 17; оригинальные данные.

***Orchis militaris* L.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации источников пищи – привлечение неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Hymenoptera: Halictidae: *Evylaeus* sp.; *Osmia aurulenta* (Panz.).

Уровень опыления. 12,3–32,0%.

Источники информации. 17; оригинальные данные.

***Orchis pallens* L.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации кормового растения опылителей – *Corydalis marschalliana* Pers. и привлечение неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Hymenoptera: Megachilidae: *Osmia cornuta* (Latr.); Apidae: *Xylocopa valga* (Gerst.), *Eucera nigra* Lep., *Bombus pascuorum* (Scop.), *Bombus hortorum* (L.), *Bombus haematurus* Kriechb., *Bombus terrestris* (L.).

Уровень опыления. 1–67%.

Источники информации. 27; 17; оригинальные данные.

***Orchis picta* Loisel.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации кормовых растений опылителей: *Lamium purpureum* L. и *Verbascum phoeniceum* L. и привлечение неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Hymenoptera: Halictidae: *Halictus cochleareitarsis* Dours, *Halictus quadricinctus* (L.), *Halictus patellatus* Mor., *Evylaeus* sp.; Megachilidae: *Osmia aurulenta* (Panz.); Apidae: *Eucera nigra* Lep., *Eucera kullenbergi* Tkalcù, *Eucera seminuda* Brullé, *Eucera nigrescens* Pérez, *Eucera curvitaris* Mocs., *Eucera nigrilabris* Lep., *Eucera longicornis* (L.), *Eucera pollinosa* (Smith), *Eucera* sp., *Nomada sexfasciata* Panz., *Bombus argillaceus* (Scop.), *Bombus subterraneus* (L.), *Bombus pascuorum* (Scop.), *Bombus lapidarius* (L.), *Bombus terrestris* (L.), *Bombus hortorum* (L.), *Bombus bohemicus* Seidl, *Apis mellifera* L.

Уровень опыления. 20–75%.

Источники информации. 28; 29; 30; 31; 14; 32; 17; 22; оригинальные данные.

***Orchis purpurea* Huds.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации источников пищи – привлечение неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Hymenoptera: Andrenidae: *Andrena cussariensis* Mor., *Andrena dorsata* Kirby, *Andrena flavipes* Panz., *Andrena haemorrhoea* F., *Andrena nitida* Müller; Halictidae: *Evylaeus bicallosus* (Mor.), *Evylaeus calceatus* (Scop.), *Halictus cochleareitarsis* Dours, *Halictus quadricinctus* (L.), *Halictus senilis* Eversm., *Halictus patellatus* Mor., *Seladonia perkinsi* (Blüthgen), *Seladonia tumulorum* (L.); Megachilidae: *Osmia coerulescens* (L.), *Osmia aurulenta* (Panz.), *Osmia rufa* (L.), *Osmia rufohirta* Latr., *Osmia viridana* Mor.; Apidae: *Eucera nigrescens* Pérez, *Nomada* sp., *Apis mellifera* L.

Уровень опыления. 21,0–43,5%.

Источники информации. 33; 17; 22; оригинальные данные.

***Orchis tridentata* Scop.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации кормового растения опылителей – *Trifolium* sp. и привлечение неопытных опылителей яркостью соцветий.

Состав опылителей. Hymenoptera: Halictidae: *Evylaeus* sp.; *Osmia aurulenta* (Panz.).

Уровень опыления. 14,0–48,8%.

Источники информации. 17; 22; 18.

***Ophrys oestrifera* Bieb.**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации самок пчел – полового партнера опылителей.

Состав опылителей. Hymenoptera: Andrenidae: *Andrena* sp.; Apidae: *Anthophora plumipes* (Pallas), *Eucera interrupta* Vaer, *Eucera chypeata* Erichson, *Eucera nigra* Lep., *Eucera nigrescens* Pérez.

Уровень опыления. 2,5–37,0%.

Источники информации. 34; 35; 17; 22; 18.

***Ophrys taurica* (Agg.) Nevski**

Система опыления и способ привлечения опылителей. Аллогамия. Мелиттофилия. Обманная аттракция на основе имитации самок пчел – полового партнера опылителей (в данном случае, видимо, в основном в виде запаха).

Состав опылителей. Hymenoptera: Apidae: *Eucera longicornis* (L.).

Уровень опыления. Не оценивался.

Источники информации. Оригинальные данные.

В данном списке аннотировано 20 видов орхидей из 47 видов, произрастающих в Крыму [10]. Для остальных видов орхидей достоверные сведения о характере опыления в формате нашей аннотации пока неизвестны. Для большинства этих видов, исходя из имеющихся данных о строении цветков и характере биоценотического окружения, можно было бы сделать определенные предположения о характере их взаимоотношений с опылителями. Более того, для некоторых видов известны и насекомые-опылители, зарегистрированные в качестве таковых в других частях ареала вне территории Крыма. Мы сознательно отказались от приведения таких данных по двум причинам. Во-первых, как показывает анализ литературных и наших данных видовой состав опылителей орхидей может иметь существенные отличия не только в разных частях ареала, но и в пределах отдельных территорий одной природной зоны одного региона [30]. Существенные отличия зарегистрированы и по видам модельных растений. Так, например, в Крыму четким модельным растением для *Orchis pallens* является хохлатка *Corydalis marschalliana*, а в Европе эту роль не менее четко выполняет один из видов чины (*Latirus vernus* (L.) Bernh.) [2].

Во-вторых, идентификация насекомых-опылителей представляет собой не простую задачу. В сочетании с отсутствием должного взаимодействия ботаников и энтомологов и возможности проверки опубликованных данных (большинство материала хранится в небольших частных коллекциях) это обстоятельство существенно снижает достоверность большинства публикаций в отношении видовой принадлежности опылителей. В качестве курьезного примера можно привести данные статьи в Красной книге СССР, где в качестве опылителей видов рода *Ophrys* указаны «шмели и самцы шмелевидных насекомых».

Необходимо отметить, что в списки опылителей нами включены все виды насекомых, отмеченные на цветках орхидей или отловленные на цветках других видов энтомофильных растений, но несущие на своем теле явные свидетельства посещения цветков орхидей. Каждый из таких видов, при отсутствии явного морфологического несоответствия цветкам, является как минимум потенциальным опылителем соответствующего вида орхидей. Однако роль каждого из этих видов в опылении орхидей может существенно отличаться. В этом смысле имеет значение

степень морфологического соответствия опылителя и цветка, его численность, трофическая приуроченность. Оценка степени участия и роли в опылении каждого из видов насекомых, зарегистрированных на цветках орхидей, проведена для некоторых наиболее изученных видов [23; 26; 33].

В отношении эффективности различных способов опыления орхидей можно отметить относительно высокий уровень опыления нектарных вознаграждающих видов. В то же время отдельные виды орхидей, использующие обманную аттракцию, также способны обеспечить себе (во всяком случае, в отдельные сезоны или в отдельных пунктах произрастания) даже более высокий уровень опыления, чем у вознаграждающих видов. Таким образом, есть основания заключить, что нектарный способ аттракции обеспечивает не столько более высокий уровень опыления, сколько его стабильность. Среди обманной аттракции наибольшие показатели уровня опыления присущи видам, имеющим надежную модель для подражания. Относительная нестабильность уровня опыления орхидеи *Ophrys oestriфера*, на наш взгляд, связана с колебаниями численности в природе их основных опылителей – относительно редких видов пчел из рода *Eucera*.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за предоставление сведений о местах произрастания орхидей В.В. Назарову, Л.А. и М.Д. Сволынский, за предоставление материалов наблюдений за опылением некоторых видов орхидей – Тягнирядно В.В. и многим студентам, принимавшим участие в сборе материала.

Список литературы

1. Pijl, van der L. Orchid Flowers: their Pollination and Evolution / Pijl, van der L., C.H. Dodson. – Coral Gables (Florida): University of Miami Press, 1966. – 214 p.
2. Vöth W. Die “ausgeborgten” Bestäuber von *Orchis pallens* L. // Die Orchidee. – 1982. – Bd. 33. – P. 196 – 203.
3. Nilsson L.A. Mimesis of bellflower (*Campanula*) by the red helleborine orchid *Cephalanthera rubra* / Nilsson L.A. – Nature. – 1983. – Vol. 305, N 5937. – P. 799 – 800.
4. Goss G.J. The reproductive biology of the epiphytic orchids of Florida. 6. *Polystachya flavescens* (Lindley) J. J. Smith / G.J. Goss. – Amer. Orchid Soc. Bull. – 1977. – Vol. 46. – P. 990 – 994.
5. Vogel S. Pizmuckenblumen als Pilzmimeter / S. Vogel. – Flora. – 1978. – Bd. 167. – P. 329 – 398.
6. Vöth W. Können *Serapias* Blüten Nessttaeumlumen sein / W. Vöth. – Orchidee. – 1980. – Bd. 30. – P. 159 – 162.
7. Vogel S. Mutualismus und Parasitismus in der Nutzung von Pollenträgern / S. Vogel. – Verh. Dtsch. Zool. Gess. C. S. Jahresversamml. Karlsruhe. – Stuttgart, 1975. – P. 102 – 110.
8. Иванов С.П. Феномен паразитизма / С.П. Иванов. – Природничий альманах. Біологічні науки (Збірник наукових праць). – Вып. 2 (3). – Херсон: Персей, 2002. – С. 67 – 72.
9. Червона книга України. Рослинний світ. – Київ: Українська енциклопедія, 1996. – 608 с.
10. Голубев В.Н. Биологическая флора Крыма / В.Н. Голубев. – Ялта: НБС-ННЦ, 1996 (2008). – 126 с.
11. Вахрамеева М.Г. Основные направления изучения дикорастущих орхидных (Orchidaceae Juss.) на территории России и сопредельных государств / Вахрамеева М.Г., Татаренко И.В., Варлыгина Т.И. – Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отделение биологии. – 2004. – Т. 109, вып. 2. – С. 37–56.
12. Динаміка цвітіння та ефективність запилення безнектарних та нектарних видів орхідей в Криму / [Іванов С.П., Кобечинська В.Г., Отуріна І.П., Пилипенко Н.В.] – Питання біоіндикації та екології. – Запоріжжя: ЗДУ, 2004. – С. 43–50.
13. Иванов С.П. Оценка характера поведения насекомых-опылителей на цветках орхидей по результатам анализа соотношения цветков различного состояния / С.П. Иванов, М.Д. Сволынский.

- VI з'їзд Українського ентомологічного товариства (Тези доповідей, Біла Церква, 8–11 вересня 2003 р.) – Ніжин, 2003. – С. 46.
14. Иванов С.П. Анализ характера опыления безнектарных орхидей (Orchidaceae) в зависимости от их пространственного размещения / С.П. Иванов, В.В. Холодов. – Вопросы развития Крыма (Научно-практический дискуссионно-аналитический сборник). – Симферополь, 2003 (2004). – Вып. 15: Проблемы инвентаризации крымской биоты. – С. 57 – 65.
 15. Назаров В.В. Репродуктивная биология орхидных Крыма: Автореферат дис. ... канд. биол. наук / Ботанический институт имени В.Л. Комарова РАН. – Санкт-Петербург, 1995. – 26 с.
 16. Назаров В.В., Иванов С.П. Участие пчел рода *Chelostoma* Latr. (Hymenoptera, Megachilidae) в опылении мимикрирующих видов *Cephalanthera rubra* (Z.) Rich. и *Campanula taurica* Juz. в Крыму / В.В. Назаров, С.П. Иванов. – Энтомологическое обозрение. – 1990. – Т. 69, № 3. – С. 534 – 537.
 17. Иванов С.П. Бионимия пчел-мегахилид и эволюция их гнездостроительных инстинктов: Дис. ... доктор. биол. наук. – Симферополь, 2007. – 555 с.
 18. Иванов С.П. Эффективность опыления орхидей (Orchidaceae), цветущих одиночно и группами / Иванов С.П., Фатерыга А.В., Тягнирядно В.В. – Бюллетень Никитского ботанического сада. – 2009. – Вып. 98. – В печати.
 19. Назаров В.В. Участие комаров из рода *Dactylolabis* Sav. в опылении тайника овального / Назаров В.В. – Экологические аспекты охраны природы Крыма (Сборник научных статей). – Киев: УМК ВО, 1991. – С. 87 – 91.
 20. Nazarov V.V. Pollination of *Steveniella satyrioides* (Orchidaceae) by wasps (Hymenoptera, Vespoidea) in the Crimea / Nazarov V.V. – Lindleyana. – 1995. – Vol. 10, N 2. – P. 109 – 114.
 21. Свольнский М.Д. Особенности цветения и опыления крымской орхидеи *Steveniella satyrioides* (Stev.) Schlechter / Свольнский М.Д., Кобечинская В.Г., Отурина И.П. – Актуальні проблеми ботаніки та екології (Матеріали міжнародної конференції молодих учених-ботаніків, Київ, 17–20 вересня 2007 р.). – Київ: Фітосоціоцентр, 2007. – С. 176 – 178.
 22. Иванов С.П. Сравнительная оценка эффективности опыления орхидей в урочище Аян / Иванов С.П., Фатерыга А.В., Тягнирядно В.В. – Бюллетень Никитского ботанического сада. – 2008. – Вып. 97. – С. 10 – 14.
 23. Назаров В.В. Участие пестрянок (Lepidoptera, Zygaenidae) Крыма в опылении орхидеи *Anacamptis pyramidalis* (Orchidaceae) / В.В. Назаров, К.А. Ефетов. – Зоологический журнал. – 1993. – Т. 72, № 10. – С. 54–67.
 24. Лагутова О.Н. Экология опыления *Dactylorhiza romana* Soó (Orchidaceae) / О.Н. Лагутова, В.В. Назаров. – Український ботанічний журнал. – 1993. – Т. 50, № 1. – С. 107 – 110.
 25. Лагутова О.Н. Семенное воспроизведение *Dactylorhiza romana* (Orchidaceae) в Крыму / Лагутова О.Н., Назаров В.В., Шевченко С.В. – Ботанический журнал. – 1996. – Т. 81, № 5. – С. 59 – 69.
 26. Холодов В.В. Видовой состав и классификация посетителей цветков орхидеи *Orchis coriophora* (Orchidaceae) в Крыму / Холодов В.В. – Природничий альманах. Біологічні науки (Збірник наукових праць). – 2001. – Вып. 1. – С. 112 – 116.
 27. Иванов С.П. Насекомые-опылители орхидеи *Orchis pallens* L. в Крыму / Иванов С.П., Холодов В.В., Руденко М.И. – Республиканская энтомологическая конференция, посвященная 50 годовщине основания Украинского энтомологического общества (Тезисы докладов). – Нежин: ТОВ Наука-сервис, 2000. – С. 49.
 28. Волокитин Ю.С. Коэволюционные аспекты взаимоотношений в системе «опылитель – цветок» на примере различных популяций *Orchis picta* Loisel. / Волокитин Ю.С., Алексеев А.А., Назаров В.В. – Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада. – 1992. – Вып. 74. – С. 16 – 22.
 29. Иванов С.П. Экология опыления орхидеи *Orchis picta* Loisel. (Orchidaceae) в Крыму / С.П. Иванов, В.В. Холодов. – Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – 1999. – № 2. – С. 7 – 9.
 30. Иванов С.П. Сравнительный анализ видового состава и эффективности работы пчел-опылителей орхидеи *Orchis picta* Loisel на охраняемых и не охраняемых территориях в Крыму / С.П. Иванов, В.В. Холодов. – Заповедники Крыма на рубеже тысячелетий (Материалы республиканской конференции). – Симферополь, 2001. – С. 45 – 48.

31. Иванов С.П. Антэкология опыления орхидеи *Orchis picta* (Orchidaceae) в Крыму / С.П. Иванов, В.В. Холодов – (Тезисы докладов II международной конференции по анатомии и морфологии растений). – Санкт-Петербург, 2002. – С. 147 – 148.
32. Тягнирядно В.В. Особенности опыления орхидеи *Orchis picta* (Orchidaceae) в урочище Аян / В.В. Тягнирядно., А.В. Фатерыга – Заповедники Крыма: Заповедное дело. Биоразнообразие. Экообразование (Материалы III научной конференции, Симферополь, 22 апреля 2005 г.). – Часть 1: География. Заповедное дело. Ботаника. Лесоведение. – Симферополь, 2005. – С. 277 – 279.
33. Холодов В.В. Насекомые посетители и опылители орхидеи *Orchis purpurea* Huds. (Orchidaceae) в Крыму / Холодов В.В., Назаров В.В., Иванов С.П. – Экосистемы Крыма, их оптимизация и охрана (Тематический сборник научных трудов). – 2002. – Вып. 12. – С. 77 – 80.
34. Алексеев А.А. Участие пчел в опылении орхидеи *Ophrys oestriifera* в Крыму / Алексеев А.А., Иванов С.П., Холодов В.В. – Актуальные вопросы экологии и охраны природных экосистем (Сборник материалов межреспубликанской научно-практической конференции). – Краснодар, 1993. – Часть 1. – С. 89 – 91.
35. Холодов В.В. Оценка эффективности самцов пчел *Eucera* (Apoidea: Anthophoridae) как опылителей орхидеи *Ophrys oestriifera* / Холодов В.В. – VI з'їзд Українського ентомологічного товариства (Тези доповідей, Біла Церква, 8–11 вересня 2003 р.) – Ніжин, 2003. – С. 135 – 136.

Иванов С.П., Холодов В.В., Фатерыга О.В. Орхідеї Криму: склад запилювачів, розмаїтість систем запилення і їхня ефективність // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 24-34.

Наведено список запилювачів 20 видів орхідей Криму, що включає 98 видів комах. Залучення запилювачів нектаром використовують 6 видів орхідей, систему облудного залучення – 14 видів. У системі облудного залучення найпоширеніш механізм обману недосвідчених запилювачів яскравістю суцвіть у сполученні з подібністю з кормовими рослинами запилювачів (5 видів) і механізм обману недосвідчених запилювачів яскравістю суцвіть у чистому вигляді (4 види). Механізм імітації суцвіть нектарних видів рослин використовують 2 види, імітації статевому партнеру – також 2 види; 1 вид залучає запилювачів імітацією корму тваринного походження. Більша частина вивчених видів орхідей запилюється бджолами – 14 видів, 3 види запилюються метеликами, 2 – складчастокрилими осама й 1 – комарами. Найбільший і найбільш стабільний рівень запилення мають нектарні види орхідей, і види, що сполучують залучення яскравістю суцвіть із подібністю з модельними рослинами, найменший – орхідеї, що залучують недосвідчених запилювачів.

Ключові слова: орхідеї, склад запилювачів, системи запилення, рівень запилення.

Ivanov S.P., Kholodov V.V., Fateryga A.V. Crimean Orchids: pollinators composition, pollination systems diversity and its effectiveness // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 24-34.

It was given a list of pollinators of 20 Crimean species of orchids including 98 insect species. Nectar attraction is used by 6 orchid species, and 14 species are nectar-less, they attract pollinators by fraud. Within fraudulently attraction the most widespread mechanism is attraction of inexperienced pollinators by the inflorescences glow combined with mimicry with forage plant flowers of pollinators (5 species) and clean attraction of inexperienced pollinators by the inflorescences glow (4 species). Mechanism of attraction only by mimicry with forage plant flowers of pollinators is used by 2 species; mechanism of sexual attraction is used by 2 species too; 1 species attract pollinators by imitation the feed of animal origin. The major part of species under study is pollinated by bees (14 species); 3 species are pollinated by butterflies and moths, 2 species – by vespid wasps and 1 species – by gnats. The greatest and the most stable pollination level peculiar to nectar species and species which attract pollinators by the inflorescences glow combined with mimicry with forage plant flowers of pollinators. The less pollination level peculiar to species which use clean attraction of inexperienced pollinators by the inflorescences glow.

Key words: orchids, pollinators' composition, pollination system, pollination level.

Поступила в редакцію 15.04.2009 г.

УДК: 612.821 612.8:616.8

АНАЛИЗ ВЫЗВАННЫХ ЭЭГ-ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ЭМОЦИОНАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ У ЧЕЛОВЕКА: ВРЕМЕННЫЕ И ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Коваленко А.А., Черный С.В., Корякин В.А., Павленко В.Б.

Исследовали влияние эмоционально отрицательных зрительных стимулов на временные и топографические характеристики вызванных потенциалов человека. Показано, что компоненты N1, P2, N2 и P3 на отрицательные стимулы возникают с существенно более коротким латентным периодом, чем на нейтральные. Уменьшение латентного периода указанных компонентов на эмоционально отрицательные стимулы было максимально в проекции лобных, центральных и теменных зон левого полушария.

Ключевые слова: вызванные потенциалы, отрицательная эмоциональная активация, латентный период компонента

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует значительное количество исследований, посвящённых анализу изменений биоэлектрических потенциалов мозга человека при отрицательных эмоциональных состояниях и реакциях на отрицательные эмоциональные стимулы. Однако основной подход к исследованию до недавнего времени был основан на анализе спектральных и когерентных характеристик ЭЭГ при выполнении испытуемыми различных заданий, связанных с эмоциональными переживаниями [1, 2]. Использование же метода вызванных ЭЭГ-потенциалов (ВП) в исследованиях процессов восприятия отрицательных эмоциогенных стимулов было в основном сконцентрировано на изучении роли компонента P3 и межполушарной асимметрии [3, 4]. В литературных источниках констатировалось, главным образом, влияние фактора эмоциональной активации стимулов на амплитудные характеристики компонентов ВП [5], тогда как изменение временных характеристик компонентов ВП влиянием и топографическое распределение этих изменений практически не отмечалось.

В связи с изложенным, целью настоящей работы было оценить временные и топографические характеристики вызванных ЭЭГ-потенциалов на эмоционально отрицательные стимулы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проведено с участием 50 испытуемых-правшей (14 мужчин и 36 женщин) в возрасте 18-25 лет. В качестве стимульного материала использовали зрительные сигналы Международной аффективной системы изображений (IAPS,

Center for the Study of Emotion and Attention, CSEA-NIMH, 1999), позволяющие контролировать факторы знака эмоции и эмоциональной активации. Известно, что стимулы данной системы вызывают комплекс субъективных, вегетативных и нейрофизиологических эмоциональных реакций, варьирующих в зависимости от знака и активирующего содержания стимула [6]. Все стимулы были разделены на 3 категории в зависимости от нормативных значений по шкалам знака эмоции и уровню эмоциональной активации (по 30 стимулов на каждую категорию): 1) нейтральные; 2) положительные с высоким эмоциональным содержанием; 3) отрицательные с высоким эмоциональным содержанием.

Стимулы предъявляли в случайном порядке. Время предъявления стимула составляло 1000 мс, межстимульный период – от 3 до 4 с. Во время предъявления стимулов испытуемый располагался сидя на расстоянии 80 см перед экраном монитора. Для минимизации мышечных артефактов испытуемому давали инструкцию сидеть расслабленно и не совершать мышечных движений. С целью уменьшения движений глаз, а также для подавления мощности альфа-ритма, который может частично синхронизироваться с формой волны ВП, затрудняя его выделение, испытуемого просили фиксировать взгляд в центре монитора, где постоянно горел красный светодиод.

Зрительные вызванные потенциалы (ВП) регистрировали монополярно в лобных (F3/4), центральных (C3/4), теменных (P3/4), затылочных (O1/2), передне-(F7/8), средне- (T3/4) и нижневисочных (T5/6) областях коры по схеме «10-20» с объединённым ушным электродом в качестве референтного. Переднелобные отведения (Fp1/Fp2) исключали из анализа в связи с регистрацией в них значительного количества артефактов. Запись электроэнцефалограммы проводили с помощью электроэнцефалографа «Нейрон-спектр 4» (Россия). Частота дискретизации составляла 1000 Гц, постоянная времени – 0,32 с, фильтр верхних частот – 35 Гц. Для регистрации и обработки данных использовали программу ERP-3 (программист Арбатов В.В.). В индивидуальных ВП измеряли латентный период (ЛП) пика последовательных компонентов ВП (P1, N1, P2, N2 и P3) как время от начала стимула до момента достижения максимума волны.

Статистический анализ проводили с помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Компонент N1.

Обнаружено влияние фактора отрицательной эмоциональной активации на ЛП компонента N1 в лобно-центральных областях левого полушария (F3: $f = 4.25$, $p = 0.04$; C3: $f = 4.03$, $p = 0.04$), лобно-теменных областях правого полушария (F4: $f = 5.26$, $p = 0.02$; P4: $f = 6.51$, $p = 0.01$), а также срединных отведениях лобной и теменной областей (Fz: $f = 5.16$, $p = 0.02$; Pz: $f = 4.51$, $p = 0.03$). ЛП данного компонента при восприятии эмоционально отрицательных изображений была достоверно короче, чем при восприятии нейтральных сигналов (рис. 1).

Компонент P2.

ЛП компонента P2 также был значительно короче для вызванных потенциалов, зарегистрированных в ответ на эмоционально-отрицательные стимулы в центральных (C3: $f = 4.52$, $p = 0.03$), передне-височных (F7: $f = 4.72$, $p = 0.02$) и височных областях левого полушария (T3: $f = 4.72$, $p = 0.03$) (рис. 2)

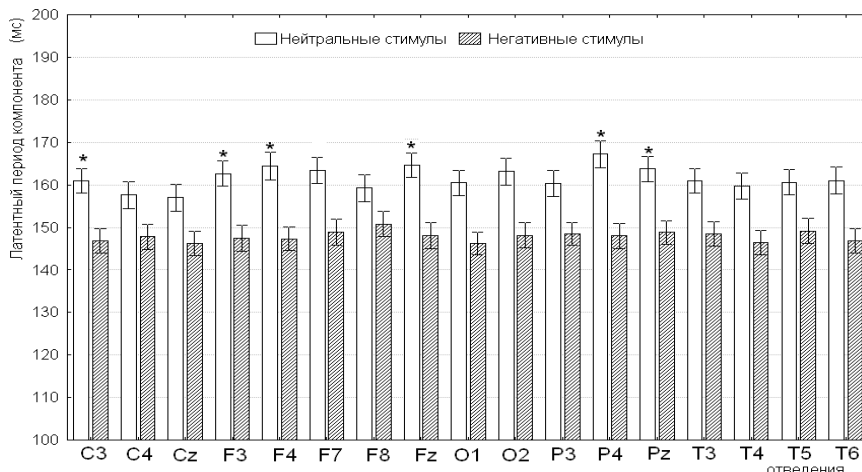


Рис. 1. Величины латентного периода (мс) компонента N1 в ответ на эмоционально негативные и нейтральные стимулы.

Примечание: * – различия достоверны при $p < 0,05$.

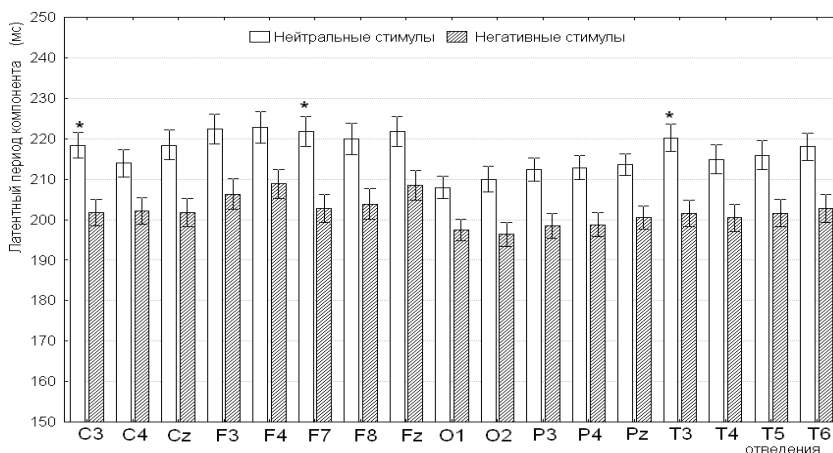


Рис. 2. Величины латентного периода (мс) компонента P2 в ответ на эмоционально негативные и нейтральные стимулы.

Примечание: * – различия достоверны при $p < 0,05$.

Компонент N2.

Анализ ЛП компонента N2 свидетельствует о том, что этот компонент на отрицательные стимулы регистрируется в лобном отведении левого полушария (F3: $f = 5.33$, $p = 0.02$), а также в передневисочных областях коры (F7: $f = 5.40$, $p = 0.02$; F8: $f = 5.33$, $p = 0.02$) с более коротким ЛП, чем на нейтральные стимулы (рис. 3).

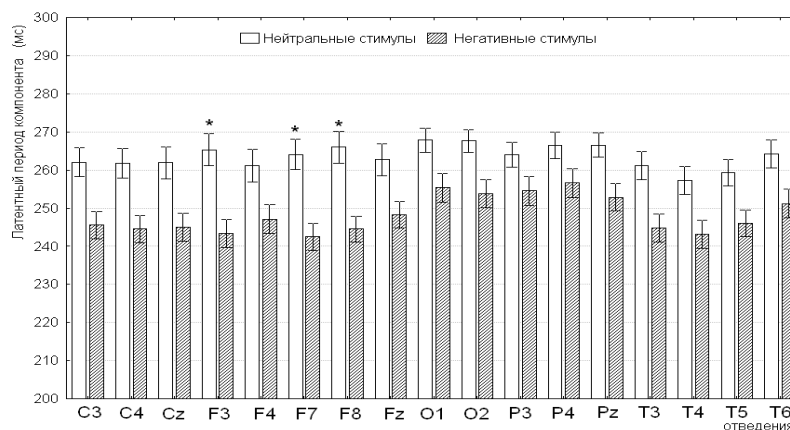


Рис. 3. Величины латентного периода (мс) компонента N2 в ответ на эмоционально негативные и нейтральные стимулы.

Примечание: * – различия достоверны при $p < 0,05$.

Компонент P3

Для компонента P3 также был обнаружен эффект фактора отрицательной эмоциональной активации, выразившийся в уменьшении ЛП данного компонента в ответ на отрицательные стимулы в сравнении с нейтральными в лобно-центральных областях левого полушария (F3: $f = 4,67$, $p = 0.04$; C3: $f = 3,99$, $p = 0.03$) (рис. 4).

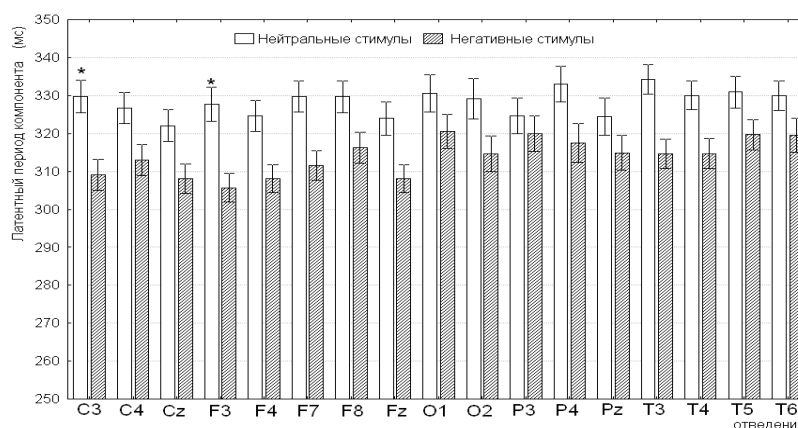


Рис. 4 Величины латентного периода (мс) компонента P3 в ответ на эмоционально негативные и нейтральные стимулы.

Примечание: * – различия достоверны при $p < 0,05$.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что временные характеристики ВП на эмоционально отрицательные стимулы достоверно отличаются от таковых на нейтральные стимулы, и такие компоненты ВП как N1, P2, N2 и P3 на отрицательные стимулы возникают с существенно более коротким ЛП, чем

на нейтральные. Это свидетельствует о том, что фактор негативной эмоциональной активации оказывает влияние на всех этапах обработки информации. Так, более раннее возникновение компонента N1, отражающего избирательное внимание к базовым характеристикам стимула [7], свидетельствует о том, что негативные стимулы сильнее привлекают внимание, а меньший ЛП компонента N2, от момента возникновения которого, как предполагают [8], начинается этап опознания стимула, может означать более раннее начало опознания негативных стимулов по сравнению с нейтральными. Компонент P2 рассматривается как индикатор степени различения и классификации стимулов [9], и отражает категорийно-специфическую обработку стимула [10]. Очевидно, более короткий ЛП волны P2 на негативные стимулы свидетельствует о том, что процесс категоризации негативных стимулов начинается раньше, чем нейтральных. Компонент P3 связан с оценкой значимости стимула и корректировкой имеющихся в памяти данных в соответствии с полученными новыми данными [11, 12], и соответствует окончательному звену информационной обработки [13]. Поэтому можно предположить, что негативные стимулы обладают большей биологической значимостью, в связи с чем мозговая система обработки информации в целом более чувствительна к негативным стимулам, они первыми привлекают избирательное внимание, сильнее активируют соответствующие зоны коры и быстрее обрабатываются.

Уменьшение ЛП компонентов N1, P2, N2 и P3 на эмоционально отрицательные стимулы было максимально в проекции лобных, центральных и теменных зон левого полушария, однако также были отмечены различия в лобных и теменных зонах правого полушария. Эти данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе указаниями на то, что в обработку эмоциональной информации в наибольшей степени вовлекаются лобно-височные [14, 15], а также центрально-теменные области коры [16]. Наибольшее количество достоверных изменений латентного периода компонентов ВП было отмечено в лобных зонах, что позволяет говорить о их большей по сравнению с другими зонами активации во время восприятия негативных стимулов. Показано, что переживание интенсивных эмоций сопровождается генерализованной активацией лобных областей, которая может, в частности, отражать относительно диффузное влияние подкорковых структур на кору и способствовать повышению готовности к восприятию значимых внешних стимулов [17]. Логично предположить, что восприятие и обработка эмоционально негативных стимулов связаны с усилением активности неспецифических восходящих влияний со стороны ретикуло-лимбического комплекса.

Результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что топографические особенности восприятия и обработки негативной эмоциональной информации проявляется в диффузной, но явно латерализованной активации коры больших полушарий. При этом наблюдается сдвиг корковой активации в сторону левого полушария, что, на первый взгляд, противоречит общепринятой теории о связи отрицательных эмоций с правым полушарием [14, 18]. Однако в настоящее время имеется основание считать, что преимущественная вовлечённость левого или правого полушария при эмоциях в значительной мере определяется характером когнитивной деятельности, которая при этом осуществляется [19]. Можно предположить, что

процессы восприятия и обработки негативной эмоциональной информации протекают с использованием преимущественно левополушарных аналитических стратегий с фиксацией когнитивных ресурсов на угрожающей информации, в отличие от правополушарных глобальных стратегий. Эффект левополушарного доминирования в обработке отрицательной эмоциональной информации согласуется с данными позитронно-эмиссионной томографии, указывающими на связь вызываемого в эксперименте ожидания угрожающих эмоционально отрицательных стимулов с активацией структур передних отделов левого полушария (орбитофронтальная кора, инсула, передняя часть поясной извилины) [20].

ВЫВОДЫ

1. В результате анализа временных характеристик компонентов вызванных ЭЭГ-потенциалов при предъявлении нейтральных и эмоционально отрицательных зрительных стимулов установлено, что компоненты N1, P2, N2 и P3 в ответ на отрицательные стимулы возникают с меньшим латентным периодом по сравнению с нейтральными, что может свидетельствовать о более сильной корковой активации и более быстрой обработке отрицательной эмоциональной информации.
2. Возникающая в ответ на отрицательные сигналы активация лобных, центральных и височных областей коры может быть связана с усилением активности неспецифических восходящих влияний со стороны ретикуло-лимбического комплекса.
3. Наблюдаемый сдвиг корковой активации в сторону левого полушария может говорить о том, что процессы восприятия и обработки негативной эмоциональной информации протекают с использованием преимущественно левополушарных аналитических стратегий.

Список литературы

1. Русалова М.Н. Отражение эмоционального напряжения в пространственной синхронизации биопотенциалов головного мозга человека / М.Н. Русалова // Журнал ВНД. – 1990. – Т. 40, № 2. – С. 254-259.
2. Афтанас Л.И.. Отражение проявления эмоций в вызванной ЭЭГ-синхронизации и десинхронизации / Л.И. Афтанас, А.А. Варламов, С.В. Павлов и др. // Российский физиол. журн. им. И.М.Сеченова. – 2002. – Т. 88, № 6. – С. 790-802.
3. Johnston V. Multiple P3s to emotional stimuli and their theoretical significance / V. Johnston, D. Miller, M. Burleson // Psychophysiology. – 1986. – V. 23, № 6. – P.684-694.
4. Kayser J. Event-related potential (ERP) asymmetries to emotional stimuli in a visual half-field paradigm / J. Kayser, C. Tenke, H. Nordby [et al.] // Psychophysiology. – 1997. – V. 34, № 4. – P.414-426.
5. Olofsson J.K. Affective picture processing: an integrative review of ERP findings / J.K. Olofsson, S. Nordin, H. Sequeira [et al.] // Biological Psychology. – 2008. – V. 77, № 3. – P. 247-265
6. Lang P.J. Looking at pictures: affective, facial, visceral, and behavioral reactions / P.J. Lang, M.K. Greenwald, M.M. Bradley [et al.] // Psychophysiology – 1993. – V. 30, №3. – P. 261-273.
7. Vogel E. K. The visual N1 component as an index of a discrimination process / E. K. Vogel, S. Luck // Psychophysiology. – 2000. – V. 37. – P. 190-203.
8. Daffner K. Regulation of attention to novel stimuli by frontal lobes: an event-related potential study / K.Daffner, M.Mesulam, L.Scinto [et al.] // Neuroreport. – 1998. – V. 9, № 5. – P. 787-791.

9. Garcia-Larrea L. Revisiting the oddball paradigm. Non-target vs. neutral stimuli and the evaluation of ERP attentional effects / L. Garcia-Larrea, A. Lukaszewicz, F. Mauguire // *Neuropsychologia*. – 1992. – V. 30, № 8. – P. 723-741.
10. Allison T. Electrophysiological studies of human face perception: I. Potentials generated in occipitotemporal cortex by face and non-face stimuli / T. Allison, A. Puce, D. Spencer // *Cereb. Cortex*. – 1999. – V. 9, № 5. – P. 415-430.
11. Hansen J.C. The temporal dynamics of human auditory selective attention / J.C. Hansen, S.A. Hillyard // *Psychophysiology*. – 1988. – V. 25, № 3. – P. 316-329.
12. Oades K.D. Frontal, temporal and lateralized brain function in children with attention-deficit hyperactivity disorder: a psychophysiological and neuropsychological viewpoint on development / K.D. Oades // *Behav. Brain Res.* – 1998. – V. 94, № 1. – P. 83-95.
13. Kutas M. Event-related brain potentials (ERPs) elicited by novel stimuli during sentence processing / M. Kutas, S.A. Hillyard // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* – 1984. – V. 425. – P. 236-241.
14. Ahern G. Differential lateralization for positive and negative emotion in the human brain: EEG spectral analysis / G. Ahern, G. Schwartz // *Neuropsychologia*. – 1985. – V. 23, № 6. – P. 745-755.
15. Sidorova O.A. Electroencephalographic and vegetative correlates of the mental reproduction of emotional states / O.A. Sidorova, M.B. Kostyunina, M.A. Kulikov // *Neurosci. and Behav. Physiol.* – 1992. – V. 22, № 6. – P. 475.
16. Collet L. Hemispheric lateralization of emotions: absence of electrophysiological arguments / L. Collet, R. Duclaux // *Physiol Behav.* – 1987. – V. 40, № 2. – P. 215-220.
17. Dawson G. Frontal electroencephalographic correlates of individual differences in emotion expression in infants: a brain systems perspective on emotion / G. Dawson // *Monogr. Soc. Res. Child. Dev.* – 1994. – V. 59, № 2-3. – P. 135-151.
18. Афтанас Л.И. Отражение проявления эмоций в вызванной ЭЭГ-синхронизации и десинхронизации / Л.И. Афтанас, А.А. Варламов, С.В. Павлов и др. // *Российский физиол. журн. им. И.М.Сеченова*. – 2002. – Т. 88, № 6. – С. 790-802.
19. Костандов Э.А. Когнитивная гипотеза полушарной асимметрии эмоциональных функций человека / Э.А. Костандов // *Физиология человека*. – 1993. – Т. 19, № 3. – С. 5-15.
20. Chua P, Krams M, Toni I, Passingham R, Dolan R. A functional anatomy of anticipatory anxiety / P. Chua, M. Krams, I. Toni [et al.] // *Neuroimage*. – 1999. – V. 9, № 6. – P. 563-671.

Коваленко Г.О., Чорний С.В., Корякин В.А., Павленко В.Б. Аналіз викликаних ЕЕГ-потенціалів в умовах негативної емоційної активації у людини: часові та топографічні характеристики // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 35-41.

Вивчали вплив емоційно негативних візуальних стимулів на часові та топографічні характеристики викликаних ЕЕГ-потенціалів людини. Показано, що компоненти N1, P2, N2 і P3 у відповідь на емоційно негативні стимули виникають з суттєво більш коротким латентним періодом, ніж на нейтральні. Зменшення латентного періоду вказаних компонентів було максимальним в проекції лобних, центральних та тім'яних зон лівої півкулі.

Ключові слова: викликані потенціали, латентний період компоненту, негативна емоційна активація.

Kovalenko A.A., Chernyj S.V., Koryakin V.A., Pavlenko V.B. Analysis of evoked EEG-potentials under emotionally aversive arousal condition: temporal and topographic characteristics // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 35-41.

Influence of emotionally negative visual stimuli on the temporal and topographic characteristics of evoked EEG-potentials was investigated. It's shown that N1, P2, N2 and P3 components under emotionally aversive condition appear with noticeably shorter latency than under emotionally neutral condition. Latency decrease was a maximum in the frontal, central and temporal areas of the left hemisphere.

Keywords: evoked potentials, component latency, emotionally aversive arousal condition.

Поступила в редакцію 15.04.2009 г.

УДК 581.524.12

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЦЕНОПОПУЛЯЦИЯХ *SALICORNIA PERENNANS* WILLD СООТНОШЕНИЕ КОНКУРЕНЦИИ И БЛАГОПРИЯТСТВОВАНИЯ

Котов С.Ф.

Ведущим фактором, влияющим на жизненность и рост *S. perennans*, является влажность почвы. Внутривидовая конкуренция снижает жизненность растений, влияет на форму роста и развитие. В системе биотических факторов конкуренция является доминирующей формой взаимодействий в ценопопуляциях *S. perennans* на континентальных солончаках; благоприятствование возможно лишь на ранних этапах вегетации.

Ключевые слова: континентальные солончаки, влажность, конкуренция, благоприятствование, *Salicornia perennans*.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействия между растениями вносят значительный вклад в распространение, состав, структуру и продуктивность растительных сообществ. Значимость биотических факторов в жизни растительных сообществ, в том числе и сообществ экстремальных мест обитания, в настоящий момент является неоспоримым фактом, подтвержденным многочисленными экспериментальными исследованиями [1, 2]. В системе межвидовых и внутривидовых взаимоотношений в фитоценозах засоленных мест обитания, обычно, примат отдается конкурентным взаимодействиям. Вместе с тем в ряде работ, выполненных в сообществах соляных маршей, помимо конкуренции отмечено наличие положительных взаимодействий, которые в итоге влияют на распределение популяций галофитов [3 – 9]. Исследования баланса отрицательных конкурентных и положительных взаимодействий в сообществах континентальных солончаков не проводились.

Подобные работы необходимы в плане разработки комплекса мер по фитомелиорации засоленных земель, площадь которых неуклонно увеличивается, как в Крыму, так и во всем мире [10].

Цель данного исследования заключалась в экспериментальном изучении системы взаимодействий в ценопопуляциях *Salicornia perennans* Willd., произрастающих в сообществах континентальных солончаков, на предмет определения соотношения конкуренции и благоприятствования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились в моноценозах ас. *Salicornietum purum* на побережье соленого озера Сасык, в течение вегетационного периода *S. perennans* (июль-октябрь), в 2001-2002 г.г. Сообщества занимают участки мокрых солончаков, относительно выровненные по рельефу, с рыхлыми песчаными, слабо

гумусированными, серого цвета почвами. Засоленность почвы избыточная, характерен хлоридный тип засоления – содержание Cl^- в поверхностном корнеобитаемом почвенном горизонте колеблется в диапазоне от 0,16 до 3,48%, содержание SO_4^{2-} – от 0,03 до 1,82%.

Были выделены четыре ценопопуляции *S. perennans*, в которых с периодичностью один раз в две недели отбирались растения для оценки показателей жизнестойкости (высота надземной части – h , диаметр стебля – d , воздушно-сухая масса – m). При отборе использовался метод ближайшего соседа [11], основанный на измерении расстояний между ближайшими растениями-соседями. Объем разовой выборки составлял 50 пар соседствующих растений.

Для оценки интенсивности конкурентных взаимодействий проводился эксперимент с удалением растений в границах фитогенного поля *S. perennans* [12]. Интенсивность взаимодействий регулировали путем удаления соседствующих особей в радиусе 2, 3 ...9 см от экспериментального растения. Вторая часть эксперимента проводилась также с удалением всех особей в границах фитогенного поля *S. perennans*, но при этом удаление проводили в пределах фитогенных полей двух соседствующих особей, растущих на расстоянии 2, 3 ...8 см друг от друга. Объем выборки в каждом из вариантов опыта составил 90 и 80 растений соответственно (по 10 растений в каждом из вышеуказанных отрезков градиента расстояния). В течение сезона вегетации в эксперименте снимались показатели метрических характеристик (h), фиксировались фенологические изменения без удаления растений; в конце вегетации растения извлекались из почвы и у них измеряли h , d , m .

Наблюдения за растениями сопровождалось определением полевой влажности почвы на глубине корнеобитаемого слоя.

Количественные данные обрабатывали стандартными методами математической статистики [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Галофитные сообщества в Крыму представлены суккулентно-травянистой, полукустарниковой и травянистой солончаковой формацией [14, 15]. *S. perennans* образует в составе суккулентно-травянистой растительности монодоминантные солеросовые сообщества, ценопопуляции *S. perennans* вместе с другими галофитами формируют солеросово-сведовые, солеросово-бассиновые, солеросово-триполиевые, солеросово-бескильничевые, солеросово-галимионовые и солеросово-петросимониевые сообщества.

Встречаются эти сообщества по понижениям прибрежной полосы, на ракушечно-песчаных солончаковых почвах, по берегам водоемов, по понижениям и западинам кос и на участках с сильным перевыпасом [15]. Суккулентно-травянистая галофитная растительность побережья оз. Сасык характеризуется преобладанием монодоминантных солеросовых сообществ с незначительным участием солеросово-сведовых ценозов.

Исследованные ценопопуляции образуют монодоминантные солеросовые сообщества различной плотности. Характер растительности территории, на которой проводили исследования, обусловлен экологией вида. *S. perennans*, по сравнению с

другими однолетними суккулентными галофитами, наиболее солеустойчив и проявляет более высокую толерантность к высокому содержанию влаги в почве и к периодическим затоплениям [16].

Жизненность однолетних суккулентных галофитов находится под контролем абиотических и биотических факторов [1, 2, 16]. В пределах солеустойчивости вида увлажнение является наиболее существенным фактором, влияющим на жизненность *S. perennans*. За исключение негативного влияния длительного затопления местообитаний *S. perennans* [17], повышение содержания влаги в почве благоприятно сказывается на жизненном состоянии *S. perennans*. Это хорошо прослеживается при элиминации ценотических воздействий путем удаления растений-конкурентов. Особи *S. perennans* в условиях эксперимента с удалением в популяции I, занимавшей экотоп с большей степенью увлажнения (полевая влажность почвы – 41%; популяция II – 10%; III – 27%; IV – 21%), имели достоверно ($P < 0,05$) более высокие показатели параметров жизненности по сравнению с растениями из популяций II – IV (табл. 1).

На фоне экологических факторов действуют факторы ценотические. К настоящему времени накоплено большое количество эмпирического материала, свидетельствующего о значимой роли ценотических факторов и, в первую очередь, внутривидовой и межвидовой конкуренции, в распределении, жизненности, развитии и продуктивности растений в сообществах галофитов [1, 2, 12].

В популяциях с наиболее высокой плотностью (III и IV) у растений наблюдается снижение жизненности, средние значения высоты, диаметра и массы особей в этих популяциях ниже, чем в популяциях I и II с меньшей плотностью (табл. 1). Фенологические фазы в популяциях высокой плотности наступают раньше и сокращаются по длительности, что ведет к общему сокращению продолжительности существования. В менее загущенных популяциях процесс ветвления начинается раньше: в конце июля в популяции II ветвящиеся особи составляют 60% от общего числа растений, а в загущенной популяции III только 16%. При этом в популяции II образовывались ветви первого и второго порядков, в популяции III – лишь ветви 1-го порядка. Конкуренция за ресурсы среды тормозит деятельность латеральных меристем и резко снижает образование боковых побегов и ветвей у растений. С увеличением плотности популяции растет процент особей «карликовой» формы (мелкие, практически не ветвящиеся особи) и снижается процентное содержание мощных сильно ветвящихся от основания особей «кустарниковой» формы (от 76% в популяции II до 38% в популяции III).

Интенсивность внутривидовой конкуренции, которую испытывает отдельная особь, на самом деле не определяется плотностью популяции в целом. Скорее она зависит от того, насколько данная особь вытесняется и подавляется ближайшими соседями [18]. Чем ближе расположены два растения друг к другу, тем сильнее их взаимоугнетение, т.е. напряженность конкурентных взаимодействий коррелятивно связана с расстоянием между двумя растениями, конкурирующими за один и тот же ресурс [19].

В эксперименте с удалением ближайших соседей – конкурентов в границах фитогенного поля *S. perennans*, в результате снятия конкурентного пресса, улучшается жизненность экспериментальных растений. Средние параметры

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЦЕНОПОПУЛЯЦИЯХ *SALICORNIA PERENNANS* WILLD

жизненности этих растений в 2,0 – 2,5 раза превышают средние значения аналогичных параметров в контроле (табл. 1).

Таблица 1.
Морфометрические параметры жизненности *S. perennans* в популяциях разной плотности ($\bar{x} \pm S\bar{x}$)

Популяции	Параметры жизненности					
	Высота, мм		Диаметр, мм		Масса, г	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
I	105,4±3,8	136,4±7,7	0,97±0,03	1,35±0,04	0,25±0,02	0,37±0,03
II	87,6±2,6	107,3±4,3	0,91±0,04	1,11±0,02	0,20±0,02	0,32±0,03
III	75,3±2,6	116,0±4,8	0,63±0,02	1,23±0,03	0,10±0,01	0,33±0,04
IV	74,8±2,5	127,0±1,36	0,65±0,02	1,28±0,02	0,09±0,01	0,31±0,02

Растения на конкурентное давление со стороны соседей реагируют потерями в массе. В табл. 2 отражены относительные потери в массе у растений в популяциях разной плотности в конце сезона вегетации. Индекс конкуренции, отражающий отношение разницы средней массы растения в эксперименте и средней массы растения в контроле к средней массе экспериментальных растений [20], показывает нарастание напряженности конкуренции с увеличением плотности популяции (табл. 2). Относительные потери в массе у растений в наиболее загущенных популяциях III и IV, в 1,5 -2 раза выше по сравнению с потерями в массе у растений популяций I и II. Аналогичный тренд наблюдается и в величине коэффициента корреляции расстояния между ближайшими растениями конкурентами и массой растения, испытывающего конкурентное воздействие со стороны ближайшего соседа.

Таблица 2.
Некоторые популяционные характеристики и показатели напряженности конкуренции в ценопопуляциях *S. Perennans* ($\bar{x} \pm S\bar{x}$)

Популяция	Среднее расстояние между растениями, мм	Коэффициент корреляции	Индекс конкуренции
I	10,4±0,5	0,30±0,02	0,44
II	11,4±0,6	0,24±0,06	0,42
III	7,1±0,4	0,38±0,01	0,73
IV	5,1±0,3	0,45±0,05	0,86

Конкуренция не является единственной формой взаимодействия между организмами, в том числе и между растениями [18, 21]. В ряде работ отмечено наличие взаимоблагоприятствования в сообществах галофитов [6]. К этому типу взаимодействий следует отнести и «эффект группы» [22]. Эффект группы возникает уже в случае двух взаимодействующих особей или во всяком случае в небольших

группах растений и проявляется в устойчивости, стабилизации и активном функционировании группы в целом при всех возникающих частых неблагоприятных воздействиях и отклонениях у отдельных особей.

В опыте, для исследования эффекта группы, когда вокруг двух растений, расположенных друг от друга на различном расстоянии ($L = 2,3...8$ см) были удалены все соседствующие особи в радиусе 8 – 9 см, была смоделирована ситуация с элиминацией влияния всех растений, кроме одного. Интенсивность взаимодействия двух растений-соседей пошагово задавалась изменением расстояния между ними. В табл. 3 отражены параметры жизненности растений, на которые воздействовал ближайший сосед, в начале и в конце вегетационного периода *S. perennans*.

Таблица 3.

Параметры жизненности *S. perennans* в опыте с удалением соседних растений ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Расстояние до ближайшего соседа, мм	Начало вегетации 24.06.02	Конец вегетации 09.09.02	
	Высота, мм	Высота, мм	Масса, г
20	45,0±0,4	101,6±0,9	0,42±0,17
30	41,7±0,4	111,7±0,7	0,51±0,16
40	43,7±0,4	107,7±1,1	0,56±0,13
50	49,2±0,4	105,5±0,8	0,48±0,12
60	49,4±0,6	113,1±1,1	0,56±0,12
70	44,4±0,3	101,8±0,9	0,42±0,10
80	47,8±0,4	105,8±0,7	0,44±0,08

В начале вегетационного сезона, в эксперименте, подбирались растения с одинаковой жизненностью (приблизительно одинаковой высоты); в конце вегетации между высотой и массой экспериментальных особей, растущих на разном расстоянии от ближайшего соседа, достоверных различий выявлено не было ($P > 0,05$). Это свидетельствует о том, что все экспериментальные особи находились в одинаковых экологоценотических условиях и, при выровненности экотопического фона, биотических взаимодействий (конкуренция и благоприятствование) со статически значимым эффектом между ними не наблюдалось. Предполагаемое положительное влияние «эффект группы» было элиминировано экспериментально, путем удаления всех растений в границах фитогенного поля *S. perennans* (окружность радиусом 8 см). Отрицательное влияние со стороны ближайшего соседа-конкурента значимо не снижало жизненность растений в силу достаточного количества ресурсов (потребление ресурсов вне перекрытия зон изъятия), а также отсутствия диффузной конкуренции, которая часто усиливает негативное влияние соседей-конкурентов.

Анализ ростовых процессов (расчет абсолютной и относительной скоростей роста с построением кривых роста) показал, что все растения, вне зависимости от расстояния до ближайшего соседа, характеризуются одинаковой скоростью роста в

аналогичных временных отрезках, что указывает на отсутствие биотических взаимодействий.

В эксперименте, где вокруг одной особи в радиусе 2, 3...9 см удаляли всех соседей, ростовые процессы протекали иным образом. В начале вегетации происходит резкое увеличение скорости роста во всех вариантах опыта; наибольшего значения относительная скорость роста достигает в вариантах опыта с удалением соседних растений в радиусе 2 – 5 см. Затем у этих особей происходит резкое снижение всех ростовых показателей.

Более высокая интенсивность ростовых процессов в начале вегетации у растений ближе находящихся к своим соседям (вариант с удалением соседних особей в радиусе 2 – 5 см), очевидно, происходит вследствие положительного влияния со стороны группы растений, т.е. наблюдается самоблагоприятствование. Происходит частичное затенение почвы, сглаживаются колебания температуры над ее поверхностью. Подобные явления часто отмечаются в растительных сообществах [21]. С течением времени популяции достигают пороговой плотности, интенсивность конкурентных взаимоотношений возрастает и, наряду с процессами самоизреживания, отмечается угнетение растений. В конце вегетационного периода средняя масса растений в группе с удалением конкурентов в радиусе 2 – 7 см составила $0,23 \pm 0,03$ г, средняя масса растений в группе с удалением конкурентов в радиусе 8 – 9 см – $0,57 \pm 0,10$ г.

В данном эксперименте, как следствие эффекта плотности, происходит изменение морфологических форм особей *S. perennans*. С увеличением удаленности растения от группы происходит увеличение количества ветвей; особи находящиеся от группы на расстоянии 2 – 4 см не только позже приступают к ветвлению, но и не формируют ветви второго порядка.

Экспериментальное исследование соотношения конкуренции и благоприятствования в моноценозах *S. perennans* на континентальных солончаках показало, что в качестве фактора значимо оказывающего влияние на распределение, жизненность и рост *S. perennans* может рассматриваться только конкуренция. Самоблагоприятствование в экстремальных местообитаниях рядом исследователей может проявляться в результате создания новых микроместообитаний – растения-няньки, расселение экотопов другими видами растений, создание микрорельефа и т.п. [6, 7, 24]. Гетерогенность в распределении однолетних галофитных растений по видовому составу, по жизненности, продуктивности, в условиях континентальных солончаков, может быть достигнута при наличии уже имеющихся микроместообитаний.

ВЫВОДЫ

1. В условиях одинаковой степени засоления субстрата ведущим абиотическим фактором, влияющим на жизненность растений в ценопопуляциях *S. perennans*, является содержание влаги в почве; с ростом влагообеспеченности жизненность растений улучшается.
2. Конкуренция значимо снижает параметры жизненности *S. perennans*, влияет на форму роста и развитие растений.

3. На континентальных солончаках, в монодоминантных сообществах *S. perennans*, конкуренция является преобладающей формой взаимодействий между растениями; отношения благоприятствования возможны лишь на ранних стадиях развития *S. Perennans*.

Список литературы

1. Ungar I.A. Are biotic factors significant in influencing the distribution of halophytes in saline habitats? / Ungar I.A. // Bot. Rev. – 1998. - № 2. – P. 176 – 199.
2. Котов С.Ф. Экспериментальное изучение взаимодействий между растениями в сообществах однолетних галофитов / Котов С.Ф. // Вісник Запорізького державного університету. – 2004. - № 1. – С. 98 – 103.
3. Bertness M.D. Interspecific interactions among high marsh perennials in a New England salt marsh / Bertness M.D. // Ecology. – 1991. - № 1. – P. 125-137.
4. Bertness M.D. Competition and facilitation in marsh plants / M.D. Bertness, S.W.Shumway // American Naturalist. – 1993. - № 142. – P. 718 -724.
5. Castellanos E.M. Nucleation and facilitation in saltmarsh succession: interactions between *Spartina maritime* and *Arthrocnemum perenne* / E.M.Castellanos, M.E. Figueroa, A.J. Davy // J.Ecol. – 1994. - № 2. – P. 234 – 248.
6. Bertness M.D. The role of positive interactions in communities: lessons from the intertidal habitats // M.D.Bertness, G. H. Leonard // Ecology. – 1997. - № 7. – P. 1976 – 1989.
7. Hacker S.D. The role of positive interactions in the plant species diversity of salt marsh communities / S.D. Hacker, M.D.Bertness // Ecology. – 1999. - № 7. – P. 2064 -2073.
8. Bruno J. Including positive interactions in ecological theory / J.Bruno, J.J.Stakowitz, M.D.Bertness // Trends in Ecol. and Evol. – 2003. – V. 18. – P. 119 -125.
9. Balance between facilitation and resource competition determines biomass-density relationships in plant populations / Cheng – Jin Chu, Fernando T. Maestre, Sa Xiao, J. Weiner et al. // Ecol. Letters. – 2008. – № 11. – P. 1189 – 1197.
10. Шамсутдинов З.С. Биологическая мелиорация: концепция и перспективы / З.С.Шамсутдинов // Мелиорация и водное хозяйство. - 1993. - №6. – С. 12 – 14.
11. Cottam G. The use of distance measures in phytosociological sampling / G. Cottam, J.T. Curtis // Ecology. – 1956. - № 3. – P. 451 – 460.
12. Котов С.Ф. Механизмы конкуренции в сообществах однолетних суккулентных галофитов / Котов С.Ф.// Укр. бот. журн. – 2001.- № 4. – С. 465 – 470.
13. Урбах В.Ю. Биометрические методы / Урбах В.Ю. - М.: Наука, 1964. – 415 с.
14. Галофітна рослинність / [Дубина Д.В., Дзюба Т.П., Нойгозлова З. та ін.]; відп. ред. Ю.Р.Шеляг-Сосонко. – К.: Фітосоціоцентр, 2007. – 315 с.
15. Багрикова Н.А. Распространение и структура сообществ однолетних суккулентных галофитов в центральной и восточной части Крымского Присивашья / Н.А. Багрикова, С.Ф.Котов // Уч. зап. Таврич. нац.ун-та. - 2003. - Т.16 (55) ,№2 . – С.3-13.
16. Penning S.C. Salt marsh plant zonation: the relative importance of competition and physical factors / S.C.Penning, R.M.Callaway // Ecology. – 1992. – № 2. – P. 681 – 690.
17. Keiffer S.H. Effects of salinity and water logging on growth and survival of *Salicornia europaea* L. an inland halophyte / С.Н. Keiffer, В.С.МсCarthy, I.A Ungar // Ohio J. Sci. – 1994. - №3. – P. 70 – 73.
18. Бигон М. Экология. Особи популяції і сообщества: В 2-х т. Т.1. / Бигон М., Харпер Дж., Таунсенд К.; пер с англ под. ред. А.М. Гилярова. – М.: Мир, 1989. – 667 с.
19. Котов С.Ф. Количественный анализ взаимодействий в ценопопуляциях некоторых галофитных растений / Котов С.Ф. // Укр. ботан. журн. – 1997. –№ 1. – С. 57 – 62.
20. Grace J. B. On the measurement of plant competition intensity / Grace J. B. // Ecology.–1995. – № 1.- P. 305 –308.
21. Ипатов В.С. Классификация отношений между растениями в сообществах / В.С. Ипатов, Л.А. Кирикова // Бот. журн. – 2000. – № 7. – С. 92 – 100.
22. Титов В.Ю. Эффект группы у растений / Титов В.Ю. – Л.: Наука, 1978. - 151 с.

23. Tewksbery J.J. Positive interactions under nurse-plants: spatial scale, stress gradients and benefactor size / J.J. Tewksbery, J.D. Lloyd // *Oecologia*. – 2001. – № 3. – P. 425 – 434.
24. Varty A.K. How waterlogged microsites help an annual plant persist among salt marsh perennials / A.K. Varty, J.B. Zedler // *Estuaries and Coasts*. – 2008. – № 31. – P. 300 – 312.

Котов С.Ф. Взаємодії в ценопопуляціях Salicornia perennans Willd.: співвідношення конкуренції і сприяння // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 43-49.

Провідним чинником, що впливає на життєвість і зростання *S. perennans*, є вологість ґрунту. Внутрішньовидова конкуренція знижує життєвість рослин, впливає на форму зростання і розвиток. У системі біотичних чинників конкуренція є домінуючою формою взаємодій в ценопопуляціях *S. perennans* на континентальних солончаках; сприяння можливе лише на ранніх етапах вегетації.

Ключові слова: континентальні солончаки, вологість, конкуренція, сприяння, *Salicornia perennans*.

Kotov S.F. Interactions in coenopopulations of Salicornia perennans Willd.: competition vs. facilitation // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry»*. – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 43-49.

The main factor, influencing on vitality and growth of *S. perennans*, is humidity of soil. An intraspecific competition reduces vitality of plants, influences on the form of growth and development. In the system of biotic factors the competition is the dominant form of interactions in coenopopulations of *S. perennans* on inland saline habitats; facilitation is possible only on the early stages of vegetation.

Keywords: inland saline habitats, humidity, competition, facilitation, *Salicornia perennans*.

Поступила в редакцію 18.04.2009 г.

УДК 612.825.1:[612.821.1-2]

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА С ЭЭГ-ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ЕГО ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ПОКОЯ

Крижановский С. А., Зима И. Г., Тукаев С. В., Чернинский А. А.

Проведен поиск ЭЭГ-характеристик состояния покоя человека, по которым можно было бы делать предположения об эффективности и особенностях его дальнейшей адаптации к различным когнитивным нагрузкам. Показано, что при выполнении как мнемонических, так и сенсомоторных заданий результативность деятельности находилась в обратной зависимости от мощности колебаний ЭЭГ-диапазона 9,5-10,5 Гц в левом лобном отведении в состоянии покоя.

Ключевые слова: ЭЭГ, состояние покоя, память, сенсомоторная реакция.

ВВЕДЕНИЕ

Любая деятельность человека разворачивается на фоне определенного функционального состояния его нервной системы, которое может быть оценено по параметрам ЭЭГ. Показано, что ряд индивидуальных ЭЭГ-характеристик может обеспечивать прогноз особенностей ответа на последующие изменения в окружающей среде [1, 2]. Однако в исследованиях различных типов мозговой активности человека чаще всего применяется сопоставление спектрально-мощностных характеристик ЭЭГ во время выполнения различных заданий с характеристиками исходного состояния [3 – 5]. Как правило, типологические и ситуативные особенности самого исходного состояния при этом не используются, что может приводить к «маскировке» некоторых реакций, имеющих противоположную направленность у разных испытуемых. Так, показано, что при выполнении заданий на комплексную обработку информации интроверты демонстрируют реакцию синхронизации, тогда как для экстравертов характерна десинхронизация ЭЭГ [6]. В таких ситуациях целесообразным, на наш взгляд, представляется использование критериев, которые позволили бы учесть индивидуальные особенности мозгового обеспечения различных видов деятельности.

В связи с этим целью нашего исследования было выявление универсальных ЭЭГ-характеристик состояния покоя человека, по которым можно было бы судить об эффективности и особенностях его последующей адаптации к различным когнитивным нагрузкам. В данной работе анализ связи результативности деятельности обследуемых с ЭЭГ-характеристиками их исходного функционального состояния (ФС) проводили в двух сериях тестов – с выполнением простой сенсомоторной реакции на звуковой раздражитель и с тестом на определение объема кратковременной памяти. В первом случае обследуемыми выполнялась деятельность автоматизированного типа, требующая привлечения сознательного контроля (т.е. определенной концентрации внимания) [3], однако не включающая переключения внимания, вербального анализа и запоминания

сенсорной информации, поскольку отсутствовала вариабельность стимульного материала. В то же время, как известно, выполнение мнемонического теста базируется на использовании названных когнитивных функций [4]. Кроме того, как указывает Дж. Канеман, задача, которая вызывает интенсивную нагрузку на кратковременную память, обязательно задает жесткий временной дефицит [7]. Таким образом, вторая серия тестов была более сложной нагрузкой, поскольку характеризовалась одновременно и более высокими требованиями к ресурсам нервной системы, и большим информационным насыщением задачи.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании в качестве испытуемых приняли участие 48 добровольцев – студентов Киевского национального университета возрастом от 18 до 22 лет, обоих полов. Во время обследования они находились в затемненной звукоизолированной камере, в кресле в удобном положении полулежа с закрытыми глазами. В двух отдельных группах были проведены обследования с регистрацией ЭЭГ при выполнении простой сенсомоторной реакции на звуковой раздражитель (СМР, n=21) и во время тестирования объема кратковременной памяти (n=27). Во всех сериях обследований запись ЭЭГ осуществляли каждую минуту в виде отдельных 20-секундных проб.

В начале каждого опыта на протяжении трех минут записывали ЭЭГ в состоянии покоя.

Затем испытуемые первой группы получали инструкцию: “В ответ на звуковой сигнал как можно быстрее нажимайте на клавишу большим пальцем правой руки”, после чего начиналось выполнение теста. В качестве сигнала использовали звуковой тон (1000 Гц, 60 Дб), интервалы между стимулами составляли 3 ± 1 с, в случайном порядке. Выполнение аудиомоторной реакции длилось 10 минут. Регистрацию латентных периодов (ЛП) СМР проводили при помощи измерителя последовательных реакций ИПР-01.

Во второй группе после записи ЭЭГ в состоянии покоя испытуемому давалась инструкция: “Вы должны запоминать продиктованные слова и повторять их вслух после соответствующей команды”, после чего начиналось тестирование. Все использованные в тесте слова имели малое количество слогов (один или два), были существительными в именительном падеже единственного числа и обозначали конкретные предметы. В каждой пробе предъявлялось 10 слов в темпе 1 слово за 2 с, слова в разных пробах не повторялись. Тест на объем кратковременной памяти выполнялся пять раз и состоял из последовательных этапов: запоминание слов (этап “запоминание”, 20 с), удержание слов в памяти (этап “удержание”, 20 с), воспроизведение слов, которые удалось запомнить (7-15 с). Между отдельными выполнениями теста делалась пауза продолжительностью 20 с (этап “пауза”). Во время повторения обследуемым слов ЭЭГ не записывали из-за многочисленных артефактов, на всех других этапах регистрировали ЭЭГ в виде отдельных 20-секундных проб.

Регистрацию и первичный анализ ЭЭГ проводили с помощью электроэнцефалографического комплекса НейроКом (ХАИ-Медика, Украина). ЭЭГ регистрировали от симметричных лобных (F3, F4), теменных (P3, P4), затылочных

(O1, O2) и височных (T3, T4) отведений по международной схеме 10-20 %. В качестве референтного использовали объединенный ушной электрод. Частота дискретизации сигнала составляла 100 Гц. После удаления артефактных фрагментов анализ спектрального состава отдельных реализаций ЭЭГ проводили с помощью быстрого преобразования Фурье (эпоха анализа 5.12 с, перекрытие эпох – 87.5 %, количество эпох в отдельной реализации – не менее 20). Полученные спектрограммы усредняли для однотипных реализаций ЭЭГ. Определяли значения спектральной плотности мощности (СПМ, мкв²/Гц) [4] всех частот от 0,2 Гц до 25 Гц с шагом 0,2 Гц. Корреляционный анализ осуществляли с использованием рангового критерия Спирмена. Для сравнения данных в независимых выборках применялся критерий Манна-Уитни. В качестве значимых рассматривались отличия и коэффициенты корреляций, для которых $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В опытах с СМР показателем результативности деятельности было среднее значение ЛП за все 10 мин. Нами был проведен корреляционный анализ взаимосвязей этого показателя с СПМ каждой из частот спектрограммы ЭЭГ исходного состояния покоя в диапазоне 0,2-25 Гц. Общее количество проанализированных пар показателей для восьми отведений составило 1000, в связи с чем привести их в рамках данной статьи не представлялось возможным, и мы ограничились только достоверными связями. Оказалось, что лишь 24 пары показателей характеризовались уровнем значимости взаимосвязи $p < 0,05$ (таблица 1.1). Следует обратить внимание на тот факт, что зависимости этих показателей были довольно высоким – значения коэффициентов корреляции колебались от 0,52 до 0,68. Наибольшее количество связей было обнаружено для левого лобного отведения (F3), и большинство из них касались β -диапазона. Это дает нам возможность предположить, что функциональное состояние данного участка неокортекса могло иметь решающее значение для эффективности перехода от состояния покоя к выполнению СМР.

Общая же картина взаимосвязей указывает на то, что минимальная величина ЛП (а значит, наилучшая результативность) наблюдалась у испытуемых, для которых были характерны низкие значения мощности ряда частот β -диапазона в левом лобном отведении и высокий уровень α -активности в левом теменном и правых теменном, затылочном и височном отведениях.

Интересно, что взаимосвязи скорости сенсомоторной реакции с мощностью α -активности ограничивались диапазоном 11,52-12,11 Гц, причем наибольшее их количество отмечалось в областях, примыкающих к сенсомоторным зонам неокортекса. Не исключено, что именно исходным функциональным состоянием последних и обуславливалась обнаруженная связь. Аргументом в пользу такого предположения могут служить данные о том, что стимуляция при помощи биологической обратной связи так называемого μ -ритма («сенсомоторного ритма» – колебаний частотой 12-15 Гц), уменьшала у страдающих эпилепсией пациентов не только количество и длительность припадков, но и проявления гиперактивности [8].

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Показано также, что аналогичная процедура у здоровых детей повышала эффективность прохождения корректурных тестов [9].

И наконец, существуют данные о том, что сознательное подавление приобретенной моторной активности сопровождается достоверным приростом мощности колебаний 11-13 Гц, что позволило авторам рассматривать данную ритмическую активность в качестве проявления тормозных механизмов моторной системы [10]. Таким образом, основываясь на этих данных и результатах наших исследований, можно предположить, что средняя величина латентного периода СМР определенным образом зависит от исходного состояния сенсомоторных зон коры, которая может быть оценена по уровню СПМ ЭЭГ-частот 11,52-12,11 Гц.

Таблица 1.

Значимые коэффициенты корреляций по ранговому критерию Спирмена между средним уровнем ЛП СМР и значением СПМ ЭЭГ-частот в исходном состоянии покоя (n=27)

А: лобные и теменные отведения							
F3		F4		P3		P4	
У, Гц	k (p)	υ, Гц	k (p)	υ, Гц	K (p)	υ, Гц	k (p)
0.98	-0.56 (0.03)	0.39	-0.53 (0.038)	3.71	-0.55 (0.032)	11.33	-0.55 (0.034)
9.77	0.52 (0.042)	0.78	-0.58 (0.025)	11.52	-0.58 (0.025)	11.52	-0.57 (0.027)
18.75	0.56 (0.032)	18.95	0.68 (0.008)	11.72	-0.55 (0.033)	11.72	-0.57 (0.027)
18.95	0.54 (0.035)	-	-	11.91	-0.57 (0.027)	11.91	-0.59 (0.023)
21.29	0.53 (0.042)	-	-	-	-	12.11	-0.63 (0.014)
21.68	0.66 (0.011)	-	-	-	-	-	-
22.27	0.63 (0.014)	-	-	-	-	-	-
Б: затылочные и височные отведения							
O1		O2		T3		T4	
У, Гц	k (p)	υ, Гц	k (p)	υ, Гц	k (p)	υ, Гц	k (p)
0.98	-0.54 (0.035)	0.98	-0.56 (0.03)	-	-	11.52	-0.52 (0.045)
-	-	12.11	-0.56 (0.029)	-	-	-	-
-	-	23.44	-0.52 (0.043)	-	-	-	-

Во второй группе испытуемых, с которой проводилось тестирование объема кратковременной памяти, мы не могли применить корреляционный анализ, так как показатель результативности (среднее количество слов, которое человек запоминал) носил дискретный характер. В связи с этим, опираясь на среднее по выборке значение данного показателя, а именно 6 слов из 10, было выделено две подгруппы испытуемых – с высокой (запоминали более 6 слов) и низкой (6 и менее слов) результативностью выполнения данного теста. У представителей выделенных таким образом подгрупп мы при помощи критерия Манна-Уитни сопоставили величины СПМ частот ЭЭГ, записанной в исходном состоянии покоя.

Выяснилось, что для данного типа деятельности общее количество факторов состояния покоя, которые влияли на результативность деятельности, ещё меньше, чем в предыдущей группе. В частности, не было обнаружено никаких значимых отличий для симметричных теменных и затылочных зон неокортекса, тогда как для сенсомоторной деятельности их исходное состояние имело, очевидно, решающее значение (см. табл. 1). Достоверная разница в СПМ некоторых частот была выявлена лишь для симметричных лобных и височных отведений (рис. 1).

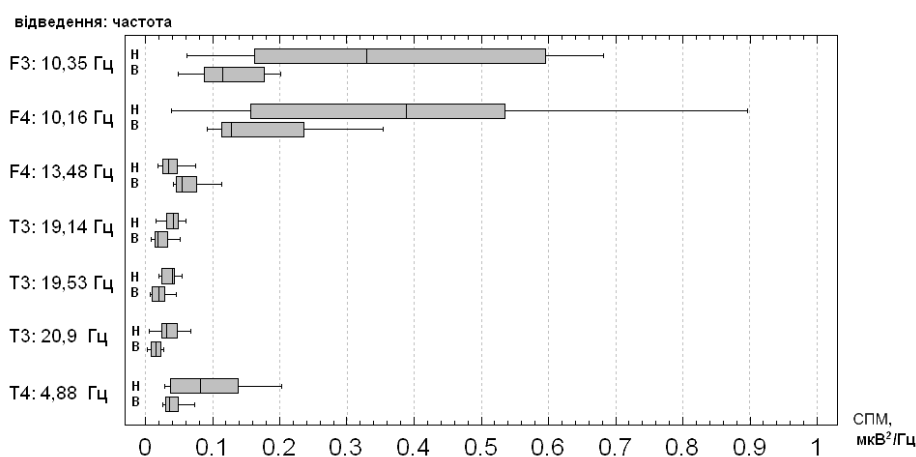


Рис. 1. Спектральная плотность мощности (СПМ) ЭЭГ-частот в исходном состоянии покоя в подгруппах с низкой (Н) и высокой (В) результативностью прохождения теста на объем кратковременной памяти.

Примечание:

- 1) на рисунке представлены медианы, верхние и нижние квартили, минимумы и максимумы;
- 2) показаны только пары, для которых $p < 0,05$.

Обращает на себя внимание значительное отличие между представителями подгрупп с высоким и низким показателем запоминания по исходному уровню СПМ в левой височной области коры сразу нескольких частот β -диапазона. Как видно из рис. 1, у людей запоминавший 6 и менее слов, регистрировалась более выраженная β -активность в отведении Т3 в исходном состоянии покоя. Принимая это во внимание, интересно вспомнить, что снижение активности в височных

слуховых областях неокортекса интерпретируется как отражение слухового прайминга [11]. Таким образом, не исключено, что продемонстрированные нами отличия характеризуют специфику функционального состояния центральных звеньев слухового анализатора, связанную с готовностью к дальнейшему направленному восприятию и запоминанию информации. Такая закономерность, по нашему мнению, позволяет определенным образом прогнозировать эффективность перехода к деятельности, однако необходимо учитывать тот факт, что в таком случае данный показатель является сенсорно-специфическим и не может использоваться для задач, не связанных с анализом слуховой информации.

Если сопоставить данные по тесту на объем кратковременной памяти (рис. 1) с результатами корреляционного анализа, проведенного для серии исследований с СМР (табл. 1), становится очевидным, что большинство связей результативности и показателей исходного функционального состояния мозга не совпадают для этих двух типов деятельности.

Можно констатировать, что более простая, легкая нагрузка (в данном случае – сенсомоторная) в большей степени зависит от исходного состояния мозговых систем, чем более сложная. Другими словами, возрастание информационной насыщенности задания и его требований к ресурсам нервной системы уменьшают возможность прогнозирования эффективности его выполнения по параметрам исходного функционального состояния мозга.

С другой стороны, среди проанализированных показателей был найден и такой, для которого выявлялись схожие взаимосвязи в обоих тестах. Им оказался исходный уровень СПМ «среднечастотных» α -колебаний в левом лобном отведении. В исследованиях с СМР было показано, что у людей с более высокими фоновыми значениями СПМ 9,77 Гц ЛП СМР был более длительным. Напомним, что высокие значения латентного периода реакции говорят о низкой эффективности деятельности. Подобные результаты были получены и для теста на объем кратковременной памяти: у лиц с низкими показателями запоминания были зарегистрированы достоверно более высокие значения СПМ для частоты 10,35 Гц.

По нашему мнению, в основе обеих выявленных связей могут лежать одни и те же механизмы. Показано, что узкая полоса ЭЭГ-частот 9,5-10,5 Гц может рассматриваться как среднечастотный α -диапазон, мощность которого определенным образом обуславливается индивидуально-типологическими характеристиками человека [12]. С другой стороны, динамические характеристики колебаний данного диапазона отражает активационное обеспечение мозга в принципиально различных функциональных состояниях – активного бодрствования [13], стадии сонных веретен и REM-фазы сна [5].

Таким образом, среди всех проанализированных ЭЭГ-характеристик исходного состояния покоя только мощность колебаний 9,5-10,5 в левой лобной зоне коры влияла на эффективность дальнейшей деятельности независимо от степени информационной насыщенности задания. Топография этой связи является, в определенной степени, весьма ожидаемой, принимая во внимание общую интегративную функцию фронтальной коры. Так, описано участие этой области в формировании моторных ответов на релевантные события (“top-down control”) [14].

Кроме того, было показано, что поражение лобных зон ведет к снижению интенсивности мозговых реакций на неожиданные и нестандартные стимулы [15], т.е. данная область является также ключевой в системе восходящего (“bottom-up”) контроля и имеет решающее значение для реализации функции внимания. Что же до специфических функций собственно левой лобной доли, то в данном случае необходимо вспомнить о её участии в оценке аффективных составляющих сенсорной информации – опять-таки, в рамках системы внимания [16].

Известно, что пациенты с поражениями лобных долей сохраняют способность двигаться, общаться, распознавать сложные объекты и запоминать новую информацию. В то же время у них наблюдаются различные расстройства восприятия и структуры личности – например, нарушение «образа Я», мания величия, конфабуляция [17]. По данным fMRI, среди функциональных нейронных комплексов состояния покоя выделяется в частности один, связанный с медиально-вентральной префронтальной корой и гиппокампом, который обеспечивает процессы самоидентификации [18]. Как отмечает Э. Голдберг, фронтальная кора играет центральную роль в формировании цели и задач, а также «отбирает» и координирует необходимые для их достижения когнитивные функции, и она же отвечает за оценку успешности поведения. Таким образом, все системные реакции, связанные с сознательной деятельностью, протекают у здорового человека под обязательным контролем этой части неокортекса, и потому её функциональное состояние действительно может сказываться на эффективности различных типов деятельности, отличающихся по интенсивности нагрузки, модальности, степени вовлечения различных функций мозга и т.д.

Из приведенных выше данных следует, что базисом обнаруженной нами связи может быть системообразующая, интегративная роль лобной коры в сенсорной, аналитической и мотивационно-эмоциональной деятельности мозга. Именно такой универсальностью функций может объясняться тот факт, что особенности исходного состояния левой фронтальной коры обуславливают, по крайней мере частично, специфику мозгового обеспечения дальнейшей поведенческой активности независимо от её типа.

ВЫВОДЫ

1. Величина латентного периода аудиомоторной реакции находится в обратной зависимости от исходной мощности ЭЭГ-диапазона 11,52-12,11 Гц в теменных зонах правого полушария.
2. Эффективность запоминания слов выше у индивидов, для которых в исходном состоянии покоя характерен меньший уровень β -активности в левом височном отведении на частотах 19-21 Гц.
3. Качество выполнения и сенсомоторного и мнемонического тестов связано с исходным состоянием левой лобной зоны неокортекса, которое может быть оценено по мощности колебаний ЭЭГ-диапазона 9,5-10,5 Гц.

Список литературы

1. Кирой В. Н. Механизмы формирования функционального состояния мозга человека / Кирой В. Н. – Ростов-н/Д : Изд-во Ростовского ун-та, 1991. – 192 с.
2. Шукин Т. Н. ЭЭГ прогноз успешности выполнения психомоторного теста при снижении уровня бодрствования: анализ результатов исследования / Т. Н. Шукин, В. Б. Дорохов, А. Н. Лебедев, Е. В. Луценко // Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. – Краснодар : КубГАУ. – 2004. – Т. 6, № 4. – 5 с. – Режим доступа к журн. : <http://ej.kubagro.ru/2004/04/22/p22.asp>
3. Данилова Н. Н. Частотная специфичность осцилляторов гамма-ритма. / Данилова В. Н. // Российский психологический журнал. – 2006. – Т. 3, № 2. – С. 35-60.
4. Niedermeyer E. Electroencephalography / Niedermeyer, Ernst; da Silva, Fernando Lopes. – Lippincott Williams & Wilkins, 2005. – 1256 p.
5. Esposito M. J. Reduced Alpha power associated with the recall of mentation from Stage 2 and Stage REM sleep / Esposito M. J, Nielsen T. A., Paquette T. // Psychophysiology. – 2004. – V. 41, № 2. – P. 288-297.
6. Fink A. Extraversion and cortical activation: effects of task complexity / Fink A., Neubauer A. C. // Personality and Individual Differences. – 2004. – V. 36. – P. 333-347.
7. Канеман Д. Внимание и усилие / Дэниэл Канеман – М. : Смысл, 2006. – 287 с.
8. Sterman M. B. Sensorimotor EEG operant conditioning: Experimental and clinical effects / M. B. Sterman // Pavlov. J. Biol. Sci. – 1977. – V. 12, № 2. – P. 63-92.
9. Луцок Н. В. Модуляция внимания у здоровых детей с помощью сеансов обратной связи по характеристикам ЭЭГ / Н. В. Луцок, Е. В. Эйсмонт, В. Б. Павленко // Нейрофизиология. – 2006. – Т. 38, №5/6. – С. 458-465.
10. Knyazev G. G. Motivation, emotion, and their inhibitory control mirrored in brain oscillations / Knyazev G. G. // Neuroscience and biobehavioral reviews. – 2007. – V. 31, № 3. – P. 377-395.
11. Nakamura K. Task-specific change of unconscious neural priming in the cerebral language network / Nakamura K., Dehaene S., Jobert A., Le Bihan D., Kouider S. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2007. – V. 104, № 49. – P. 19643-19648.
12. Мішук Т. Е. Залежність індивідуально-типологічних властивостей та ефективності розумової діяльності від рівня активації мозку (електроенцефалографічне обстеження) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук : спец. 03.00.13 “Фізіологія людини і тварин” / Мішук Тетяна Едуардовна. – Київ, 1995. – 16 с.
13. Зима І. Г. Реорганізація електричної активності головного мозку людини за умов активації дистантної хеморецепторної системи : матеріали IV Міжнар. наук. конф. [“Психофізіологічні та вісцеральні функції в нормі і патології”] / Київ. нац. унів. ім. Т. Шевченка. – К. : Знання України, 2008 – С. 84-85.
14. Delorme A. Medial Prefrontal Theta Bursts Precede Rapid Motor Responses during Visual Selective Attention / Arnaud Delorme, Marissa Westerfield, and Scott Makeig // The Journal of Neuroscience. – 2007. – V. 27, № 44. – P. 11949–11959.
15. Daffner K. R. Disruption of attention to novel events after frontal lobe injury in humans / Kirk R Daffner, M Marsel Mesulam, Philip J Holcomb [et al.] // J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry. – 2000. – № 68. – P. 18–24.
16. Hagemann D. Frontal brain asymmetry and affective style: A conceptual replication / Dirk Hagemann, Ewald Naumann, Gabriele Becker [et al.] // Psychophysiology. – 1998. – № 35. – P. 372–388.
17. Тонконогий И. Клиническая нейропсихология / Тонконогий И., Пуанкаре А. – СПб. : Питер, 2007. – 528 с. – (Серия «Мастера психологии»).
18. D'argembeau A. Self-referential reflective activity and its relationship with rest: a PET study. / D'argembeau A., Collette F, Van Der Linden M [et al.] // Neuroimage, 2005. – V. 25, № 2. – P. 616-624.
19. Голдберг Э. Управляющий мозг: Лобные доли, лидерство и цивилизация / Голдберг Э. ; [пер. с англ. Д. Бугакова]. – М. : Смысл, 2003. – 335 с.

Крижановський С.А., Зима І.Г., Тукаєв С.В., Чернінський А.О. Взаємозв'язок ефективності діяльності людини з ЕЕГ-характеристиками її вихідного стану спокою // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 50-58.

Проведено пошук ЕЕГ-характеристик стану спокою людини, за якими можна було б робити припущення про ефективність та особливості її подальшої адаптації до різних когнітивних навантажень. Показано, що при виконанні і мнемонічних, і сенсомоторних завдань результативність діяльності обернено залежала від потужності коливань ЕЕГ-діапазону 9,5-10,5 Гц лівої лобної ділянки у стані спокою.

Ключевые слова: ЕЕГ, стан спокою, пам'ять, сенсомоторна реакція

Kryzhanovskii S.A., Zyma I.G., Tukaev S.V., Cherninsky A.O. **The Correlation between resting state EEG-characteristics and human working efficiency** // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 50-58.

The aim of the work was to find the human rest EEG-characteristics, which can enable us to make assumptions about the efficiency and the features of further adaptation to various types of the cognition activity. Our findings suggest that results of both mnemonic and sensomotor tasks depends on the 9,5-10,5 Hz EEG-band power in the left frontal cortex at the previous human resting state.

Keywords: EEG, resting state, memory, sensomotor task.

Поступила в редакцію 16.04.2009 з.

УДК: 612.222-036.8+612.745

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФУНКЦИЙ ВНЕШНЕГО ДЫХАНИЯ

Найдич С.И.

Для восстановления функций внешнего дыхания после тяжелой мышечной деятельности были применены гипероксическая (34% O₂) и гиперкапнически-гипероксическая (1% CO₂ + 34% O₂) газовые смеси. Выявлено, что применение газовой смеси с повышенным содержанием углекислого газа более целесообразно, чем использование только кислородосодержащей смеси, поскольку приводит не только к ликвидации кислородного долга, но и к накоплению метаболической углекислоты в тканях, что ускоряет процессы восстановления внешнего дыхания и организма в целом.

Ключевые слова: мышечная деятельность, восстановление, внешнее дыхание

ВВЕДЕНИЕ

Проблема восстановления физической работоспособности человека после напряженной мышечной деятельности является актуальным направлением современной физиологии и спортивной медицины. Как известно, одной из основных физиологических систем организма, определяющих уровень его работоспособности, является дыхательная система [1, 2]. Поэтому, быстрое восстановление функций внешнего дыхания является актуальным вопросом спортивной практики.

В период восстановления после интенсивной мышечной деятельности применялись газовые смеси как с высокой концентрацией кислорода [3], так и углекислого газа [4]. Использовался и карбоген: 3-5% CO₂ в кислороде [5] и 1-2% CO₂ в кислороде [6, 7]. Однако сравнение эффективности воздействия газовых смесей на восстановление работоспособности человека не проводилось. С целью выявления наиболее эффективной газовой смеси для восстановления функций внешнего дыхания после напряженной мышечной деятельности были применены гипероксическая (34% O₂) и гиперкапнически-гипероксическая (1% CO₂ + 34% O₂) газовые смеси.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследованиях принимали участие 16 спортсменов-велосипедистов средней квалификации (кмс). Они выполняли работу на велоэргометре ВЭ-02 со ступенчато-возрастающей (каждая ступенька 3 минуты) мощностью до полного утомления. Во время 20-минутного пассивного восстановления в первой серии исследований спортсмены дышали газовой смесью, содержащей 34% O₂, а во второй серии – газовой смесью, содержащей 1% CO₂ + 34% O₂. В период восстановления определяли показатели кислотно-основного состояния (КОС) крови в капиллярной

крови методом эквивалентности на микроанализаторе ОР-210/3. По номограмме находили напряжение углекислого газа в крови ($p\text{CO}_2$), количество буферных оснований (ВВ), концентрацию нелетучих кислот (ВЕ), общее количество химически связанного и физически растворенного углекислого газа ($t\text{CO}_2$).

Во всех обследованиях функции внешнего дыхания изучались в открытой системе методом Дугласа-Холдена. С помощью химического газоанализатора определяли концентрацию CO_2 и O_2 в выдыхаемом и альвеолярном воздухе. По общепринятой методике рассчитывали потребление кислорода, выделение углекислого газа, дыхательный коэффициент, парциальное давление углекислого газа и кислорода в альвеолярном воздухе. Дыхательные объемы приводились к альвеолярным условиям (ВТРС), а показатели газообмена – к условиям стандартной атмосферы (СТРД).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Напряженная мышечная деятельность приводила к значительным функциональным сдвигам в организме испытуемых. Частота дыхания увеличивалась с $16,2 \pm 0,9$ до $46,6 \pm 1,8$ ц/мин ($p < 0,001$), а легочная вентиляция – до $122,8 \pm 2,2$ л/мин ($p < 0,001$). Вследствие этого потребление кислорода возрастало до $4,07 \pm 0,18$ л/мин ($p < 0,001$), а выделение углекислого газа – до $3,89 \pm 0,16$ л/мин ($p < 0,001$). Дыхательный коэффициент при этом повышался с $0,819 \pm 0,005$ до $0,955 \pm 0,01$ отн.ед. ($p < 0,001$). Частота сердечных сокращений возрастала до $190,7 \pm 1,2$ уд/мин ($p < 0,001$). Сдвиги кислотно-основного состояния крови характеризовались снижением рН до $7,090 \pm 0,001$ усл.ед. ($p < 0,001$), накоплением нелетучих кислот до $20,1 \pm 0,6$ ммоль/л ($p < 0,001$), и снижением $p\text{CO}_2$ капиллярной крови до $42,8 \pm 0,8$ гПа ($p < 0,001$).

Таким образом, после интенсивной мышечной деятельности на велоэргометре до полного утомления наблюдалось гипервентиляция легких, свидетельствующая о возникновении функциональной недостаточности внешнего дыхания организма спортсменов. Одновременно с этим отмечалось значительное снижение PACO_2 , указывающее на «вымывание» метаболической углекислоты из организма, что согласуется с данными ряда исследователей [2, 8]. Кроме того, показано, что после окончания работы происходит дальнейшее выведение эндогенного CO_2 из организма [2, 8]. По-видимому, это связано с тем, что интенсивность окислительных реакций после прекращения работы резко уменьшается, а легочная вентиляция остается повышенной, продолжая вымывать углекислоту. Дыхание газовой смесью с повышенным содержанием кислорода сопровождалось увеличением минутного объема дыхания до $12,7 \pm 1,0$ л/мин ($p < 0,001$), потребления кислорода до 483 ± 25 мл/мин ($p < 0,001$), коэффициента его использования до $46,0 \pm 1,6$ мл/мин ($p < 0,001$) и уменьшением дыхательного коэффициента до $0,653 \pm 0,02$ отн.ед. ($p < 0,001$).

Ингаляция газовой смесью с повышенным содержанием кислорода и углекислого газа также характеризовалась значительным усилением газообмена. При этом наблюдалось меньшее по сравнению с гипероксическими условиями выделение углекислого газа, вследствие чего был ниже и дыхательный коэффициент. Отмеченные изменения показателей внешнего дыхания и газообмена

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

у спортсменов при 20-минутном дыхании различными газовыми смесями после работы на велоэргометре до полного утомления представлены на рис. 1.

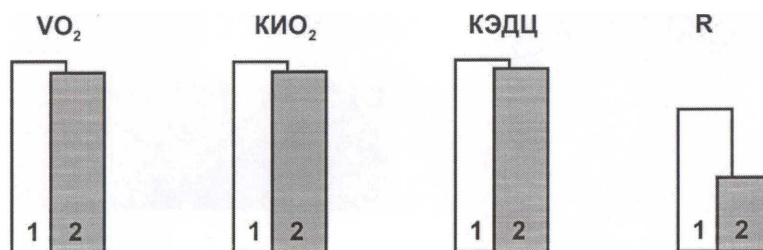


Рис. 1. Показатели внешнего дыхания у спортсменов при 20-минутном дыхании различными газовыми смесями.

1 – газовая смесь 34% O₂; 2 – газовая смесь 1% CO₂ + 34% O₂

Как видно из этого рисунка, дыхание газовыми смесями приводило к увеличению потребления кислорода, возрастанию коэффициента его использования и кислородного эффекта дыхательного цикла, что способствовало быстрой ликвидации кислородного долга. Однако в условиях гиперкапнии-гипероксии отмечался самый низкий дыхательный коэффициент, то есть, происходило большее накопление метаболической углекислоты, что указывает на большую эффективность восстановительных процессов, поскольку показано, что увеличение напряжения CO₂ в тканях приводит к усилению синтеза всех органических соединений организма [8, 9]. Подтверждением этому служат и результаты изучения показателей кислотно-основного состава капиллярной крови испытуемых, представленных в таблице 1.

Таблица 1.
Скорость восстановления показателей кислотно-основного состояния крови у спортсменов во время дыхания газовыми смесями в период восстановления (ммоль/л)

Показатели	Газовые смеси	
	34% O ₂	1%CO ₂ + 34% O ₂
ΔCO ₂	4,2 + 0,4	5,5 + 0,2
ΔBE	6,4 + 0,5	7,7 + 0,6

Как видно из полученных данных, скорость восстановления общего количества CO₂ и концентрации нелетучих кислот была наибольшей при дыхании газовой смесью, содержащей 1% CO₂ + 34% O₂.

Таким образом, дыхание воздухом, обогащенным кислородом в состоянии физического утомления вызывало умеренное повышение легочной вентиляции и газообмена, способствовало восстановлению показателей кислотно-основного состояния крови. Добавление углекислого газа в гипероксическую газовую смесь

также приводило к благоприятным физиологическим изменениям – увеличивалось потребление кислорода и коэффициента его использования. При этом снижалось выделение углекислого газа, уменьшалась величина дыхательного коэффициента, происходила задержка метаболической углекислоты без нарастания $p\text{CO}_2$ артериальной крови, отмечалось повышение скорости восстановления бикарбонатной буферной емкости и нейтрализации нелетучих кислот.

Следовательно, применение газовой смеси с повышенным содержанием углекислого газа более целесообразно, чем использование только кислородосодержащей смеси, поскольку приводит не только к ликвидации кислородного долга, но и к накоплению метаболической углекислоты в тканях, что ускоряет процессы восстановления внешнего дыхания и организма в целом.

ВЫВОДЫ

1. Кратковременное дыхание гиперкапнически-гипероксической газовой смесью способствует более эффективному по сравнению с гипероксической смесью восстановлению функций внешнего дыхания и кислотно-основного состояния крови спортсменов за счет большего накопления метаболического CO_2 в тканях и быстрой нормализации буферной емкости крови.
2. Кратковременное дыхание газовой смесью, содержащей 1% CO_2 + 34% O_2 можно применять в тренировочном процессе и соревновательной деятельности для быстрой нормализации функций внешнего дыхания и кислотно-основного состояния крови как средство ускоренного восстановления.

Список литературы

1. Агаджанян Н. А., Елфимов А. И. Функции организма в условиях гипероксии и гиперкапнии. / Н. А. Агаджанян, А. Е. Елфимов. — М.: Медицина, 1986. — 272 с.
2. Красников Н. П. Значение газообменной функции легких и кислотно-основного состояния крови в механизме повышения работоспособности и развития мышечного утомления : автореф. дис. на соискание док. биол. наук : 14.00.17: «Нормальная физиология» / Н.П. Красников. — М., 1995. — 58 с.
3. Аболин Л.М. Влияние дыхания газовой смесью на функциональное состояние спортсменов / Л. М. Аболин, И.Н., Черняков // Психология спортивной деятельности. - 1985. - № 2. - С. 141-150
4. Есмагамбетов З.Е. Вдыхание гиперкапнической смеси как фактор управления процессами восстановления в спортивной тренировке / З.Е. Есмагамбетов // Теор. и практ. физ. культуры, 1978. - № 8. - С. 32-34
5. Коваленко В.А., Черняков И.Н. Кислород тканей при экстремальных факторах полета / В.А. Коваленко, И.Н. Черняков. - М.: Наука, 1972. — 263 с.
6. Агаджанян Н.А., Красников Н.П., Найдич С.И. Использование газовых смесей с повышенным содержанием кислорода и CO_2 для нормализации функции внешнего дыхания и кислотно-основного состояния крови при мышечном утомлении/ Н. А. Агаджанян, Н.П. Красников, С.И. Найдич // Космическая биология и авиакосмическая медицина. – 1986. - № 4. – С. 32-37.
7. Анисимов Е.А. Использование вдыхания кислорода и карбогена по прописке 40% O_2 + 2% CO_2 + 58% азота для ускорения восстановления работоспособности спортсменов между соревновательными нагрузками / Е. А. Анисимов // Ученые записки МОПИ. – 1968. – Т. 206, вып. 6. - С. 44
8. Gollnick P.D., Hermansen L. Biochemical adaptation to exercise: anaerobic metabolism / Gollnick P. D., L. P. Hermansen // Exercise and Sports Sciences Reviews. – 1973. - vol.1. - P. 1-43.
9. Rowell L. Saturation of arterial blood with oxygen during maximal exercises / L. N. Rowell // J. Apple Physiol. – 1964. – vol. 19, № 2. - P. 284.

Найдич С.І. Дослідження ефективності газової суміші для відновлення функцій зовнішнього дихання // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 59-63.

З метою виявлення найбільш ефективної газової суміші для відновлення функцій зовнішнього дихання застосовувались гіпероксична (34% O₂) та гіперкапінічно-гіпероксична (1% CO₂ + 34% O₂) газові суміші. Було виявлено, що використання газової суміші з надлишковим вмістом вуглекислого газу більш ефективно, ніж застосування тільки киснево-складової, оскільки приводить не тільки до погашення кисневого боргу, але і до накопичування метаболічної вуглекислоти в тканинах, прискорюючи тим самим процеси відновлення функцій зовнішнього дихання та всього організму. Короткочасне вдихання газової суміші 1% CO₂ + 34% O₂ можна застосовувати в тренувальному та змагальному процесах як засіб швидкої нормалізації функцій зовнішнього дихання.

Ключові слова: м'язова діяльність, відновлення, зовнішнє дихання.

Naydich S.I. Studying effectiveness of gas mixtures in recovering the exterior breathing functions // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 59-63.

In order to reveal the most effective gas mixtures for recovering functions of exterior breathing after strenuous muscles activity, hyper-oxygen (34% O₂) and hyper-oxygen (1% CO₂ + 34% O₂) gas mixtures were applied. It was revealed that it is more effective to apply a gas mixture containing higher percentage of carbonic acid gas, than to use gas mixture containing oxygen alone, as it leads not only to liquidation of the oxygen debt, but also to metabolic carbon dioxide accumulation in tissues, that in its turn speeds up the process of recovery of exterior breathing and of the whole body. Inhaling the gas mixture containing 1% CO₂ + 34% O₂ for a short time can be used during training process and competitions for quick normalization of exterior breathing functions and basic oxygen blood conditions as a means of rapid recovery.

Keywords: muscles activity, recovery, exterior breathing.

Поступила в редакцію 26.04.2009 г.

УДК: 712.42:582.711.712

МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕКОРАТИВНЫХ СОРТОВ И ГИБРИДОВ РОДА *FRAGARIA* L. В УСЛОВИЯХ КРЫМА

Николенко В.В., Жалдак С.Н.

Статья посвящена комплексному изучению побеговой системы некоторых сортов и гибридов рода *Fragaria* L. в связи с перспективой их использования в качестве декоративных растений. Приведено сравнительное описание основных типов побегов исследуемых сортов и гибридов земляники, а также особенности их развития.

Ключевые слова: земляника, побег, лист, цветок, соцветие, жизненная форма, декоративность.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к землянике, как к растению, представляющему большой интерес для декоративного садоводства Крыма и Украины в целом. Несмотря на обилие литературы, посвященной описанию земляники, особенностям её роста и развития, многие вопросы морфологии представителей рода *Fragaria* L. по-прежнему остаются открытыми. Зачастую это связано с тем, что большинство работ посвящено вопросам агротехники этой культуры, следовательно, характеристика земляники даётся через призму агротехнических приёмов возделывания, направленных на максимальное получение урожая, а не на описание этой культуры, как биологического объекта.

Кроме того представители рода *Fragaria* L. обладают высокой полиморфностью признаков, тем больше выраженных, чем больше различаются условия окружающей среды [1], что является положительным качеством при отборе наиболее подходящих сортов, форм и гибридов земляники для её использования в качестве декоративного растения и в тоже время создаёт определённые сложности при характеристике земляники, как ботанического объекта.

Всё вышесказанное обуславливает актуальность комплексного морфологического анализа сортов и форм рода *Fragaria* L.

Поэтому целью наших исследований являлось изучение морфологических особенностей сортов и гибридов рода *Fragaria* L. в условиях Крыма, в связи с перспективой их использования в качестве декоративных растений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследований служили 2 белоцветковых сорта земляники (Диамант и Альбион) и 2 розовоцветковых гибрида (Липстик (*Fragaria X ananassa*

Duch. и *Potentilla palustris*(L.)Scop.) и Пинк-Панда (*Fragaria chiloensis* (L.) Duch. и *Potentilla palustris*)).

Морфологические особенности изучали путём морфометрических исследований репрезентативной выборки. У каждого сорта в генеративном состоянии измеряли морфологические параметры вегетативных и репродуктивных органов. Измерения биометрических показателей проводили в период массового цветения растений. Помимо этого у некоторых сортов отмечали динамику роста и особенности вегетативного размножения. Полученные данные обрабатывали статистически: определяли среднеарифметическое и его ошибку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По утверждению И.Г. Серебрякова [2] один и тот же вид в различных частях своего ареала или в разных экологических условиях нередко принимает различные жизненные формы, иногда значительно отличающиеся друг от друга. В своей классификации жизненных форм он характеризует землянику (*Fragaria vesca* L.) как надземно-столонное растение. О.А. Коровкин [3, 4] считает, что земляника – столонообразующий травянистый поликарпик, но при этом отмечает, что главный побег отмирает не полностью, розеточная его часть является многолетней. В.З.Чирятьева [5] в своей работе, посвящённой изучению морфогенеза *Fragaria grandiflora* Ehrh., утверждает, что многолетняя часть земляники представляет собой корневище, расположенное в поверхностном слое почвы, а надземная часть состоит из однолетних укороченных побегов. По данным П.Г. Шитта [6] в строении надземной части земляники много общего с кустарниками (долголетие стеблей, фиксированное годичными кольцами). На это сходство указывают и ряд других авторов. Так, Г.Ф. Говорова [7] даёт определение земляники, как многолетнего травянистого растения, занимающего промежуточное положение между многолетними травянистыми и полукустарниковыми формами. Но, по её словам, у земляники, в отличие от кустарников, стебель сильно укорочен и утолщён, а строение его более рыхлое, и ветвится он над самой поверхностью почвы. Е.К.Киртбая, С.Н. Щеглов [8] характеризуют землянику, как промежуточную форму между травянистыми и кустарниковыми формами. По мнению большинства исследователей [5, 9 – 11] земляника – вечнозелёное многолетнее растение с корневищем, несущим розетки прикорневых листьев. Мы считаем, что землянику

Таким образом, единого мнения о том, к какой жизненной форме принадлежит земляника до сих пор нет.

Подойти к решению этого вопроса можно, как нам кажется, исследуя морфологию побегов и особенности их онтогенеза.

У земляники выделяют 3 типа побегов: главный, вегетативного размножения и возобновления [3].

Главный побег земляники – это рожок (однолетний укороченный побег), состоящий из вегетативной части, представленной прикорневой розеткой листьев, и флоральной, состоящей из двух метамеров и терминального цветка (рис.1). У подавляющего большинства видов и традиционных, используемых в промышленном растениеводстве, сортов рода *Fragaria* L. рост и развитие главного

побега идёт в течение двух лет [3 – 5, 9 – 11]. В первый год у молодого дочернего растения формируется розеточная часть и закладываются цветковые почки. На второй год происходит развитие флоральной части главного побега, заканчивающееся формированием плодов. А.О. Коровкин в своих работах такой двухлетний цикл развития побегов называет дициклическим.

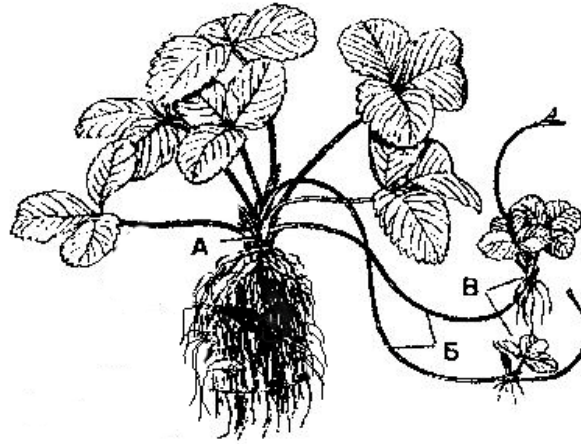


Рис. 1. Однолетнее растение земляники с побегами вегетативного размножения. А – главный побег. Б – зона отделения (столон) побега вегетативного размножения. В – дочерние розетки первого порядка.

У изученных нами сортов главный побег моноциклический, т.е. все этапы развития побега от раскрытия почки до плодоношения проходят за один вегетационный период. Моноциклическость главного побега является одной из основных особенностей ремонтантных сортов земляники. Такой полный цикл развития главного побега за один вегетационный период проявляется не у всех растений, рассматриваемых сортов. По какой схеме (двухлетней или однолетней) пойдёт развитие главного побега зависит от сортовых особенностей и какого порядка дочернее растение (табл. 1). Из таблицы видно, что формирование флоральной части главного побега происходит у дочерних розеток, образовавшихся первыми (1-й, 2-й, реже 3-й порядки). Таким образом, чем выше порядок дочернего растения, тем меньше вероятность завершения развития его главного побега в этот же вегетационный сезон. По всей вероятности это обусловлено тем, что дочерние растения более высокого порядка не успевают пройти полный цикл развития главного побега до наступления устойчиво низких температур. Из таблицы также видно, что у розовоцветковых гибридов Липстик и Пинк-Панда общее количество дочерних растений, цветущих в первый же год значительно выше. Это связано с более высокой столонообразующей способностью этих растений, а также возможностью формировать большее, чем у сортов Диамант и Альбион, количество порядков дочерних растений.

Таблица 1.

Морфометрические параметры побеговой системы сортов и гибридов рода *Fragaria L.*

Сорт	Число усов, на двулетнем маточном растении. (шт.)	Число дочерних розеток на двулетнем маточном растении (шт.)	Число порядков дочерних растений на усах. (шт.)	Число цветущих дочерних растений 1-го порядка (%)	Число цветущих дочерних растений 2-го порядка (%)	Число цветущих дочерних растений 3-го порядка (%)
Диамант	2,1,8±0,42	6,1±0,43	2-3	80	14	0
Альбион	2,3±0,51	6,8±0,50	3-4	90	36	8
Липстик	3,5±0,57	26,8±0,41	7-8	98	87	48
Пинк-Панда	2,6±0,26	18,2±0,56	7-8	98	85	40

Такая особенность развития главного побега имеет большое значение при планировании и создании композиций из декоративно-цветочных растений. Так, отбирая для пересадки дочерние растения первого порядка у сортов Альбион и Диамант, первого и второго порядков у сортов Липстик и Пинк-Панда, можно создавать цветущие композиции к осеннему периоду. Возможность дочерних розеток формировать цветки в год их образования, открывает перспективу использования ремонтантных сортов земляники в качестве ампельной культуры.

Исходя из разнокачественности боковых почек в пределах главного побега выделяют 4 зоны: нижняя зона возобновления, вегетативного размножения, верхняя зона возобновления и обогащения. В нижней зоне возобновления формируются спящие почки. В зоне вегетативного размножения формируются столоны – побеги вегетативного размножения. В верхней зоне возобновления образуются побеги возобновления (рожки, формирующиеся на главном побеге, а также на рожках предыдущего порядка). Зона обогащения представлена флоральной частью побега.

Нижняя зона возобновления, вегетативного размножения и верхняя зона возобновления составляют многолетнюю розеточную часть главного побега. Количество листьев в розетке и их размер определяют габитус растения земляники и, соответственно, его декоративную ценность и спектр применения. Морфометрические показатели листьев и их количество зависят от сортовых особенностей растения (табл. 2). Количество листьев на однолетнем неразветвленном главном побеге у всех рассматриваемых сортов примерно одинаковое, а их размерные характеристики существенно различны. Так самые мелкие листья присущи розовоцветковому сорту Пинк-Панда, а самые крупные у белоцветкового сорта Диамант.

Таблица 2

Морфометрические параметры листьев земляники

Сорт	Количество листьев на растении (шт.)	Высота среднего листочка (см.)	Ширина среднего листочка (см.)	Длина черешка (см.)
Диамант	5,25±0,23	6,91±0,87	6,71±0,79	8,61±1,65
Альбион	4,95±0,24	6,43±0,83	4,79±0,83	8,02±1,91
Липстик	5,1±0,30	4,88±0,87	4,10±0,76	6,08±1,68
Пинк-Панда	5,0±0,32	4,87±1,24	3,98±1,25	5,20±2,11

Размер листьев земляники в пределах одного сорта, образующихся на протяжении вегетационного периода может варьировать. Особенно это выражено у сортов Липстик и Пинк-Панда. Размер среднего листочка у Липстика в начале вегетации («зимние листья») составлял: высота – 3,17±0,89 см.; ширина – 2,70±0,82 см.; длина черешка – 3,76±1,79 см.. У сорта Пинк-Панда: высота – 3,26±1,06 см.; ширина – 2,76±0,99 см.; длина черешка – 3,68±1,72 см.. При высокой температуре воздуха и достаточном увлажнении размер листовой пластинки этих сортов может увеличиваться в 3 раза (табл. 2).

Розеточная часть главного побега многолетнего растения земляники представляет собой совокупность вегетативных частей побегов возобновления возрастающего порядка. Со временем в результате геофилии она превращается в эпигеогенное корневище.

Зона обогащения главного побега представлена 2-метамерными паракладиями, совокупность которых составляет цимоидное соцветие дихазального типа. Степень ветвления паракладиев образует несколько порядков и является сортоспецифичной. Так, у сортов Диамант и Альбион паракладии ветвятся до 2-го, реже до 3-го порядков, а у сортов Липстик и Пинк-Панда до 5-го, 6-го порядков, формируя тем самым значительно большее количество цветков и обеспечивая значительно больший период цветения. Но, при этом у сортов Диамант и Альбион размер (диаметр) цветка на всех порядках ветвления примерно одинаковый и составляет 3,01±0,12 см и 3,02±0,11см соответственно. У Липстика и Пинк-Панда он значительно варьирует. Самые крупные цветки формируются на терминальном цветоносе 3,5±0,21см. Диаметр цветков последних порядков паракладиев не превышает 1,8 см.

Побеги вегетативного размножения земляники за время своего развития проходят 3 этапа: формирование и развитие stolона, вегетативной и флоральной частей (рис.1). Как правило у земляники побеги вегетативного размножения, как и главный побег, дициклические, но у исследуемых нами сортов проявлялась моноциклическость. У побегов вегетативного размножения выделяют 4 зоны: отделения, вегетативного размножения, возобновления обогащения. Зона отделения представляет собой stolон, его длина различна в зависимости от сортовых

особенностей. У Липстика и Пинк-Панды она составляет от 38 до 49 см. У Диаманта и Альбиона длина stolона не превышает 35 см. Обычно у земляники в этой зоне не образуются новые побеги вегетативного размножения. Но наши наблюдения за группой ремонтантных сортов показали, что у Липстика и Пинк-Панды в зоне отделения единично могут формироваться новые побеги вегетативного размножения, причём только на симподии первого порядка. В зоне вегетативного размножения, состоящей из нижних метамеров розетки, без периода покоя развиваются побеги вегетативного размножения. Зона возобновления состоит из верхних метамеров розетки и здесь образуются побеги возобновления. Зона обогащения представлена флоральной частью побега. К концу периода вегетации, благодаря ветвлению побегов вегетативного размножения, образуется система побегов. От степени ветвления и интенсивности развития побегов вегетативного размножения зависит количество дочерних растений, формирующихся от одного материнского растения (табл. 1). Это свойство также имеет важное значение при перспективе использования данного растения в качестве почвопокровной или ампельной культуры.

Побеги возобновления развиваются из почек, находящихся в пазухах листьев главного побега и совокупность их вегетативных частей возрастающего порядка составляют центральную побеговую ось материнского растения. Таким образом побеги возобновления представляют собой новые рожки, формирующиеся на главном побеге, а впоследствии на побегах возобновления предшествующего порядка. У побегов возобновления выделяют 3 зоны: вегетативного размножения, возобновления и обогащения. Как правило у земляники развитие побегов возобновления приходится на следующий вегетационный период, т.е. они развиваются из почек, проходящих период покоя. Но мы у сортов Липстик и Пинк-Панда отмечали развитие побегов возобновления в первый же год вегетации. У сортов Диамант и Альбион такой особенности не выявлено.

ВЫВОДЫ

1. Изученные сорта и гибриды рода *Fragaria* L. представляют собой травянистые полурозеточные поликарпические растения с ежегодно отмирающими монокарпическими побегами и горизонтальным корневищем.
2. Главный побег и побеги вегетативного размножения сортов Диамант, Альбион и гибридов Липстик, Пинк-Панда могут проходить полный цикл развития в течение одного вегетационного периода. Это указывает на значительные различия в развитии побеговой системы рассмотренных нами ремонтантных сортов земляники и большинства видов и сортов рода *Fragaria* L.
3. Выявленные особенности развития побеговой системы, а также морфологические параметры листьев и цветков рассмотренных сортов и гибридов открывают широкую перспективу их использования в качестве декоративных растений.

Список литературы

1. Щеглов С.Н. Морфологическая изменчивость сортов земляники : автореф. дисс. на соискание степени кандидата биологических наук : спец. 06.01.05 «Селекция и семеноводство» / Щеглов С.Н. – Краснодар, 1997. – 19 с.
2. Серебряков И.Г. Экологическая морфология растений / Серебряков И.Г. – М.: Высшая школа, 1962. – 378 с.
3. Коровкин О.А. О закономерностях побегообразования у хозяйственно ценных столонообразующих растений / Коровкин О.А. – М.: МСХА, 1994. – С. 43- 56 (Известия Тиммерязевской сельскохозяйственной академии; вып. 4).
4. Коровкин О.А. Закономерности онтогенеза клонов столонообразующих растений / Коровкин О.А. – М.: МСХА, 2005 – 354 с.
5. Чирятьева В.З. Морфогенез и условия образования вегетативных и генеративных органов у садовой крупноплодной земляники (*Fragaria grandiflora* Ehrh.) : автореф. дисс. на соискание степени кандидата биологических наук : спец. 03.00.05 «Ботаника» / В.З. Чирятьева. – К., 1966. – 21 с.
6. Шитт П.Г. Плодоводство / Шитт П.Г., Метлицкий З.А. – М.: Сельхозгиз, 1940. – 659 с.
7. Говорова Г.Ф. Ягодные культуры / Говорова Г.Ф. – Краснодар: Краснодарское книжное, 1966. – 232 с.
8. Киртбая Е.К. Земляника / Киртбая Е.К., Щеглов С.Н. – Краснодар: Российская академия сельскохозяйственных наук : Северо-Кавказский НИИ садоводства и виноградарства, 2003. – 168 с.
9. Копылов В.И. Земляника / Копылов В.И., - Симферополь: Полипрес, 2007. – 368 с.
10. Мажоров Е.В. Земляника / Мажоров Е.В. – Л.: Колос, 1984. – 64 с.
11. Милешко А.Ф. Ягодные культуры / Милешко А.Ф. – Симферополь: Крым, 1964. – 118 с.

*Николенко В.В., Жалдак С.Н. Морфогенетичні особливості декоративних сортів і гібридів роду **Fragaria L.** в умовах Криму // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 64-70.*

Стаття присвячена комплексному вивченню пагонової системи деяких сортів і гібридів роду *Fragaria L.* у зв'язку з перспективою їх використання в якості декоративних рослин. Наведено порівняльний опис основних типів пагонів досліджуваних сортів і гібридів суниці, а також особливості їх розвитку.

Ключові слова: суниця, пагон, лист, квітка, суцвіття, життєва форма, декоративність.

*Nikolenko V.V., Zhaldak S.N. Morphogenetic peculiarities of decorative sorts and hybrids of the genus **Fragaria L.** in conditions of Crimea // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2008. – V.22 (61). – № 1. – P. 64-70.*

The article is devoted to complex study of the shoots system some sorts and hybrids of the genus *Fragaria L.* at the prospect of their use as decorative plants. A comparative description of the main types of shoots of studied sorts and hybrids of strawberry, as well as the peculiarities of their development are represented.

Keywords: strawberry, shoot, leaf, flower, inflorescence, life forms, decorativeness.

Поступила в редакцію 18.04.2009 г.

УДК 582.675.1.086.83.:547.91

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕД ДЛЯ ИНДУКЦИИ КАЛЛУСООБРАЗОВАНИЯ В КУЛЬТУРЕ *IN VITRO* ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ЛОМОНОСА ВИНОГРАДОЛИСТНОГО

Сидякин А.И., Бугара А.М., Белова О.Н.

Исследованы особенности каллусообразования в культуре вегетативных почек и сегментов молодых листьев ломоноса виноградолистного (*Clematis vitalba* L.) *in vitro* на модифицированных питательных средах Гамборга и Эвелеге (B5) и Лина и Стабы дополненных 2,4-Д и БАП. Установлено, что частота каллусообразования зависела от концентрации и соотношения регуляторов роста в питательной среде. Максимальная частота каллусообразования (97%) обнаруживалась при культивировании вегетативных органов на модифицированной питательной среде Гамборга и Эвелеге (B5), содержащей 1,5мг/л 2,4-Д и БАП.

Ключевые слова: *Clematis vitalba* L., регуляторы роста, каллусная культура.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных этапов получения клеточных культур продуцентов вторичных метаболитов растений является оптимизация условий индукции каллусогенеза для дальнейшего скрининга высокопродуктивных линий. Известно, что способность к каллусообразованию в значительной степени зависит от типа и концентрации регуляторов роста в питательной среде [1, 2]. В большинстве известных работ для получения каллусных культур используется эмпирический подбор питательных сред по гормональному составу, основным недостатком которого является некоторая несистемность используемых вариантов, что может приводить к некорректной оценке полученных результатов.

Одним из подходов к оптимизации питательных сред является использование методов планирования эксперимента, суть которых сводится к построению графической зависимости между уровнем варьирования лимитирующих факторов и частотой каллусообразования [3]. Это позволяет избежать некорректности в оценке полученных экспериментальных данных и провести оптимизацию питательных сред по концентрации в них регуляторов роста.

Альтернативой такому подходу является выявление закономерностей индукции каллусообразования на питательных средах, содержащих экзогенные регуляторы роста в широком диапазоне концентраций. Поэтому цель настоящего исследования – на примере ломоноса виноградолистного исследовать особенности каллусогенеза на питательных средах различного состава и установить оптимальные концентрации и соотношения регуляторов роста для индукции этого процесса *in vitro*.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований служили вегетативные органы (вегетативные почки и сегменты молодых листьев) ломоноса виноградолистного *Clematis vitalba* L. Для получения асептических культур проводили ступенчатую стерилизацию материала 0,1% раствором $KMnO_4$ (40 мин.), а затем 3% и 0,3% раствором перекиси водорода (2-3 мин.).

Для индукции каллусообразования экспланты культивировали на модифицированных агаризованных питательных средах Гамборга и Эвелеге (B5) [4] и Лина и Стабы [5] различающихся по содержанию макро- и микро элементов, витаминов, сахарозы и регуляторов роста – 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксисукусная кислота) и БАП (6-бензиламинопурин). Концентрация регуляторов роста в питательных средах соответствовала матрице эксперимента (табл.). Минимальная концентрация и шаг изменения концентраций составляли 0,5 мг/л. Максимальные концентрации регуляторов роста составляли 4,0 мг/л. Высокие концентрации БАП на фоне низких концентраций 2,4-Д не анализировали, так как могли приводить к проявлению различных морфогенетических реакций, а не к индукции каллусогенеза [6].

Таблица.

Матрица плана эксперимента по оптимизации состава питательной среды для индукции каллусообразования в культуре вегетативных органов ломоноса виноградолистного

Концентрация БАП, мг/л	Концентрация 2,4-Д, мг/л						
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
0,5	+	+	+	+	+	+	+
1,0	+	+	+	+	+	+	+
1,5	-	+	+	+	+	+	+
2,0	-	-	+	+	+	+	+
2,5	-	-	-	+	+	+	+
3,0	-	-	-	-	+	+	+
3,5	-	-	-	-	-	+	+
4,0	-	-	-	-	-	-	+

+ - анализируемые варианты регуляторов роста

- - не анализируемые варианты регуляторов роста.

Экспланты культивировали в химических пробирках (150x15мм), содержащих 10 -12 мл агаризованной питательной среды. На каждый вариант питательной среды было высажено по 10 эксплантов определенного типа. Пробирки с эксплантами помещали в условия термостатированного помещения с температурой 25-27⁰С и 16 часовым фотопериодом при освещенности 2-3 клк.

Частоту каллусообразования оценивали по количеству эксплантов, давших каллус, от общего числа эксплантированных (в процентах). Оптимальные концентрации регуляторов роста устанавливали при помощи построения графической зависимости показателя частоты каллусообразования от состава питательной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Культивирование эксплантов на модифицированных питательных средах Гамборга и Эвелегга (В5) показало, что зависимость частоты каллусообразования от концентрации регуляторов роста носила сложный, нелинейный характер (рис.1). Высокие значения показателя частоты каллусообразования наблюдались в довольно широком диапазоне концентраций 2,4-Д и БАП.

Максимальная частота каллусообразования (97%) обнаруживалась при концентрации 2,4-Д и БАП 1,5 мг/л. Высокие показатели частоты каллусообразования (в пределах 93-95%), были отмечены на средах, содержащих указанные регуляторы роста в концентрациях 3,0 мг/л и 3,5мг/л, а также на средах дополненных 2,4-Д 4,0 мг/л и БАП 3,5мг/л.

Частота каллусообразования в пределах 80-90% была отмечена на питательных средах дополненных регуляторами роста в следующих концентрациях: 3,5мг/л 2,4-Д и 3,0мг/л БАП – 88%, 1,0 мг/л 2,4-Д и 0,5 мг/л БАП - 86%, 3,0мг/л 2,4-Д и 2,5мг/л БАП – 83%, 1,5мг/л 2,4-Д и 1,0мг/л БАП, а также 3,5мг/л 2,4-Д и 2,0мг/л БАП – 80%.

Частота каллусообразования на уровне 70-75% наблюдалась на питательных средах содержащих: 3,5мг/л 2,4-Д и 1,5 мг/л БАП, 4,0мг/л 2,4-Д и 2,0 мг/л БАП, а также на среде содержащей по 4,0 мг/л обоих регуляторов роста.

При культивировании эксплантов на других модификациях питательной среды Гамборга и Эвелегга (В5) показатель частоты каллусообразования находился в пределах от 50 до 70%. Только на 2-х из 35-ти вариантов питательных сред были отмечены показатели частоты каллусообразования ниже 50% - на среде дополненной 3,5мг/л 2,4-Д и 1,0мг/л БАП, и на среде содержащей 4,0 мг/л 2,4-Д и 1,0 мг/л БАП.

На рисунке 2 представлены данные по частоте каллусообразования при культивировании эксплантов на модифицированных питательных средах Лина и Стабы. Из представленного графика видно, что как и в случае модификации среды Гамборга и Эвелегга (В5) зависимость частоты каллусообразования от гормонального состава носила нелинейный характер. Однако следует отметить, что общий уровень частоты каллусообразования при культивировании на этой среде был ниже. Максимальные показатели частоты каллусообразования (95%) отмечены на двух модификациях среды Лина и Стабы содержащей по 2,0 мг/л 2,4-Д и БАП, а также 3,5мг/л 2,4-Д и 2,0 мг/л БАП.

Высокие показатели частоты каллусообразования - на уровне 80%наблюдались на питательных средах дополненных по 1,5мг/л 2,4-Д и БАП; 2,5мг/л 2,4-Д и 2,0 мг/л БАП; 3,0мг/л 2,4-Д и 1,5мг/л БАП.

Частота каллусообразования на уровне 70-75% отмечалась на 3 модификациях среды Лина и Стабы, дополненных 4,0мг/л 2,4-Д и 3,5мг/л БАП, 4,0мг/л 2,4-Д и 2,0мг/л БАП, а также 4,0мг/л 2,4-Д и 3,0мг/л БАП.

При культивировании эксплантов на других модификациях питательных сред Лина и Стабы частота каллусообразования на уровне 60% отмечалась на 12 средах. Для остальных модификаций показатель частоты каллусообразования не превышал 50%. Низкие показатели частоты каллусообразования (менее 40%) выявлены на 9 питательных средах.

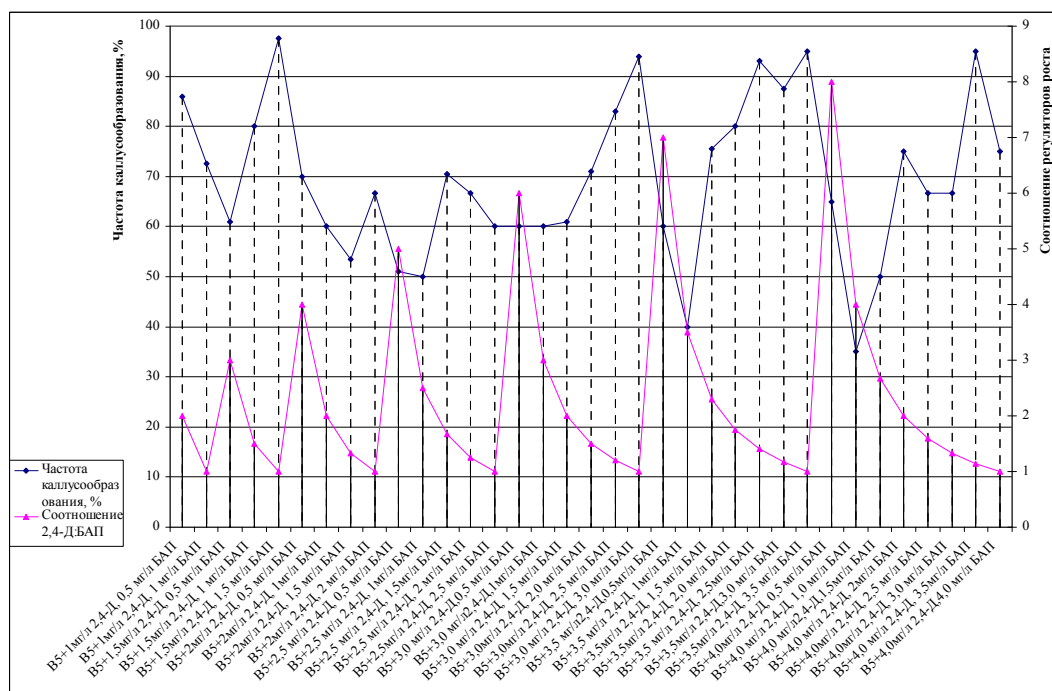


Рис. 1. Частота каллусообразования в культуре вегетативных органов ломоноса виноградолистного и соотношение концентраций регуляторов роста в модифицированных питательных средах Гамборга и Эвелга (B5).

Таким образом, проведенные нами исследования показали возможность получения каллусных культур из вегетативных органов ломоноса виноградолистного на модифицированных питательных средах Гамборга и Эвелга (B5), и Лина и Стабы, дополненных 2,4-Д и БАП в широком диапазоне концентраций. Полученные данные подтверждают тот факт что в культуре *in vitro* определяющим фактором, влияющим на способность эксплантов к каллусообразованию является наличие в питательной среде регуляторов роста, а минеральный и органический состав среды культивирования имеет второстепенное значение [7, 8]. Кроме того, проведенные исследования показали, что в культуре тканей ломоноса виноградолистного, независимо от минерального состава питательной среды, наблюдалась сходная картина по частоте каллусообразования в

зависимости от соотношения регуляторов роста. Высокие показатели частоты каллусообразования наблюдались только при определенных соотношениях концентраций регуляторов роста. Так, максимальная частота каллусообразования была выявлена на модификациях питательных сред с низким соотношением 2,4-Д:БАП. При увеличении этого отношения показатель частоты каллусообразования был значительно ниже. Аналогичная закономерность была показана ранее и для других видов растений [9].

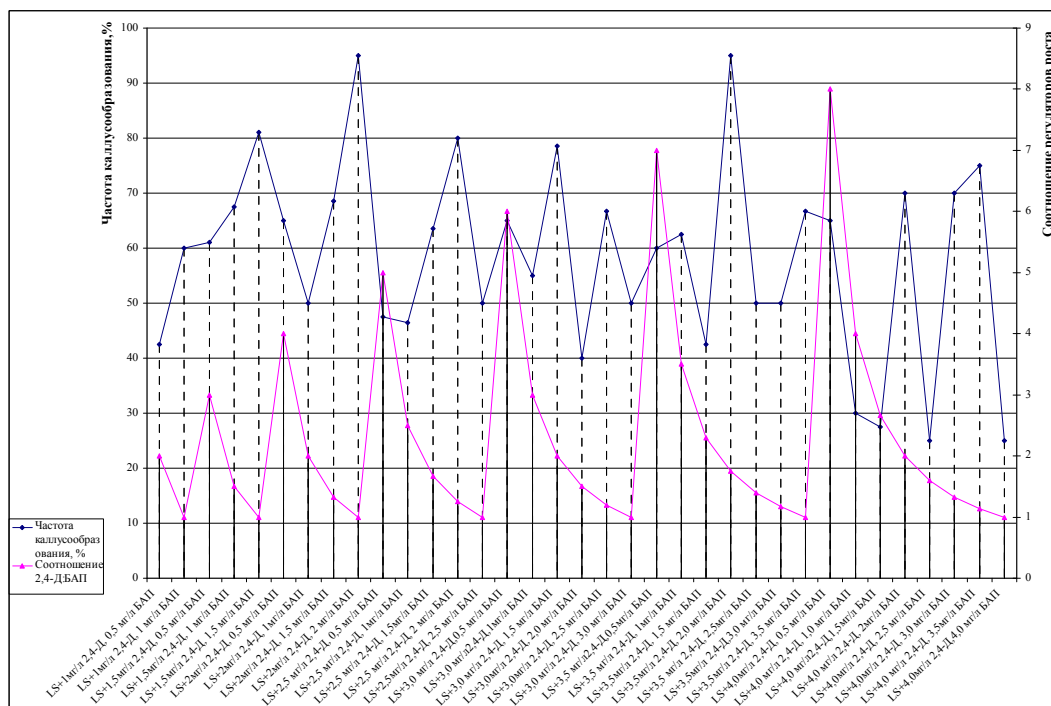


Рис. 2. Частота каллусообразования в культуре вегетативных органов ломоноса виноградолистного и соотношение концентраций регуляторов роста в модифицированных питательных средах Лина и Стабы.

Полученные нами результаты показали что 2,4-Д является основным дедифференцирующим фактором способствующим индукции каллусообразования в культуре вегетативных органов ломоноса виноградолистного. Однако для повышения частоты каллусообразования необходимо дополнительное введение в состав среды БАП. Аналогичная закономерность была ранее показана и другими авторами при изучении закономерностей каллусогенеза у различных видов растений [6 – 9].

Таким образом, основным фактором, определяющим процесс каллусообразования в культуре вегетативных органов ломоноса виноградолистного, является концентрация и соотношение гормональных добавок в питательной среде, что говорит об их лимитирующем влиянии индукцию каллусогенеза.

ВЫВОДЫ

1. Основным фактором, влияющим на частоту каллусообразования в культуре вегетативных органов ломоноса виноградолистного, является содержание в питательной среде гормональных индукторов
2. Изучение влияния модифицированных питательных сред Гамборга и Эвелега (B5) и Лина и Стабы на индукцию каллусогенеза выявило преимущества модифицированных питательных сред Гамборга и Эвелега (B5), отличающихся повышенным содержанием минеральных компонентов, присутствием витаминов и микроэлементов.
3. Максимальная частота каллусообразования (97%) наблюдалась при культивировании эксплантов вегетативных органов ломоноса виноградолистного на модифицированной питательной среде Гамборга и Эвелега (B5) дополненной 1,5 мг/л 2,4-Д и 1,5 мг/л БАП

Список литературы

1. Бутенко Р. Г. Культура изолированных органов и физиология морфогенеза растений / Бутенко Р. Г. – М. : Наука, 1964. – 272 с.
2. Калинин Ф. Л. Методы культуры тканей в физиологии и биохимии растений / Калинин Ф. Л., Сарнацкая В. В., Полищук В. Е. – К. : Наук. думка, 1980. – 488 с.
3. Зеленина Г. А. Морфогенез в культуре *in vitro* сегментов стебля и клональное микроразмножение *Arnica chamissonis* Less. ssp. *foliosa* (Nutt.) Maguire : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.20 / Зеленина Галина Артемовна. – Одесса, 2006. – 141 с.
4. Gamborg O. L. Culture methods and detection of glucanases in cultures of wheat and barley / O. L. Gamborg, D.E. Eveleigh //Can. J. Biochem. – 1968. – V. 46, № 5. – P. 417 – 421.
5. Lin M. Peppermint and spearmint tissue cultures. 1. Callus formation and submerged culture / M. Lin, E. Staba //Lloydia. – 1961. V 24, № 3. – P. 139 – 145.
6. Митрофанова І. В. Соматичний ембріогенез та органогенез як основа біотехнології одержання і збереження багаторічних садових культур : автореф. дис. На здобуття наук. Ступеня доктора біол. Наук : Спец. 03.00.20 – «Біотехнологія» / І. В. Митрофанова . – Ялта, 2007. – 38с.
7. Кунах В. А. Біотехнологія лікарських рослин. Генетичні та фізіолого-біохімічні основи / В. А. Кунах. – К. : Логос, 2005. – С. 526-548.
8. Гамбург К. З. Ауксини в культурах клеток и тканей растений / Гамбург К. З., Рекославская Н. И., Швецов С.Г. – Новосибирск : «Наука. Сиб. отд-ние», 1990. – 243 с.
9. Киричук Ю. С. Особенности каллусообразования и регенерации растений свеклы столовой *Beta vulgaris* L. / Ю. С. Киричук, Е.М. Кищенко, Н.В. Кучук // IX Международная конф. «Биология клеток растений *in vitro* и биотехнология». Звенигород, 8-12 сент. 2008 г. : тезисы докл. – М., – 2008. – С. 180-181.

Сидякин А.И., Бугара О.М., Белова О.М. Оптимізація складу живильних середовищ для індукції калусоутворення в культурі *in vitro* вегетативних органів ломоносу виноградолистного // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 71-77.

Досліджено особливості індукції каллусогенезу в культурі вегетативних органів *Clematis vitalba* L. на модифікованих живильних середовищах Гамборга і Евелега (B5) та Ліна і Стаби доповнених 2,4-Д та БАП. Встановлено, що частота калусоутворення залежала від концентрації та співвідношення регуляторів росту в живильному середовищі. Максимальна частота калусоутворення (97%) виявлена при культивуванні експлантів на модифікованому живильному середовищі Гамборга і Евелега, що містить 1,5 мг/л 2,4-Д та БАП.

Ключові слова: *Clematis vitalba* L., регулятори росту, калусна культура..

Sidyakin A. I., Bugara A. M., Belova O.N. **Optimization of nutrient medium for the induction calusogenesis in culture *in vitro* vegetative organs of Clematis vitalba** // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P.71-77.

Callus induction in the culture of the vegetative organs of *Clematis vitalba* on the modified nutrient media Gamborg-Eveleigh (B5) and the Lin-Staba supplemented 2,4-D and BAP were investigated. It was found that the frequency of callus induction depended on the concentration and ratio of growth regulators in the nutrient medium. The highest frequency of callus induction (97%) detected during cultivation of explants on a modified nutrient medium Gamborg-Eveleigh (B5) containing 1,5 mg/l 2,4-D and BAP.

Keywords: *Clematis vitalba*, growth regulator, callus culture.

Поступила в редакцию 20.05.2009 г.

УДК: 591.169:595.12:615.84

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАНАРИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Темурьянц Н.А., Демцун Н.А., Ярмолюк Н.С., Туманянц К.Н.

Представлен обзор литературных данных об изменениях интенсивности регенерации, бесполого размножения планарий, а также направления их движения под влиянием разнообразных экологических факторов.

Ключевые слова: регенерация, электромагнитное поле, планарии.

Планарии относятся к типу плоских червей (*Platyhelminthes*), классу ресничных червей (*Turbellaria*), отряду *Tricladida*.

Класс *Turbellaria* представлен свободноживущими организмами, которые считаются наиболее примитивными представителями современной фауны, обладающими двойной симметрией, централизованной нервной системой и сформированным мозгом [1]. Особая значимость планарий в изучении эволюции животных определяется их уникальной способностью к регенерации целого организма из мельчайших фрагментов тела и относительной простотой структурно-функциональной организации [2 – 5]. Новая особь восстанавливается из 1/300 части тела материнского организма или, приблизительно, из 10^4 клеток [6]. Благодаря этой уникальной регенерационной способности, Далилл назвал этих животных бессмертными «под ударом ножа и возраста».

Согласно классификации, основанной на экологических и морфологических критериях [7], отряд *Tricladida* подразделяется на водные (*Haploneura*) и почвенные (*Diploneura*) формы. В свою очередь водные формы подразделяются на морские (*Maricola*) и пресноводные (*Padicola*) виды. Последние представлены тремя семействами: *Dugesiidae*, *Planariidae*, *Dendrocoeliidae*, в которые входят более 300 видов. Виды *Dugesia gonocephala*, *Dugesia lugubris*, *Dugesia tigrina*, *Polycelis nigra*, *Polycelis felina* и *Dendrocoelum lacteum* широко используются в качестве моделей для изучения проблем морфогенеза и регенерации на организменном, клеточном и молекулярном уровнях.

Кроме того, планарии широко используются для изучения феноменологии и механизмов действия различных экологических факторов и в частности электромагнитных излучений. Целью настоящей работы явилось обобщение имеющихся литературных данных об этих влияниях.

В большинстве магнитобиологических работ переменное магнитное поле (ПеМП) используется на фоне локального постоянного магнитного поля (ПМП) Земли и, следовательно, наблюдаемые эффекты являются результатом воздействия на биосистемы модулированного или комбинированного магнитного поля (КМП), в

котором постоянная и переменная компонента могут быть ориентированы друг относительно друга произвольным образом. Поэтому биоэффекты чисто ПемП и чисто ПМП можно рассматривать как частные случаи эффектов КМП.

Впервые КМП с коллиарно направленными постоянной и переменной компонентами поля использовал А.Р. Liboff [8], который выдвинул теорию ионного циклотронного резонанса. Согласно этой теории первичными мишенями воздействия МП на биообъекты являются ионы Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} . Биологически активная частота переменной компоненты КМП соответствовала «циклотронной» частоте f_c данного иона, т.е. частоте f_c вращения иона с зарядом q и массой m в постоянном магнитном поле B_{DC} в вакууме. Было показано, что КМП на частотах циклотронного резонанса оказывают влияние на различные биологические процессы [9 – 12]. Исследование влияния КМП было выполнено и на планариях *Dugesia tigrina* [13]. В этих работах исследовано действие КМП на скорость регенерации планарий, о которой судили по времени развития у животных глаз, а также по частоте появления у них аномалий развития. Было обнаружено, что КМП (постоянная компонента – 78,4 мТл, переменная – $f = 60$ Гц, 10 мТл, по мнению автора настроенная на циклотронную частоту для Ca^{2+}) вызывает задержку регенерации глаз на 34%. Кроме того, в этом случае увеличивалось число животных с аномалиями развития [14]. Этот эффект был наиболее выражен при интенсивности поля в интервале 1,0 – 8 мТл. Пороговым значением интенсивности ПемП, при котором появляется эффект, являлся $5 \mu\text{v}/\text{m}$ (электрическая составляющая).

Было обнаружено также, что экспонирование регенерирующих планарий в магнитном поле, настроенном на циклотронную частоту для K^+ (на вторую субгармонику «циклотронной» частоты для Ca^{2+}) не влияет на скорость их регенерации. Ещё одним важным выводом этих работ явилось то, что эффект поля, настроенного на «циклотронный» резонанс для Ca^{2+} , имеет место только при ориентации длинных осей планарий вдоль направления магнитного поля.

Эти результаты вызвали большой интерес, но во многих лабораториях они не были воспроизведены. В частности, они не воспроизведены в экспериментах В.В. Леднева с соавтр [15]. В связи с этим была предложена новая интерпретация эффектов КМП в области «циклотронных» частот ионов, исходя из представлений о воздействии таких полей на скорость некоторых Ca^{2+} -зависимых киназ [15, 16]. Эти представления явились основой теории магнитного параметрического резонанса (МПР) в биосистемах.

При экспериментальной проверке этой теории было показано, что экспонирование регенерирующих планарий в КМП $B_{DC} = 20,9$ мкТл, $B_{AC} = 38,6$ мкТл и $f = 16$ Гц, соответствующей настройке КМП на основную (циклотронную) частоту для Ca^{2+} , сопровождается увеличением скорости регенерации планарий, которое проявляется как в увеличении числа митозов в постбластеме, так и в ускорении роста бластемы [15, 17].

Таким образом, результаты работ Х.П. Тираса и др. [17] с одной стороны и К.А. Jengow et al [13, 14] с другой – противоречивы. Анализируя причины этих противоречий, В.В. Леднев и др. [15] подчеркивают, что они могут быть обусловлены неправильным выбором параметров воздействующих КМП, а также

неверной интерпретацией данных. Согласно расчетам В.В. Леднева и др. [15], максимальное увеличение митотического индекса в постбластеме регенерирующих планарий наблюдается при $V_{AC}/V_{DC} = 1,8$, а нулевые значения – когда это соотношение равно 0 и 3,8. У К.А. Jenrow et al [13] использовано в работе соотношение $V_{AC}/V_{DC} = 0,127$, что недостаточно для того, чтобы вызвать биологический эффект.

Было обнаружено [15], что активация пролиферативной активности необластов КМП имеет выраженный резонансный характер: полуширина на половине высоты пиков частотной зависимости биоэффектов равна соотношению 1,6 и 2,6 Гц.

По параметрам регенерации планарий была описана биологическая активность крайне слабых ПемП – нано ($V_{AC} = 134$ нТл, $f_{AC} = 3, 4, 5$ Гц); и даже пикотестового диапазона ($V_{AC} = 640$ пТл, $f_{AC} = 10$ Гц). При таких параметрах ПемП оказывает ингибирующее влияние на скорость регенерации планарий [18].

Важный результат экспериментальных исследований состоит в том, что биоэффекты «нанотесловых» и «микротесловых» полей проявляются лишь при определенных соотношениях амплитуды и частоты поля. В частности, в поле с амплитудой 134 нТл, биоэффекты поля наблюдаются на частотах 3 и 5 Гц, в то время как на частоте 4 Гц эффект отсутствует. При одновременном увеличении как амплитуды так и частоты поля в 3 раза ($V_{AC} = 420$ нТл, $f_{AC} = 9, 12, 15$ Гц), характер зависимости величины биоэффекта от частоты поля не изменяется – эффект поля наблюдается на частотах 9 и 15 Гц и отсутствует на частоте 12 Гц. При дальнейшем увеличении амплитуды поля до «микротесловых» значений ($V_{AC} = 1608$ нТл) «двугорбый» характер зависимости величины биоэффекта от частоты поля сохраняется, однако, в этом случае наблюдается сдвиг положения минимума («нулевого» эффекта) от значения $V_{AC}/f_{AC} = 33,5$ (при амплитудах 134 – 402 нТл) до значения $V_{AC}/f_{AC} = 44,7$ (при амплитуде 1608 нТл).

Описана зависимость степени стимуляции регенерации планарий от величины ПМП. В.В. Леднев и др. [15] обнаружили, что митотический индекс у планарий, находившихся в нулевом магнитном поле (камера из μ -металла) по сравнению с животными, находившимися в локальном магнитном поле с различным V_{DC} ($V_{DC} = 42$ мкТл, $0,20 \pm 0,06$; 3,5; 42; 100 и 200 мкТл) возрастал в различных сутках экспериментов на $37 \pm 12\%$. Значения митотического индекса у планарий, экспонированных в поле с перечисленными величинами магнитной индукции, совпадают в пределах стандартной ошибки.

Зависимость эффективности слабых и сверхслабых ПМП от их напряженности показана не только при изучении регенерации планарий, но и при исследовании интенсивности их бесполого размножения – деления [19]. В этих исследованиях в диапазоне от 0 до 3000 нТл отмечался различный эффект. При практически полной компенсации поля (индукция ± 5 мкТл) интенсивность деления планарий не отличается от данных контрольной группы. При последовательном увеличении поля до 300 нТл отмечается выраженный стимулирующий эффект (коэффициент стимуляции (КС) – 1,5 – 1,8), который исчезает в диапазоне интенсивности 400 и 600 нТл. Далее, с 800 нТл вплоть до 1500 нТл стимулирующий эффект снова проявляется, а при $V_{DC} = 3000$ нТл снова исчезает. Таким образом, по параметрам

регенерации планарий выявлена определенная закономерность биологически активных КМП, настроенных на резонанс для Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В.В. Новиковым [20] описаны подобные закономерности для КМП, настроенных на частоту циклотронного резонанса для ионных форм молекул ряда заряженных в естественных условиях аминокислот при соотношении величин $V_{\text{ПМП}}/V_{\text{ПеМП}} = 500 - 1000$ и индукции ПМП 20 – 100 мкТл. Установлено, что КМП таких параметров увеличивает интенсивность бесполого размножения планарий *Dugesia tigrina*. Эффект более выражен при $V_{\text{ПМП}} = 42$ мкТл, $f_{\text{ПеМП}} = 3,7$ Гц при интенсивности 40, 120, 160, 640 нТл. Узкие диапазоны эффективных амплитуд в ряде случаев сменяются столь же узкими участками неэффективных. При интенсивности 0,1; 1,0; 10; 20; 80; 640 нТл эффект не выявлен, а самые значительные изменения обнаружены при 40 нТл. В зоне сверхслабых амплитуд ПеМП (0,1; 1 нТл) отмечен слабо выраженный стимулирующий эффект. Стимуляция интенсивности бесполого размножения планарий наиболее выражена на частотах 1; 3,7 и 32 Гц.

Увеличение продолжительности воздействия КМП с переменной компонентой, равной 1 нТл, от 4 до 8 или 18 часов не привело к увеличению степени выраженности эффекта. Наличие сопутствующих техногенных полей (50 Гц 30 нТл) также не оказывало заметного влияния на эффекты слабых МП с очень малой переменной компонентой на этих частотах. При реализации эффектов слабых МП существенное значение имели обе компоненты МП: отсутствие одной из них приводило к смене знака эффекта на противоположный.

Заслуживают внимания результаты экспериментов при различной последовательности манипуляций – воздействия МП и отсечения головы [19]. В случае действия МП после перерезки стимуляция регенерации планарий составляет приблизительно 30%. Если МП действует до перерезки – эффект стимуляции достигает 60%. Эти результаты согласуются с данными [21 – 23] об отсутствии или ослаблении эффекта при применении физических и химических факторов после перерезки планарий и наличии выраженного действия при их применении перед перерезкой. Эти зависимости остаются слабо изученными.

В связи с трактовкой результатов этих исследований необходимо рассмотреть влияние рентгеновского облучения на планарий перед ампутацией их головного конца [24, 25]. Планарии, облученные целиком не реагировали вообще, но животные, у которых облучали переднюю треть тела, регенерировали с задержкой, пропорциональной длине животного. Эта задержка, по мнению авторов, отражала расстояние от задней необлученной части тела планарий до головной. На основании этих данных был сделан вывод о формировании бластемы за счет миграции необластов из удаленных от раневой поверхности частей тела.

Таким образом, воздействие МП, предшествующее перерезке, ингибирует какие-то звенья регенерационных процессов, изменяя интенсивность этого процесса.

Эксперименты на водных планариях заслуживают внимания и в связи с развиваемыми в настоящее время представлениями о том, что слабые ПеМП могут оказывать воздействие на свойства воды и других физико-химических систем, содержащих водно-солевую компоненту. Это означает, что в основе этих

биоэффектов может лежать взаимодействие ПеМП с водной компонентой биосистем [26, 27]. В связи с этими представлениями были выполнены эксперименты [28], в которых смесь водопроводной и дистиллированной воды (1:1) для культивирования планарий, обрабатывали КМП $V_{DC} = 42$ мкТл, $V_{AC} = 0,1 - 640$ нТл, частотой 3,7 Гц. В этих условиях также наблюдалась стимуляция деления планарий. Однако оказалось, что величина стимулирующего эффекта воды, обработанного слабыми КМП, почти в 2 раза ниже величины прямого эффекта при амплитуде ПеМП 40 нТл, соответствующей основному максимуму. ПеМП амплитудой 1 нТл практически не оказывает воздействия на биологическую активность воды в использованной тест-системе. В прямых опытах ПеМП такой интенсивности вызывало слабо выраженный эффект. В диапазоне 40 – 320 нТл обращает на себя внимание отсутствие выраженных максимумов и минимумов, характерных для действия ПеМП на планарий, находящихся в водной среде. При использованных значениях амплитуд ПеМП в этом диапазоне значения коэффициента стимуляции были равны ≈ 3 . Данные биологической активности ПеМП через вводно-солевую компоненту получены и В. Ледневым с соавт. [18].

Таким образом, возможна частичная передача эффекта КМП на планарии через предварительно обработанную ими водную среду.

В.В. Новиков и др. [19] исследовал и влияние миллиметрового (мм) излучения частотой 36 Гц плотностью потока мощности 100 мкВт/см² на регенерацию планарий, осуществленного до и после отсечения головы. В этом случае также был обнаружен стимулирующий эффект, определяемый по соотношению площадей бластем регенерирующих планарий в отдельные сутки наблюдения. Этот эффект при 10 минутной обработке мм-волнами перед перерезкой достигал 30%, после перерезки отмечена стимуляция регенерации только на $\approx 5\%$. Таким образом, мм излучение, как и КМП, стимулирует регенерационные процессы у планарий, но этот эффект выражен меньше, чем для КМП. Кроме того, как и в случае действия КМП, эффект больше выражен при воздействии электромагнитным фактором до отсечения головы.

Планарии используются для тестирования биологического действия не только электромагнитных факторов. В последние годы эти животные успешно применяются для изучения биологического действия факторов космического полета. Г.И. Горгиладзе [29] исследовал регенерацию планарий в условиях космического полета. У животных отсекали головной и хвостовой части тела, помещали фрагменты в 20-миллиметровые флаконы из полиэтилена, заполненные водой. Два контейнера, содержащих три таких флакона доставлялись на пилотируемом космическом корабле – Союз ТМА-7 на международную космическую станцию. Продолжительность орбитальных полетов составила десять суток. Животных наземных синхронных групп размещали в аналогичных «полетным» контейнерах, в которых температура газовой среды была близка к регистрируемой в полете. Исследовались изображения интактных планарий и их фрагментов перед полетом, а также полученного материала после полета. У полетных фрагментов планарий, как и в контроле, отмечалось восстановление недостающих частей тела. У регенерировавших планарий обеих групп

локомоторная активность путем плавного скольжения, либо последовательного сокращения-распрямления тела, а также пищевое поведение были в пределах нормы. Получение результата свидетельствует о том, что комплекс факторов, действующих при космическом полете, включающий отсутствие силы тяжести не является лимитирующим фактором для регенерации.

Американские специалисты [30] по космической биологии также используют в своих исследованиях планарий. В исследованиях, проведенных по программе NASA, изучалось влияние гипергравитации (-3g, 4 дня) на регенерацию планарий и их поведение. Изменения изученных показателей зависели от сроков действия гипергравитации. Следует заметить, что в условиях центрифуги на животных действует не только гипергравитация, а комплекс факторов.

Для изучения влияния различных физических факторов на планарий используется не только их феноменальные способности к регенерации.

В более ранних исследованиях для этих целей изучалась их способность определять направление движения. В частности в многочисленных экспериментах F. Brown показана способность этих животных ориентироваться по магнитному полю Земли.

В первой серии экспериментов [31, 32] была обнаружена способность планарий различать стороны света и ориентацию искусственного ПМП 10Э. Планарии отклонялись вправо (по часовой стрелке) от полярной оси при её ориентации на север и юг и влево при ориентации на запад и восток; в опытах с различной ориентацией искусственного МП отклонения носили соответственно противоположный характер. Отмечены отклонения пути планарий в искусственном поле 4Э, направленном на север или на восток, при ориентации полярной оси шкалы на север. В последующих экспериментах было обнаружено отклонение влияние от направления движения под влиянием магнитного поля напряженностью от 0,05 – 4 гаусс. Направленность МП Земли в месте проведения экспериментов была равна 0,17 гаусс. Зарегистрирован эффект последствия, заключающийся в сохранении изменений направления движения в течение 20 – 30 минут после прекращения действия поля. Кроме того, был выявлен 29,5 суточный ритм в ответных реакциях червей на действие МП. Эти результаты были получены в 32.400 наблюдениях за 1350 планариями. Взаимосвязанность изменения направления движений и их периодичности позволили F. Brown сделать вывод о тесной взаимосвязи механизмов биологических часов и ориентации-навигации.

Электростатическое поле также влияет на планарий. Под влиянием электростатического поля напряженностью всего 2 В/см направление движений животных также менялось [31, 32].

Планарии оказались способны различать и направление линий электростатического поля. Под влиянием вертикально направленного электростатического поля с напряженностью 15 В/см [32], обнаружено изменение скорости движений планарий, плавающих в горизонтально расположенной горизонтальной трубке.

Была обнаружена также чувствительность планарий *Dugesia dorotocephala* к действию γ -излучения радиоактивного цезия: животные удалялись от источника

радиоактивного излучения при движении к северу или югу. Этого эффекта не замечено, если они двигались на восток или запад. Обнаружены месячные, лунные и сезонные ритмы в этом явлении. Электростатическое поле изменяло ответ планарий на действие γ -излучения. Кроме того, черви оказались способны определять локализацию и интенсивность источника γ -излучения [33, 34].

Свет также изменяет направление движения планарий [35]. И в этих экспериментах была обнаружена зависимость степени изменений от направления движений (север, юг), а также месячная ритмика этого явления.

Таким образом, планарии чувствительны к действию разнообразных физических факторов. Замечателен тот факт, что эти животные чувствительны к слабым и крайне слабым электромагнитным факторам. По-видимости, именно поэтому ориентационные эффекты планарий (ориентация по «компасу», по слабым МП и электростатическим полям) «великолепно приспособлены к интенсивности магнитного поля Земли» [36]. Заслуживают внимания отрицательные результаты многих экспериментов, в которых применялись МП высоких интенсивностей [37]. Эти данные находятся в полном соответствии с современными представлениями о биологическом действии микродоз [38, 39, 40].

Результаты экспериментов на этих животных позволили сделать важные обобщения в области магнитобиологии, биоритмологии, бионавигации. Обобщение и анализ этих результатов позволяет значительно расширить возможности экспериментальных исследований в области экологической физиологии и биофизики.

ВЫВОД

Проведенный анализ литературных данных об изменениях интенсивности регенерации, бесполого размножения планарий, а также направления их движения под влиянием разнообразных экологических факторов показал, что планарии являются чувствительными к действию электромагнитных факторов.

Список литературы

1. Photoperiodic modulation of cephalic melatonin in planarians / [Morita M., Hall F., Best J.B, Gern W.] – J Exp Zool 241, 1987. – P. 383 – 388.
2. Baguna, J. Quantitative analysis of cell types during growth, degrowth and regeneration in the planarians *Dugesia mediterranea* and *Dugesia tigrina* / Baguna, J., Romero R., *Hydrobiologia* 84 – 1981. – P. 181-194
3. Planarian regeneration: achievements and future directions after 20 years of research / [Salo Emili, Abril Josep F, Adell Teresa, Cebria Francesc, Eckelt Kay, Fernandez-Taboada Enrique, Handberg-Thorsager Mette, Iglesias Marta, Molina M Dolores and Rodriguez-Esteban Gustavo]. – 2008 – (Int.J.Biol.52)
4. From Planarians to Mammals – the many faces of regeneration / [Moraczewski Jerzy, Archacka Karolina, Brzoska Edyta, Ciemerych Maria-Anna, Grabowska Iwona, Janczyk-Ilach Katarzyna, Streminska Wladyslawa and Zimowska Malgorzata]. – 2008 – P. 219 – 227 (Int.J.Dev.Biol.52).
5. Gremigni V. (1988) Planarian regeneration: An overview of some cellular mechanisms / Gremigni V – *Zool Sci* 5 – 1988 – P. 1153 – 1163.
6. Montgomery J.R. On the minimal size of a planarian capable of regeneration / Montgomery J.R, Coward S.J. – *Trans Am Microsc Soc* 93 – 1974 – P. 386 – 391.
7. Ball I.R. A contribution to the phylogeny and biogeography of the freshwater triclads (Platyhelminthes Turbellaria) / Ball I.R – In: “Biology of the Turbellaria”, McGraw-Hill, New York. – 1974 – P.339 – 401.

8. Liboff A.R. Cyclotron resonance in membrane transport. In: Interactions between Electromagnetic Fields and Cells / Liboff A.R. (Chiabrera A, Nicolini C, Schwan H.P. eds.) Plenum Press, New York – 1985 – P. 281 – 296.
9. McLeod B.R. Calcium and potassium cyclotron resonance curves and harmonics in diatoms (*A. coffeaeformis*) / McLeod B.R, Smith S.D, Liboff A.R. – J. Bioelectricity V. 6, 1987b – P. 153 – 168.
10. Calcium cyclotron resonance and diatom mobility / [Smith S.D, McLeod B.R, Liboff A.R, Cooksey K.]. – Bioelectromagnetics V. 8, 1987 – P. 215 – 227.
11. Ca²⁺ – 45 cyclotron resonance in human lymphocytes / [Liboff A.R, Rozek R.J, Sherman M.L, McLeod B.R, Smith S.D.] – J Bioelect V. 6, 1987 – P. 13 – 22.
12. Liboff A.R. Intensity threshold for 60-Hz magnetically induced behavioral changes in rats / Liboff A.R, Thomas J.R, Schrot J. – Bioelectromagnetics V. 10, 1989 – P. 111 – 113.
13. Jenrow K.A. Weak Extremely Low Frequency Magnetic Fields and Regeneration in the Planarian *Dugesia tigrina* / Jenrow K.A., Smith C.H., Liboff A.R. – Bioelectromagnetics V. 16, 1995 – P. 106 – 112.
14. Jenrow K.A. Weak Extremely Low Frequency Magnetic Field – Induced Regeneration Anomalies in the Planarian *Dugesia tigrina* / Jenrow K.A., Smith C.H., Liboff A.R. – Bioelectromagnetics 17, 1996 – P. 467 – 474.
15. Магнитный параметрический резонанс в биосистемах: экспериментальная проверка предсказаний теории с использованием регенерирующих планарий *Dugesia tigrina* в качестве тест – системы / [Леднев В.В., Сребницкая Л.К., Ильясова Е.Н., Рождественская З.Е., Климов А.А., Белова Н.А., Тирас Х.П.] – Биофизика, Т.41, вып. 4, 1996, С. 815 – 825.
16. Lednev V.V. Possible mechanism of the effect of weak magnetic field on biosystems / Lednev V.V., Bioelectromagnetics V. 12, 1991 – P. 71 – 75.
17. Влияние слабого комбинированного магнитного поля на скорость регенерации планарий *Dugesia tigrina* / [Тирас Х.П., Сребницкая Л.К., Ильясова Е.Н., Климов А.А., Леднев В.В.] – Биофизика. – 1996 – Т.41, вып. 4, С. 826 – 831.
18. Леднев В.В. Биоэффекты слабых переменных магнитных полей и биологические предвестники землетрясений / Леднев В.В., Белова Н.А., Рождественская З.Е., Тирас Х.П. – Геофизические процессы и биосфера. – 2003. – Т.2, № 1. с. 3 – 11.
19. Влияние слабых и сверхслабых комбинированных постоянного и низкочастотного переменного магнитных полей и миллиметровых волн низкой интенсивности на регенерацию планарий *Dugesia tigrina* / Новиков В.В., Шейман И.М., Клюбин А.В., Фесенко Е.Е. – Биофизика – 2007 – Т.52, вып. 2, С. 372 – 375.
20. Новиков В.В. Биологические эффекты слабых и сверхслабых магнитных полей: авторефер. дис... докт. биол. наук. Москва, 2005. – 43 с
21. Kohl D.M. The role of DNA synthesis in the determination of axial polarity of regenerating planarians / Kohl D.M, Flickinger R.A. – Biol Bull 131, 1966 – P. 323 – 330
22. Gabriel A. Action of actinomycin D on regeneration and the metabolism of ribonucleic acid in the planaria *Dugesia gonoccephala* (Turbellaria, Tricladida) / Gabriel A. – C R Acad Sci Hebd Seances Acad Sci D 266, 1968 – P. 406 – 409
23. Морфогенез планарий *Dugesia tigrina* / [Шейман И.М., Крещенко Н.Д., Седельников З.В., Грозный А.В.]. – Онтогенез, 2004. – Т. 35, №4, С. 285 – 290
24. Wolff E. Sur la migration des cellules de regeneration chez les planaires / Wolff E, Dubois F. – Rev Suisse Zool 55, 1948, P. 219 – 227
25. Wolff E. Recent researches on the regeneration of planaria. In: Regeneration / Wolff E. – 20th Growth Symposium, (Rudnick D ed): Ronald press, New York, 1962 – P. 53 – 84
26. Семихина Л.П. Исследование влияния слабых магнитных полей на свойства воды и льда. Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук. Москва, 1989
27. Киселев В.Ф. Структурные изменения в воде после воздействия слабых переменных магнитных полей / Киселев В.Ф, Салецкий А.М, Семихина Л.П. – Вестн. Моск. ун-та, серия 3, 31(2), 1990 – С. 53 – 58
28. Новиков В.В. Влияние слабых и сверхслабых магнитных полей на интенсивность бесполого размножения планарий *Dugesia tigrina* / Новиков В.В., Шейман И.М., Фесенко Е.Е. – Биофизика, 2002, Т.47, вып. 1, С. 125 – 129

29. Горгиладзе Г.И. Регенерационная способность у планарий GIRARDIA TIGRINA и улиток HELIX LUCORUM, экспонированных в невесомости в орбитальном полете на международной космической станции / Горгиладзе Г.И. – Доклады Академии наук, 2008, Т. 421, №1, С. 131 – 134
30. The effects of hypergravity on planarian regeneration morphology, and behavior / [Zhang X., He T., Lin C., Tseng N., Durati A., Johns R., Rayl N., and Smith J] – ASGSB, 2005 – Annual Meeting Abstracts
31. Brown F. Responses of the planarian Dugesia and protozoan Paramecium to very weak horizontal magnetic fields./ Brown F. – Biol. Bull., 1962б, 264 p.
32. Brown F. Response of the planarian Dugesia to very weak horizontal electrostatic fields / Brown F. – Biol. Bull., 1962в, 282 p.
33. Brown F. How animals respond to magnetism / Brown F. 1963б – Discovery, Nov
34. Brown F. An orientational response to weak gamma radiation / Brown F., 1963в – Biol. Bull., 206 p.
35. Brown, Frank A. “Association-Formation Between Photic and Subtle Geophysical Stimulus Patterns: A New Biological Concept.”/ Brown, Frank A., Jr., and Young H. Park – Biologacal Bulletin 132, no. 3, 1967 – P. 311 – 319.
36. Шмидт-Нельсон К. Физиология животных: приспособление и среда / Шмидт-Нельсон К – М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 662 – 663, Т. 2. 799 с.
37. Brown F.A. Adaptation of the magnetoreceptive mechanism of meed snails to geomagnetic strength. / Brown F.A, Jr., Barnwell F.H., Webb H.M. – Biol. Bull. 1964, V.127, P. 221 – 231
38. Бурлакова Е.Б. Особенности действия сверхмалых доз биологически активных веществ и физических факторов низкой интенсивности / Бурлакова Е.Б. – Российский химический журнал. – 1999. – Т. XLIII, № 5. – С. 3 – 11
39. Бурлакова Е.Б. Сверхслабые воздействия химических соединений и физических факторов на биологические системы / Бурлакова Е.Б., Кондратов А.А., Мальцева Е.Л. – Биофизика. – 2004 . – Т. 49, № 4. – С. 551 – 564
40. Golovin Yu.I. Low Doses in Physics of Real Crystals / Golovin Yu.I. – Biophysics. – 2004. – Vol. 49, Suppl. 1. – P. 127 – 154

Темур'янц Н.А., Демцун Н.О., Ярмолюк Н.С., Туманянц К.Н. Дослідження планарій для вивчення дії екологічних факторів // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 78-86.

Представлено огляд літературних даних про зміни інтенсивності регенерації, бесполого розмноження планарій, а також виправлення їх руху під впливом різноманітних фізичних факторів.

Ключові слова: регенерація, елетромагнітне поле, планарії.

Temuryants N.A, Demtsun N.A, Yarmolyuk N.S., Tumanyants K.N. Planaria as a model for study of effects of ecological factors // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.21 (61). – № 1. – P. 78-86.

A summary of scientific literature on the changes of regeneration intensity, asexual reproduction of planaria, as well as correction of their movement under the influence of various physical factors.

Keywords: regeneration, electromagnetic field, planaria.

Поступила в редакцію 11.05.2009 г.

УДК 594.2 581:582.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОРФОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕПРОДУКТИВНЫХ СТРУКТУР ДИКОРАСТУЩИХ ОРХИДНЫХ КРЫМА

Теплицкая Л.М., Янцев А.В., Ржевская В.С.

Представлены результаты по статистическому анализу морфометрических параметров (длина, ширина) завязей 4-х видов орхидных флоры Крыма. Показана высокая вариабельность линейных параметров завязей. Выявлены достоверные статистические показатели, которые могут быть критерием оценки вида на определенной стадии развития плодов и семян.

Ключевые слова: статистический анализ, морфометрические параметры, *Orchis picta*, *Orchis simia*, *Orchis purpurea*, *Cephalanthera damasonium*.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке метода асимбиотического размножения орхидей *in vitro* одной из первых задач является определение стадии развития семян. Эта стадия, как указывает ряд авторов видоспецифична [1 – 3]. В настоящее время она определена для *Dactylorhiza baltica*, *D. incarnata*, *D. Maculata*, *D. Lancebractata*, *Cypripedium calceolus*, *C. Macranthos*, *Orchis militaris*, *Listera ovata* [4, 5]. Для ряда растений выявлены коррелятивные зависимости морфометрических параметров репродуктивных органов (пыльники, завязи, семязачатки) и стадиями развития пыльцы, семян, зародышевых мешков [6, 7]. Для орхидных известны работы по влиянию степени зрелости семян на процесс их прорастания [2].

Известно, что процент всхожести семян орхидных в природных условиях невысок и составляет около 5%, но причины такой низкой всхожести до сих пор не выявлены. Имеется ряд гипотез, которые свидетельствуют о морфологической и физиологической неполноценности части семян. Присутствие в плоде достаточно большого количества семян может быть связано со сложностью процесса опыления и формирования зародыша данных видов орхидей. Морфометрические исследования репродуктивных структур на определенных стадиях развития могут оказать помощь в определении оптимальной стадии развития полноценных семян, а также дополнить список диагностических признаков вида. Такие исследования для дикорастущих видов флоры Крыма не проводились. В связи с этим целью работы было изучить морфометрические параметры завязей и дать детальную статистическую оценку этим параметрам. Определить степень достоверности и критерий оценки видов по репродуктивным структурам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования были завязи дикорастущих видов орхидей флоры Крыма: *Orchis picta* Loisel – Ятрышник точечный (раскрашенный), *Orchis simia* Lam. – Ятрышник обезьяний, *Orchis purpurea* Hunds. – Ятрышник пурпурный, *Cephalanthera damasonium* Mill. – Пыльцеголовник крупноцветковый.

Материал использовали свежий и фиксированный смесью Карнуа [10]. Принимая во внимание неравномерность развития семян и плодов в разных частях соцветия, для работы отбирали завязи только из средней части соцветия через 30-40 дней после опыления (увядания венчика). Данный признак совпадает с фазой сформированного семени, а завязь остается еще зеленой. За период 2005-2006 года было исследовано 100-300 завязей каждого вида и 100-500 семян. Микроскопические и морфологические исследования проводили с помощью микроскопа МОВ-1-1,5х, при объективе 40х и окуляре 10х.

Статистическую обработку данных проводили по общепринятым методам вариационной статистики [2, 3], с использованием набора компьютерных статистических программ Excel. Определяли среднюю арифметическую (\bar{x}), ее погрешность (Sx), а также наиболее важные статистические показатели изменчивости признаков – дисперсию (σ^2), средние квадратные отклонения (σ), коэффициент изменчивости (CV). Для выяснения корреляционной связи между изучаемыми линейными параметрами ширина и длина завязи, ширина и длина зародышей определяли коэффициент (r). Оценку достоверности разницы между средними арифметическими и оценку достоверности коэффициента корреляции проводили с использованием t-критерия по Стьюденту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные полученные при измерениях длины завязи и их статистической обработке, представлены в таблице 1.

У вида *O. picta* максимальная длина завязи составляла 22,0 мм, минимальная – 8,0 мм, со средним значением показателя – $16,7 \pm 0,5$ мм.

У вида *O. simia* максимальная длина завязи составляла 20,0 мм, минимальная – 2,0 мм. Среднее значение показателя – $17,6 \pm 0,56$ мм.

Для вида *O. purpurea* длины завязи варьировала от 1 мм до 10 мм, среднее значение показателя – $4,8 \pm 0,32$ мм.

У вида *C. damasonium* минимальная длина завязи составляла 3,0 мм, максимальная – 15 мм. Среднее значение показателя – $8,1 \pm 0,70$ мм.

Сопоставление длины завязи показывает, что для первых двух видов параметр практически не отличается. Максимальную длину завязи имеет *O. simia* – 17,6 мм, минимальную – *O. purpurea* – 4,8 мм.

Наибольшее рассеяние вариант в совокупности вокруг средней арифметической или отклонение было выявлено у вида *C. damasonium* – $\alpha=0,650$, наименьшее – у *O. picta* $\alpha=0,068$, у *O. simia* этот показатель отличается незначительно ($\alpha=0,068$ и $\alpha=0,091$). Соответственно среднее отклонение не улавливает истинной закономерности вариации, поэтому необходимо рассматривать

Таблица 1.

Линейные параметры длины завязи четырех видов Орхидных

Вид растения		<i>Orchis picta</i>	<i>Orchis simia</i>	<i>Orchis purpurea</i>	<i>Cephalanthera damasonium</i>
Выборка (n)		120	120	300	170
Длина завязи, мм	max	22,0	20,0	10,0	15,0
	min	8,0	12,0	1,0	3,0
Среднее арифметическое (\bar{x})		16,7	17,6	4,8	8,1
Среднее отклонение (α)		0,068	0,091	0,146	0,650
Стандартное отклонение (δ)		1,973	1,942	2,006	2,977
Дисперсия (δ^2)		3,890	3,771	4,026	8,861
Коэффициент вариации (CV),%		11,779	11,034	41,791	36,753
Ошибка средней (Sx')		0,50	0,56	0,32	0,70
Показатель точности (Cs),%		3,4	3,2	6,9	8,9

такие показатели вариации, как среднее квадратическое отклонение вариант от средней арифметической (дисперсия) и стандартное отклонение. Наибольшее значение дисперсии по изученному морфометрическому параметру у представителей вида *C. damasonium*: $\sigma^2=8,861$, минимальное – у *O. simia*: $\sigma^2=3,771$. Это говорит о том, что минимальное рассеяние вариант в вариационном ряду вокруг средне арифметической не у *O. picta*, как показало среднее отклонение, а у *O. simia*. Самое большое значение коэффициента вариации V имеет вид *O. purpurea* – 41,791%, минимальное – *O. simia* – 11,034%. Коэффициенты вариации для первого и второго видов имеют почти одинаковое значение (11,779 и 11,034). Максимальное значение ошибки средней арифметической Sx имеет вид *C. damasonium* – 0,70, минимальное значение Sx имеет вид *O. purpurea* – 0,32. Это показывает, что наибольшее расхождение между средними значениями длины завязи в выборке и генеральной совокупности – *C. damasonium*, минимальное – у *O. purpurea*. Сравнивая показатели точности Cs , можно сказать, что наибольшее приближение к генеральной совокупности выявилось у видов *O. picta* и *O. simia* – 3,4% и 3,2% соответственно, наименьшее у видов *O. purpurea* и *C. damasonium* – 6,9% и 8,9% соответственно. В результате сопоставления средних значений длины завязи и дисперсии определили достоверные различия средних значений и в степени дисперсии показателя (табл. 2).

Результаты, полученные при измерениях ширины завязи и их статистической обработке, представлены в таблице 3. Сопоставление показателей завязи показывает, что для видов 1 и 3 этот параметр почти не отличается, максимальную ширину завязи имеют представители вида *C. damasonium* $x'-7,92$ мм, минимальную *O. purpurea* $x'-2,0$ мм. Средняя арифметическая Sx' указывает на то, какое значение признака наиболее характерно для данной совокупности. Но одного этого

показателя еще не достаточно для характеристики совокупности, так как главной особенностью совокупности является наличие разнообразия между ее членами, т. е. Вариация. Всякая вариация в популяции растений отражает различия между особями и условиями, при которых они росли. Колебания всех вариантов обобщат среднее отклонение. Наибольшее среднее отклонение (а) было выявлено у вида *O. simia* $a = 0,272$, наименьшее среднее отклонение – у вида *C. damasonium* $a=0,04$. Это указывает на то, что максимальные вариации показателей ширины завязи около среднего значения наблюдаются у *O. simia*, минимальные у *C. damasonium*.

Таблица 2.
Результаты сопоставления средних значений длины завязи и дисперсии

	<i>Orchis picta</i>	<i>Orchis simia</i>	<i>Orchis purpurea</i>	<i>Cephalanthera damasonium</i>
<i>Orchis picta</i>	X		t	t
<i>Orchis simia</i>		X	t	t
<i>Orchis purpurea</i>	t	t	X	tF
<i>Cephalanthera damasonium</i>	t	t	tF	X

Условные обозначения: t – достоверные различия средних значений длины завязи; F – достоверные различия в степени дисперсии показателя ($p=0,95$) (рис. 1).

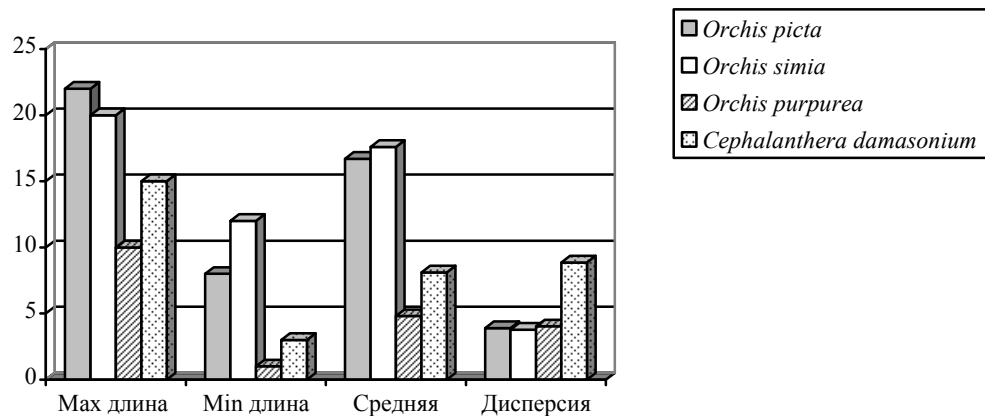


Рис. 1. Выборочные значения длины завязи.

Однако среднее отклонение не улавливает истинной закономерности вариации, т.е. Рассеяния вариант в совокупности или в вариационном ряду вокруг средней арифметической. Более совершенными показателями, характеризующими вариацию являются среднее отклонение, вариант от средней арифметической (дисперсия) и стандартное отклонение. Наибольшее значение дисперсии у

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОРФОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

представителей вида *C. damasonium* – $\sigma^2 = 5,356$, наименьшее у *O. purpurea* – $\sigma^2 = 0,127$. Минимальное рассеивание вариант в вариационном ряду вокруг средней арифметической не у *C. damasonium*, как показало среднее отклонение, а у *O. purpurea*. Максимальное рассеивание вариант – у *C. damasonium*.

Таблица 3.

Линейные параметры (ширина) завязи четырех видов орхидных

Вид растения		<i>Orchis picta</i>	<i>Orchis simia</i>	<i>Orchis purpurea</i>	<i>Cephalanthera damasonium</i>
Выборка (n)		12	12	13	12
Ширина завязи, мм	max	4	4	2,3	7,3
	min	1,5	2	1,7	4,0
Среднее арифметическое (\bar{x})		2,2	2,9	2,0	7,92
Среднее отклонение (α)		0,036	0,272	0,008	0,004
Стандартное отклонение (δ)		0,893	0,644	0,346	2,314
Дисперсия (δ^2)		0,797	0,415	0,127	5,356
Коэффициент вариации (CV),%		40,590	22,206	17,314	29,217
Ошибка средней ($S_{\bar{x}}$)		0,257	0,186	0,095	0,668
Показатель точности (C_s),%		11,718	6,411	4,798	8,434
Показатель достоверности (tx'),%		8,537	15,598	20,855	11,856

Для сравнения степени изменчивости групп растений разных видов применяют коэффициент вариации V . Он показывает, какой процент от средней арифметической составляет σ . Самое большое значение коэффициента вариации имеет вид *O. picta* – 40,6%, наименьший коэффициент вариации характеризует данные по ширине завязи у *O. purpurea* – 17,314%, таким образом, наибольшая степень изменчивости ширины завязи у *O. picta*, минимальная – у *O. purpurea*.

Наибольшее значение ошибки средне арифметической $S_{\bar{x}}$ у *C. damasonium* – 0,668, наименьшее у *O. purpurea* – 0,095. Это показывает, что максимальное расхождение между средними значениями ширины завязи в выборке и генеральной совокупности у *C. damasonium*, минимальное – у *O. purpurea*. Для количественной оценки выборочной ошибки используется показатель точности C_s . Он показывает, насколько приблизились к реальной генеральной совокупности. Из табл. 3 видно, что наибольшее приближение к генеральной совокупности выявилось у *O. purpurea* – 4,80%, наименьшее – у *O. picta* – 11,7%.

Для определения достоверности статистического показателя вычисляли для исследованных четырех видов орхидных показатель достоверности. Все четыре

вида показателя достоверны, т. к. $t_f > t_t$. Таким образом, выборки исследуемых четырех видов орхидных репрезентативны.

В результате сопоставления средних значений ширины завязи и дисперсии отметили достоверные различия средних значений показателя и достоверные различия в степени дисперсии данного показателя (табл. 4).

Таблица 4.

Результаты сопоставления средних значений ширины завязи и дисперсии

	<i>Orchis picta</i>	<i>Orchis simia</i>	<i>Orchis purpurea</i>	<i>Cephalanthera damasonium</i>
<i>Orchis picta</i>	X	t	F	tF
<i>Orchis simia</i>	t	X	tF	tF
<i>Orchis purpurea</i>	F	tF	X	tF
<i>Cephalanthera damasonium</i>	tF	tF		X

Условные обозначения: t – достоверные различия средних значений длины завязи; F – достоверные различия в степени дисперсии показателя ($p=0,95$) (рис. 2).

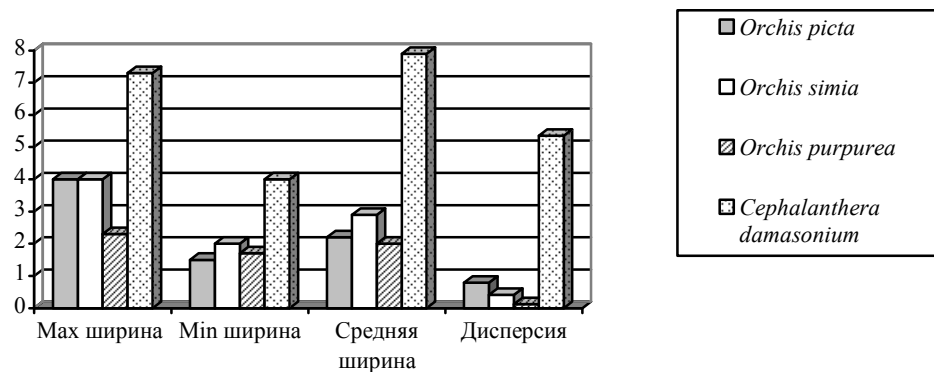


Рис. 2. Выборочные значения ширины завязи.

Таким образом, проведенный детальный статистический анализ морфологических линейных параметров завязей видов орхидей, показал, что критерием оценки репродуктивных органов не всегда могут быть средне арифметические показатели. Достоверность различий определяется и степенью дисперсии. Аналогичные исследования были проведены и по объему зародыша, длине и ширине семени.

ВЫВОДЫ

1. Показана высокая вариабельность линейных параметров завязей четырех видов орхидных: *Orchis picta*, *Orchis simia*, *Orchis purpurea*, *Cephalanthera damasonium*.

2. Выявлены достоверные статистические показатели, которые могут быть критерием оценки конкретного вида на определенной стадии развития плодов семян.
3. Определен показатель достоверности для изученных видов и показана репрезентативность выборки.

Список литературы

1. Теплицкая Л. М. Изучение морфометрических параметров семян орхидных флоры Крыма в связи с проблемой их прорастания *in vitro* / Теплицкая Л. М., Ржевская В. С., Янцев А. В. // Экосистемы Крыма, их оптимизация и охрана. – 2005. – С. 98 – 106.
2. Андропова Е. В. Эмбриогенез и постсеменное развитие орхидных (на примере *Dactylorhiza baltica*, *D. incarnate*, *Thunia marschalliana*, *Vletilla striata*): автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. биол. наук : спец. 03.00.05 «Ботаника» / Е. В. Андропова. – Л., 1988. – 24 с.
3. Куликов П. В. Экология и репродуктивные особенности редких орхидных Урала: дисс. ... канд. биол. наук : 03 00 05 / П. В. Куликов. – Екатеринбург, 1995. – 487 с.
4. Arditti J. P. Plant strategies and vegetation processes / Arditti J. P. – Chichester: John Wiley Sons, 1979. – P.1-22.
5. Fast G. Orchid seed germination and seedling culture – a manual: European terrestrial orchids (symbiotic and asymbiotic methods) / Fast G. // *Orchids biology-reviews and perspectives* – 1982. – № 2. – P. 303-326.
6. Круглова Н. Н. Микроспора злаков как модельная система для изучения путей морфогенеза: автореф. дисс. на соискание учен. степени док. биол. наук : спец. 03.00.05 «Ботаника» / Круглова Н. Н. – Уфа, 2002. – 48 с.
7. Резникова С. А. Цитология и физиология развивающегося пыльника / Резникова С. А. – М.: Наука, 1984. – 266 с.
8. Лакин Г. Ф. Биометрия: [учеб. пособие для биол. спец. ВУЗов] / Г. Ф. Лакин. – 4-е изд. перер. и доп. – М.: Высш. шк., 1990. – 352 с.
9. Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика: [учеб. пособие для биол. фак-тов ун-тов] / П. Ф. Рокицкий – 3-е изд., исправ. – Минск: Высшая школа, 1973. – 319 с.
10. Паушева З. П. Практикум по цитологии растений / Паушева З. П. – М.: Агропромиздат, 1988. – 270 с.

Теплицька Л.М., Янцев О.В., Ржевська В.С. Статистичний аналіз морфометричних параметрів репродуктивних структур дикорастучих орхидних Криму // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 87-93.

Представлені результати зі статистичного аналізу морфометричних параметрів (довжина, ширина) зав'язей 4-х видів орхидних флори Криму. Показана висока варіабельність лінійних параметрів зав'язей. Виявлені достовірні статистичні показники, які можуть бути критерієм оцінки виду на певній стадії розвитку плодів та насіння.

Ключові слова: статистичний аналіз, морфометричні параметри, *Orchis picta*, *Orchis simia*, *Orchis purpurea*, *Cephalanthera damasonium*.

Teplitckaya L.M., Yancev A.V., Rjevskaya V.S. The statistical analysis of morphometric parameters of reproductive structures of wild Crimea's orchids // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 87-93.

The results of statistical analysis of ovary's morphometric parameters (length, width) of 4 orchid's species of Crimea's flora are represented. It is shown the high variability of the linear parameters of ovaries. Revealed reliable statistical indicators, which can be criteria for assessing the species at some stage of development of fruits and seeds.

Keywords: statistical analysis, morphometric parameters, *Orchis picta*, *Orchis simia*, *Orchis purpurea*, *Cephalanthera damasonium*.

Поступила в редакцію 26.04.2009 г.

УДК 612.822.3.08

МОДИФИКАЦИИ СПЕКТРАЛЬНОЙ МОЩНОСТИ РИТМОВ ЭЭГ ЖИВОТНОГО ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ СЕАНСОВ АЛЬФА/ТЕТА ТРЕНИНГА

Фокина Ю.О.

По разработанной модели проводили сеансы альфа/тета тренинга с двумя бодрствующими кошками. Сигналом обратной связи являлся уровень звукового сигнала, подаваемый животному, который уменьшался при увеличении отношения спектральных мощностей альфа- и тета-ритмов ЭЭГ, зарегистрированной в затылочном отведении. Показано, что после проведения таких сеансов увеличивается спектральная мощность альфа-ритма и снижается спектральная мощность тета-ритма ЭЭГ.

Ключевые слова: электроэнцефалограмма, биологическая обратная связь, альфа/тета тренинг.

ВВЕДЕНИЕ

Методика обратной связи по характеристикам ЭЭГ (ЭЭГ-ОС) все чаще применяется в медицине. Наиболее широкое распространение имеет вариант ЭЭГ-ОС, при котором пациенты обучаются произвольному контролю выраженности альфа-ритма ЭЭГ. Существуют многочисленные данные о применении ЭЭГ-ОС с произвольной регуляцией альфа-ритма ЭЭГ для подавления состояний тревожности [1], стресса и депрессии [2], а также при коррекции аффективных расстройств [3] и нервно-психических дизадаптационных отклонений [4]. В тоже время, механизмы, лежащие в основе изменений спектральной мощности (СМ) альфа-ритма после проведения сеансов ЭЭГ-ОС не известны. Безусловно, первым звеном таких исследований являются эксперименты на животных. При этом вначале необходимо разработать модель для обучения животного управлять ритмами своей ЭЭГ. В предложенной нами модели во время записи животному подается громкий раздражающий шум. Компьютерная программа регулирует уровень громкости звукового сигнала в зависимости от СМ определенного ритма ЭЭГ животного. Поскольку ритмы ЭЭГ спонтанно меняются, меняется и громкость звукового сигнала. Рост мощности определенного ритма совпадает по времени с уменьшением громкости раздражающего шума. В результате у кошки вырабатывается условный рефлекс – ритмы ЭЭГ меняются так, что громкость подаваемого звукового сигнала становится тише. Целью настоящего исследования является доказательство эффективности предложенной нами модели на примере проведения сеансов альфа/тета тренинга.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования выполнены на двух бодрствующих кошках, весом 3,0-4,0 кг. Животных предварительно оперировали под общим наркозом. В процессе операции на костях черепа (над лобной, правой и левой височными и затылочной областями

коры) располагали электроды для монополярного отведения ЭЭГ. Референтный электрод располагали на лобной кости. Через 5–7 дней после операции начинали проводить сеансы ЭЭГ-ОС. Во время экспериментов кошки находились в состоянии спокойного бодрствования. ЭЭГ регистрировали с помощью электроэнцефалографа Bioscrypt BST-112. Рассчитывали мощность ЭЭГ в следующих частотных диапазонах: 1-3 Гц (дельта-ритм); 4-7 Гц (тета-ритм); 8-13 Гц (альфа-ритм); 14-30 Гц (бета-ритм); 31-48 Гц (гамма-ритм).

Сеансы ЭЭГ-ОС проводили на увеличение отношения СМ альфа- и тета-ритма затылочного отведения животного по следующей схеме: регистрация фоновых показателей (первая мин), подача звукового сигнала ОС (белый шум, вторая-шестая мин), последствие (седьмая мин). Управляемым параметром являлась интенсивность белого шума, которая менялась в зависимости от отношения СМ альфа-ритма к СМ тета-ритма (в пределах 70-80 дБ), при этом, чем больше было значение данного соотношения, тем меньшую громкость имел белый шум. Всего проводили 50 - 60 таких сеансов. Данные эксперимента фиксировались в памяти компьютера и в последующем обрабатывались. СМ ритмов ЭЭГ вычисляли с помощью быстрого преобразования Фурье. Дальнейшую обработку и анализ экспериментальных данных проводили с использованием непараметрического критерия Вилкоксона [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе изменения СМ каждого ритма ЭЭГ, зарегистрированной во всех исследованных отведениях, после проведения сеансов ЭЭГ-ОС на увеличение отношения мощностей альфа- и тета-ритмов ЭЭГ в затылочном отведении, по сравнению с исходными значениями, выявлена общая тенденция к увеличению СМ альфа-ритма и снижению СМ тета-активности в составе ЭЭГ бодрствующей кошки (рис. 1). При этом, статистически значимые различия ($p < 0,05$) были выявлены для СМ альфа-ритма, зарегистрированного в затылочном отведении и для СМ тета-ритма, зарегистрированного в затылочном и правом височном отведениях. Так, СМ альфа-ритма ЭЭГ, отведенной от затылочного локуса, после проведения всех сеансов ОС на увеличение отношения мощностей альфа- и тета-ритмов составила в среднем $111,5 \pm 8,32$ %, относительно значений в исходном состоянии принятых за 100 % (рис. 1, Б). СМ тета-ритма ЭЭГ, зарегистрированной в затылочном и правом височном локусе, после проведения таких сеансов составила в среднем $93,0 \pm 9,51$ % и $92,8 \pm 9,20$ %, соответственно (рис. 1, Б, Г).

Тот факт, что изменения спектральных компонентов ЭЭГ происходят во всех исследованных отведениях согласуется с данными Д. Любара, которым показаны изменения ЭЭГ не только по каналу обратной связи, а во всех исследованных отведениях [6]. В тоже время, имеются многочисленные исследования, в которых показано увеличение альфа-ритма во время сеансов ЭЭГ-ОС [4, 7, 8]. Так, в работе О.М. Базановой и М.Б. Штарк [7] выявлено увеличение частоты, ширины диапазона и мощности альфа-активности ЭЭГ после эффективного биоуправления. А.И.Федотчев и Е.В. Ким [8] показали, что в результате ЭЭГ-ОС наиболее выраженные и достоверные изменения наблюдаются в увеличении альфа-ритма и

снижении тета-активности, авторы предполагают, что такие изменения можно объяснить общим релаксационным влиянием ЭЭГ-ОС процедур. Что касается тета-ритма ЭЭГ, который снижался после проведения ЭЭГ-ОС сеансов, то установлено, что наибольшее число успешных проб (83 %) отмечается для сеансов ЭЭГ-ОС на уменьшение тета-активности [8]. Подавление медленноволновой активности рассматривается рядом исследователей как один из наиболее характерных признаков повышения функциональной активности мозга [9, 10]. Достоверное снижение тета-ритма в правом полушарии можно объяснить тем, что правое полушарие в основном обеспечивает общую мобилизационную готовность, поддержание необходимого уровня бодрствования, но его активность сравнительно мало связана с особенностями конкретной деятельности [11].

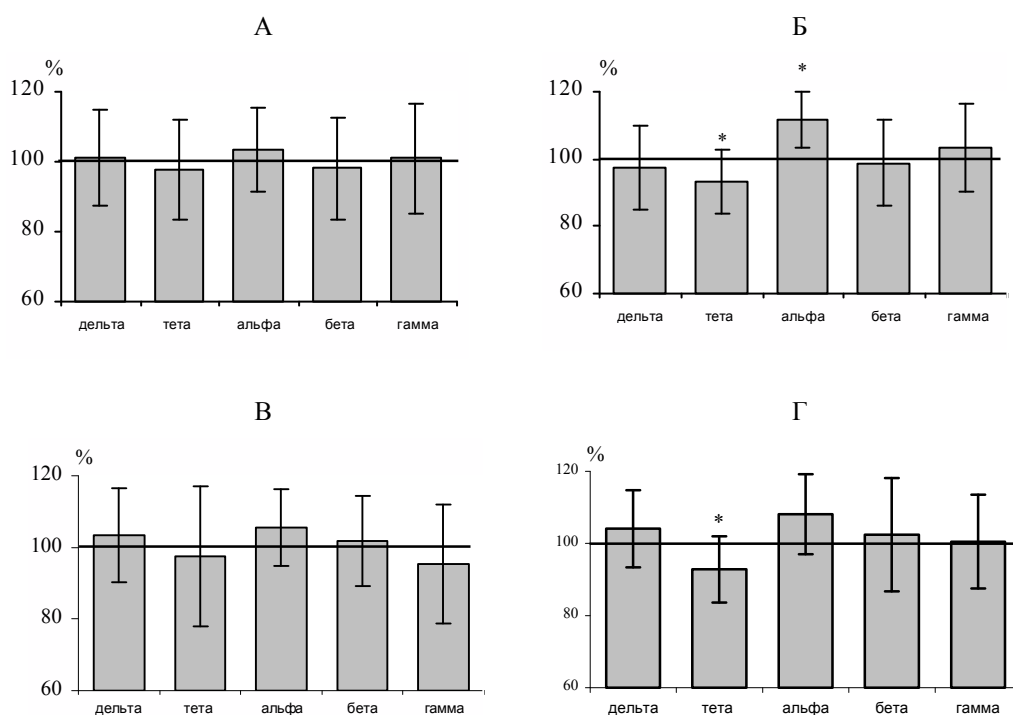


Рис. 1. Изменение спектральной мощности ритмов ЭЭГ, в каждом из исследованных отведений после проведения сеансов обратной связи на увеличение отношения мощностей альфа- и тета-ритмов ЭЭГ, зарегистрированной в затылочном отведении относительно исходных значений принятых за 100%.

А – лобное отведение, Б – затылочное отведение, В – левое височное отведение, Г – правое височное отведение.

* – достоверные различия по сравнению с исходными значениями при $p < 0,05$.

Таким образом, при проведении сеансов ОС отношение мощностей альфа- и тета-ритмов растет за счет увеличения СМ альфа-ритма и снижения СМ тета-

активности в составе ЭЭГ бодрствующей кошки. Изменения СМ ритмов ЭЭГ, зарегистрированы не только в отведении, с которого подавался сигнал обратной связи (затылочное отведение). Это позволяет сделать вывод, что изменения, происходящие в результате проведения сеансов ЭЭГ-ОС, не являются строго локальными, ограничивающимися отдельными участками мозга. Вероятно, что при проведении сеансов альфа/тета тренинга животное обучается (за счет снижения громкости подаваемого звукового сигнала) достигать максимального расслабления при поддержании определенного уровня бодрствования.

ВЫВОДЫ

1. После проведения сеансов обратной связи по характеристикам ЭЭГ на увеличение альфа/тета отношения обнаружено увеличение спектральной мощности альфа-ритма и снижение спектральной мощности тета-ритма во всех исследованных отведениях.
2. Спектральная мощность альфа-ритма статистически значимо увеличивается в затылочном отведении, спектральная мощность тета-ритма статистически значимо уменьшается в затылочном и правом височном отведениях

Список литературы

1. Rice K. M. Biofeedback treatments of generalised anxiety disorder: preliminary results / K. M. Rice, E. B. Blanchard, M. Purcell // *Biofeedback Self-Regul.* – 1993. – V. 18, № 2. – P. 93–105.
2. Gibson D. P. The enhancement of alpha waves following EEG biofeedback / D. P. Gibson, D. Montgomery // *Biofeedback Self-Regul.* – 1994. – V. 19, № 3. – P. 305–306.
3. Rosenfeld J. P. Operant (biofeedback) control of left-right frontal alpha power differences: potential neurotherapy for affective disorders / J. P. Rosenfeld, G. Cha, T. Blair, I. H. Gotlib // *Biofeedback Self-Regul.* – 1995. – V. 20, № 3. – P. 241–249.
4. Сороко С. И. Коррекция нервно-психических дизадаптационных нарушений с помощью метода функционального биоуправления с ЭЭГ-обратными связями / С. И. Сороко, Т. Ж. Мусуралиев, И. Н. Комаровер, В. В. Соложенкин // *Физиология человека.* – 1995. – Т. 21, № 6. – С. 14–28.
5. Наследов А. Д. Математические методы психологического исследования. Анализ и интерпретация данных: учебное пособие / Андрей Дмитриевич Наследов. – СПб. : Речь, 2004. – 392 с. – (3-е изд., стереотип.).
6. Lubar J. F. Quantitative EEG and auditory event related potentials in the evaluation of attention deficit disorder: Effects of Methylphenidate and implications for neurofeedback training / J. F. Lubar, M. O. Swartwood, J. N. Swartwood [et al.] // *J. Psychoeducational Assessment (Monograph series, Special ADHD Issue).* – 1995. – P. 143–160.
7. Базанова О. М. Биоуправление в оптимизации психомоторной реактивности. Сообщение I. Сравнительный анализ биоуправления и обычной исполнительской практики / О. М. Базанова, М. Б. Штарк // *Физиология человека.* – 2007. – Т. 33, №4. – С. 24–32.
8. Федотчев А. И. Коррекция психоэмоциональных расстройств при беременности методом адаптивного биоуправления с обратной связью по ЭЭГ / А. И. Федотчев, Е. В. Ким // *Физиология человека.* – 2006. – Т. 32, № 6. – С. 28–32.
9. Гусельников В. И. Электрофизиология головного мозга (курс лекций) / Владимир Иванович Гусельников. – М. : Высшая школа, 1976. – 423 с. – (Учеб. пособие для биолог. специальностей ун-тов).
10. Биопотенциалы мозга человека: Математический анализ / [Русинов В. С., Гриндель О. М., Болдырева Г. Н., Вакар Е. М.]. – М. : Медицина, 1987. – 285 с. – (под ред. В. С. Русинова).
11. Posner M. I. The attention system of the human brain / M. I. Posner, S. E. Peterson // *Ann. Rev. Neurosci.* – 1990. – V. 13, № 1. – P.25–42.

Фокина Ю.О. Модифікації спектральної потужності ритмів ЕЕГ тварини після проведення сеансів альфа/тета тренінгу // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 94-98.

По розробленій моделі проводили сеанси альфа/тета тренінгу на двох бадьорих котів. Сигналом зворотнього зв'язку був рівень звукового сигналу, що подавався тварині, котрий зменшувався при збільшенні відносини спектральних потужностей альфа- і тета-ритмів ЕЕГ, зареєстрованої в потиличному відведенні. Показане, що після проведення таких сеансів збільшується спектральна потужність альфа-ритму та зніжується спектральна потужність тета-ритму.

Ключові слова: електроенцефалограма, біологічний зворотний зв'язок, альфа/тета тренінг.

Fokina Yu.O. The modifications of spectral power EEG rhythms of animal after realization alpha/teta session // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 94-98.

The alpha/teta neurofeedback sessions on two wakeful cats were carried out based on elaborated sheme. The signal of feedback was the level of audio signal given to an animal, which diminished when the relation of powers of alpha - and teta-rhythms recorded in occipital area is increased. It is revealed, that spectral power of alpha-rhythm in occipital lead is increased and spectral power of teta-rhythm in occipital and right temporal leads is decreased after EEG biofeedback sessions

Keywords: electroencephalogram, biofeedback, alpha/teta session.

Поступила в редакцію 20.04.2009 з.

УДК 616.36-002:611-018.74:612.127.4

СОВРЕМЕННЫЕ БИОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МИКРОЦИРКУЛЯЦИИ

Чуян Е.Н., Ананченко М.Н., Трибрат Н.С.

Проведен анализ литературных данных о биофизических методах оценки микроциркуляции, определены достоинства и недостатки каждого из методов, предложена их классификация. Показано, что наиболее информативным, неинвазивным и доступным является метод лазерной доплеровской флоуметрии, который обладает уникальными диагностическими возможностями, позволяющими не только оценивать общий уровень периферической перфузии, но и выявлять особенности регуляции микрокровотока.

Ключевые слова: микроциркуляция крови, инвазивные и неинвазивные, прямые и косвенные методы исследования процессов микроциркуляции, метод лазерной доплеровской флоуметрии.

В настоящее время исследования сердечно-сосудистой системы приобретают все большую актуальность, что связано, прежде всего, с резким возрастанием заболеваний, проявляющихся в функциональных или патологических изменениях работы этой системы. Увеличение стрессовых ситуаций в повседневной жизни, неблагоприятного влияния экологических факторов, снижение физической активности предъявляют повышенные требования к организму и сердечно-сосудистой системе как системе жизнеобеспечения [1]. Как известно, микроциркуляция является не только структурно-функциональной единицей системы кровообращения, в которой происходит обмен между кровью и тканями, но и важнейшим источником информации о состоянии тканей, органов и организма в целом [2]. Расстройства микроциркуляции играют весьма важную роль в патогенезе многих заболеваний, следовательно, объективная регистрация микроциркуляторных нарушений может дать достаточно данных как в более глубоком понимании происхождения различных симптомов заболевания, так и оказать помощь в более дифференцированном подборе медикаментозной терапии [1, 3]. Существует довольно большое число прямых и косвенных, инвазивных и неинвазивных методов исследования процессов микроциркуляции, однако, некоторые из них нашли применение лишь в экспериментальной медицине из-за сложности применения их у человека, а другие связаны с использованием слишком дорогостоящей техники [3]. Поэтому, не смотря на значительный технический прогресс в развитии медицинской диагностической техники, актуальным является поиск наиболее валидных методик исследования микроциркуляторного русла.

В связи с этим, целью данного исследования явился обзор и анализ литературных данных относительно методов оценки состояния микроциркуляции, а

также выявление наиболее информативного, доступного и неинвазивного метода исследования микроциркуляторного русла кожи.

Анализ литературных данных свидетельствует о существовании большого количества методов исследования микроциркуляторного русла [3 – 6]. Наиболее известными из них, применяемыми в экспериментальных и клинических лабораториях, являются томографические, радиоизотопные, фотометрические исследования, ангиография, биопсия, ЛДФ, капилляроскопия, биомикроскопия, офтальмоскопия, полярография, фотоплетизмография, капиллярорезистометрия, офтальмоскопия, термография и др. Все эти методы можно разделить на прямые и косвенные, инвазивные и неинвазивные, макро- и микроскопические, методы исследования кожного, тканевого кровотока и коронарной микроциркуляции. Однако в настоящее время нет единой классификации методов исследования микроциркуляции, в связи с этим для удобства рассмотрения их оценки, предлагаем классифицировать все методы следующим образом (рис. 1).



Рис. 1. Классификация современных биофизических методов исследования процессов микроциркуляции.

До появления современных технологий клиницистами широко использовались рутинные методы косвенной оценки состояния капиллярной стенки (методы капиллярорезистометрии), в основе которых лежит процесс разрушения целостности эндотелиоцитов и базальной мембраны физическим воздействием с образованием петехий – участков мелкоточечного кровоизлияния на коже или

слизистой (рис. 2). В первую очередь, это относится к таким тестам, как пробы "жгута", "щипка" и баночной пробе Кончаловского-Румпеля-Леёде. Для оценки состояния гисто-гематического барьера определяется время рассасывания кожного волдыря с помощью проб Вальдмана и Нестерова, Лещинского-Кавецкого, Лэндиса, МакКлора-Олдрича [5, 6]. Методика Вальдмана – это способ выявления эндотелиоза (набухания, пролиферации, разрыхления и слущивания эндотелия кровеносных сосудов) путем создания с помощью медицинской банки разрежения на ограниченном участке кожи с последующим определением содержания моноцитов в крови, взятой с этого участка. А.И. Нестеров предложил выполнять пробу на резистентность капилляров при помощи аппарата, создающего отрицательное давление [1, 4, 6]. Кроме того, используется применение веществ, вызывающих отек ткани, например, метод гистаминового волдыря.

В настоящее время применение классических косвенных методов в клинической практике крайне ограничено, так как они являются малоинформативными и не дают возможности глубокого исследования процессов микроциркуляции [3].

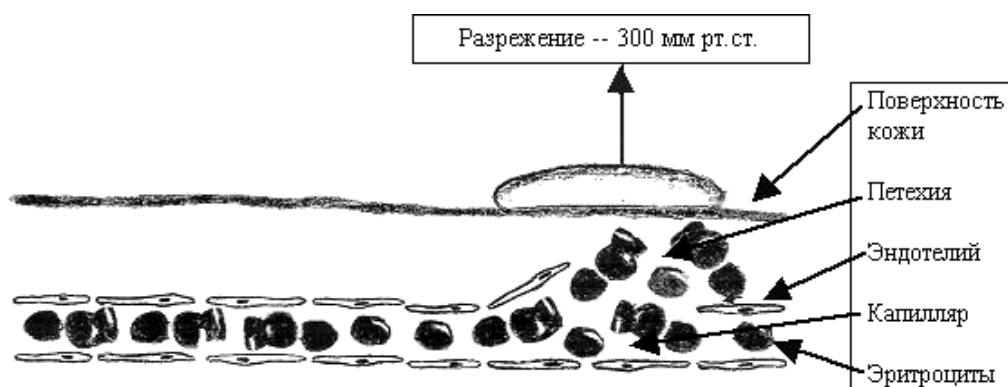


Рис. 2. Капилляррезистометрия (По О.В. Александрову и др. [5]).

Методом, позволяющим косвенно неинвазивно оценить тяжесть микрососудистых расстройств, является офтальмоскопия. Это исследование можно сравнить с рассматриванием предмета через увеличительное стекло, роль которого в глазу выполняют роговица и хрусталик [7]. В последние годы в клиническую практику вошел метод непрямой бинокулярной офтальмоскопии, позволяющий видеть объемную картину глазного дна. Набор плюсовых линз для такого офтальмоскопа позволяет видеть в поле зрения как весь задний отдел сразу, так и отдельные его участки с большим увеличением [8]. При проведении офтальмоскопии оценивают различные стадии гипертонической ретинопатии, а также нарушения тонуса вен и артериол, о которых могут свидетельствовать следующие изменения: симптом "серебряной" и "медной проволоки" (тоническое сокращение артериол сетчатки); симптом Гунна-Салюса (сдавление вен в области артерио-венозных перекрестов); симптомы Салюса (сужение, исчезновение вен, образование венозных дуг (арок) в области артериоло-венозных перекрестов);

симптом Гвиста (штопорообразная извилистость вен вокруг желтого пятна). Недостатком офтальмоскопии является субъективность оценки изменений, а также невозможность документально зафиксировать эти изменения [8, 9].

Одним из физиологичных, безвредных, неинвазивных методов диагностики тканевого кровотока является термография. При исключении грубых патологических процессов, таких как воспаление, денервация, выраженная ишемия, термография позволяет оценить нейрогенные влияния (преимущественно симпатические), соотношение констрикторных и дилататорных реакций артериального и венозного отдела сосудистого русла, а также соотношение реакции поверхностных (кожа) и глубоких (мышцы) тканей. Но, как известно, величина абсолютной температуры определяется не только скоростью кровотока, а и метаболической активностью и теплопроводностью окружающих тканей. Таким образом, скорость кровотока является одним из составляющих этого интегрального показателя, и, следовательно, термография лишь косвенно указывает на функциональное состояние микроциркуляторного русла [10, 11].

Неинвазивными методами, позволяющими косвенно оценить показатели микрокровотока, являются также сцинтиграфия и однофотонная эмиссионная компьютерная томография. Данные методики получили широкое распространение не только в эксперименте, но и в клинической практике. Используемые изотопы титана и соединения, меченные технецием, захватываются различными участками миокарда в соответствии со степенью их перфузии. Это позволяет оценить миокардиальный микрокровоток. Однако данные методики не дают возможности точной количественной оценки коронарного вазодилататорного резерва, в чем они сильно уступают позитронно-эмиссионной томографии. К другим их недостаткам относятся использование радиоактивных изотопов и определенный субъективизм при интерпретации результатов [12].

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) является на сегодняшний день единственной неинвазивной методикой, позволяющей количественно точно оценить миокардиальный кровоток в абсолютных значениях (в мл/г ткани в мин). ПЭТ позволяет многократно измерить миокардиальный кровоток в течение одного и того же сеанса (например, в покое и после фармакологического воздействия), дает возможность оценить коронарный вазодилататорный резерв и получить функциональную характеристику коронарной микроциркуляции. Важным преимуществом ПЭТ является то, что этот метод позволяет соотнести изменения коронарной микроциркуляции с метаболизмом кардиомиоцитов, изучить роль микроциркуляторных нарушений в генезе ряда патофизиологических состояний и клинических синдромов. К несомненным достоинствам методики относятся также высокая точность и воспроизводимость результатов. Использование этого метода позволило получить ряд ценных данных о параметрах коронарной микроциркуляции у здоровых добровольцев разного возраста и пола, при ишемии и реперфузии, в гипертрофированном сердце. К недостаткам метода можно отнести использование радиоактивных изотопов и высокую стоимость исследования [13].

Для оценки коронарного кровотока используют также различные модификации метода магнитно-резонансной томографии (МРТ) (быструю градиентную МРТ,

кино-МРТ и планарную эхо-МРТ) в сочетании с применением контрастных веществ. Достоинствами метода являются высокое пространственное разрешение, возможность одновременно измерить объем, фракцию выброса и массу левого желудочка, а недостатками – использование контрастных веществ и необходимость задержки дыхания, что может привести к изменению венозного возврата, а, следовательно, и сердечного выброса [14].

Таким образом, процессы микроциркуляции крови можно исследовать косвенными неинвазивными методами, однако большинство из них являются субъективными, малоинформативными и не дают возможности глубокого исследования процессов микроциркуляции, лишь косвенно указывая на функциональное состояние микроциркуляторного русла. Исследования, обладающие большей информативностью, требуют использования радиоактивных изотопов и больших финансовых затрат. Более точными являются прямые методы, которые могут быть инвазивными и неинвазивными.

Прямым инвазивным методом является биопсия. Этот метод применяется с целью изучения состояния микрососудистого русла подкожно-жировой или мышечной ткани. Биопсия позволяет исследовать плотность капиллярной сети, а также при помощи микромиографа Мулвани-Галперна – определить отношение толщины сосудистой стенки к диаметру просвета сосуда (индекс Керногана). Однако вследствие инвазивности процедура имеет ограниченное применение в клинической практике и используется главным образом в экспериментальных исследованиях [9].

К прямым инвазивным методам относятся также томографические и радиоизотопные исследования, в ходе которых регистрируется интенсивность излучения меченых микросфер, отражающего уровень обменных процессов. Преимущество данных методов заключается в том, что они позволяют получить информацию о состоянии обменных процессов и микрогемодинамики в органах, о функциональном состоянии которых при помощи других методов судить не представляется возможным. В то же время, при использовании радиоактивного ксенона для оценки состояния мышечного кровотока возникает ряд ограничений, связанных с нефизиологичностью введения индикатора, что приводит к нарушению нормального взаимоотношения между капиллярным кровотоком и диффузией газа вследствие простых механических помех [3].

Важное значение в диагностике заболеваний имеет рентгеноконтрастное исследование кровеносных сосудов – ангиография. Увидеть сосуды на рентгеновском снимке можно только после их контрастирования, которое проводится при пункции или катетеризации сосуда и введении йодсодержащих препаратов. Ангиография позволяет определить состояние кровообращения, выявить опухоли, аневризмы, аномалии развития и атеросклеротические поражения сосудов. Однако метод имеет сложности, связанные с тем, что исследование необходимо проводить только в специальных ангиографических стерильных рентгеновских кабинетах, а пациенту, наряду с анальгетиками, назначают антигистаминные средства и транквилизаторы, что имеет определенные противопоказания, а следовательно, и ограничения в применении метода. В частности, ангиографию не применяют при тяжелом состоянии больного,

психических заболеваниях, тяжелых болезнях сердца и почек, аллергических реакциях на контрастное вещество [4, 15].

Интракоронарная доплерография позволяет достаточно точно определить коронарный вазодилаторный резерв. Методика обладает высоким пространственным и регионарным разрешением, дает возможность оценивать быстрые изменения коронарного кровотока, в частности, в разные фазы сердечного цикла, проводить фармакологические пробы с различными вазодилаторами. Хотя метод обладает высокой точностью, воспроизводимостью и дает информацию о функционировании эндотелий-зависимых и эндотелий-независимых вазорегуляторных механизмов, он, тем не менее, инвазивный и применяется исключительно в ходе ангиографии [14, 16].

При оценке миокардиального клиренса инертных газов хроматографическим методом оценивается клиренс нерадиоактивных (оксид азота, водород, гелий или аргон) или радиоактивных (¹³³-ксенон) газов по образцам крови из аорты и коронарного синуса. Газовая хроматография используется также в сочетании с препаратами, обеспечивающими эндотелий-независимую вазодилатацию. Метод достаточно точен, позволяет получить воспроизводимые результаты, но требует катетеризации сердца, что значительно ограничивает ее применение [3, 17].

Миокардиальная контрастная эхокардиография представляет собой эхокардиографическое исследование на фоне внутривенного введения эхоконтрастного препарата, содержащего микропузырьки газа или липосомы, что позволяет оценить перфузию отдельных участков миокарда. Миокардиальная контрастная эхокардиография считается одной из самых перспективных методик, она позволяет диагностировать ишемическую болезнь сердца, оценить коллатеральное кровообращение в перинфарктной зоне, выявить жизнеспособность миокарда. К ее недостаткам относятся большая продолжительность исследования, затруднения в оценке объема потока крови, зависимость результатов от квалификации исследователя и комплекции пациента [3].

Таким образом, выше перечисленные методы обладают достаточно высокой информативностью, однако их применение крайне ограничено в связи инвазивностью, а, следовательно, травматичностью. Нивелируют эти недостатки прямые неинвазивные методы.

К прямым неинвазивным методам оценки микрокровоотока относится капилляроскопия. Цифровая компьютерная капилляроскопия представляет собой метод визуализации микрососудов с применением оптической техники, дающий возможность проводить неинвазивную оценку и морфологический анализ состояния поверхности капиллярной сети [3, 18]. Компьютерный капилляроскоп позволяет производить увеличение в сотни раз (рис. 3). Прибор не только фиксирует кровоток, но и с помощью программной обработки позволяет получать качественные и количественные его характеристики [19]. Капилляроскопия может быть использована в комбинации с методами анализа скорости кровотока и капиллярного давления, тем самым, уточняя результаты физиологических и фармакологических проб [6].

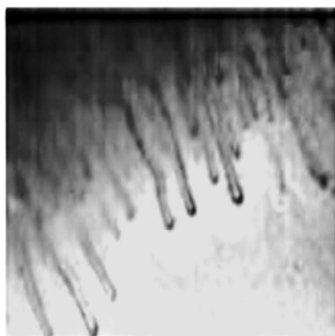


Рис. 3. Капилляроскопическая картина здорового человека [5].

Одним из наиболее валидных неинвазивных методов оценки микрососудистого русла является метод капилляроскопии околоногтевого ложа. При данном типе капилляроскопии видны циркулирующие эритроциты, поэтому исследование позволяет визуализировать только капилляры, функционирующие в данный момент, что является существенным недостатком метода [20]. При патологических состояниях можно выявить следующие изменения: наличие эритроцитарных экстравазатов, изменение числа петель и обнаружение гигантских капилляров [21].

Для исследования нарушения микроциркуляторного русла при патогенезе трофических расстройств, обусловленных хронической артериальной или венозной недостаточностью, удобно применять метод прижизненной кожной капиллярной видеомикроскопии (рис. 4). На микроциркуляторном уровне фиксируются три стадии артериальной недостаточности: дилатация капилляров; выраженный отек, мешающий визуализации капилляров; отсутствие визуализации или единичные капилляры в поле зрения (пренекротическая стадия). Венозная недостаточность проявляется в снижении плотности капилляров, расширении и подчеркивании их очертаний – "охродермия" [3].

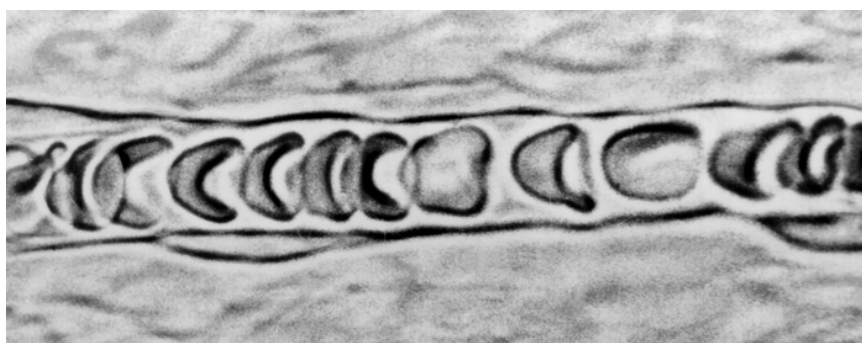


Рис. 4. Прижизненная микроскопия: поток эритроцитов в кровеносном капилляре [5].

Более информативным исследованием является количественная капилляроскопия. При использовании компьютерных методов обработки изображения метод позволяет просматривать записанные изображения

капиллярного кровотока, анализировать морфометрические параметры капиллярного русла: измерять диаметр капилляров, их размеры, плотность, скорость капиллярного кровотока, количество агрегатов форменных элементов крови в единицу времени, измерять величину периваскулярной зоны – ее линейный размер от максимально удаленной точки периваскулярной зоны до наиболее близко стоящей точки переходного отдела капилляра, а также обобщать результаты исследования. Несмотря на широкое применение, методы капилляроскопии являются недостаточно точными, так как они реализуются при визуальном определении (субъективном подсчете) относительного количества функционирующих капилляров. Методы капилляроскопии не позволяют оценить тканевой регионарный кровоток на уровне сосудов достаточно крупного калибра (артерии и артериолы; венулы и вены; артерио-венозные шунты). Капилляроскопия также основана на сравнительной оценке уровней микроциркуляции симметричных участков тела и не учитывают исходные асимметрии, которые могут наблюдаться в норме (стеноз магистральных сосудов, неврологические заболевания: повышенный симпатотонус, регионарный ангиоспазм и др.) [3, 6, 18].

При исследовании сосудов конъюнктивы глазного яблока используется метод биомикроофтальмоскопии (биомикроскопии), который осуществляется путем фоторегистрации интересующих участков бульбарной конъюнктивы (рис. 5). Это метод визуального исследования оптических сред и тканей глаза, основанный на создании резкого контраста между освещенными и неосвещенными участками, позволяет осмотреть конъюнктиву, роговицу, радужку, переднюю камеру глаза, хрусталик, стекловидное тело, а также центральные отделы глазного дна [22, 23]. Благодаря биомикроскопии возможна ранняя диагностика трахомы, глаукомы, катаракты и других заболеваний глаза, а также новообразований, исследование динамических параметров системы микроциркуляции: сосудистые характеристики (число капилляров в поле зрения, их длину, форму, диаметр, артериоловаскулярный коэффициент, состояние сосудистой стенки и периваскулярных тканей). Метод позволяет определить травму глазного яблока, обнаружить не выявляемые при рентгенологическом исследовании мельчайшие инородные тела в конъюнктиве, роговице, передней камере глаза и хрусталике, но, к сожалению, является визуальным, достаточно субъективным и позволяет оценивать нарушения и патологии лишь по фотоснимкам [23, 24].



Рис. 5. Биомикроскопия бульбарной конъюнктивы глаза [5].

В основе метода полярографии лежит неинвазивное чрескожное определение парциального напряжения кислорода. Процедура осуществляется с помощью мембранного закрытого электрода, который снабжен подогревающим устройством, позволяющим создавать локальную гипертермию и гиперемию. При этом происходит повышение кожного кровотока вследствие местного расширения сосудов, что побуждает кислород крови рассеиваться от капилляров чрескожно [4]. Для повышения информативности исследования применяется функциональная проба с кислородной нагрузкой. В ходе исследования определяются показатели напряжения кислорода в ткани, латентные периоды, скорость прироста в первую минуту ингаляций кислорода и в первую минуту реактивной гиперемии. К сожалению, полярографическое исследование является малоинформативным: даже при проведении функциональных проб метод позволяет оценить лишь резервные возможности терминального отдела сосудистого русла и выявить латентные нарушения в системе микроциркуляции [19].

Измерение показателя объемной скорости кровотока можно произвести с помощью метода фотоплетизмографии. Фотоплетизмография является одним из фотометрических методов определения тканевого микрокровотока по количеству циркулирующего гемоглобина и оксигемоглобина. Принцип исследования заключается в том, что данные вещества поглощают определенный спектр волн, а интенсивность поглощения пропорциональна объемной скорости кровотока. Метод позволяет оценить реакцию микрососудистого русла на различные стимулы, однако в связи со сложностью проведения данного исследования фотоплетизмография не нашла широкого применения в клинической практике [3, 25].

В последнее время для исследования процессов микроциркуляции широкое применение нашли методы, основанные на эффекте Допплера, принцип которого заключается в возникающих изменениях частоты отраженного сигнала от движущегося объекта. Метод ультразвуковой доплерографии (УЗДГ) позволяет дать объективную оценку состояния микроциркуляции в органе путем измерения линейной и объемной скоростей кровотока, оценить гемодинамическую значимость различных факторов, вызывающих нарушение кровоснабжения тканей, характер потока крови в сосудах и его нарушения, вызванные атеросклеротическими бляшками, тромбами, воспалением. Преимущества применения ультразвука в медицинской диагностике общеизвестны: ультразвуковые сканеры при сравнительно небольшой цене и размерах позволяют получать изображения с высокой диагностической информативностью, оценивать динамические характеристики движущихся структур. Ультразвуковые обследования безвредны для пациента и врача, так как уровень излучаемой мощности ультразвука достаточно низкий. Известны также ограничения и недостатки метода ультразвуковой диагностики. Одной из главных и трудноразрешимых до настоящего времени проблем, является спекл-шум, который значительно влияет на восприятие изображения и приводит к тому, что оно выглядит «зернистым», снижая ценность для диагностики. Именно по этой причине для ультразвуковой диагностики требуется специалист, обладающий большим опытом [12, 14, 26].

Более валидным исследованием является сравнительно новый метод оценки процесса микроциркуляции – метод лазерной доплеровской флоуметрии, позволяющий не только оценить общий уровень периферической перфузии, но и выявить особенности регуляции микрокровотока [3, 27]. Имеющиеся в литературе данные, а также результаты наших исследований [28, 29] позволяют утверждать, что этот метод является объективным и точным благодаря длительной экспозиции, воспроизводимым и высокочувствительным по отношению к малейшим изменениям кровотока. Метод диагностики основан на доплеровском сдвиге частот лазерного монохроматического сигнала при оптическом сканировании слоя ткани около 1 мм, а также анализе частотного спектра сигнала, отраженного от движущихся в микроциркуляторном русле эритроцитов. Этот слой может содержать различные звенья гемомикроциркуляторного русла: артериолы, терминальные артериолы, капилляры, посткапиллярные венулы, венулы и артериоло-венулярные анастомозы [16, 26, 30]. С помощью неинвазивных методов в клинике невозможно изолированно оценить влияние активных (миогенных, нейрогенных и эндотелиальных) и пассивных (пульсовая волна, действие «дыхательного насоса») факторов контроля микроциркуляции и определить доминирующий, однако, метод ЛДФ предоставляет в этом отношении уникальные диагностические возможности (рис. 6).



Рис. 6. Факторы, определяющие модуляцию кровотока на уровне микроциркуляторного русла [23].

Оценить тонус микрососудов с помощью ЛДФ-метрии возможно, применяя амплитудно-частотный Вейвлет-анализ колебаний кровотока (рис. 7) [7, 26].

Метод ЛДФ не требует больших финансовых затрат, не имеет ограничений при выборе тестируемой области, так как световодный зонд может быть установлен практически на любой участок поверхности кожи в зависимости от задач исследования перфузии. Неинвазивность метода позволяет не только выявлять нарушения при патологии, но также исследовать состояние микроциркуляции у здоровых людей (рис. 8). Экспозиция ЛДФ-метрии может быть разной продолжительности, что дает возможность проследить динамику показателей во время проведения исследования [6].

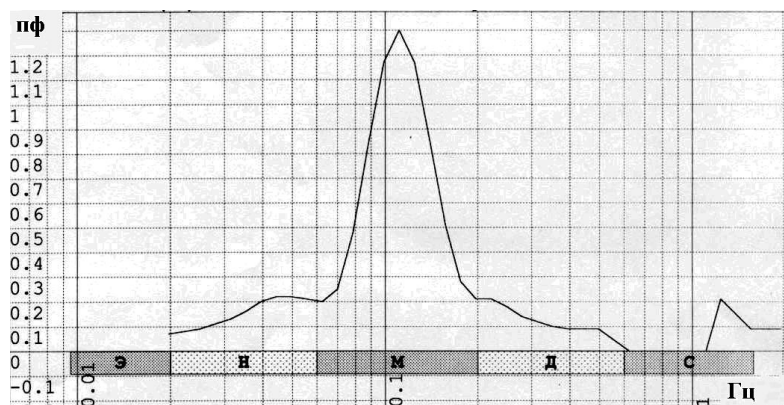


Рис. 7. ЛДФ-грамма с выраженными миогенными колебаниями и амплитудно-частотный спектр колебаний, где Э-эндотелиальные, Н-нейрогенные, М-миогенные, Д-дыхательные, С-сердечные колебания кровотока [26].

Для выявления адаптационных резервов системы микроциркуляции, оценки общего функционального состояния микроциркуляторного русла и состояния механизмов регуляции тканевого кровотока, а также влияния различных факторов, воздействующих на микроциркуляцию, применяют функциональные пробы (дыхательную, поструральную, температурную, окклюзионную, ионофоретическую и электростимуляционную). Флоуметрия, дополненная функциональными пробами, позволяет получить характеристики, отражающие не только факт системного и органного нарушения микроциркуляции, но и более детально проследить его патогенез [19].

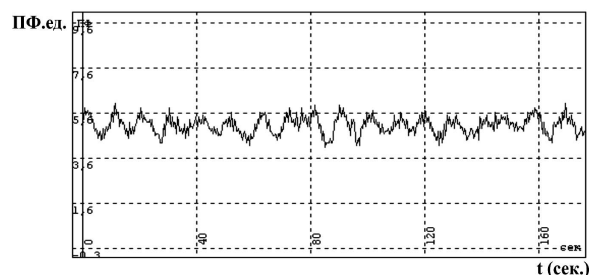


Рис. 8. Пример ЛДФ-граммы кожного кровотока испытуемого.

Таким образом, современный рынок медицинской аппаратуры предлагает обширный выбор средств для исследования процессов микроциркуляции, однако каждый из методов исследования имеет свои ограничения в применении (табл.1).

Ограниченность обусловлена, с одной стороны, жесткими требованиями к неинвазивности и безвредности проведения исследований у человека, а, с другой – необходимостью получения максимальной информации о тех нарушениях регуляторных механизмов, которые подлежат коррекции. С этих позиций использование метода ЛДФ со спектральным анализом колебаний кровотока и применением функциональных проб является одним из наиболее целесообразных подходов.

Таблица 1.

**Предпочтительные методы исследования микроциркуляции в различных органах
(по В.И. Маколкину [3])**

Орган	Метод
Кожа	ЛДФ
Подкожная клетчатка	Миография (после проведения биопсии)
Скелетные мышцы	Плетизмография
Сердце	Допплерография (внутрисосудистая)
Периферические сосуды	Допплерография

Обладая высокой чувствительностью к изменениям микрогемодинамической ситуации в сосудистом русле, метод ЛДФ имеет неоспоримое преимущество перед другими методиками исследования микроциркуляции, позволяя оценивать состояние функционирования механизмов управления кровотоком.

ВЫВОДЫ

1. Современный рынок медицинской аппаратуры предлагает обширный выбор средств для оценки процессов микроциркуляции, однако каждый из методов исследования имеет определенные ограничения в применении, что обусловлено, с одной стороны, жесткими требованиями к неинвазивности и безвредности проведения исследований у человека, а, с другой – необходимостью получения максимальной информации о тех нарушениях регуляторных механизмов, которые подлежат коррекции.
2. Наиболее информативным, неинвазивным и доступным методом исследования оценки состояния микроциркуляции является метод лазерной доплеровской флоуметрии, который обладает уникальными диагностическими возможностями, позволяя не только оценить общий уровень периферической перфузии, но и выявлять особенности регуляции микрокровотока.
3. Метод лазерной доплеровской флоуметрии в комплексе с функциональными пробами дает возможность не только выявить и проследить нарушения периферического кровотока, но и исследовать влияние различных физических факторов на состояние общего уровня перфузии и регуляцию микроциркуляции.

Список литературы

1. Чернух А.М. Микроциркуляция / А.М. Чернух, П.А. Александров, О.В. Алексеев. – М.: Медицина, 1984. – 428 с.
2. Куприянов В.В. Микроциркуляторное русло / В.В. Куприянов, Я.Л. Караганов, В.И. Козлов. – М.: Медицина, 1975. – 213 с.
3. Маколкин В.И. Микроциркуляция в кардиологии. – М.: Визарт, 2004. – 135 с.
4. Ройтберг Г.Е. Лабораторная и инструментальная диагностика заболеваний внутренних органов / Г.Е. Ройтберг, А.В. Струтынский. – М.: Медицина, 2001. – 337 с.
5. Александров О.В. Диагностика и лечение микроциркуляторных нарушений. Методические рекомендации / О.В. Александров, Т.А. Федорова, Ю.Б. Белоусов. – М., 1981. – 12 с.

6. Дынник О.Б. Биофизические методы оценки состояния микроциркуляторного русла кожи / О.Б. Дынник, С.Е. Мостовой, В.А. Березовский // *Фізіол.журн.* – 2008 – Т. 54, № 2. – С. 100-108.
7. Stefanovsca A. Os-dilations in the human cutaneous blood perfusion signal modified by endothelium-independent vasodilators / A. Stefanovsca, H.D. Klermnno, K.A. Kirkeboen // *Microvascular Res.* – 1999. – May, 57(3) – P. 19-24.
8. Bellmann C. Fundus autofluorescence imaging compared with different confocal scanning laser ophthalmoscopes / C. Bellmann, G.S. Rubin, S.A. Kabanarou, A.C. Bird, F.W. Fitzke // *Br. J. Ophthalmol.* – 2003. – Vol. 87 (11). – P. 1381–1386.
9. Agabiti-Rossei E. Treatment alternatives in hypertensive subgroup and the role of the microcirculation / E. Agabiti-Rossei, D. Rizzoni. – In *microcirculation and cardiovascular disease* / Lippincot Williams&Wilkins, 2000. – 153-165 p.
10. Зеновка Г.И. Термография в хирургии / М. – "Медицина", 1998. – 139 с.
11. Fujishima H. Corneal temperature in patients with dry eye evaluated by infrared radiation thermometry / H. Fujishima, I. Toda, M. Yamada, N. Sato, K. Tsubota // *Br. J. Ophthalmol.* – 1996. – V.80, №1. – P. 29-32.
12. Chilian W. Prologue: new insights into the regulation of the coronary microcirculation / W. Chilian, D.Gutterman. – *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* 2000. –2585-2586 p.
13. Camici P., Kaul S. What is the most reliable technique for exploring microcirculation? / P. Camici, S. Kaul. – *New frontiers in hypertension*, 2003. – 6-7 p.
14. Sambuceti G. should we study the coronary microcirculation? / G. Sambuceti, A. L'Abbate, M. Marzilli. – *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.*, 2000. – 2581-2584 p.
15. Крупаткин А.И. Клиническая нейроангиофизиология конечностей / М.: Научный мир, 2003. – 322 с.
16. Петрищев Н.Н. Дисфункция эндотелия / Спб.: Изд. Мед. Ун-га, 2003. – 184 с.
17. Escudero E.M. Coronary Microcirculation: Anatomy and Pathophysiology; Implications to Contrast Echo Perfusion Imaging. 2nd Virtual Congress of Cardiology, 2001. – P. 45.
18. Алекперов Р. Т. Широкопольная капилляроскопия в диагностике и дифференциальной диагностике ревматических заболеваний / Р. Т. Алекперов, А. В. Волков, Н.Г Гусев. – *Тер. Архив.*, 1998. – N5. – С.80-83.
19. Carpenter P-H. New techniques for clinical assessment of the peripheral microcirculation / P-H. Carpenter // *Drugs; special issue.* – 1999. – Vol.58. – P. 17-22.
20. Ovsyannickov K.V. Features of microcirculation in patient with arterial hypertension (by computerized capillaroscopy of nailfold) / K.V. Ovsyannickov, YU.I. Gurfinkel // *Journal of Hypertension* 19 (Suppl. 2). – June 2001. – P. 286.
21. Лущик У.Б. Неинвазивный метод диагностики нарушений микроциркуляции путем видео захвата на монитор капилляроскопической картины ногтевого ложа пальцев кисти / У.Б. Лущик, Ю.А. Колосова, В.В. Новицкий // *Регионарное кровообращение и микроциркуляция научно-практический журнал.* – 2004. – №1(9) – С. 72.
22. Шульпина Н.Б. Биомикроскопия глаза / М.: Медицина, 1974. – 124 с.
23. Slatter Douglas H (2001): *Fundamentals of Veterinaty Ophthalmology-3rd ed.* / W.B. Saunders Company, 2001. - P. 94-101.
24. Краснов М.Л. Терапевтическая офтальмология / М.Л. Краснов, Н.Б. Шульпина. – М.: Медицина, 1985. – 94 с.
25. Лебедев П.А. Фотоплетизмография в оценке эластических свойств и реактивности периферических артерий / П.А. Лебедев, Л.И. Калакутский, С.П. Власова, А.П. Горлов // *Регионарное кровообращение и микроциркуляция научно-практический журнал.* – 2004. – №1(9). – С. 44.
26. Крупаткин А.И. Лазерная доплеровская флоуметрия микроциркуляции крови / А.И. Крупаткин, В.В. Сидоров. – М.: Медицина, 2005. – 254 с.
27. Козлов В. И. Лазерная доплеровская флоуметрия и анализ коллективных процессов в системе микроциркуляции / В. И. Козлов, Л.В. Корси, В.Г. Соколов // *Физиология человека.* – 1998. – Т. 24, №6. – С. 112.
28. Чуян Е.Н. Индивидуально-типологические особенности показателей микроциркуляции // Е.Н. Чуян, Н.С. Трибрат, М.Н. Ананченко / *Учёные записки Таврического Национального университета им. В.И. Вернадского. Серия "Биология, химия".* - 2008. - Т. 21 (60), №3, С. 190-203.

29. Чуян Е.Н. Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона: влияние на процессы микроциркуляции / Е.Н. Чуян, Н.С. Трибрат, М.Ю. Раваева // «Физика живого», –2008. –Т. 16, №1, С. 56-64.
30. Сидоров В.В. Физические основы метода лазерной доплеровской флоуметрии и его применение в неврологической практике / В.В. Сидоров, М.А. Ронкин, И.М. Максименко, В.Ю. Щербанина, И.А. Уколов // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. – 2003. – №12. – С. 26-35.

Чуян О.М., Ананченко М.М., Трибрат Н.С. Сучасні біофізичні методи дослідження процесів мікроциркуляції // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 99-112.

Проведено аналіз літературних даних про сучасні біофізичні методи їх дослідження процесів мікроциркуляції, визначені достоїнства і недоліки кожного з методів, запропонована класифікація методів. Виявлено, що найбільш інформативним, неінвазивним і доступним методом дослідження оцінки стану мікроциркуляції є метод лазерної доплерівської флоуметрії, який володіє унікальними діагностичними можливостями, дозволяючи не лише оцінити загальний рівень периферичної перфузії, але і виявляти особливості регуляції мікрокровотоку.

Ключові слова: мікроциркуляція крові, інвазивні та неінвазивні, прямі та непрямі методи дослідження процесів мікроциркуляції, метод лазерної доплерівської флоуметрії.

Chuyan E.N., Ananchenko M.N., Tribрат N.S. The modern biophysical methods of research of microcirculation processes // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 99-112.

The analysis of literary data is conducted about the modern biophysical methods of research of microcirculation processes, dignities and failings are certain each of methods, classification of methods is offered. It is exposed, that the most informing, uninvasion and accessible method of research of estimation of the state of microcirculation is laser doppler floumetry, which possesses unique diagnostic possibilities, allowing not only to estimate the general level of peripheral perfuzion but also expose the features of adjusting of mikrobloodstream.

Keywords: microcirculation of blood, invasion and uninvasion, direct and indirect methods of research of processes of microcirculation, method of laser doppler floumetry.

Поступила в редакцію 26.03.2009 г.

УДК 612.014

ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ ВЕГЕТАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СЕРДЦЕМ У ИСПЫТУЕМЫХ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ВЕГЕТАТИВНОЙ РЕГУЛЯЦИИ

Чуян Е.Н., Бирюкова Е.А., Раваева М.Ю., Никифоров И.Р.

Статья посвящена оценке особенностей системы вегетативного управления ритмом сердца у испытуемых с различным типом вегетативной регуляции. У испытуемых-симпатотоников методами статистического, геометрического, вариационного, спектрального и автокорреляционного анализов показано преобладание центрального контура регуляции и снижение адаптационных возможностей. У ваготоников – минимальная централизация управления сердечным ритмом, максимальное влияние автономного контура регуляции, высокая активация парасимпатического отдела вегетативной нервной системы, что свидетельствует о высоких адаптационных возможностях и значительных функциональных резервах сердечно-сосудистой системы у испытуемых данной группы.

Ключевые слова: вариабельность ритма сердца, нормотоники, симпатотоники, ваготоники, система вегетативного управления ритмом сердца.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ритм сердца – это универсальная реакция организма на любое воздействие со стороны внешней и внутренней среды. Он содержит в себе информацию о функциональном состоянии всех звеньев регулирования жизнедеятельности человека как в норме, так и при различных патологиях [1]. Анализ вариабельности (изменчивости) ритма сердца (ВСР) может быть применен для оценки функционального состояния вегетативной нервной системы (ВНС) (так называемого симпато-вагусного баланса) и всего организма в целом. В формировании структуры ВСР участвует сложный многоуровневый комплекс различных регуляторных структур с большим количеством внутренних связей, который можно условно объединить в понятие функциональной системы вегетативного управления сердцем (СВУС). Механизмы регуляции сердечной функции, опосредуемые влияниями ВНС, модулируются множеством различных внешних влияний (дыхание, физическая нагрузка, изменение положения тела, психоэмоциональная сфера и т.д.) [2]. Подобная система управления обеспечивает адекватную адаптацию функций сердца к различным состояниям [3], а изучение данных адаптационных процессов при различных функциональных состояниях возможно с использованием ВСР [4].

Наши предыдущие исследования [5] показали высокую эффективность применения системы комплексного компьютерного исследования «Омега-М», основанной на анализе ВСР, для оценки тонуса ВНС. В результате, все испытуемые были разделены на 3 группы: нормотоники, ваготоники и симпатотоники.

Однако остаются неизученными особенности СВУС у испытуемых с разным типом ВНС, что и явилось целью нашего исследования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании принимали участие 93 студента-волонтера женского пола в возрасте 20-25 лет, условно здоровых, без признаков сердечно-сосудистой и дыхательной патологии. Все испытуемые по индексу напряженности (ИН) [1, 4] были разделены на 3 группы: нормотоники – 56% ($50 \leq \text{ИН} \leq 200$ усл.ед.; n = 53 чел.), ваготоники – 27% ($\text{ИН} \leq 50$ усл.ед.; n = 25 чел.) и симпатотоники – 17% ($\text{ИН} \geq 200$ усл.ед.; n = 15 чел.).

Исследование проводилось в утренние часы, что позволило исключить влияние суточных колебаний ВСП на результаты исследования [6], в тихом, хорошо проветриваемом помещении с постоянной температурой $+20 - +22$ $^{\circ}\text{C}$. Перед началом исследования испытуемым давали время расслабиться, успокоиться. Работу начинали с регистрации ЭКГ сигнала в первом стандартном отведении с помощью системы комплексного компьютерного исследования функционального состояния человека «Омега-М» (производство научно-исследовательской лаборатории «Динамика», г. Санкт-Петербург). Теоретическую основу технологии составляют представления об информационной взаимосвязи клеток, органов и систем органов, обеспечиваемых не только регуляторными системами, но и биоритмами всех структур организма [7]. Регистрацию проводили в положении лежа при спокойном дыхании в течение 3-5 минут, то есть времени, необходимого для набора 300 кардиокомплексов.

Для реализации поставленной цели были использованы основные методы анализа ВСП: статистический, геометрический, спектральный, нелинейный, вариационной пульсометрии (в системе оценок, рекомендуемых стандартами Европейского Кардиологического Общества и Северо-Американского общества стимуляции и электрофизиологии [8] (табл. 1).

Таблица 1.

Основные методы анализа ВСП

№ пп	Краткие обозначения	Показатели	Физиологическая интерпретация
Статистические методы			
1	2	3	4
1	ЧСС, HR	Частота сердечных сокращений (уд/мин)	Число сокращений сердечной мышцы за 1 минуту [1, 4, 9]
2	SDNN, СКО	Средне квадратичное отклонение полного массива кардиоинтервалов (мс)	Суммарный эффект вегетативной регуляции кровообращения [8]
3	RMSSD	Квадратный корень из суммы разностей последовательного ряда кардиоинтервалов (мс)	Активность парасимпатического звена вегетативной регуляции [8, 10]

ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ ВЕГЕТАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СЕРДЦЕМ

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4
4	pNN50	Число пар кардиоинтервалов с разностью более 50 мс в % к общему числу кардиоинтервалов в массиве (n)	Показатель степени преобладания парасимпатического звена регуляции над симпатическим [8, 10]
Геометрические методы			
5	Mo	Мода – наиболее часто встречающееся значение R-R (мс)	Соответствуют наиболее вероятному для данного периода времени уровню функционирования систем регуляции [8, 10]
6	AMo	Амплитуда моды – количество R-R, соответствующих значению моды (n)	Условный показатель активности симпатического звена регуляции [1, 4, 8, 10]
7	Dx	Вариационный размах – разница между наименьшим и наибольшим значениями R-R (мс)	Условный показатель активности парасимпатического звена регуляции [1, 4, 8, 10]
Методы вариационной пульсометрии			
8	ИВР	Индекс вегетативного равновесия	Соотношение вклада симпатической и парасимпатической систем в регуляцию сердечной деятельности [4]
9	ВПР	Вегетативный показатель ритма	Показатель вегетативного баланса организма [4]
10	ПАПР	Показатель адекватности процессов регуляции	Степень преобладания автономного контура регуляции над центральным [4]
11	Si, ИН	Индекс напряжения регуляторных систем	Степень преобладания симпатических влияний над парасимпатическими [4]
Методы спектрального анализа			
12	TP, TOTAL	Суммарная мощность спектра ВСР (мс ²)	Суммарный абсолютный уровень активности регуляторных систем [8, 9]
13	HF, (%)	Мощность спектра высокочастотного компонента variability (в % от суммарной мощности колебаний)	Относительный уровень активности парасимпатического звена регуляции [8, 9]

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	
14	LF, (%)	Мощность спектра низкочастотного компонента variability (в % от суммарной мощности колебаний)	Относительный уровень активности вазомоторного центра [8, 9]	
15	VLF, (%)	Мощность спектра очень низкочастотного компонента variability (в % от суммарной мощности колебаний)	Степень центральных влияний на сердечный ритм [8, 9]	
16	LF/HF	Отношение средних значений низкочастотного и высокочастотного компонента ВСР	Относительное преобладание симпатического или парасимпатического звена ВНС [8, 9]	
17	ИЦ	Индекс централизации	Степень централизации управления ритмом сердца (преобладание активности центрального контура регуляции над автономным) [8, 9]	
Методы автокорреляционного анализа				
18	1k	Коэффициент корреляции после первого сдвига автокорреляционной функции	Степень активности автономного контура регуляции [7, 11]	
19	m0	Число сдвигов автокорреляционной функции до получения значения отрицательного коэффициента корреляции	Степень активности центрального контура регуляции [7, 11]	
Интегральные показатели функционального состояния организма				
25	ПАРС	Показатель активности регуляторных систем (баллы)	Комплексная оценка variability сердечного ритма дается в пяти вариантах градации от оптимального до неудовлетворительного состояния:	
			Значение ПАРС в баллах	Оценка степени напряжения регуляторных систем
			1 - 2	Норма (оптимальный уровень напряжения регуляторных систем)
			3 - 4	Умеренное функциональное напряжение
			5 - 6	Выраженное функциональное напряжение
			7 - 8	Состояние перенапряжения регуляторных механизмов
			9 - 10	Состояние истощения регуляторных систем, явления астенизации, срыв адаптации [4]

Статистическая обработка данных осуществлялась с помощью пакета программ «Омега-М» и «Статистика-6.0». Корреляционные связи между показателями оценивались на основе коэффициента корреляции Пирсона.

Для изучения интегральных характеристик показателей использовали кластерный анализ, который является многомерным статистическим методом, служит адекватным инструментом оценки многокомпонентных реакций организма и позволяет находить скрытые связи как внутри функциональных систем, так и между ними [12]. Достоверность различий полученных данных определяли с помощью t-критерия Стьюдента. Достоверность различий между процентными долями изученных показателей определяли с помощью углового преобразования Фишера (критерий ϕ^*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использование методов временного анализа, основанных на оценке изменений длительности последовательных интервалов R-R между нормальными синусовыми кардиоциклами, позволило выявить отличия статистических характеристик у испытуемых выделенных групп (табл. 2).

Таблица 2.

**Данные статистического анализа динамического ряда кардиоинтервалов у
испытуемых выделенных групп ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)**

Показатель	Группы испытуемых		
	Нормотоники (I) n=53	Ваготоники (II) n=25	Симпатотоники (III) n=15
ЧСС (HR), уд/мин	76,9±1,2 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	69,5±1,4 $p_I<0,001$ $p_{III}<0,001$	90,9±2,3 $p_I<0,001$ $p_{II}<0,001$
СКО, SDNN, мс	46,78±1,51 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	71,20±2,38 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	25,81±2,31 $p_I<0,001$ $p_{II}<0,001$
RMSSD, мс	36,81±1,49 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	64,50±4,19 $p_I<0,001$ $p_{III}<0,001$	17,25±2,16 $p_I<0,001$ $p_{II}<0,001$
pNN50, %	16,43±1,55 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	38,38±3,48 $p_I<0,001$ $p_{III}<0,001$	0,76±0,24 $p_I<0,001$ $p_{II}<0,001$

Примечание: p_{I-III} — достоверность по критерию Стьюдента при сравнении значений в группах испытуемых, обозначенных I-III соответственно.

У испытуемых-симпатотоников значения ЧСС (HR) были на 10% выше ($p<0,001$), а у ваготоников на 30% ниже ($p<0,001$), чем нормотоников.

Известно [4], что ЧСС является маркером влияния ВНС на общее состояние не только сердечно-сосудистой системы (ССС), но и всего организма в целом, поскольку симпатическая активация ускоряет атриовентрикулярную проводимость и повышает ЧСС, в то время как парасимпатическая активность, наоборот, замедляет атриовентрикулярную проводимость, снижая ЧСС.

Противоположную тенденцию регистрировали в отношении других показателей статистического анализа, в частности СКО, RMSSD и pNN50. Так, у ваготоников были зафиксированы наибольшие, а у симпатотоников – наименьшие значения этих показателей (табл. 2).

СКО – это суммарный показатель variability величин интервалов RR за весь рассматриваемый период, характеризующий ВСР в целом [10]. Как правило, рост СКО указывает на усиление автономной регуляции, а его уменьшение связано с усилением симпатической регуляции, которая подавляет активность автономного контура.

Значения показателя RMSSD вычисляются по динамическому ряду разностей значений последовательных пар кардиоинтервалов и не содержат медленноволновых составляющих сердечного ритма [8]. Поэтому, чем выше активность симпатического отдела ВНС, тем меньше разница между кардиоинтервалами, а, следовательно, ниже значение RMSSD. Рост этого показателя, наоборот, указывает на увеличение активности парасимпатической системы.

Показатель pNN50 дает информацию, аналогичную RMSSD, но поскольку при его вычислении учитываются лишь разностные значения RR, величина которых выше, чем 50 мс, то этот показатель более чувствителен к высокочастотным, дыхательным колебаниям сердечного ритма и, следовательно, лучше отражает активность автономного контура регуляции. По значениям pNN50 и RMSSD судят об относительном преобладании парасимпатического или симпатического звена регуляции [8, 10].

Таким образом, значительное снижение СКО, RMSSD и pNN50 и увеличение ЧСС у симпатотоников по сравнению со значениями этих показателей у испытуемых других групп, может быть обусловлено напряжением регуляторных систем в связи с высокой активацией симпатического отдела ВНС, когда в процесс регуляции включаются высшие уровни управления ССС, что ведет к почти полному подавлению активности автономного контура регуляции. Низкие значения ЧСС и высокие значения остальных изученных показателей статистического анализа у испытуемых-ваготоников, обусловленные преобладанием активности парасимпатического отдела ВНС, могут свидетельствовать об оптимальной регуляции физиологических функций.

Использование геометрических методов анализа ВСР позволило подтвердить эти данные (рис. 1).

Выявлено, что у испытуемых-нормотоников преобладал первый тип гистограмм, который характеризуется распределением величин интервалов RR, близким к нормальному (рис. 1-А) и обычно регистрируется в покое у здоровых испытуемых [4]. У ваготоников был зарегистрирован второй тип гистограмм, который характеризуется широким основанием и уплощенной вершиной (рис. 1-Б) и указывает на относительно слабую централизацию управления сердечным ритмом и преобладание автономного контура регуляции [1, 4]. У симпатотоников – третий тип, который отличается узким основанием и заостренной вершиной (рис. 1-В), а, следовательно, указывает на избыточность симпатических влияний, что регистрируется чаще всего при стрессе и патологических состояниях [1, 4].

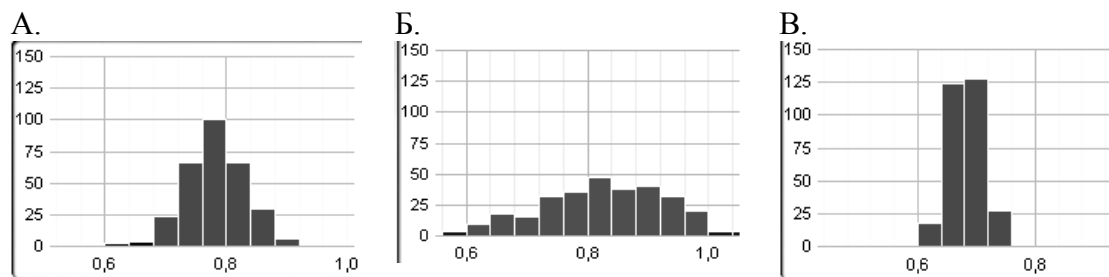


Рис. 1. Типы гистограмм распределения R-R интервалов: А – 1 тип, Б – 2 тип, В – 3 тип гистограмм.

Примечание: По оси абсцисс – длина RR интервала (с), по оси ординат – количество интервалов.

Полученные данные подтверждаются и анализом численных характеристик формы гистограмм у испытуемых выделенных групп (табл. 3).

Таблица 3.

Показатели формы гистограмм у испытуемых выделенных групп ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Показатель	Группы испытуемых		
	Нормотоники (I) n=53	Ваготоники (II) n=25	Симпатотоники (III) n=15
Мо, мс	761,54±14,32 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	836,92±19,84 $p_I<0,001$ $p_{III}<0,001$	642,50±17,69 $p_I<0,001$ $p_{II}<0,001$
Амо, n	35,04±0,93 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	21,82±0,62 $p_I<0,001$ $p_{III}<0,001$	55,72±2,63 $p_I<0,001$ $p_{II}<0,001$
Dx, мс	232,19±6,17 $p_{II}<0,001$ $p_{III}<0,001$	326,73±7,95 $p_I<0,001$ $p_{III}<0,001$	140,25±11,63 $p_I<0,001$ $p_{II}<0,001$

Примечание: обозначения те же, что и в табл. 2.

Так, в группе симпатотоников зарегистрированные значения показателей Мо и Dx были на 15% ($p<0,001$) и 40% ($p<0,001$) ниже, а Амо на 60% ($p<0,001$) выше, чем у нормотоников (табл. 3). В группе ваготоников, напротив, выявлены наиболее высокие значения Мо и Dx (110 и 140%; $p<0,001$) и низкие значения показателя Амо (40%; $p<0,001$) относительно значений этих показателей в группе волонтеров-нормотоников.

Известно [8], что сужение основания гистограммы и рост Амо связан с мобилизацией функциональных резервов организма, в то время как расширение основания и уплощение купола, а так же снижение Амо может свидетельствовать о преобладании автономного контура регуляции.

Следовательно, у испытуемых симпатотоников зарегистрировано преобладание активности центрального контура, характеризующее напряжение регуляторных

механизмов, а у ваготоников выявлена слабая централизация управления сердечным ритмом и преобладание автономного контура регуляции.

Данные геометрического анализа количественно могут быть выражены в показателях вариационной пульсометрии (табл. 4). Так, значения показателей ИН, ИВР, ВПР и ПАПР у симпатотоников оказались выше, чем у нормотоников на 332%, 57%, 29% и 43% ($p < 0,001$) соответственно. Вместе с тем, значения данных показателей в группе ваготоников были ниже, чем у нормотоников на 37%, 180%, 28% и 88% ($p < 0,001$) соответственно. Известно [1, 4], что увеличение числовых значений данных показателей наблюдается при превалировании симпатических, а уменьшение – вагусных влияний на ритм сердца.

Таблица 4.

Показатели вариационной пульсометрии у испытуемых выделенных групп ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Показатель	Группы испытуемых		
	Нормотоники (I) n=53	Ваготоники (II) n=25	Симпатотоники (III) n=15
ИН	108,8±6,7 $p_{II} < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	41,1±1,8 $p_I < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	359,7±43,1 $p_I < 0,001$ $p_{II} < 0,001$
ИВР	161,8±8,8 $p_{II} < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	68,2±3 $p_I < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	451,6±50,7 $p_I < 0,001$ $p_{II} < 0,001$
ВПР	0,3±0,01 $p_{II} < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	0,2±0,01 $p_I < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	0,4±0,01 $p_I < 0,001$ $p_{II} < 0,001$
ПАПР	47±1,7 $p_{II} < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	26,3±0,9 $p_I < 0,001$ $p_{III} < 0,001$	88,4±5,3 $p_I < 0,001$ $p_{II} < 0,001$

Примечание: обозначения те же, что и в табл. 2.

Таким образом, полученные данные еще раз свидетельствуют о значительной активации центрального контура и усилении симпатической регуляции ССС у испытуемых – симпатотоников, что проявляется в стабилизации (ригидности) ритма, уменьшении разброса длительностей кардиоинтервалов, увеличении количества однотипных по длительности интервалов [10]. В то же время, у испытуемых – ваготоников, напротив, зарегистрировано преобладание активности парасимпатического отдела ВНС и автономного контура регуляции, что может быть охарактеризовано как состояние оптимального баланса регуляторных систем.

Спектральный анализ, который широко используется как неинвазивный метод изучения вегетативной регуляции сердца [1], также ярко продемонстрировал достоверные различия изученных показателей у испытуемых выделенных групп (табл. 5; рис. 2, 4).

Таблица 5.

Показатели спектрального анализа у испытуемых выделенных групп ($\bar{x} \pm S \bar{x}$)

Показатель	Группы испытуемых		
	Нормотоники (I) n=53	Ваготоники (II) n=25	Симпатотоники (III) n=15
HF %	26,2±1,6 $p_{II}<0.05$ $p_{III}<0.001$	34,0±4,1 $p_I<0.05$ $p_{III}<0.001$	14,2±1,6 $p_I<0.001$ $p_{II}<0.001$
LF %	39,3±1,9	33,9±3,0	39,9±3,7
VLF %	39,5±4,5	33,4± 2,7 $p_{III}<0.05$	46,1±3,6 $p_{II}<0.05$
LF/HF	1,57±0,63	0,92±0,51	3,21±0,61
TOTAL, мс ²	2028,9±118,8 $p_{II}<0.001$ $p_{III}<0.001$	4697,8± 274,0 $p_I<0.001$ $p_{III}<0.001$	706,4±148,7 $p_I<0.001$ $p_{II}<0.001$
ИЦ	41,5±2,0	35,3± 2,8 $p_{III}<0.001$	49,7±3,5 $p_{II}<0.001$

Примечание: обозначения те же, что и в табл. 2.

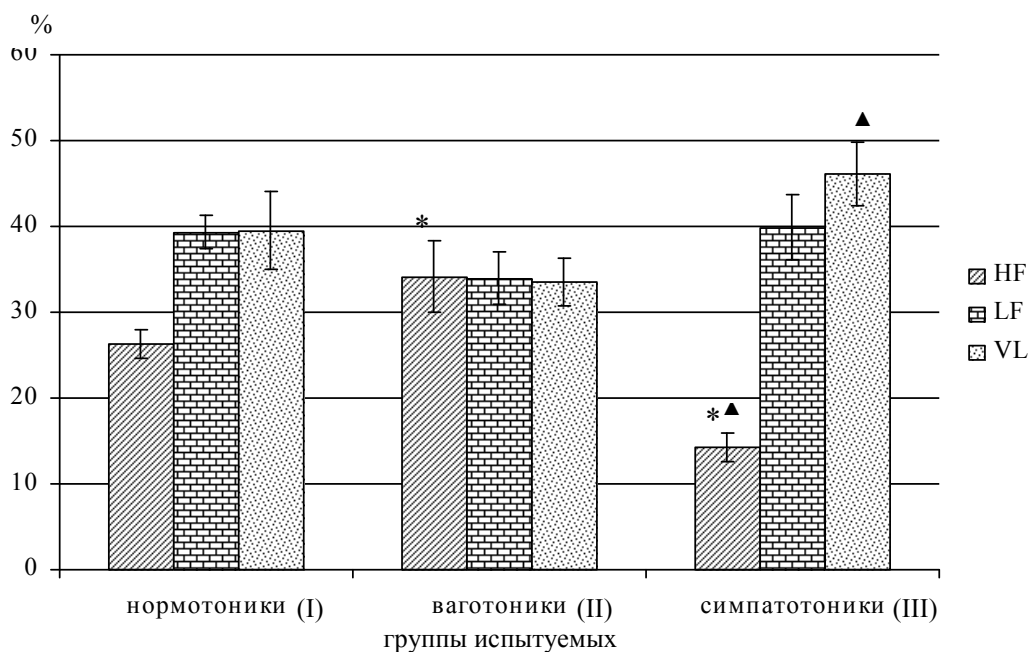


Рис. 2. Показатели спектрального анализа у испытуемых выделенных групп.

Примечание: * – достоверность отличий ($p<0,05$) по t-критерию Стьюдента относительно значений в I группе испытуемых; ▲ – относительно значений во II группе испытуемых.

В частности, у нормотоников было зарегистрировано превалирование в спектре низкочастотных (LF и VLF) компонентов над высокочастотным компонентом HF (LF/HF=1,57±0,63) (табл. 5, рис. 2). У симпатотоников наблюдалось превалирование VLF-модуляций и значительное преобладание LF над HF компонентой (LF/HF на 200% выше, чем у нормотоников) (табл. 5, рис. 2), а у ваготоников – примерно одинаковое соотношение всех компонентов спектра, о чем свидетельствует соотношение LF/HF компонентов спектра близкое к 1 (табл. 5, рис. 2). Вместе с тем, в общую мощность спектра, у испытуемых-ваготоников наибольший вклад вносили высокочастотные компоненты спектра (HF), у симпатотоников – VLF, а у нормотоников – LF компоненты (табл. 5, рис. 4).

Известно, что на частоту и интенсивность колебаний ритма сердца влияют нейрогенный и гуморальный каналы регуляции [8]. Многочисленные экспериментальные данные указывают на то, что спектр ВСР, получаемый при анализе коротких (3-5 минутных) фрагментов ритмограмм, имеет исключительно нейрогенную природу. Поскольку как высокочастотный, так и оба низкочастотных компонента в спектре ВСР исчезают после денервации сердца [13], нет их у пациентов с трансплантированным сердцем [14] и у плодов – анэнцефалов [15], то нейрогенная природа этих феноменов сомнений не вызывает [1]. Картина исчезновения как дыхательных, так и обоих низкочастотных составляющих ВСР совпадает со смертью мозга [16]. Следовательно, первопричиной их появления служат колебания активности ВНС [14].

В настоящее время считается установленным, что HF компонента спектра, или дыхательные волны, обусловлены вагусной активностью [17, 18], тогда как LF составляющая, по мнению многих авторов, характеризует состояние симпатического отдела ВНС [17] и, в частности, системы регуляции сосудистого тонуса (активность вазомоторного центра) [19, 20]. Поэтому при повышении тонуса симпатического отдела значительно возрастают значения показателя LF/HF [9], что зарегистрировано в нашем исследовании у симпатотоников. По другой гипотезе, низкочастотные компоненты спектра являются центрогенными: их порождает нейронная сеть ствола мозга, которая определяет колебания интенсивности потока импульсов как симпатических, так и парасимпатических кардиомоторных нейронов с периодом около 10 секунд, т.е. на частоте около 0,1 Гц [21]. Что касается модуляции VLF-волн, то природа их до конца еще не ясна. Спектральная мощность VLF, по мнению многих зарубежных авторов [13], характеризует активность симпатического отдела ВНС. По мнению других авторов [22], VLF отражает церебральные эрготропные влияния на нижележащие уровни и позволяет судить о функциональном состоянии мозга, поскольку амплитуда VLF тесно связана с психоэмоциональным напряжением и функциональным состоянием коры головного мозга. Существуют также данные о том, что мощность спектра в VLF диапазоне может использоваться как надежный маркер степени связи автономных (сегментарных) уровней регуляции кровообращения с надсегментарными, в том числе с гипофизарно-гипоталамическим и корковым уровнями. По данным других авторов [14], VLF является хорошим индикатором управления метаболическими процессами. О тесной связи VLF-компоненты ВСР с метаболическими процессами

в организме свидетельствуют исследования, в которых показано, что суточная динамика уровня концентрации в сыворотке крови гормона жировых клеток – лептина – полностью повторяет суточную динамику VLF-диапазона [23].

Следовательно, полученные нами данные о преобладании низкочастотных компонентов спектра у испытуемых – нормотоников (табл. 5, рис. 2) могут свидетельствовать о значительной активации у волонтеров данной группы симпатических влияний на сердечный ритм. Сведения о равном соотношении мощностей всех изученных компонентов спектра и наименьших среди всех испытуемых значениях мощности спектра в VLF диапазоне у ваготоников (табл. 5, рис. 2) указывают на вегетативный баланс организма и наибольшую автономность регуляции сердечного ритма у испытуемых этой группы. Вместе с тем, превалирование в спектре мощности ВСР у симпатотоников VLF-компоненты (табл. 5, рис. 2) подтверждает значительное преобладание симпатических и надсегментарных влияний и отражает повышенную активность центрального, нейрогуморального и метаболического уровней регуляции [22] у испытуемых данной группы.

Эти результаты согласуются с данными корреляционной ритмографии, благодаря которой построены скаттерограммы для выделенных групп испытуемых (рис. 3). Известно, что длина овала поля скаттерограммы коррелирует с мощностью спектра в HF диапазоне, а ширина – мощностью в LF диапазоне спектра ВСР [4].

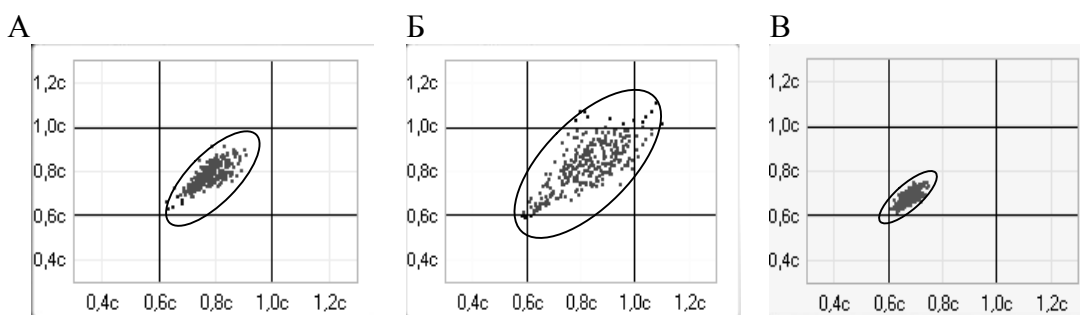


Рис. 3. Типы скаттерограмм для испытуемых выделенных групп: А – нормотоников, Б – ваготоников, В – симпатотоников.

Примечание: по оси абсцисс – длина RR интервала, по оси ординат длина RR+1 интервала (с).

Нормальная форма скаттерграммы представляет собой эллипс, вытянутый вдоль биссектрисы поля скаттерограммы. Именно такое расположение эллипса означает, что к дыхательной прибавлена некоторая величина недыхательной аритмии. Форма скаттерграммы в виде круга означает отсутствие недыхательных компонентов аритмии. Узкий овал соответствует преобладанию недыхательных компонентов в общей вариабельности ритма, которая определяется длиной “облака”. Поэтому, плотное скопление точек, т.е. зажатость облака скаттерограммы у испытуемых-симпатотоников, может быть связано с преобладанием симпатического отдела ВНС в регуляции ритма сердца, напротив, значительный разброс точек скаттерограммы у испытуемых-ваготоников свидетельствует о

преобладании влияний блуждающего нерва на синусовый узел и, следовательно, активации парасимпатической нервной системы [11].

Полученные результаты могут быть дополнены данными оценки общей мощности спектра у испытуемых выделенных групп. Так, общая мощность спектра у ваготоников оказалась выше, чем у нормотоников и тем более у симпатотоников в 2,23 и 6,65 ($p < 0,05$) раза соответственно (табл. 5, рис. 4).

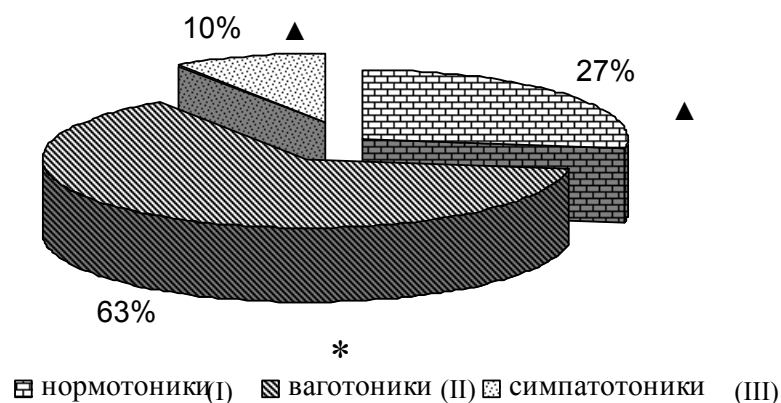


Рис. 4. Соотношение значений общей мощности спектра у испытуемых выделенных групп.

Примечание: * – достоверность отличий ($p < 0,05$) по критерию ϕ^* относительно значений в I группе испытуемых; ▲ – относительно значений во II группе испытуемых.

Поскольку известно, что чем выше общая мощность спектра, тем более выражены адаптационные возможности СВУС [24], то можно сделать вывод о оптимальных адаптационных возможностях этой системы у ваготоников. Кроме того, согласно литературным данным [10], во время симпатической активации тахикардия обычно сопровождается снижением общей мощности спектра, в то время как во время вагусной стимуляции наблюдается обратная картина. Учитывая выше приведенные данные, снижение общей мощности спектра у испытуемых-симпатотоников может быть связано со значительной активацией центров симпатической регуляции СВУС и большим влиянием центрального контура регуляции на сердечный ритм. Полученные нами данные согласуются с литературными данными [10] и могут отражать индивидуальные особенности испытуемых.

С целью выявления связи между спектральными характеристиками ВСР у испытуемых с разным тонусом ВНС был проведен корреляционный анализ абсолютных значений спектральной мощности в HF, LF, VLF диапазонах и общей мощности спектра (TOTAL) (рис. 5).

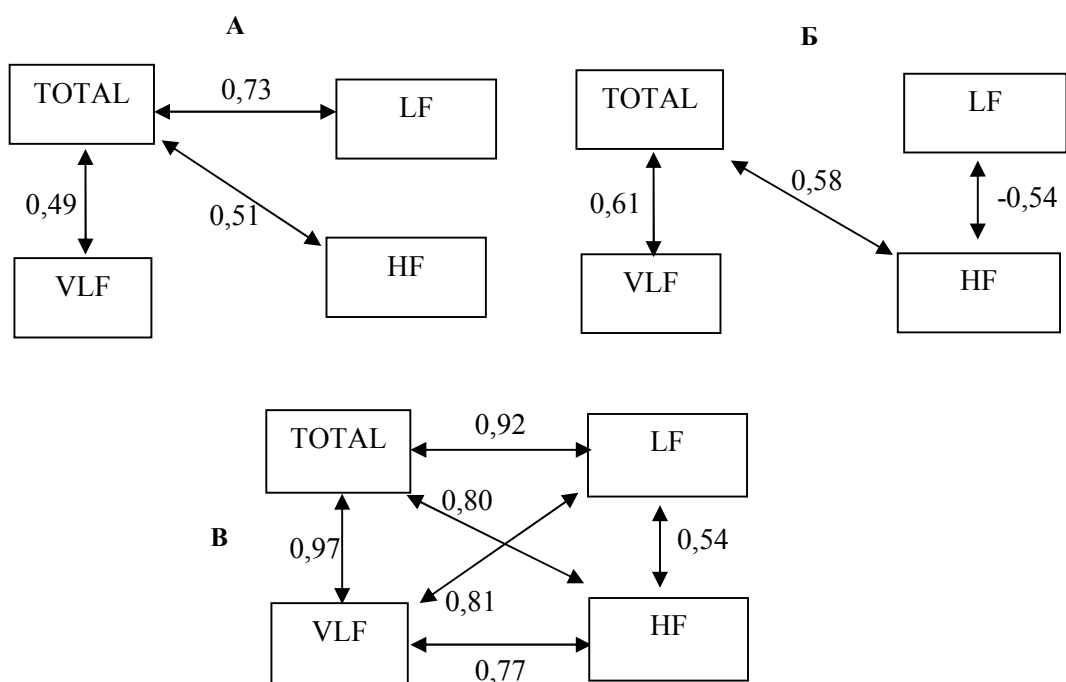


Рис. 5. Значения коэффициентов корреляции ($p < 0,05$) между спектральными характеристиками у испытуемых выделенных групп: А – нормотоников; Б – ваготоников, В – симпатотоников.

У испытуемых-нормотоников достоверных корреляционных связей между показателями мощности в HF, LF и VLF диапазонах спектра зарегистрировано не было. Эти компоненты были достоверно связаны только с общей мощностью спектра. При этом наиболее значительная связь отмечена между показателями общей мощности спектра и низкочастотным компонентом (рис. 5-А). Следовательно, у испытуемых-нормотоников зарегистрировано наличие трех автономных колебательных процессов на указанных частотах, что может свидетельствовать о различиях в механизмах формирования высоко- и низкочастотных компонентов спектра. Свободное взаимодействие указанных механизмов вегетативной регуляции обеспечивает высокую лабильность функциональных настроек СВУС, способствует повышению ее адаптационных возможностей.

У испытуемых-ваготоников наиболее сильная связь отмечена между показателями общей мощности спектра и очень низкочастотным (VLF) компонентом (табл. 5-Б), однако не выявлена связь между LF и общей мощностью спектра. При этом была зарегистрирована отрицательная корреляционная связь средней силы между HF и LF компонентами спектра, что свидетельствует, с одной стороны о достаточной автономности физиологических механизмов, обуславливающих формирование HF и LF диапазонов спектра ВСП, а, с другой стороны – о реципрокном взаимодействии механизмов формирования высоко- и

низкочастотных генераций сердечного ритма у испытуемых этой группы. Действительно, влияние ВНС на ритмическую деятельность сердца принято называть модулирующим, что реализуется путем реципрокного взаимодействия симпатического и парасимпатического отделов ВНС. Возможно, именно это обстоятельство и обуславливает наличие вегетативного баланса, наибольшей автономности регуляции сердечного ритма и наиболее выраженных адаптационных возможностей у испытуемых-ваготоников, что и было показано выше.

У симпатотоников выявлена совершенно иная корреляционная картина, которая характеризуется достаточно жесткими положительными связями между всеми компонентами спектра. При этом наибольшее влияние на общую мощность спектра оказывали низкочастотные (LF и VLF) компоненты (табл. 5-B), происхождение которых связано с активностью симпатического звена ВНС [13, 17]. Таким образом, у испытуемых-симпатотоников наблюдается тесная взаимосвязь всех компонентов спектра между собой, что свидетельствует о формировании более жестко организованной и менее функциональной СВУС. Поскольку, с точки зрения функционально сложных систем, наибольшими адаптационными возможностями обладает биологическая система с наибольшим числом степеней свободы, то усиление степени зависимости спектральных характеристик у симпатотоников обусловлено снижением свободы взаимодействия компонентов СВУС и, как следствие, снижением ее адаптационных возможностей.

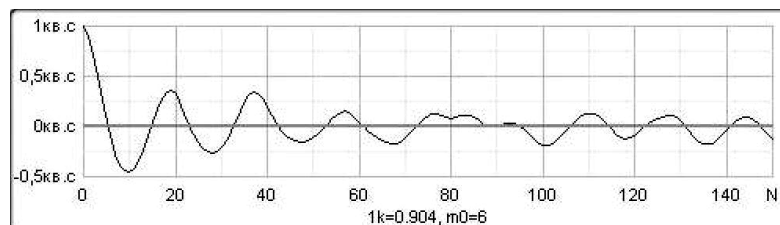
Подтверждением этих данных явился анализ ИЦ, который указывает на соотношение между автономным и центральным контурами регуляции сердечного ритма. У испытуемых-симпатотоников зарегистрировано наибольшее значение данного показателя (на 20% выше, чем у нормотоников; $p < 0,05$), что еще раз свидетельствует о значительной централизации управления сердечным ритмом [4]. Напротив, у ваготоников были зарегистрированы наименьшие значения ИЦ (на 14 % ниже, чем у нормотоников; $p < 0,05$), что указывает на преобладание автономного контура регуляции СВУС у испытуемых данной группы.

В результате применения автокорреляционного анализа динамического ряда кардиоинтервалов удалось построить автокоррелограммы (АКГ), которые позволяют судить о скрытой периодичности сердечного ритма (рис. 6). График автокорреляционной функции (АКФ) строится по значениям ряда коэффициентов корреляции между исходным динамическим рядом RR-интервалов и новыми рядами, полученными при последовательных смещениях его на одно значение. Крутизна спада автокоррелограммы определяется по значению коэффициента k . После первого сдвига на одно значение коэффициент корреляции тем меньше единицы, чем более выражены дыхательные волны. Если в исследуемой выборке доминируют медленноволновые компоненты, то коэффициент корреляции после первого сдвига будет лишь незначительно ниже единицы. Последующие сдвиги ведут к постепенному уменьшению корреляционных коэффициентов. Показатель m_0 отражает через сколько сдвигов появляется первое отрицательное значение коэффициента корреляции.

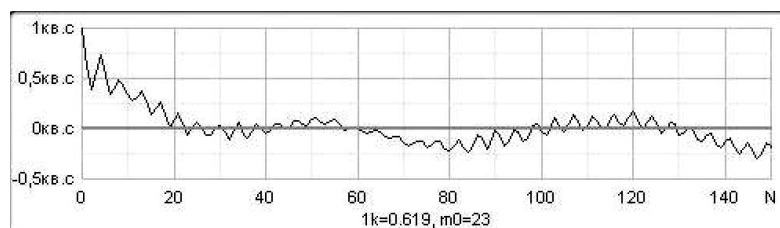
У испытуемых-нормотоников наиболее часто встречался 2-й тип АКГ, который характеризуется быстрым начальным спадом АКФ с последующим медленным

затуханием (рис. 6-Б) и средние значения показателей $1k$ и $m0$ (табл. 6), что свидетельствует о наличии противоборствующих влияний автономного и центрального контура. У симпатотоников преобладал 3-й тип АКГ, который характеризуется быстрым начальным спадом АКФ с последующим быстрым затуханием (рис. 6-В), наибольшие значения показателя $1k$ и наименьшие $m0$ (табл. 6), что свидетельствует о преобладании в спектре VLF компонентов и высокой централизации управления сердечным ритмом. У ваготоников, напротив, наиболее часто регистрировали 1-й тип АКГ, который характеризуется медленным затуханием АКФ (рис. 6-А), наименьшие значения показателя $1k$ и наибольшие значения $m0$ (табл. 6), что свидетельствует о преобладании в регуляции ритма сердца влияний автономного контура регуляции.

А



Б



В

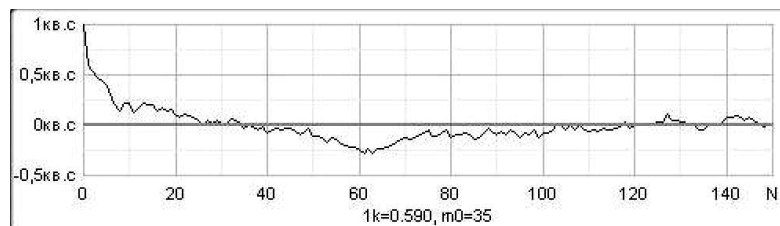


Рис. 6. Типы автокоррелограмм: А – 1 тип, Б – 2 тип, В – 3 тип.

Примечание: По оси абсцисс – число сдвигов АКФ, по оси ординат значение коэффициента АКФ (с).

Следовательно, полученные данные еще раз подтверждают преобладание активности парасимпатического отдела в вегетативной регуляции сердечного ритма и выраженное влияние автономного контура СВУС на функциональное состояние испытуемых-ваготоников. У испытуемых-симпатотоников, напротив,

зарегистрирована высокая централизация СВУС и преобладание активности симпатического отдела ВНС в регуляции ритма сердца.

Таблица 6.

Показатели автокорреляционного анализа у испытуемых выделенных групп (M±m)

Показатель	Группы испытуемых		
	Нормотоники (I) n=53	Ваготоники (II) n=25	Симпатотоники (III) n=15
1k	0,66±0,02 p _{III} <0.001	0,60±0,04 p _{III} <0.001	0,79±0,03 p _I <0.001 p _{II} <0.001
m0	20,50±3,12	23,04±5,48	19,38±4,45

Примечание: обозначения те же, что и в табл. 2

Полученные нами данные комплексной оценки ВСР подтверждаются значениями показателя показателя адекватности регуляторных систем (ПАРС), который позволяет дифференцировать различные степени напряжения регуляторных систем (табл. 7). Так, испытуемые-нормотоники характеризовались преобладанием средних значений ПАРС (3 – 6). У ваготоников преобладали низкие значения (1 – 2), а у симпатотоников наоборот – высокие значения ПАРС (7-10) (табл. 7; рис. 7).

Таблица 7.

Распределение испытуемых в % соответственно со значениями ПАРС

	Значение ПАРС в баллах				
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10
нормотоники %	4	42	48	6	
ваготоники %	68	32			
симпатотоники %			20	47	33

Следовательно, испытуемые-нормотоники характеризовались состоянием удовлетворительной адаптации, ваготоники – оптимальным уровнем напряжения (оптимальный уровень адаптации), а симпатотоники – выраженным напряжением регуляторных систем (неудовлетворительный уровень адаптации) по классификации функционального состояния принятой в донологической диагностике [4].

Поскольку изученные показатели СВУС тесно взаимосвязаны между собой, то представляет определенный интерес проследить изменение взаимосвязи этих показателей у испытуемых разных экспериментальных групп. Такие взаимосвязи можно установить путем применения кластерного анализа. Дендрограммы кластерного анализа всех исследованных показателей, построенные путем иерархического объединения их в кластеры все более высокой общности на основе критерия минимума расстояния в пространстве переменных, описывающих данные показатели у испытуемых ваго- и симпатотоников отличались друг от друга (рис. 7).

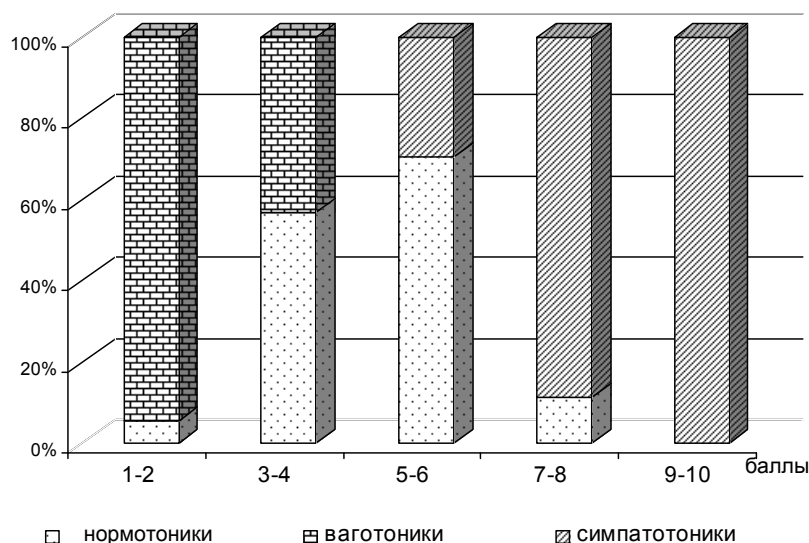


Рис. 7. Значения ПАРС (в баллах) у испытуемых выделенных групп.

Так, дендрограмма показателей ВСР у испытуемых-ваготоников (рис. 7-А) содержит 3 кластера, в которые объединялись исследованные нами показатели. В первый кластер объединились СКО, ИН, ИЦ, VLF, LF. На этот кластер оказывает влияние второй, содержащий один элемент – мощность высокочастотного компонента спектра (HF), которая отражает активность парасимпатической нервной системы. На оба описанных кластера опосредованно влияет третий кластер, в который входит общая мощность спектра, которая у испытуемых данной группы была максимальной и отражает активность автономного контура регуляции и адаптационные возможности СВУС. Следовательно, на изученные показатели СВУС у испытуемых-ваготоников наибольшее влияние оказывают высокие активности парасимпатической нервной системы, автономного контура регуляции и адаптационных возможностей системы.

Дендрограмма, иллюстрирующая кластерный анализ у испытуемых-симпатотоников (рис. 7-Б), принципиально отличалась от таковой у ваготоников (рис. 7-А). Первый кластер включает три элемента: ИЦ, VLF, LF, что свидетельствует о том, что на ИЦ в большей степени оказывают влияние низкочастотные компоненты спектра, которые указывают на активацию симпатического отдела ВНС, и мощность которых у испытуемых этой группы была максимальной. Во второй кластер объединились СКО, HF и Total; а третий составил ИН, который оказывает влияние на все показатели СВУС и характеризует степень преобладания симпатического отдела ВНС над парасимпатическим.

Следовательно, на изученные показатели СВУС у испытуемых-симпатотоников наибольшее влияние оказывают высокие активности симпатической нервной системы и центрального контура регуляции.

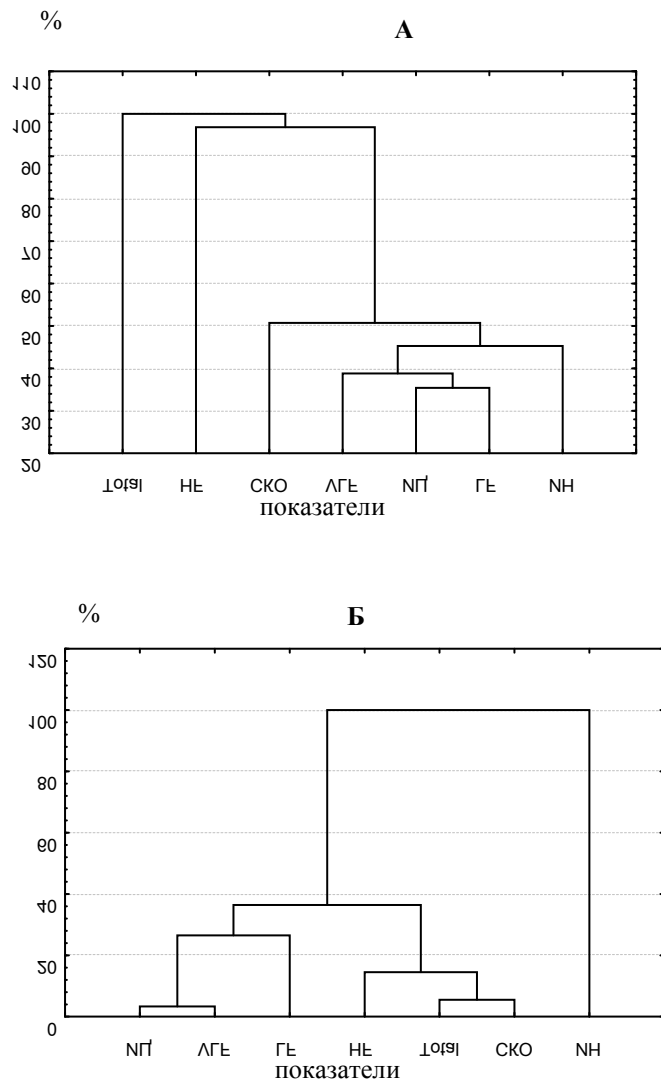


Рис. 7. Дендрограммы кластерного анализа спектральных и интегральных характеристик ВСР у испытуемых выделенных групп: А – ваготоников, Б – симпатотоников.

Таким образом, согласно полученным данным, максимальное влияние высших уровней СВУС, зарегистрированное методами статистического, геометрического, вариационного, спектрального и автокорреляционного анализов, зарегистрировано у симпатотоников, что свидетельствует о низких адаптационных возможностях ССС у испытуемых данной группы. Испытуемые-ваготоники, напротив, характеризовались минимальной централизацией управления сердечным ритмом и максимальным влиянием автономного контура регуляции, что может быть связано с

высокими адаптационными возможностями и значительными функциональными резервами ССС у испытуемых данной группы.

ВЫВОДЫ

1. Результаты проведенного исследования доказали высокую эффективность применения системы комплексного компьютерного исследования «Омега-М» для оценки особенностей СВУС у испытуемых.
2. Преобладание центрального контура регуляции СВУС и высокая активность симпатического отдела ВНС, зарегистрированные методами статистического, геометрического, вариационного, спектрального и автокорреляционного анализов у симпатотоников свидетельствуют о низких адаптационных возможностях сердечно-сосудистой системы у испытуемых данной группы.
3. Испытуемые-ваготоники характеризовались минимальной централизацией управления сердечным ритмом, максимальным влиянием автономного контура регуляции и высокой активацией парасимпатического отдела ВНС, что может быть связано с высокими адаптационными возможностями и значительными функциональными резервами сердечно-сосудистой системы у испытуемых данной группы.

Список литературы

1. Баевский Р.М. Классификация уровней здоровья с точки зрения теории адаптации // Вестник РАМН СССР. – 1989. – № 8. – С. 73-78.
2. Glass, L. Synchronization and rhythmic processes in physiology // Nature. – 2001. – Vol. 410. – P. 277-284.
3. Каменская В.Г. Показатели флуктуации кардиоинтервалов при различных функциональных состояниях дошкольников / В.Г. Каменская Н.Н., Музалевская, С.В. Зверева, Л.В. Томанов // Физиология человека. – 2001. – Т.27, №3. – С. 89.
4. Баевский Р.М., Берсенева А.П. Оценка адаптационных возможностей организма и риск развития заболеваний. – М.: Медицина, 1997. – 236 с.
5. Чуян Е.Н. Комплексный подход к оценке функционального состояния организма студентов // Чуян, Е.А. Бирокова М.Ю. Раваева // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». – 2008. – Том 21 (60), №1. – С. 123-140.
6. Heart rate dynamics during human sleep /Cajochen C., Pischke J., Aeschbach D. [et al]. // *Physiol. Behav.* 1994. – Vol. 55, № 4.– P. 769.
7. Обоснование аппаратно-программных методов, предназначенных для скрининг-диагностики внутренних заболеваний и для оценки эффективности лечебно-профилактических мероприятий в системе диспансеризации военнослужащих и пенсионеров МО: отчет о научно-исслед. работе. – СПб: Изд-во ВМА, 2002. – 77 с.
8. Вариабельность сердечного ритма: Стандарты измерения, физиологической интерпретации и клинического использования / Рабочая группа Европейского кардиологич. об-ва и Северо-Американского об-ва стимуляции и электрофизиологии // Вестник Аритмол. – 1999. – №11. – С. 53-78.
9. Исследование вариабельности сердечного ритма с использованием пакета программ «КардиоКит»: метод. рекомендации.– СПб: Биосигнал, 2003. – 45 с.
10. Михайлов В.М. Вариабельность ритма сердца: опыт практ. применения. Иваново: Гос. мед. академия, 2002.– 290 с.
11. Смирнов К.Ю., Смирнов Ю.А. Разработка и исследование методов математического моделирования и анализа биоэлектрических сигналов. – С-Пб., 2001. – 43с.
12. Хроноструктура биоритмов сердца и факторы внешней среды. Монография / Т.К.Бреус, С.М. Чибисов, Р.М. Баевский, К.В. Шебзухов. – М.: Изд-во Рос. ун-та Дружбы народов, 2002. – 232 с.

13. Power spectrum analysis of heart rate fluctuation: A quantitative probe of beat-to-beat cardiovascular control / Akselrod S.D., Gordon D., Ubel F.A. [et al.] // Science. – 1981. – Vol. 213, N 4503. – P. 220-222.
14. Spectral analysis of heart rate variability following human of heart transplantation: evidence for functional enervation / [Fallen E.L., Kamath M.V., Chista D.N., Fitchelt D] // J. Auton. Nerv. Syst. – 1988. – V. 23. – P. 199.
15. Neurological control. of fetal heart ratele in 20 cases of anencephalic fetuses / [Terao T., Kawashima Y, Noto H.] // Amyk. J. Obstet. Gynecol. – 1984. – Vol. 149. – P. 201.
16. Heart rate variability in the fetus. In Heart rate variability / [Hirsich M., Karin J , Akserod S.] // Armonk. N.Y. Futura Publisching Company. Inc. – 1995. – P. 517.
17. Richter D. W., Spyer K. M. Cardiorespiratory control: Central regulation of autonomic functions. – N.Y.: Oxford Univ. Press, 1990. – P. 189-207.
18. Respiratory sinus arrhythmia and central respiratory drive in humans / [Al-Ani M., Forkins A.S., Townend J.N., Coote J.H] // Clin. Sci (Colch). – 1996. – Vol. 90, N 3. – P. 235-41.
19. Karemaker J.M. Analysis of blood pressure and heart rate variability: theoretical consideration and clinical applicability // Clinical autonomic disorders. Evaluation and management / Ed. P. A. Low. – Boston etc.: Little Brown and Co., 1993. – P. 315-330.
20. Borst C., Karemaker J.M. Time delays in the human baroreceptor reflex // J. Auton. Nerv. Syst. – 1983. – Vol. 9, N 2/3. – P. 399 – 409.
21. Vascular resistance and arterial pressure low-frequency oscillations in the anesthetized dog / [Cevese A., Grasso R., Poltronieri R., Schena F] // Am. J. Physiol. – 1995. – Vol. 268, N 1. – P. H7-H16.
22. Оценка симпатических и парасимпатических механизмов регуляции при вегетативных пароксизмах / [Н.Б.Хаспекова, Х.К.Алиева, Г.М.Дюкова] // Советская медицина. – 1989. – № 9. – С. 25-28.
23. A novel pathophysiological phenomenon in cachexic patients with chronic obstructive pulmonary disease: the relationship between the circadian rhythm of circulation leptin and very low frequency component of heart rate variability / Takabatake N., Nakamura H., Abe S. [et al]. // Am. J. Respir. Crit. Care Med. – 2001. – V. 163. – P. 1314.
24. Динамика мощности низко- и высокочастотного диапазонов спектра variability сердечного ритма у больных ишемической болезнью сердца с различной тяжестью коронарного атеросклероза в ходе нагрузочных проб. / А.Р.Киселев, В.И. Гриднев, О.М.Посненкова [и др.] // Физиология человека. – Т. 34, №3. – 2008. – С. 57-64.

Чуян О.М., Бірюкова О.А., Раваєва М.Ю., Нікіфоров І.Р. Особливості системи вегетативного управління серцем у випробовуваних з різним типом вегетативної регуляції // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 113-133.

Стаття присвячена оцінці особливостей системи вегетативного управління ритмом серця у випробовуваних з різним типом вегетативної регуляції. У випробовуваних-симпатотоників методами статистичного, геометричного, варіаційного, спектрального і автокореляційного аналізів показано переважання центрального контуру регуляції і зниження адаптаційних можливостей. У ваготоників – мінімальна централізація управління серцевим ритмом, максимальний вплив автономного контура регуляції, висока активація парасимпатичного відділу вегетативної нервової системи, що свідчить про високі адаптаційні можливості і значні функціональні резерви серцево-судинної системи у випробовуваних даної групи. Ключові слова: variability ритму серця, нормотоники, симпатотоники, ваготоники, система вегетативного управління ритмом серця.

Ключові слова: variability ритму серця, нормотоніки, симпатотоніки, ваготоніки, система вегетативного управління ритмом серця.

Chuyan E.N., Biryukova E.A., Ravaeva M.Y., Nikiforov I.R. Features of system of vegetative management of heart at examinees with various type of vegetative regulation // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 113-133.

Article is devoted to an estimation of features of heart rate vegetative management system at subjects with various type of vegetative regulation. At subjects with sympathetic predominance by methods of statistical,

ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ ВЕГЕТАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СЕРДЦЕМ

geometrical, variation, spectral and autocorrelation analyses prevalence of the central contour of regulation and decrease in adaptable possibilities is shown. At subjects with vagal predominance - the minimum centralization of heart rate management, the maximum influence of an independent contour of regulation, high activation of parasympathetic department of vegetative nervous system that testifies to high adaptable possibilities and considerable functional reserves of cardiovascular system at examinees of the given group.

Keywords: heart rate variability, subjects with vagal predominance, subjects with sympathetic predominance, normal subjects, heart rate vegetative management system.

Поступила в редакцию 12.04.2009 г.

УДК 591.5:612.014.46

ПСИХОТРОПНАЯ АКТИВНОСТЬ СОЛЕЙ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ПОВЕДЕНЧЕСКИХ ТЕСТОВ У КРЫС

Яковчук Т.В., Катюшина О.В., Хусаинова К.Р., Кореньюк И.И., Хусаинов Д.Р., Гамма Т.В.

В экспериментальных стресс-моделях на крысах исследовалась психотропная активность солей салициловой кислоты – салицилата кобальта (СК) и салицилата цинка (СЦ). В тесте «открытого поля» в условиях слабого стресса у СК выявлены седативные свойства, а у СЦ обнаружен анксиолитический эффект. В условиях других поведенческих тестов не выявлено выраженных психотропных эффектов.

Ключевые слова: салицилат кобальта, салицилат цинка, поведенческие тесты, «открытое поле», «черно-белая камера», тест Порсолта, «подвешивание за хвост»

ВВЕДЕНИЕ

В течение почти 200 лет группа салицилатов используется в медицинской практике как болеутоляющее, жаропонижающее и противовоспалительное [1 – 4], а также – антисептическое, отвлекающее, раздражающее и кеталитическое средство [3, 5, 6]. Характерным для действия этих препаратов является стабилизирующее влияние на мембрану лизосом и как следствие - торможение клеточной реакции на флогогенное раздражение, на комплекс антиген-антитело и торможение высвобождения протеаз (такое действие присуще, в частности, идометацину, бутадииону) [2, 5 – 7]. В особенности салицилаты предотвращают денатурацию белков и обладают антикомплементарной активностью [2, 6]. Наряду с перечисленными терапевтическими эффектами, которые проявляются практически во всех физиологических системах организма, салициловая кислота и ее производные оказывают также нейротропное воздействие. Так в предыдущих исследованиях мы выявили особенности нейротропного действия салицилата кобальта (СЦ) и салицилата цинка (СК) на нейронах виноградной улитки [9]. Было обнаружено, что влияние этих солей существенно отличается от воздействия салициловой кислоты и опосредуется через систему внутриклеточных циклических нуклеотидов [10]. Изменение активности отдельных нейронов, несомненно, оказывает влияние на функционирование нейронных популяций и, как следствие, на возбудимость нервной системы и ее рефлекторную деятельность. В связи с этим целью данного исследования явилось изучение психотропных эффектов СК и СЦ в поведенческих тестах на крысах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты выполнены на 45 белых беспородных крысах-самцах массой 200-250 г, которые были разделены на 3 группы по 15 крыс. Тестирование проводилось в утреннее время, однократно. СЦ и СК растворяли в физиологическом

растворе и инъецировали внутривентриально за 30 мин до тестов в дозе 40 мг/кг (объем инъекции 0.2 мл [11]). Животные контрольной группы получали эквивалентные объемы физиологического раствора.

Изучение поведенческих реакций при действии указанных солей проводилось в условиях следующих экспериментальных стресс-моделей: «открытое поле» [12], тест «вынужденного плавания» Порсолта [13], «подвешивание за хвост» [7] и тест «черно-белая камера» [14, 15]. Данные тесты считаются достаточными для первичного психотропного скрининга, а также является адекватными для выявления токсичности веществ [7, 8].

Обработка результатов проводилась с использованием непараметрического критерия Манна-Уитни (достоверность различия средних значений по сравнению с контролем при $p \leq 0,05$) в программе Statistica 5.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тест открытое поле

В тесте открытое поле под влиянием салицилатов наблюдались следующие реакции крыс: при введении СК вертикальная двигательная активность полностью подавлялась (рис. 1), снижаясь до нуля. В группе крыс, которым вводился СЦ показатель исследовательской активности увеличивался практически в три раза (на $8,5 \pm 1,44$, $p \leq 0,01$) по сравнению с контролем, а также достоверно изменялось количество болюсов, которое возрастало примерно в четыре раза по сравнению с контролем (на $3,8 \pm 0,81$, $p \leq 0,05$). По остальным показателям при внутривентриальном введении обеих солей достоверных различий не наблюдалось.

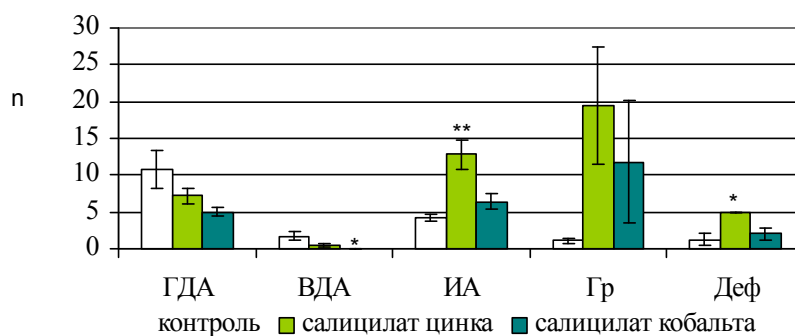


Рис. 1 Влияние салицилатов кобальта и цинка на поведенческие реакции крыс в тесте открытое поле

Примечание: (* – $p < 0,05$, ** – $p < 0,01$), ГДА – горизонтальная двигательная активность, ВДА – вертикальная двигательная активность, ИА – исследовательская активность, Гр – гримминг, Деф – дефекация, n – количественные значения соответствующих показателей.

Тест Порсолта

В данном тесте внутрибрюшинное введение солей салициловой кислоты не вызывало достоверных изменений поведенческих реакций крыс. Однако была выявлена тенденция ($p = 0,053$) в сторону уменьшения числа выпрыгиваний в группе крыс, которым вводили СК (рис. 2).

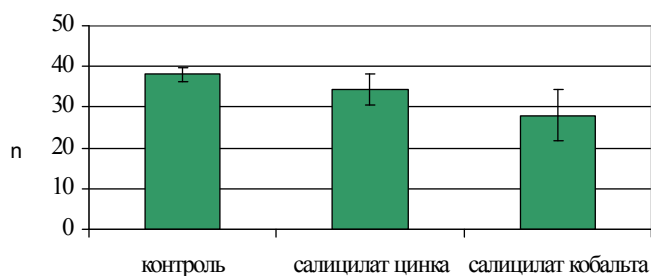


Рис. 2 Влияние ацетилсалицилатов на поведенческие реакции крыс в тесте Порсолта
Примечание: n – количество выпрыгиваний

Тест подвешивание за хвост. В данном тесте достоверных различий экспериментальных данных с контрольными выявлено не было.

Тест черно-белая камера. В тесте черно-белая камера СК и СЦ не вызывали достоверных изменений поведенческих реакций крыс, что указывает на нечувствительность этого теста к данным веществам.

В настоящей работе были использованы поведенческие тесты с различной степенью выраженности стресса у животных (с различной оверсивностью). Стрессированность животных возрастает в следующем ряду: «открытое поле» – «черно-белая камера» – «подвешивание за хвост» – «тест Порсолта» [7, 8]. В связи с этим рассмотрим психотропные эффекты исследованных солей от менее к более оверсивному тесту. Под влиянием СК в тесте «открытое поле» наблюдается подавление ГДА и полное угнетение ВДА, что свидетельствует о седативном воздействии данной соли [8]. По классическим представлениям снижение показателя двигательной активности указывает на уменьшение стрессированности животных и, вероятно, уменьшении общего беспокойного состояния – страха. Однако, по мнению ряда авторов [8, 12] угнетение двигательной активности есть проявление защитного торможения, которое возникает у животных в ответ на развивающийся стресс. Нельзя оставить без внимания тот факт, что под влиянием салицилата кобальта наблюдалась тенденция к увеличению времени пассивного плавания в тесте Порсолта. Как известно, тест Порсолта широко используется для выявления антидепрессантных свойств у психотропных препаратов [14], и новосинтезированных соединений. В данном тесте соотношение пассивного и активного плаваний является одним из определяющих показателей, при этом увеличение времени пассивного плавания указывает на

продепрессивные свойства химического агента. Поэтому СК можно считать соединением с продепрессивной активностью, но с незначительной степенью выраженности. Это вполне коррелирует с проявившейся в тесте «открытое поле» седативной активностью данной соли.

СЦ в тесте «открытое поле» достоверно увеличивал ИА и количество болюсов у крыс. Увеличение ИА интерпретируется как снижение тревожности животных [12], что может указывать на анксиолитическую активность СЦ в условиях слабого стресса. Вторым показателем, который в тесте «открытое поле» достоверно изменялся под влиянием СЦ, оказался уровень дефекаций крыс. Изменение данного параметра связывают с уровнем эмоциональности животных. При этом два показателя связаны прямопропорциональной зависимостью: увеличение количества болюсов сигнализирует о возрастающей эмоциональности животных. По мнению Маркеля [12] уровень дефекаций напрямую отображает соотношение процессов возбуждения и торможения в вегетативной нервной системе. Следовательно, СЦ может оказывать возбуждающее влияние на вегетативную нервную систему. Однако в группе салицилатов увеличение числа болюсов может быть связано с непосредственным раздражающим влиянием вещества на желудочно–кишечный тракт животного [16].

Тест «Черно–белая камера» используется для выявления анксиолитических свойств химических веществ и других факторов. Но, не смотря на то, что СЦ проявил противотревожную активность в тесте «Открытое поле» в тесте «Черно – белая камера» данное вещество не оказало анксиолитического воздействия. Вероятно, анксиолитическая активность СЦ проявляется только в условиях слабого стресса. В остальных тестах СЦ не вызывал достоверных изменений рассматриваемых параметров.

По результатам настоящего исследования, можно заключить, что салицилаты кобальта и цинка не обладают выраженными психотропными эффектами, способными проявляться в оверсивных тестах и существенно изменять психофизиологическое состояние организма. Психотропные эффекты этих соединений проявляются только в условиях слабого стресса (открытое поле), при этом СК оказал седативное влияние. Анксиолитический эффект СЦ, также проявился только в тесте открытое поле, что не позволяет нам с уверенностью говорить о его анксиолитическом профиле.

ВЫВОДЫ

1. Салицилат кобальта оказывает седативное влияние в тесте открытое поле и не вызывает достоверного изменения поведенческих реакций крыс в более оверсивных тестах.
2. Салицилат цинка оказывает анксиолитический эффект, который проявляется только в условиях слабого стресса (тест открытое поле).

Список литературы

1. Земляков А. Е. Конспект курса лекций по органической химии / Земляков А. Е. – Симферополь: ТНУ им. Вернадского, 2000. – С. 101-102.

2. Лекарственная терапия воспалительного процесса: экспериментальная и клиническая фармакология противовоспалительных препаратов / [Сигидин Я. А., Шварц Г. Я., Арзамасцев А. П., Либерман С. С.]. – Москва: Медицина, 1988. – 240 с.
3. Машковский Н. Д. Лекарственные средства: в 2 т. Н. Д. Машковский. – Москва: Медицина, 1987. –Т.1: Лекарственные средства – 1987. – С. 180-188
4. Машковский Н. Д. Лекарственные средства: в 2 т. Н. Д. Машковский. – Москва: Медицина, 1987. –Т.2: Лекарственные средства – 1987. – С. 391-392
5. Васильев Ю. Н. Воспаление и противовоспалительные средства: учебное пособие / Ю. Н. Васильев, Г. Ф. Назаров – Л.: Мин. здрав., 1980. – 167 с.
6. Дейл М. М. Руководство по иммунофармакологии / М. М. Дейл, Дж. К. Формен; пер. с англ. – Москва: Медицина, 1998. – 332 с.
7. Калуев А.В. Стресс, тревожность и поведение / Калуев А.В. – Киев: Энигма, 1998. – 92 с.
8. Калуев А.В. Груминг и стресс / Калуев А.В. – Москва: Авикс, 2002. – 161 с.
9. Коренюк И. И. Влияние салициловой кислоты и ее солей на электрическую активность нейронов виноградной улитки / И. И. Коренюк, Д. Р. Хусаинов, В. Ф. Шульгин // Нейрофизиология. – 2005. –Т.37, №2. – С.142-150.
10. Оптимизация фармакотерапевтической активности биометаллов при комплексообразовании с НПВП / А. С. Григорьева // Микроэлементы в медицине. – 2000 – Т.2, №1 – С. 17-22
11. Буреш Я. Методики и основные эксперименты по изучению мозга и поведения / Я. Буреш, О. Бурешова, Д.П. Хьюстон; пер. с англ. – М.: Мир. – 1991. – 268 с.
12. Маркель А.Л. К оценке основных характеристик поведения крыс в тесте открытого поля / А.Л. Маркель // Журн. высш. нервн. деятельности. – 1981. – Т. 31, №2. – С. 301–307.
13. Porsolt R.D., M. Le Pinchon, Jalfre M. Depression: a new animal model sensitive to antidepressant treatments / R. D. Porsolt, M. Le Pinchon, M. Jalfre // Nature. – 1977. – V. 266. – P. 730-732.
14. Лапин И.П. Модели тревоги на мышах: оценка в эксперименте и критика, методики / И.П. Лапин // Экспер. клин. фармакол. – 2000. – Т. 63, № 3. – С. 58-62.
15. Лапин И.П. Уменьшение частоты выглядываний из темного отсека единственный постоянный показатель влияния анксиогенов на поведение мышей в камере «свет-темнота» / И.П. Лапин // Журнал ВНД им. И.П. Павлова. – 1999.– Т.49, № 3. – С. 521-526.
16. Сигидин Я. А. Салицилаты / Сигидин Я. А. – Москва: Сов. Мед., 1972.– 134 с.

Яковчук Т.В., Катюшина О.В., Хусаинова К.Р., Коренюк И.И., Хусаинов Д.Р., Гамма Т.В.
Психотропна активність солей салицилової кислоти в умовах поведінкових тестів у щурів // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009 – Т. 22 (61) – № 1 – С. 134-138.

У експериментальних моделях на щурах досліджувалась психотропна активність солей салицилової кислоти – салицилата кобальту (СК) і салицилата цинку (СЦ). В тесті “відкрите поле” в умовах слабкого стресу у СК виявлені седативні властивості, а у СЦ виявлен анксиолітичний ефект. В умовах інших поведінкових тестів не виявлено виняткових психотропних ефектів.

Ключові слова: салицилат кобальта, салицилат цинка, поведінкові тести, відкрите поле, «чорно-біла камера», тест Порсолта, «підвішування за хвіст»

Jakovchuk T.V., Katjushina O.V., Husainova K.R., Korenjuk I.I., Husainov D.R.,Gamma T.V.
Psychotropic activity of salts of salicylic acid in the conditions of behavioural tests at rats // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009 – V.22 (61) – № 1 – P. 134-138.

In experimental stress-models on rats psychotropic activity of salts of a salicylic acid - salizilat cobalt (SK) and salizilat zinc (SZ) was investigated. In the test of the open field in conditions of weak stress at SK are revealed sedative properties that specifies on prodepressive action of substance, and at SZ it is found out anxiolytic effect. In conditions of other behavioural tests it is not revealed the expressed psychotropic effects.

Keywords: salizilat cobalt, salizilat zinc, behavioural tests, the open field, «the black-and-white chamber», test Porsolt, «suspension for a tail».

Поступила в редакцію 26.04.2009 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В СУХИХ СТОЛОВЫХ ВИНМАТЕРИАЛАХ

Аристова Н.И., Гержикова В.Г., Жиликова Т.А., Панова Э.П.

Определение глицерина фотокolorиметрическим методом в виноматериалах и модельных системах может быть использовано для контроля качества выпускаемой продукции. Установлено, что пониженный уровень глицерина в готовом столовом виноматериале может свидетельствовать о разбавлении суслу перед ферментацией.

Ключевые слова: вино, виноматериалы, глицерин, фотокolorиметрия и высокоэффективная жидкостная хроматография.

ВВЕДЕНИЕ

Глицерин относится к группе вторичных продуктов спиртового брожения, образующихся из сахаров и играющих важную роль в формировании аромата и вкуса вина. Глицерин придает вину ощущение сладости и мягкости. Пороговая концентрация глицерина по вкусовому ощущению составляет 4 г/дм³. Бархатистость вкуса сотерских и токайских вин объясняется повышенным содержанием в них глицерина. Массовая концентрация глицерина в винограде составляет 0,1-1 мг/дм³, в вине – до 15 г/дм³. Основное количество глицерина в винах образуется при брожении: обычно на 100 г спирта приходится 6 – 14 г глицерина [1]. Глицерина содержится больше в винах, полученных из сульфитированного суслу [2], а также в винах, приготовленных из винограда, пораженного *Botrytis cinerea* по типу «благородной плесени», в которых массовая концентрация глицерина достигает до 30 г/дм³ [3]. Родопуло А.К. подтверждено, что использование сернистой кислоты очищает суслу от вредных микроорганизмов, улучшает качественный состав вина, повышает количество глицерина, экстрактивных веществ, понижается содержание летучих кислот, появляется возможность регулировать брожение суслу [2].

В красных винах, как правило, глицерина на 10-20% больше, чем в белых. Это объясняется тем, что в процессе брожения образовавшийся уксусный альдегид частично связывается с дубильными и красящими веществами, вследствие чего происходит накопление глицерина. Последнее особенно характерно для кахетинских вин, в которых массовая концентрация глицерина достигает 10 г/дм³ [1]. При выдержке

виноматериала под хересной пленкой содержание глицерина уменьшается вследствие окисления до молочной кислоты.

Авторами для объективной оценки качества белых портвейнов предложено определять в них, помимо фенольных веществ и оксиметилфурфузола, содержание глицерина. Массовая концентрация глицерина в белых портвейнах колеблется от следов до 6 г/дм³. Низкое содержание глицерина свидетельствует о нарушениях в технологии приготовления. Содержание в белых портвейнах глицерина определяли по модифицированному колориметрическому методу с реактивом Нэша. В качестве обессахаривающего агента использована отечественная смола-анионит ЭРА-8П [4].

Определение массовой концентрации глицерина является важным элементом в контроле качества виноматериалов различных типов. В настоящее время для определения глицерина применяют методы газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии [5, 6]. Однако в условиях обычной заводской лаборатории наиболее доступен фотоколориметрический метод, основанный на окислении глицерина в формальдегид, который предложен Международной Организацией Винограда и Вина (МОВВ) в качестве стандартного. При анализе сухих столовых виноматериалов и вин возможна его модификация за счет исключения процедуры пропускания образца через анионообменную смолу для фиксации сахаров, маннита и сорбита [7].

В настоящей работе данным методом выполнено определение массовой концентрации глицерина в производственных сухих столовых виноматериалах урожая 2007 года, а также изучено накопление глицерина в модельных образцах, имитирующих разбавление сусла водой перед ферментацией.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на производственных образцах шампанских столовых виноматериалов и столовых вин урожая 2007 года разных регионов Украины и Молдавии.

Для приготовления модельных образцов использовали сусло и мезгу, полученные из винограда сортов Алиготе, Мускат, Каберне и Саперави, выращенного в предгорном опытном хозяйстве НИВиВ «Магарач» (с. Вилино) и совхоз-заводе «Гурзуф» НПО «Массандра» (табл. 1).

Варианты разбавленных вин из белых и красных сортов винограда были поставлены в 10-литровых баллонах с внесением сернистой кислоты в концентрации 75 мг/дм³ и чистой культуры дрожжей расы 47К в случае белых сортов и I-83 для красных сортов винограда из Национальной коллекции микроорганизмов НИВиВ «Магарач». Баллоны накрывали марлей, смоченной в растворе соды. Измерялась исходная сахаристость сусла. Ежедневно осуществлялся контроль брожения по плотности бродящего сусла и определения массовой концентрации сброженных сахаров. Для красных сортов винограда ежедневно проводили перемешивание мезги с погружением шапки. Брожение мезги проводили до 5% остаточных сахаров, после чего осуществляли прессование мезги. Полученное сусло ставили на дображивание в баллонах. В результате получено 16 образцов виноматериалов с различной степенью разбавления водой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛИЦЕРИНА

Таблица 1.

Схема приготовления модельных белых и красных виноматериалов

Образец	Белые виноматериалы	Красные виноматериалы
Контроль	Алиготе – брожение сусла (исходная сахаристость), 20 г/100 см ³	Каберне – брожение мезги (исходная сахаристость), 22 г/100 см ³
Опыт	сусло + 10% воды	мезга + 10% воды
	сусло + 20% воды	мезга + 20% воды
Контроль	Мускат – брожение сусла (исходная сахаристость -25 г/100 см ³)	Саперави – брожение мезги (исходная сахаристость -24 г/100 см ³)
Опыт	сусло + 10% воды + сахар	мезга + 10% воды + сахар
	сусло + 20% воды + сахар	мезга + 20% воды + сахар
	сусло + 30% воды + сахар	мезга + 30% воды + сахар
	сусло + 40% воды + сахар	мезга + 40% воды + сахар
	сусло + 50% воды + сахар	мезга + 50% воды + сахар

Массовую концентрацию глицерина определяли фотоколориметрическим методом [7]. Последний основан на окислении присутствующего в вине глицерина иодной кислотой в формальдегид после пропускания образца через анионообменную смолу для фиксации сахаров, маннита и сорбита. (Для образцов столовых виноматериалов и вин вышеуказанную операцию можно исключить). Формальдегид взаимодействует с флороглюцином с образованием окрашенного соединения с максимумом поглощения при длине волны 480 нм.

Образец вина или сусла в количестве 10 см³ разбавляли дистиллятом до 50 см³. Из этого объема отбирали и вводили в стеклянную колонку (30x1 см), заполненную ионообменной смолой IRA-400 или АВ-17, 10 см³ пробы. Элюат собирали в мерную колбу до объема 100 см³. Далее отбирали 10 см³ элюата и проводили окисление глицерина до цветной реакции: в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³, в которой находилось 10 см³ элюата, добавляли последовательно 10 см³ дистиллированной воды и 10 см³ 0,05 М раствора йодной кислоты. Смесь осторожно взбалтывали и оставляли для окисления на 5 минут. Затем добавляли 10 см³ 1 М раствора гидроксида натрия и 5 см³ спирта-ректификата (96 %), взбалтывая после каждого добавления. После этого добавляли 10 см³ раствора флороглюцина, быстро перемешивали и переносили раствор в спектрофотометрическую кювету с толщиной поглощающего свет слоя 1 см. Интенсивность образующейся фиолетовой окраски образца достигала максимального значения через 50-60 сек и затем уменьшалась. Определяли максимальную величину оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФК-3 в кювете толщиной 1 см относительно эквивалентного слоя воздуха. По полученному значению с помощью градуировочного графика, построенного по стандартным водным растворам глицерина, находили концентрацию глицерина в пробе (рис. 1).

Используемый для окисления глицерина раствор 0,1М иодной кислоты в 0,05М серной кислоте готовили путем растворения 10,696 г метапериодата натрия в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 50 см³ 0,5 М серной кислоты и доводили до метки дистиллированной водой.

Образцы виноматериалов и вин из красных сортов винограда предварительно обрабатывали полимеризованным поливинилпирролидоном (ПВПП).

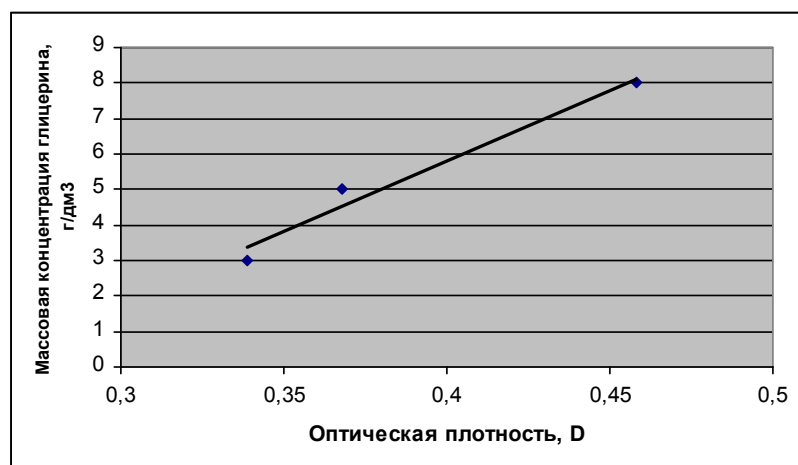


Рис. 1. Калибровочный график для определения массовой концентрации глицерина в вине колориметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения массовой концентрации глицерина в шампанских и столовых виноматериалах (средние значения из трех определений) представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Массовые концентрации глицерина в производственных образцах шампанских и столовых виноматериалах.

Регион	АР Крым		Одесская область		Республика Молдова	
	белый	Красный	белый	красный	Белый	красный
Количество образцов	2	6	12	3	4	-
Массовая концентрация глицерина, г/дм ³ (среднее значение)	5,2	9,4	5,5	8,1	5,4	-
Диапазон варьирования, г/дм ³	4,8-5,6	7,5-11,7	4,2-6,9	7,7-8,6	4-6,2	

Как следует из представленных результатов, тенденция большего накопления глицерина в красных виноматериалах подтверждается, в то время как средний уровень глицерина в белых виноматериалах менее 6 г/дм³, что может являться следствием технологических нарушений при их производстве.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛИЦЕРИНА

В таблице 3 представлены результаты влияния разбавления сусла водой перед брожением на уровень глицерина в готовом виноматериале после завершения брожения.

Как следует из полученных результатов, разбавление сусла перед брожением без добавки сахаров приводит к значительному понижению массовой концентрации глицерина в готовом виноматериале. Добавка сахаров в разбавленное сусло перед ферментацией нивелирует эффект уменьшения массовой концентрации глицерина в модельных образцах, в большей степени в красных виноматериалах, чем в белых.

Исследование выполнялось при финансовой поддержке Евросоюза (проект УНТЦ № 3870).

Таблица 3.

Массовая концентрация глицерина (г/дм³) в готовых модельных виноматериалах

Образец	Белые виноматериалы		Красные виноматериалы	
	Алиготе – брожение сусла	6,1	Каберне – брожение мезги	9,5
Опыт (без добавления сахара)	сусло + 10% воды	4,8	мезга + 10% воды	9,1
	сусло + 20% воды	3,9	мезга + 20% воды	6,5
Контроль	Мускат – брожение сусла	7,2	Саперави – брожение мезги	8,9
Опыт (с добавкой сахара)	сусло + 10% воды	7,3	мезга + 10% воды	8,9
	сусло + 20% воды	7,4	мезга + 20% воды	8,8
	сусло + 30% воды	7,3	мезга + 30% воды	8,5
	сусло + 40% воды	6,7	мезга + 40% воды	8
	сусло + 50% воды	6,4	мезга + 50% воды	8,4

ВЫВОД

Полученные результаты определения глицерина арбитражным методом в образцах виноматериалов могут быть использованы для совершенствования контроля качества выпускаемой продукции в соответствии с требованиями международных стандартов. Пониженный уровень глицерина в готовом столовом виноматериале может свидетельствовать о разбавлении сусла перед ферментацией.

Список литературы

1. Кишковский З. Н. Химия вина / З. Н. Кишковский, И. М. Скурихин.- М.: Пищевая промышленность, 1976. - 311с.
2. Родопуло А.К. Биохимия виноделия / А. К. Родопуло. - М.: Пищевая промышленность, 1971. - 373 с.

3. Аношин И.М., Мержаниан А.А. Физические процессы виноделия / И. М. Аношин, А. А. Мержаниан. - М.: Изд-во "Пищевая промышленность", 1976. - 376 с.
4. Оценка качества белых портвейнов по содержанию фенольных веществ, глицерина и оксиметилфурфузола / Н. А. Мехузла, О. Д. Парагульгов, Р. П. Точилина [и др.]. Сборник научных трудов ВНИИВиПП «Магарач», 1986. - С. 18-28.
5. РД 10-04-11-89. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации глицерина в спиртосодержащих напитках методом газовой хроматографии / Ялта: ИВиВ "Магарач", 1989. – 15 с.
6. Rainer Schuster. Quality Control of Alcoholic Beverages by HPLC, Hewlett-Packard GmbH, D-7517 Waldbronn, FRG / Проспект фирмы, 2000.
7. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел / [под ред. Н.А. Мехузла] М., «Пищевая промышленность», 1993. - 320 с.

Аристова Н.И., Гержилова В.Г., Жилиякова Т.О., Панова Е.П. Визначення масової концентрації глицерину у сухих столових виноматеріалах // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського . Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 139-144.

Визначення глицерину фотоколориметричним методом у виноматеріалах і модельних системах може бути використано для контролю якості продукції, що випускається. Установлено, що знижений рівень глицерину в готовому столовому виноматеріалі може свідчити про розведення суслу перед ферментацією.

Ключові слова: вино, виноматеріали, гліцерин, фотоколориметрія та високоефективна рідинна хроматографія.

Aristova. N.I., Gerzhykova V.G., Zhilyakova T.A., Panova E.P. Definition of glycerine mass concentration in dry wine material // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 139-144.

Glycerine definition by photocolometric method in wine material and modeling systems can be used for output product inspection. The lowered level of glycerine in ready-made wine material can testify about dilution must before a fermentation have been established.

Keywords: wine, wine material (stum), photocolometric and high-performance liquid chromatography (HPLC).

Поступила в редакцію 30.04.2009 з.

УДК 544.472.3:547.56

АДСОРБЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Вяткина О.В., Першина Е.Д., Алексахин И.В., Ботнарь О.С.

В статье приведены результаты изучения кинетики конверсии двухатомных фенолов: пирокатехина, резорцина, гидрохинона в гомогенной и гетерогенной системах с природной водой в присутствии пероксида водорода в качестве окислителя. Показано, что повышение скорости и степени конверсии фенолов в гетерогенной системе относительно гомогенной обусловлено наличием слабо связанных ионов Fe^{3+} в структуре, буферным действием и протеканием необратимой адсорбции исследуемых фенолов на гетерогенной составляющей – бентоните.

Ключевые слова: двухатомные фенолы, конверсия, пероксид водорода, бентонит

ВВЕДЕНИЕ

Фенолы являются сырьем для различных отраслей промышленности. Это обуславливает присутствие фенолов и продуктов их превращений в природных водоемах, куда они попадают с бытовыми и производственными сточными водами. В сточных водах промышленных предприятий содержание фенолов может превосходить 10-20 г/дм³ при весьма разнообразных сочетаниях [1, 2].

В поверхностных водах фенолы встречаются в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов, которые в свою очередь могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения различной степени токсичности [3]. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). Поэтому проблема накопления фенолов в природных водоемах на сегодняшний день является актуальной.

Известно, что в очистке промышленных фенолсодержащих стоков довольно часто применяют сорбционные методы [4]. Однако основополагающая роль в процессах очистки и самоочищения природных водных систем отводится процессам химического и биохимического окисления [5, 6]. В качестве химических окислителей обычно рассматривают молекулярный кислород и гидроксильные радикалы, основным источником которых является пероксид водорода [7]. При этом вклад процессов адсорбции фенолов донными отложениями и взвесями совершенно нивелируется. Поэтому целью исследования являлось изучение кинетики

превращения фенолов в модельных системах с природной водой на базе деструктивно-окислительных процессов с участием H_2O_2 с учетом гетерогенных процессов на границе грунт вода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной задачи в качестве объекта исследования использовали воду одного из симферопольских промышленных водоемов – отстойников, отобранную в прибрежной зоне на глубине 0,2 м от поверхности. Отобранные пробы консервировали без доступа воздуха [8].

В исследуемой воде предварительно были определены: уровень кислотности (рН), минерализация, наличие ионов Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , проявляющих каталитическую активность в растворах пероксида водорода, исходное значение химического потребления кислорода (ХПК), концентрации присутствующих в ней фенолов.

Определение кислотности (рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Еh) воды устанавливали методом прямой потенциометрии, на иономере универсальном ЭВ-74, со стеклянным и платиновым шариковым индикаторными электродами соответственно. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (относительная ошибка ($E_{отн(рН)} - 0,72\%$; $E_{отн(Еh)} - 0,86\%$;) [9].

Уровень минерализации природной воды определяли гравиметрическим методом, по количеству сухого остатка полученного при выпаривании воды ($T=105^{\circ}C$) [8] ($E_{отн} - 1,8\%$).

Для определения наличия ионов Mn^{2+} , Cu^{2+} проводили качественные аналитические реакции с $Na_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_3$ соответственно [9,10] с дальнейшим аналитическим контролем сухого остатка атомно-абсорбционным методом на ААС (PUE UNICAM 8-900, погрешность 5%):

Контроль катионов Fe^{3+} в исследуемой воде осуществляли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой при рН=9, $\lambda=420$ нм, на приборе KF 77 ($E_{отн} - 2,90\%$) [11].

Химическое потребление кислорода (ХПК) устанавливали по стандартной методике [8], определяя количество бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), затраченного на окисление восстановителей, присутствующих в воде ($E_{отн} - 1,08\%$).

Для определения равновесных концентраций фенолов в исследуемых системах использовали метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах «Silufol» ($E_{отн}$ метода $\leq 10\%$) [12]. В ходе эксперимента были подобраны оптимальный состав растворителя для разделения смеси двухатомных фенолов: бензол – этилацетат в соотношении 9:1 и температура $T=60^{\circ}C$. Хроматограммы проявляли в парах йода. Количественное содержание фенолов определяли по калибровочной зависимости массы хроматографического пятна, перенесенного на кальку от исходной концентрации соответствующего фенола в стандартном растворе ($E_{отн} - 1,5-2\%$).

При определении концентраций фенолов меньше 20 мг/л проводили их дополнительное концентрирование на специально подготовленном активированном угле, с дальнейшим последовательным экстрагированием диэтиловым эфиром и раствором щелочи [13] ($E_{отн} - 3-4\%$).

Кинетику окисления фенолов изучали в модельных системах двух типов:

АДСОРБЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ

I гомогенных ((H₂O (природная)-H₂O₂ (C = 1·10⁻² моль/л));

II гетерогенных ((H₂O (природная)-H₂O₂ (C = 1·10⁻² моль/л)-бентонит (m=10 г)).

В качестве гетерогенной составляющей исследуемых систем использовали природный бентонит Кудринского месторождения (Бахчисарайский р-н., Крым).

В связи с необходимостью концентрирования фенолов на конечных этапах эксперимента, под наблюдением находилось восемь идентичных систем, объемом 0,5 л. Изменение концентрации фенолов фиксировалось на протяжении двенадцати суток методом ТХС.

Контрольными параметрами степени очистки систем от фенолов являлись ХПК и остаточные концентрации фенолов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природные воды это сложные многокомпонентные системы, состав которых во многом будет определять кинетические закономерности протекающих химических процессов. Поэтому на начальном этапе эксперимента нами было определено исходное содержание некоторых компонентов в исследуемой воде. Данные, полученные при проведении предварительной оценки качества воды, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Исходные параметры анализируемой воды водоема – отстойника

Исследуемый параметр	Значение	Степень загрязненности [14, 15]	
Минерализация	700 мг/л	Повышенная минерализация	
pH	5,65	Загрязненная	
ХПК	109 мгО ₂ /л	Очень грязная	
Наличие ионов металлов переменной валентности	Cu ²⁺	0,03 мг/л	В пределах ПДК
	Mn ²⁺	0,89 мг/л	
	Fe ³⁺	0,04 мг/л	
Исходные концентрации фенолов	фенол	1,2 мг/л	Превышает ПДК
	пирокатехин	48 мг/л	Превышает ПДК
	резорцин	64 мг/л	Превышает ПДК
	гидрохинон	35 мг/л	Превышает ПДК

Установлено, что начальная суммарная концентрация фенолов 148,2 мг/л.

Анализ показал, что исследуемая вода, является повышено минерализованной.

Полученное значение хпк свидетельствует о наличии загрязнения водоема органическими и неорганическими легко окисляемыми веществами, в том числе и фенолами, что подтверждается значением рн в кислой области. В свою очередь

кислая среда замедляет процессы самоочищения в природных водоемах и способствует стабилизации в них органических примесей [16].

Определение скорости конверсии находящихся в воде фенолов в присутствии пероксида водорода в гомогенных и гетерогенных модельных системах (I) и (II) показало нецелесообразность изучения кинетики конверсии фенола (С₆H₅OH) из-за низких значений его концентрации.

Вследствие того, что ионы Cu²⁺, Mn²⁺ а Fe³⁺ ускоряют только продуцирование активных окислителей и не изменяют механизма окисления органической компоненты, исследуемую гомогенную окислительную систему (I) рассматривали как некаталитическую.

Анализируя результаты кинетики конверсии двухатомных фенолов, содержащихся в исследуемой воде (рис.1-3 и табл. 2), можно заключить, что введение гетерогенной компоненты – бентонита приводит к незначительному изменению кинетических параметров (константы скоростей конверсии фенолов в гетерогенной системе в среднем в 1,3-2 раза превышают аналогичные значения в гомогенной системе). Такое изменение кинетики не отвечает наличию в системе каталитического процесса [17] и может быть обусловлено адсорбцией [18].

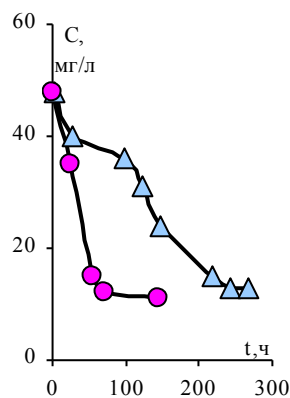


Рис. 1. Кинетика окисления пирокатехина в системах с природной водой

1 –гомогенная (I) – H₂O(природная)-H₂O₂(С 10⁻² моль/л)

2 –гетерогенная (II) – H₂O(природная)-H₂O₂(С 10⁻² моль/л)-бентонит (m=10 г)

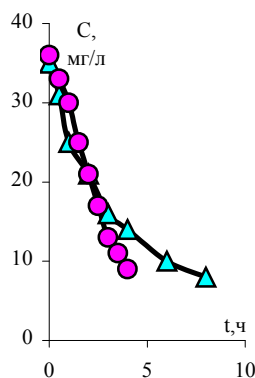


Рис. 2. Кинетика окисления гидрохинона в системах с природной водой

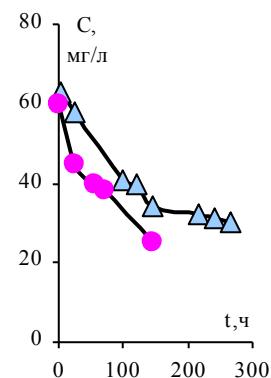


Рис. 3. Кинетика окисления резорцина в системах с природной водой.

Исследования адсорбции фенолов на бентоните подтвердили это предположение. Была обнаружена прямая зависимость между значениями максимальной адсорбции исследуемых фенолов на бентоните и эффективной константой скорости их конверсии в гетерогенной системе с природной водой (рис.4, табл.2), что доказывает влияние именно сорбционных процессов на скорость очистки исследуемых систем. При этом суммарная степень конверсии двухатомных фенолов, определенная по остаточным концентрациям пирокатехина, резорцина и

гидрохинона в гетерогенной окислительной системе (II) за время эксперимента (7 суток) составила 68%, что почти в два раза превышает аналогичный параметр в гомогенной системе (I) (табл. 2).

Таблица 2.
Кинетические и сорбционные параметры процессов окисления пирокатехина, резорцина и гидрохинона в модельных окислительных системах

Фенолы	Средняя скорость конверсии V_{cp} , моль/л·ч	Эффективная константа скорости конверсии $K_{эф}$, ч ⁻¹	Предельная адсорбция A_{∞} , мг/г	Суммарная степень конверсии фенолов α , %
Гомогенная система (I)				
Гидрохинон	$11 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	—	36
Пирокатехин	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	—	
Резорцин	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	—	
Гетерогенная система (II)				
Гидрохинон	$29 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	0,31	68
Пирокатехин	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,15	
Резорцин	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,25	

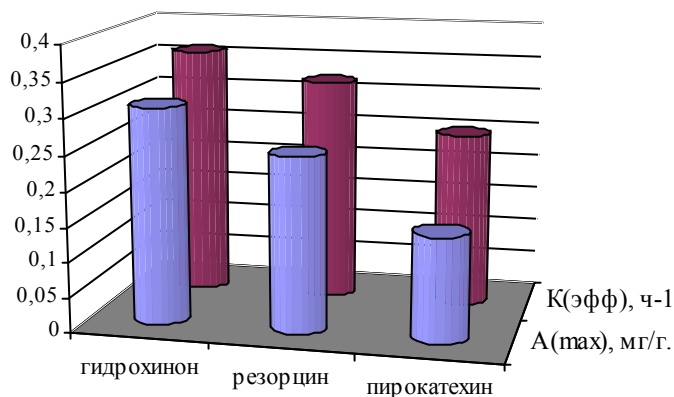


Рис. 4. Влияние адсорбционных процессов на скорость конверсии пирокатехина, резорцина, гидрохинона в гетерогенной модельной системе (II).

Одним из контролируемых параметров очистки окислительной системы от фенолов являлось химическое потребление кислорода (ХПК.) Было отмечено, что в течение первых 24 часов, ХПК в гомогенной системе (I) резко снижается и остается достаточно низким еще 60-65 часов, а затем снова увеличивается (рис.5). Очевидно, это связано с тем, что в начальный период времени в системе присутствовал окислитель (H_2O_2) в достаточных концентрациях, и скорости конверсии фенолов максимальны. Так было установлено, что в течение 24 часов наиболее легко

окисляемый гидрохинон расходуется практически полностью, тогда как концентрации резорцина и пирокатехина выходят на стационарные значения через 150 и 220 часов соответственно (рис.1 – 3).

Дальнейшее увеличение ХПК в исследуемой системе очевидно связано с образованием различных продуктов окисления фенолов, обладающих восстановительными свойствами (гидрохинон) [3], т.е. возникновением вторичного загрязнения в исследуемой системе. Следовательно, концентрация пероксида водорода 10^{-2} моль/л недостаточна для полного окисления пирокатехина, резорцина, гидрохинона в некаталитической системе в условиях повышенной минерализации.

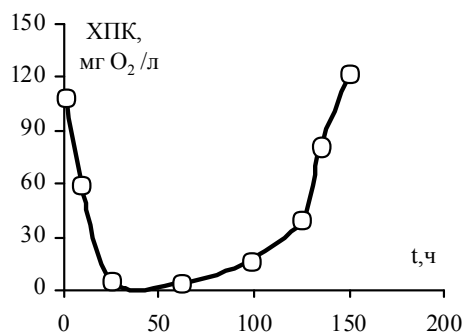


Рис. 5. Кинетика изменения ХПК в гомогенной системе (I).

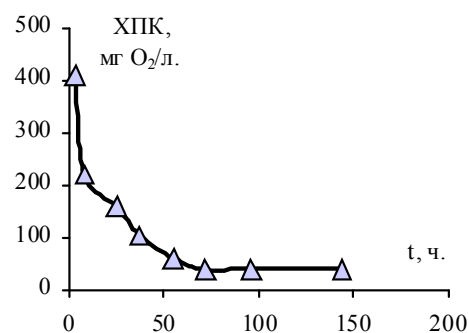


Рис. 6. Кинетика изменения ХПК в гетерогенной системе (II).

В тоже время ХПК в гетерогенной системе с природной водой (рис.6) уменьшается на всем протяжении эксперимента. Что очевидно связано с выводом фенолов и продуктов их окисления из объема раствора, вследствие их сорбции на бентоните.

Для уточнения влияния гетерогенной составляющей в системе (II) параллельно с контролем ХПК изучали кинетику изменения рН и окислительно-восстановительного потенциала Eh. Полученные графические зависимости приведены на рисунке 7.

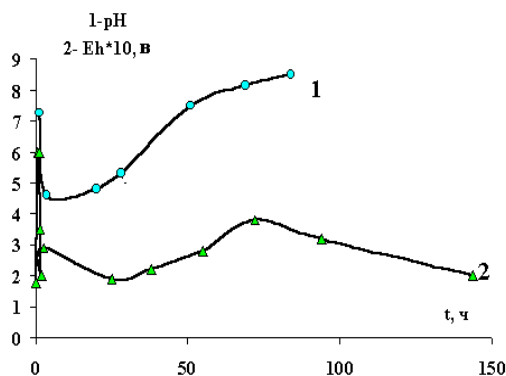


Рис.7. Кинетика изменения рН и Eh в гетерогенной окислительной системе (II).

Как видно из рисунка значение окислительно-восстановительного потенциала гетерогенной окислительной системы зависит от концентрации в ней ионов водорода. Так рост Eh наблюдается в тот же период времени, что и pH (от 20 до 80 часов). Причем этот период соответствует интенсивному снижению ХПК системы и высокой скорости конверсии фенолов (рис. 6). Смещение значений pH в щелочную область приводит к смене механизма распада пероксида водорода с образованием $\text{OH}\cdot$ – радикалов, являющихся сильным окислителями [17], что соответственно приводит к увеличению значений редокс-потенциала

Нами было отмечено, что значительная роль в поддержании pH среды гетерогенных систем в щелочной области принадлежит бентониту, который является амфолитом с преобладанием основных свойств (pH водной суспензии бентонита – 7,8-9,3) [19].

Показательны также зависимости, полученные при исследовании окислительной способности гетерогенных систем с бентонитом и природной водой в начальный период времени (рис.8,9).

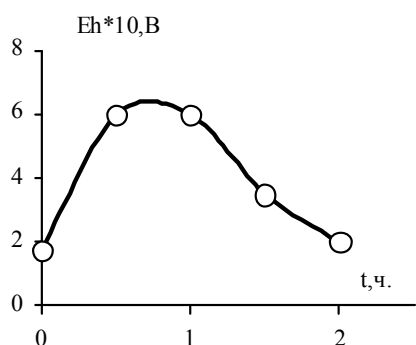


Рис. 8. Кинетика изменения окислительно-восстановительного потенциала Eh, в гетерогенной системе (II) в начальный период времени ($\Delta t=2\text{ч.}$)

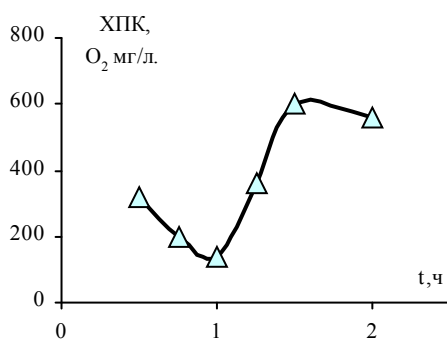


Рис. 9. Кинетика изменения ХПК в гетерогенной системе с природной водой в начальный период времени ($\Delta t=2\text{ч.}$)

Из графиков следует, что минимум ХПК соответствует во времени максимальному значению Eh системы за все время проведения эксперимента и совпадает с периодом выхода обменных ионов Fe^{3+} из структуры использованного в исследованиях бентонита [20]. Причем значение $Eh=0,6\text{ В}$ соответствует значению окислительно-восстановительного потенциала в гомогенной системе Фентона (Раффа) с идентичными концентрациями H_2O_2 и Fe^{3+} ($Eh=6,03\text{ В}$) [17], что подтверждает каталитическую функцию обменных катионов железа в бентоните.

ВЫВОД

Таким образом, было установлено, что повышение скорости и степени конверсии фенолов в гетерогенных системах относительно гомогенных обусловлено наличием необратимой адсорбции исследуемых фенолов на бентоните,

а также ионообменными свойствами бентонита: присутствием обменных анионов – ОН⁻ и обменных катионов Fe³⁺, изменяющих механизм распада пероксида водорода.

Список литературы

1. Яковлев С. В. Современные решения по очистке природных и сточных вод / С. В. Яковлев, О. В. Демидов // Экология и пром. России – 1999. – № 12. – С. 12–15.
2. Вишняков В. Г. Электрохимический метод очистки сточных вод: Обзоры по отдельным производствам химической промышленности / В. Г. Вишняков, Т. Ф. Лохматова. – М.: изд. НИИТЭХИМ, 1974. – С. 71–88.
3. Трубникова Л. А. Органические токсиканты в активном иле предприятий нефтехимии / Л. А. Трубникова // Экология и пром. России. – 1999, №4. – С. 40–43.
4. Филиппов В. Н. Комплексная очистка высококонцентрированных стоков, содержащих нефтепродукты, ПАВ и фенолы: автореферат. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 03.00.23 / В. Н. Филиппов. – Уфа, 2000. – 21 с.
5. Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств / С. В. Зубарев, Е. В. Кузнецова, Ю. С. Берзун, Э. В. Рубинская. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим. – 1987. – С. 64–85.
6. Singh M. An enzymatic method for removal of phenol from industrial effluent / M. Singh, J. Singh // Prep. Biochem. and Biotechnol.: Int. J. for Rapid Commun. – 2002. – Vol. - 32. - № 2. – С. 127–133.
7. Селюков А. В. Применение пероксида водорода в технологии очистки сточных вод / А. В. Селюков, Ю. И. Скурлатов, Ю. П. Козлов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999. – № 12 – С. 25–27.
8. Чибисова Н. В. Практикум по экологической химии / Н. В. Чибисова. – Калининград: Изд.-во. Калининградский университет, 1999. – 94 с.
9. Аналитическая химия: Учебное пособие для студентов фармацевтических вузов и ф-тов III-IV уровня аккредитации / [пер. с укр. В. В. Болотов, О. М. Гайдукевич, О. М. Свечникова и др.; под об. ред. В. В. Болотова]. – Харьков: Изд-во НФАУ; Золотые страницы, 2001. – 456 с.
10. Ласточкина Н. И. Методы определения качества природных вод / Н. И. Ласточкина. – М.: Медицина, 1990. – С. 78-93.
11. Коренман Н. М. Методы количественного химического анализа / Н. М. Коренман. – М.: Химия, 1989. – 118 с.
12. Кабардин С. А. Тонкослойная хроматография в органической химии / С. А. Кабардин, К. А. Макаров. – М.: Химия, 1978. – 125 с.
13. Бейерман К. Определение следовых количеств органических веществ / К. Бейерман. – М.: Мир, 1987. – 462 с.
14. Беспамятов Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г. П. Беспамятов, Ю. А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
15. Иванов П. Л. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 2-е изд. / П. Л. Иванов. – Л.: Химия, 1975. – С. 35–47.
16. Скурлатов Ю. И. Химия и жизнь воды / Ю. И. Скурлатов, Г. Г. Дука. – Кишинев: Картя Молдовянескэ, 1989. – 128 с.
17. Вяткина О.В. Окислительно-восстановительные процессы в природной воде / О. В. Вяткина, А. И. Стрижевский, Е. Д. Першина // Вісник Харківського Національного університету. – 2005. – Т. 12(35). – № 648. – С. 108–111.
18. Першина Е. Д. Использование монтмориллонита в очистке сточных вод от фенольных соединений / Е. Д. Першина, О. В. Вяткина // Учёные записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – 2005. – Т. 18 (58). – № 2. – С. 69–71.
19. Вяткина О. В. Природа кислото-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / О. В. Вяткина, Е. Д. Першина, К. А. Каздобин // Укр. хим. журн. – 2006. – Т 72. – № 7–8. – С. 19–24.
20. Першина Е. Д. Межфазные переходы в системе монтмориллонит – вода – пероксид водорода / Е.

Д. Першина, О. В. Вяткина / Тези доповідей Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». – Донецьк. – 2004. – С. 146.

Вяткіна О.В., Першина К.Д., Алексахкін І.В., Ботнар О.С. Адсорбційна та каталітична складова окислювальних процесів природної води, що містить феноли // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 145-153.

У статті наведено результати вивчення кінетики конверсії двохатомних фенолів: пірокатехіну, резорцину, гідрохінону в гомогенній і гетерогенній системах з природною водою в присутності пероксиду водню в якості окиснювача. Показано, що зростання швидкості та ступеню конверсії фенолів у гетерогенних системах порівняно з гомогенними зумовлено наявністю слабо зв'язаних іонів Fe^{3+} у структурі, буферною дією та перебігом незворотної адсорбції досліджуваних фенолів на гетерогенній складовій – бентоніті.

Ключові слова: двохатомні феноли, конверсія, пероксид водню, бентоніт.

Vyatkina O.V., Pershina E.D., Aleksashkin I.V., Botnar O.S. Adsorbitive and catalic component of the oxidative processes of phenols-contentive natural water // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 145-153.

In article the results of the study of the kinetic of biphenols conversion in homogeneous and heterogeneous system with natural water in presence of hydrogen peroxide as an oxidant are given. It is shown that increasing of speed and degree of phenols conversion in heterogeneous system comparatively to homogeneous is caused by the presence of weakly-bound ion Fe^{3+} in structure, buffer action and proceeding of inconvertible adsorption of investigated phenols on henerogenic component- bentonite.

Keywords: diatomic phenols, conversion, hydrogen peroxide, bentonite.

Поступила в редакцію 25.04.2009 з

УДК 546.47 + 547.79

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА И 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(2-САЛИЦИЛИДЕНИМИНОФЕНИЛ)-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Гусев А.Н., Еременко И.Л., Кискин М.А., Шульгин В.Ф.

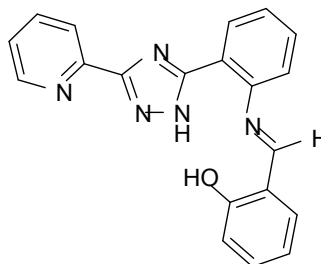
Описаны синтез и строение комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом. Соединение исследовано методами элементного анализа, ИК и ПМР-спектроскопии. Строение комплекса установлено по данным прямого рентгеноструктурного анализа. Установлено, что после перекристаллизации из смеси ДМСО - этанол комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии. Пространственная группа $C2/c$, $a = 25,4055$; $b = 14,9389$; $c = 19,4304 \text{ \AA}$, $\beta = 96,0060^\circ$; $Z = 8$. Центральные атомы расположены на расстоянии $4,038 \text{ \AA}$ друг от друга. Перекристаллизация комплекса из диоксана не изменяет молекулярную структуру, изменяя кристаллическую решетку. Пространственная группа: $C2/c$, $a = 23,074$; $b = 13,869$; $c = 16,675 \text{ \AA}$; $\beta = 119,664^\circ$; $Z = 4$.

Ключевые слова: цинк, 1,2,4-триазол, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

1,2,4-Триазол и его производные представляют собой удобный класс лигандов для молекулярного дизайна полиядерных комплексов, обладающих широким спектром магнитных и оптических свойств. Подавляющее число координационных соединений 1,2,4-триазолов относятся к катионным комплексам, что является одной из причин их низкой растворимости в малополярных растворителях. Данный факт существенно затрудняет применение комплексов данного типа при создании новых материалов [1 – 3]. Одним из способов повышения растворимости комплексов может быть переход от ионных к молекулярным соединениям за счет варьирования природы заместителей в кольце 1,2,4-триазола.

В настоящем сообщении описан синтез и приведены результаты рентгеноструктурного исследования комплекса цинка с продуктом конденсации 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола и салицилового альдегида.



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемое координационное соединение получено по следующей методике. Раствор 250 мг (2,1 ммоль) салицилового альдегида в 10 мл этанола добавили к раствору 472 мг (2 ммоль) 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии добавили 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 часа. Осадок оставили на ночь под маточным раствором, отфильтровали, промыли спиртом, высушили на воздухе. В результате получили 630 мг мелкокристаллического порошка желтого цвета. Выход продукта составил 75 % от теоретического в пересчете на триазол. По данным элементного и термического анализа состав комплекса отвечает формуле $[Zn_2L_2] \cdot 0,5EtOH$. (H_2L - 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазол). Найдено, %: Zn – 15,62; N 16,36. Для состава $C_{41}H_{29}N_{10}O_{2,5}Zn_2$ вычислено, %: Zn – 15,59; N 16,66. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 1610 - $\nu(C=N_{Шифф})$, 1593, 1533, 1457, 1444, 1330, 1147, 800, 752. 1H -ЯМР (δ , м. д.): 8,80 с (1H, C-H_{альд}), 8,46 м (2H), 8,28 д (2H), 7,90 д (1H), 7,60 м (3H), 7,44 т (1H), 7,22 т (1H), 6,68 д (1H) 6,60 т (1H), 4,40 с (1H, OH), 3,50 кв (2H), 1,05 т (3H).

Содержание цинка рассчитано на основании данных трилометрического титрования после термического разложения навески [4], азот определен микрометодом по Дюма [5]. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000-400 cm^{-1} на спектрофотометре "Nicolet Nexus 470", использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. ЯМР-спектры получены на спектрометре (Bruker VXR-400) (400 МГц), внутренний стандарт Me_4Si (растворитель – ДМСО- d_6).

Рентгеноструктурные исследования проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_{α} - излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования получены перекристаллизацией комплекса из смеси ДМСО-этанол – 2:1 по объему, а также из диоксана. Монокристаллы, выращенные из смеси ДМСО-этанол, отвечают составу $[Zn_2L_2] \cdot 0,5EtOH$. Кристаллы моноклинные с линейными размерами 0,20 x 0,14 x 0,11 мм. Пространственная группа C2/c, $a = 25,4055$; $b = 14,9389$; $c = 19,4304 \text{ \AA}$; $\beta = 96,0060^\circ$; $V = 7333,9 \text{ \AA}^3$; $M = 832,48$; $Z = 8$; $d_{расч.} = 1,464 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $\mu = 1,508 \text{ мм}^{-1}$. Варьирование θ от 1,58 до 30,09°, сегмент сферы $-35 \leq h \leq 35$, $-21 \leq k \leq 20$, $-27 \leq l \leq 26$). Всего было собрано 42520 отражений, из которых 10779 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,0878). В уточнении использовано 10779 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (574 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,08181$ и $R_w = 0,1096$; GOF 0,922. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0,668 и $-0,292 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Монокристаллы, полученные перекристаллизацией комплекса из диоксана, отвечают составу $[Zn_2L_2] \cdot 2H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$. Кристаллы моноклинные с линейными размерами 0,15 x 0,13 x 0,10 мм. Пространственная группа C2/c, $a = 23,074$; $b = 13,869$; $c = 16,675 \text{ \AA}$; $\beta = 119,664^\circ$; $V = 4637 \text{ \AA}^3$; $M = 1021,69$; $Z = 4$; $d_{расч.} = 1,464 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$; $\mu = 1,100 \text{ мм}^{-1}$. Варьирование θ от 1,79 до 31,39°, сегмент сферы $-32 \leq h \leq 32$, $-20 \leq k \leq 19$, $-24 \leq l \leq$

24). Всего было собрано 27774 отражения, из которых 7368 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,1347). В уточнении использовано 7368 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (308 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0501$ и $R_w = 0,1408$; GOF 0,903. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0,744 и $-0,739 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Учет поглощения в кристаллах выполнен по методу азимутального сканирования. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [6]. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что взаимодействие 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазола с ацетатом цинка в спиртовом растворе приводит к образованию молекулярного комплекса состава $[\text{Zn}_2\text{L}_2] \cdot 0,5\text{EtOH}$.

По данным ИК-спектроскопии координация лиганда сопровождается двукратной депротонизацией. В спектре полученного комплекса отсутствуют пики, отвечающие колебаниям групп N-H и O-H, наблюдающиеся в ИК-спектре свободного лиганда в области 3388 и 3270 cm^{-1} . Координация феноксильного атома кислорода сопровождается смещением полосы валентных колебаний $\text{C}_{\text{фен}} - \text{O}$ от 1292 cm^{-1} в исходном триазоле до 1330 cm^{-1} в комплексном соединении. Смещение полосы валентных колебаний группы атомов $-\text{NC}=\text{N}$ на 19 cm^{-1} в коротковолновую область свидетельствует о координации иминного атома азота.

В ^1H -ЯМР-спектре комплекса наблюдаются два набора сигналов с относительной интенсивностью 4:1. Более интенсивный набор сигналов отвечает атомам водорода координированного лиганда. В области сильных полей отсутствуют сигналы «кислых» атомов водорода, что подтверждает предположение о двукратнодепротонированной форме лиганда. Общий вид спектра исследуемого комплекса совпадает с ЯМР-спектром лиганда. Однако все пики в спектре цинкового комплекса смещены на 0,2 - 0,3 м. д. в область сильных полей вследствие поляризующего действия центрального атома. Второй набор сигналов при 4,40, 3,50, 1,05 м. д. отвечает сольватной молекуле этанола.

Для объективного установления строения полученного комплекса был выполнен прямой рентгеноструктурный анализ. По данным последнего, комплекс имеет биядерное строение (рис. 1). Ионы цинка координированы двумя пентадентатно-мостиковыми лигандами, находящимися в двукратно депротонированной форме. Каждый центральный атом находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении из четырех атомов азота в основании пирамиды и одного атома кислорода в аксиальной позиции. Наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в таблице 1. Конформация центрального шестичленного металлоцикла Zn_2N_4 – ванна (атомы Zn смещены из плоскости четырех атомов азота на 0,57 и 0,64 \AA в сторону апикальных атомов кислорода), а внутримолекулярное расстояние $\text{Zn} \dots \text{Zn}$ равно 4,038 \AA , что характерно для биядерных комплексов 1,2,4-триазола [1]. Плоское строение и

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА

депротонирование 1,2,4-триазольного фрагмента хелатирующей группировки лиганда способствует делокализации двойных связей внутри пятичленного цикла. Вследствие этого связь N(2)-N(3) (1,354 Å) несколько короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å).

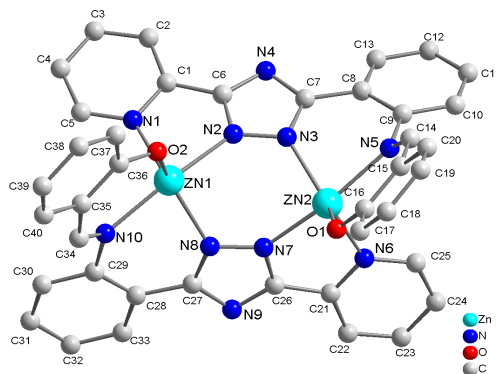


Рис. 1. Структура комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилиденимино-фенил)-1H-1,2,4-триазолом.

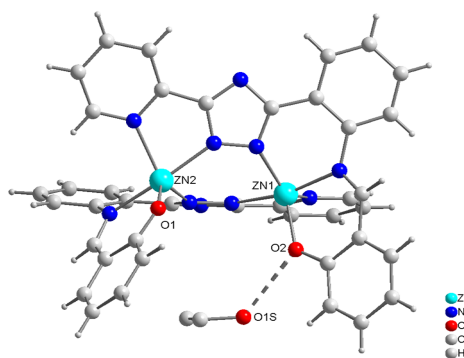


Рис. 2. Водородная связь между молекулами комплекса $[Zn_2L_2]$ и сольватированной молекулой EtOH.

Таблица 1.
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) для комплекса $[Zn_2L_2] \cdot 0,5EtOH$

Связь	$d/\text{Å}$	Угол	$\omega/\text{град}$
Zn(1)-N(1)	2,171	O(2)-Zn(1)-N(8)	129,74(8)
Zn(1)-N(2)	2,0941	O(2)-Zn(1)-N(2)	100,15(8)
Zn(1)-N(8)	2,0432	N(8)-Zn(1)-N(2)	89,53(8)
Zn(1)-N(10)	2,1006	O(2)-Zn(1)-N(10)	93,69(7)
Zn(2)-N(5)	2,1129	N(8)-Zn(1)-N(10)	82,96(7)
Zn(2)-N(3)	2,0522	N(2)-Zn(1)-N(10)	166,04(8)
Zn(2)-N(6)	2,145	O(2)-Zn(1)-N(1)	100,64(8)
Zn(2)-N(7)	2,0717	N(8)-Zn(1)-N(1)	129,45(8)
Zn(1)-O(2)	1,9224	N(2)-Zn(1)-N(1)	76,09(8)
Zn(2)-O(1)	1,9234	N(10)-Zn(1)-N(1)	99,67(7)
N(1)-C(1)	1,354(3)	O(1)-Zn(2)-N(3)	126,61(8)
N(1)-C(5)	1,334(3)	O(1)-Zn(2)-N(7)	102,11(7)
C(1)-C(2)	1,354(3)	N(3)-Zn(2)-N(7)	87,89(8)
C(2)-C(3)	1,387(4)	O(1)-Zn(2)-N(5)	92,19(7)
C(3)-C(4)	1,361(5)	N(3)-Zn(2)-N(5)	81,82(8)
C(4)-C(5)	1,370(4)	N(7)-Zn(2)-N(5)	165,54(7)
C(1)-C(6)	1,465(3)	O(1)-Zn(2)-N(6)	108,32(8)
N(2)-C(6)	1,319(3)	N(3)-Zn(2)-N(6)	125,00(8)
N(2)-N(3)	1,354(3)	N(7)-Zn(2)-N(6)	77,51
N(3)-C(7)	1,343(3)	N(5)-Zn(2)-N(6)	100,14(8)

В обоих лигандах триазольный и фенильный фрагменты практически компланарны с плоскостью пиридила, а плоский 2-иминометилфенольный фрагмент повернут относительно бензольного кольца на $37,9^\circ$ в первом лиганде и на $52,4^\circ$ во втором лиганде. Между атомами кислорода лиганда и атомом водорода сольватной молекулы этанола наблюдается образование водородной связи (рис. 2).

Перекристаллизация исследуемого комплекса из диоксана не изменяет молекулярную структуру, но меняет упаковку в кристалле. Координационный полиэдр центрального атома сохраняет квадратно-пирамидальную геометрию, а центральный металлоцикл конформацию «ванна». Внутримолекулярное расстояние Zn...Zn равно $4,029 \text{ \AA}$. Упаковка комплексных молекул характеризуется разветвленной сетью коротких межмолекулярных контактов. Интересной особенностью кристаллической структуры соединения $[\text{Zn}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ является связывание 2-аминобензольных колец лиганда соседних молекул, расположенных на расстоянии $3,841 \text{ \AA}$, в стопки силами невалентного взаимодействия (стекинг) (рис. 3). Сольватная молекула воды неупорядочена и находится в двух позициях (O(1w) и O(2w)), в одной из которых она образует водородные связи с атомами кислорода координированных лигандов (O(1w)...O(1) и O(1w)...O(1a) $2,767(4) \text{ \AA}$, угол O(1)-O(1w)-O(1a) составляет $113,9^\circ$) (рис. 4).

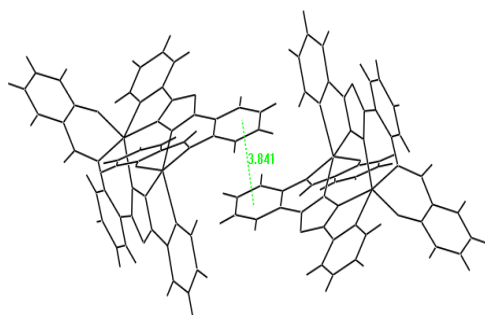


Рис. 3. Стекинг-взаимодействие между молекулами комплекса цинка.

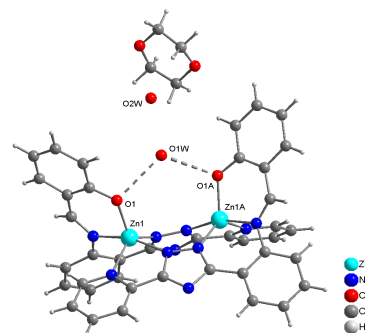


Рис. 4. Водородная связь между молекулами комплекса и сольватной молекулой воды.

ВЫВОД

Описан синтез комплекса цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1H-1,2,4-триазолом. Полученное соединение исследовано методами элементного анализа, ИК и ПМР-спектроскопии. Молекулярное строение комплекса объективно установлено прямым рентгеноструктурным анализом.

Список литературы

1. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J. G. Haasnoot // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 200–202. P. 131–185.

- Klinge M. H. Two forms of a copper(II) complex of 3-phenyl-5-(2-pyridyl)-4-(4-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole: a six-coordinate monomer versus a five-coordinate polymer / M. H. Klinge, S. Brooker // *Inorg. Chim. Acta* – 2004. – V. 357. P. 3413–3417.
- Synthesis of mononuclear and dinuclear ruthenium(II) tris(heteroleptic) complexes *via* photosubstitution in bis(carbonyl) precursors / D. Mulhern, S. Brooker, H. Georls [et al] // *Dalton Trans.* - 2006. – P. 51–57.
- Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
- Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.

Гусев О.М., Єрьомєнко І.Л., Кіскін М.О., Шульгін В.Ф. Синтез та будова комплексу цинку з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліцилідєнімінофєніл)-1Н-1,2,4-тріазолом // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”.* – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 154-159.

Описано синтез та будову комплексу цинку з 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліцилідєнімінофєніл)-1Н-1,2,4-тріазолом. Координаційну сполуку досліджено методами елементного аналізу, ІЧ та ПМР – спектроскопії. Будову комплексу встановлено за даними рентгеноструктурного аналізу. Із суміші ДМСО-етанол комплекс кристалізується у моноклінній сингонії. Просторова група C2/c, a = 25,4055; b = 14,9389; c = 19,4304 Å, β = 96,0060 °; Z = 8. Центральні атоми розташовані на відстані 4,038 Å. Перекристалізація комплексу із діоксану не змінює молекулярну будову, але змінює кристалічну будову. Просторова група C2/c, a = 23,074; b = 13,869; c = 16,675 Å; β = 119,664 °; Z = 4..

Ключові слова: цинк, 1,2,4-тріазол, рентгеноструктурний аналіз.

Gusev A.N., Eremenko I.L., Kiskin M.A., Shul'gin V.F. Synthesis and Molecular structure of the zinc and 3-(pyridine-2-yl)-5-(2-salicylideniminophenyl)-1H-1,2,4-triazole's complex // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry».* – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 154-159.

The results of the synthesis and the molecular structure investigation of the zinc complex with 3-(pyridine-2-yl)-5-(2-salicylideniminophenyl)-1H-1,2,4-triazole's are described. The coordination compound was investigated by element analysis, IR and PMR-spectroscopy methods. The molecular structure was determined by X-ray analysis. It was found that after crystallization from DMSO-ethanol mixture monoclinic crystals were obtained. Space group C2/c, a = 25,4055; b = 14,9389; c = 19,4304 Å, β = 96,0060°; Z = 8. The zinc-zinc distance is 4,038Å. Crystallizations from dioxane don't change molecular structure, but change the crystal structure. Space group C2/c, a = 23,074; b = 13,869; c = 16,675 Å; β = 119,664°; Z = 4.

Keywords: Zinc, 1,2,4-triazole, X-Ray analysis.

Поступила в редакцію 14.05.2009 з

УДК 663.253.2: 547.477

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВИНОДЕЛИИ

Кацева Г.Н., Аристова Н.И., Панов Д.А.

Проведено сравнение физико-химических методов определения сорбиновой кислоты в стандартных растворах и модельных образцах. С помощью спектрофотометрического метода определено содержание данного консерванта в семи винах, произведенных в Украине.

Ключевые слова: сорбиновая кислота, определение, виноделие.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбиновая кислота (Е-200) и ее соли (Е-201 и Е-202) являются пищевыми консервантами, разрешенными для применения во всех странах. Основанием к их использованию послужили достаточно высокие фунгицидные свойства. Особенно высока активность сорбиновой кислоты в отношении дрожжевых грибов, кроме того, она задерживает действие дегидрогеназной энзимной активности плесневых грибов [1, 2].

В виноделии сорбиновая кислота применяется в качестве консерванта для биологической стабилизации полусухих и полусладких вин в дозах, не превышающих 200 мг/дм³ и вводится непосредственно перед розливом в виде 5% раствора.

При определенных условиях сорбиновая кислота способна придавать винам неприятные тона: при самоокислении и ее этерификации появляется прогорклый тон; в результате жизнедеятельности молочнокислых бактерий и дрожжей – тон герани. Поэтому кислота и сорбаты не используются для стабилизации вин, предназначенных для длительной выдержки. Международная Организация Винограда и Вина (МОВВ) рекомендует защищать вино с введенной сорбиновой кислотой от доступа воздуха, использовать все способы снижения доз сорбиновой кислоты [3].

В связи со сказанным контроль содержания сорбиновой кислоты в винах и виноматериалах является необходимым. В литературе описаны как химические, так и физико-химические методы ее определения [4, 5].

В данной работе приведена сравнительная характеристика пяти методов определения сорбиновой кислоты в стандартных растворах и смесях, а также определено ее содержание в некоторых винах Украины.

Исследование проводилось совместно с испытательно-аналитической лабораторией отдела химии и биохимии вина НИВиВ «Магарач», г. Ялта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе для определения содержания сорбиновой кислоты (СК) в вине и виноматериалах в зависимости от концентрации были использованы следующие методы:

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВИНОДЕЛИИ

– в области концентраций, превышающих 1 мг/мл, использованы потенциометрическое и кондуктометрическое титрование спиртовых растворов ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$) кислоты стандартизованным раствором гидроксида натрия.

– при концентрациях менее 0,1 мг/мл использованы оптические методы.

Фотометрический метод основан на способности малеинового альдегида, являющегося продуктом окисления сорбиновой кислоты в кислой среде, образовывать окрашенное соединение с тиобарбитуровой кислотой. Условия определения: $\lambda = 532$ нм, кюветы с длиной оптического пути 10,06 мм, прибор КФК-2.

При использовании СФ-16 измерения проводились в УФ-области при $\lambda = 256$ нм.

Расчеты концентрации СК проводились по соответствующим градуировочным графикам.

– в области концентраций 0,1 – 1,0 мг/мл определение содержания сорбиновой кислоты проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для измерений использован хроматограф фирмы Shmadzu (модель LC20 Prominence). Колонка Phenomenex Luna C18 (2) размером 2,1x150 мм заполнена сорбентом с привитой октадецильной фазой зернением 3,0 мкм. В качестве элюента использован 0,1% раствор трифторуксусной кислоты в метаноле. Идентификация пика сорбиновой кислоты на регистрируемой хроматограмме производили методом добавки стандартного образца, а также по времени удерживания и спектральной характеристике. Массовую концентрацию кислоты рассчитывали, используя среднее значение площадей полученных пиков. Расчет массовой концентрации сорбиновой кислоты проводился по формуле:

$$C = 0,5 S_1 / S,$$

где S_1 – площадь пика, соответствующего содержанию СК в исследуемом образце (см^2); S – площадь пика, соответствующего содержанию СК в стандартном образце; 0,5 – массовая концентрация СК в стандартном образце.

Сравнительная характеристика методов определения СК представлена в табл. 1.

Модельные растворы готовились с содержанием органических кислот в количествах, соответствующих их содержанию в винах [6] и постоянным количеством СК.

Обработка методов спектрофотометрии и ВЭЖХ для определения СК проводилась на вине Каберне Совиньон методом добавок. Содержание введенной сорбиновой кислоты составляло 100 мг/дм³.

При определении СК в модельных системах и винах использовалась отгонка с водяным паром. Для удаления летучих кислот дистиллят выпаривался досуха с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и затем из сухого остатка готовился раствор для определения СК.

В табл. 2 представлены результаты анализа семи вин Украины, проведенного методом абсорбционной спектрофотометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.1 представлены результаты определения массовой концентрации СК в стандартных растворах пятью используемыми методами, основанными на различных принципах. Установлены оптимальные концентрационные интервалы применимости каждого метода и ошибки определений:

- электрохимические методы: $100 < C \leq 4000$ мг/дм³;
 - спектрофотометрические: $10 \leq C \leq 100$ мг/дм³;
 - ВЭЖХ: $10 \leq C \leq 1000$ мг/дм³.
- Ошибка не превышает 2,65%.

Таблица 1.

Сопоставление результатов определения сорбиновой кислоты разными методами в стандартных растворах (n = 3; P = 0,95)

Физико-химические методы	Введено СК		Найдено СК		
	C, мг/мл	m, мг	C, мг/мл	m, мг	σ, %
Потенциометрическое титрование	2,80	140,3	2,65 ± 0,07	132,3 ± 3,5	2,65
Кондуктометрическое титрование	2,80	140,3	2,81 ± 0,01(6)	140,3 ± 0,8	0,57
Фотометрия	0,10	5,0	0,10	5,0 ± 0,1	2,00
Спектрофотометрия	0,02	1,0	0,02	0,9 ± 0,0(1)	1,11
ВЭЖХ	0,50	25,0	0,49	24,5 ± 0,2	0,82

Результаты анализа модельных систем с постоянным содержанием СК и органических кислот показывают хорошую воспроизводимость. Ошибки измерений не превышают 3%, степень перегонки составляет 93%.

При сравнении методов абсорбционной спектрофотометрии и ВЭЖХ, примененных для определения СК в вине Каберне Совиньон методом добавок (100 мг/л), установлено, что оба дают хорошие результаты. Ошибка не более 2%, что не превышает допустимой погрешности метода.

Спектрофотометрический метод прост в исполнении, достаточно объективен, не требует дорогостоящего оборудования, поэтому был использован для определения СК в семи полусухих и полусладких винах (табл. 2).

Данные табл. 2 свидетельствуют, что содержание сорбиновой кислоты не превышает количество, предусмотренное законодательством ЕЭС о вине.

Таблица 2.

Результаты анализа вин на содержание сорбиновой кислоты методом абсорбционной спектрофотометрии (n=3 ; P=0,95)

Название	C, мг/дм ³	σ, %
Каберне Массандра (Алушта)	< 0,10	–
Кадарка	13,75 ± 0,01	0,07
Каберне Совиньон (Магарач)	< 0,10	–
Шабо	8,75 ± 0,01	0,11
Каберне (Феодосия)	2,50 ± 0,00	0,00
Монастырская изба	7,33 ± 0,01	0,13
Изабелла	3,75 ± 0,00	0,00

Результаты проведенных исследований были использованы при разработке методических указаний по определению сорбиновой и бензойной кислот в соках, сусле, виноматериалах, виноградных и плодовых винах и в различных напитках методом ВЭЖХ (РД – 0033483051) [7].

ВЫВОД

Проведено сравнение физико-химических методов определения сорбиновой кислоты в стандартных растворах и модельных образцах. С помощью спектрофотометрического метода определено содержание данного консерванта в семи винах, произведенных в Украине.

Список литературы

1. Овчарова Т. Г. Применение сорбиновой кислоты в пищевой промышленности / Т. Г. Овчарова, В. А. Засосов, О. Н. Бабичева. – М.: Мир, 1966. – С. 3-5.
2. Поздняковский В. М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза продовольственных товаров: учебн., 2 изд. / В. М. Поздняковский. – Новосибирск: Из-во НГУ, 1999. – 448 с.
3. Сборник Международных методов анализа и оценки вин и сусел // [под ред. Н. А. Мехузла] – М.: Пищевая пром., 1993. – 319 с.
4. Сиггя С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггя, Дж. Г. Хана. – М.: Химия, 1983. – С. 312-316.
5. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов / [под ред. М. М. Скорухина, М. Тутельян] М.: Медицина, 1998. – 330 с.
6. Валуйко Г. Г. Вино и виноделие / Г. Г. Валуйко // Виноградарство и виноделие. – 1990. – №3. – 27 с.
7. Методические указания: Определение массовой концентрации сорбиновой и бензойной кислот в соках, сусле, виноматериалах, виноградных и плодовых винах, пиве, слабоалкогольных и безалкогольных напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методика выполнения измерений. РД- 0033483051 – 2007. – Ялта, 2007.

Katceva G.M., Aristova N.I., Panov D.O. Metodi viznachennja sorbinovoi kisloti u vinorobstvi // Vcheni zapiski Tavrijskogo natsionalnogo univertsitetu im. V.I. Vernadskogo. Serija „Biologija, himija”. – 2009. – T.22 (61). – № 1. – С. 160-163.

Проведене порівняння фізико-хімічних методів визначення сорбінової кислоти в стандартних розчинах і модельних зразках. За допомогою спектрофотометричного методу визначений зміст даного консерванту в семи винах, вироблених в Україні.

Ключові слова: сорбінова кислота, визначення, виноробство.

Katceva G N., Aristova. N.I., Panov D.A. The methods of sorbic acid determination in the wine-making // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 160-163.

Comparison of physical and chemical methods of sorbic acid determination is conducted in standard solutions and models standards. By a spectrophotometry method maintenance of these preservatives is certain in seven wines made in Ukraine.

Keywords: sorbic acid, determination, wine-making.

Поступила в редакцію 15.05.2009 г.

УДК 634.26:581.192

О ДИНАМИКЕ НАКОПЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КАРОТИНОВ В ПЛОДАХ И ЛИСТЬЯХ НЕКОТОРЫХ СОРТОВ НЕКТАРИНА В ПРОЦЕССЕ ВЕГЕТАЦИИ

Корнильев Г.В., Ежов В.Н.

В статье рассматривается динамика накопления аскорбиновой кислоты и каротинов в плодах и листьях 8 сортов нектарина селекции НБС - ННЦ различных групп созревания. Сделан вывод о плодах и листьях нектарина как источниках витамина С и провитамина А.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, каротины, биологически активные вещества, плоды нектарина, листья нектарина.

ВВЕДЕНИЕ

Недостаток витаминов в пищевых продуктах в связи с ухудшающейся экологической ситуацией становится в последнее время все более актуальной проблемой. Потребление различных синтетических биодобавок зачастую отрицательно сказывается на здоровье человека, в частности, по причине несбалансированности их составляющих. В связи с этим диетологами все большее внимание уделяется природным источникам биологически активных веществ, прежде всего плодам и овощам [1]. Однако наряду с традиционными для нашей климатической зоны культурами значительный интерес в качестве источников витаминов представляют также интродуцированные и сравнительно малораспространенные культуры. Особое место среди них с точки зрения внешнего вида и оригинальных вкусовых качеств занимает голоплодный персик – нектарин (*Persica vulgaris subsp. nectarina (Ait.) Shof.*), большая селекционная работа с которым проводится в НБС – ННЦ. Важнейшими веществами, источником которых могут служить плодовые культуры, в частности нектарин, являются аскорбиновая кислота (витамин С) и каротины (провитамин А). Согласно литературным данным [2, 3], в плодах нектарина в среднем содержится 14,3 мг/100 г аскорбиновой кислоты, каротинов в персике – до 5,75 мг/100 г. Источником витаминов являются не только плоды, но и листья. Установлено [4], что в листьях нектарина содержится больше аскорбиновой кислоты, чем в плодах (10,1 против 6,75 мг/100 г), что позволило, в частности, при внесении 5 % добавки сухих листьев в пюре из плодов нектарина добиться обогащения продукта аскорбиновой кислотой на 25 %. Согласно имеющимся данным [5], листья персика содержат 39,8 - 99,8 мг каротинов на 100 г абсолютно сухой массы. Отдельные данные касаются динамики веществ в плодах и листьях нектарина и персика. Так, установлено [6], что аскорбиновая кислота в плодах персика накапливается преимущественно через 5-7 недель после окончания

цветения, после чего ее содержание постепенно уменьшается. При созревании плодов персика количество каротинов в них возрастает [7]. Таким образом, имеющиеся в литературе данные касаются в основном отдельных сортов в определенных почвенно-климатических условиях; при этом динамика накопления витаминов и их предшественников в плодах и вегетативных органах остается малоизученной.

Целью настоящей работы явилось изучение динамики накопления аскорбиновой кислоты и каротинов в процессе вегетации в плодах и листьях нектарина в связи с их оценкой в качестве источников витамина С и провитамина А.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования выбраны плоды и листья 8 сортов нектарина селекции НБС – ННЦ, принадлежащих к следующим группам созревания: ранние (I – II декады июля – Никитский 85), раннесредние (III декада июля – Рубиновый 4), средние (I – III декады августа – Аметист, Крымчанин, Рубиновый 7, Сувенир Никитский), поздние (I – III декады сентября – Евпаторийский, Рубиновый 8).

Сбор плодов для анализа проводили в процессе созревания (с июня по август, каждые 15 дней); листьев – в процессе вегетации (с июня по ноябрь, каждые 30 дней). Содержание аскорбиновой кислоты определяли йодометрическим титрованием [8], каротинов – спектрофотометрически в ацетоновых вытяжках [9]. Полученные за 2005 – 2008 гг. средние значения пересчитывали на сухую массу, что позволяло не учитывать колебания содержания влаги в плодах и листьях под действием агрометеорологических факторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из полученных результатов (рис. 1), динамика накопления аскорбиновой кислоты в плодах нектарина имеет четко выраженный максимум (15 июля), после чего для средних и поздних сортов наблюдается спад до минимальных значений (30 июля), сменяющийся некоторым приростом содержания компонента к моменту съемной зрелости. Максимум накопления, по-видимому, связан с формированием зародыша и развитием семядолей и объясняется участием аскорбиновой кислоты в окислительно-восстановительных процессах, связанных с формированием зародыша и развитием семядолей. Значение максимума для плодов средних и поздних сортов в 1,5 раза превышает аналогичное в момент съемной зрелости (средние значения – 92,4 и 61,9 мг на 100 г сухой массы соответственно).

Содержание аскорбиновой кислоты в листьях нектарина (рис. 2) в течение исследуемого периода непрерывно уменьшалось, возрастая лишь в конце (октябрь – ноябрь). Из сопоставления динамики для плодов и листьев (рис. 1 и 2) можно предположить отток аскорбиновой кислоты из листьев в плоды в июне – июле, а также в конце августа, что может быть связано с протекающими в них окислительно-восстановительными процессами. Так, содержание аскорбиновой кислоты в период с 15 июня по 15 июля и с 14 августа по 13 сентября уменьшилось в 2,3 – 2,4 раза. Увеличение показателя в октябре – ноябре (в 1,8 раза) может быть связано с протеканием процессов подготовки растений к листопаду. За исследуемый период

только в середине июня в листьях накапливается больше аскорбиновой кислоты, чем в плодах съёмной зрелости (149 и 65,3 мг на 100 г сухой массы соответственно).

Динамика каротинов в плодах в целом согласуется с имеющимися литературными данными [7], свидетельствующими об их накоплении по мере созревания, однако изменения концентрации каротинов носят различный характер (рис. 3).

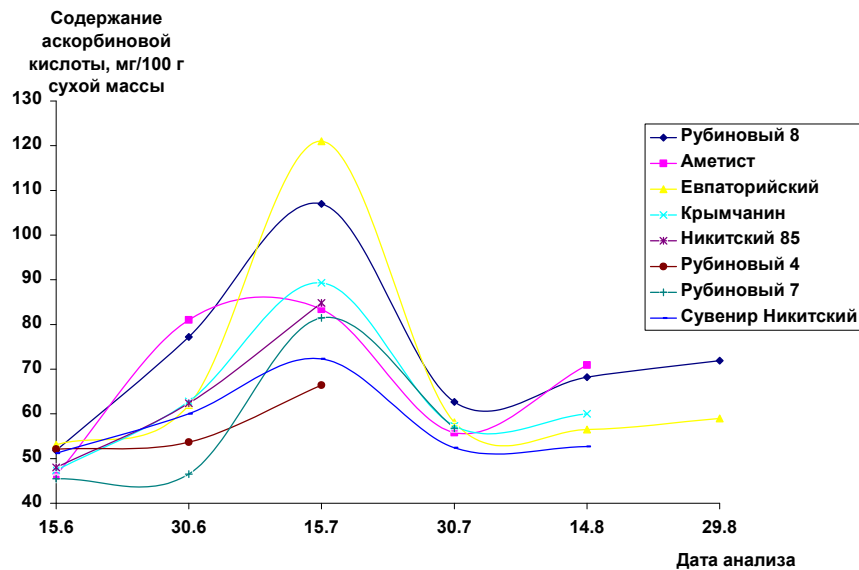


Рис. 1. Динамика накопления аскорбиновой кислоты в плодах нектарина в процессе созревания.

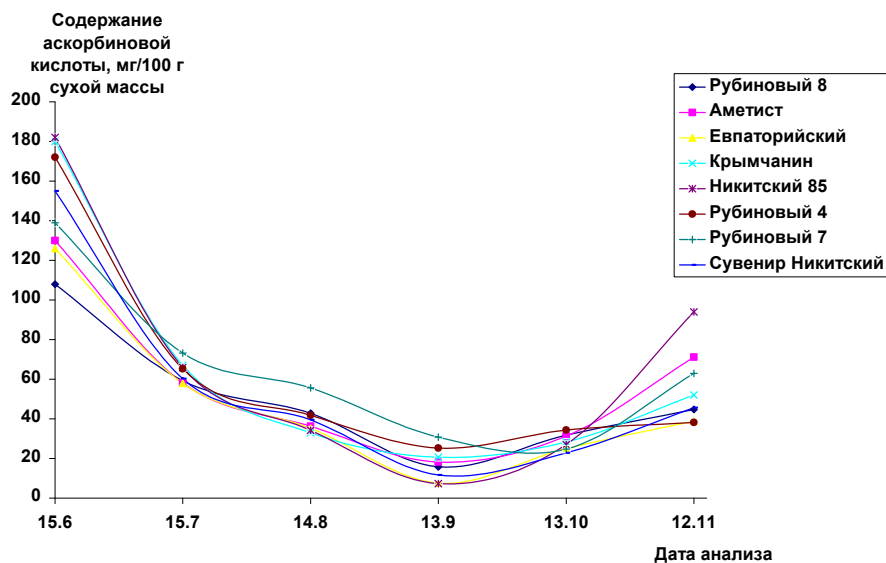


Рис. 2. Динамика накопления аскорбиновой кислоты в листьях нектарина в процессе вегетации.

О ДИНАМИКЕ НАКОПЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КАРОТИНОВ

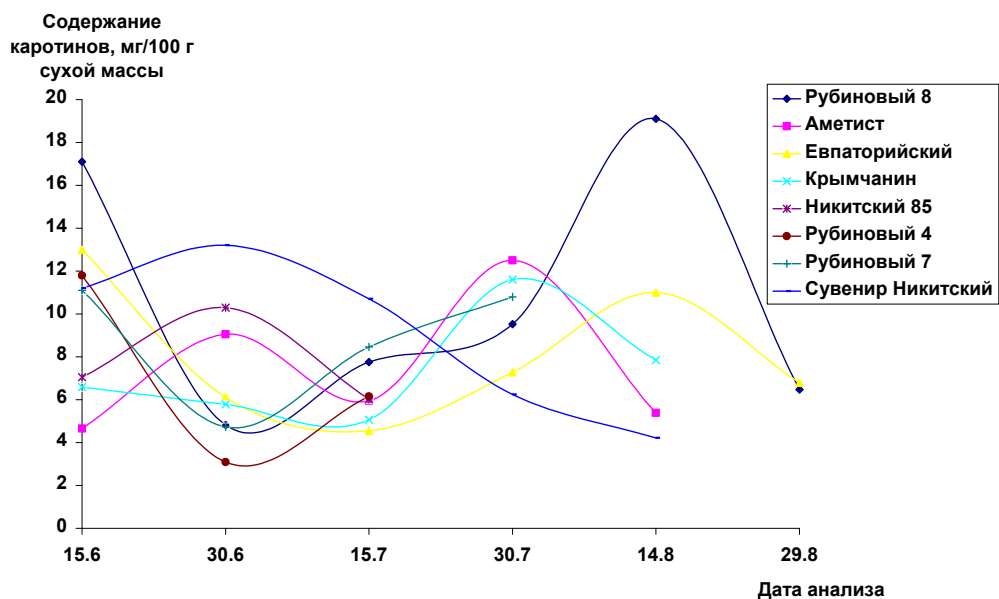


Рис. 3. Динамика накопления каротинов в плодах нектарина в процессе созревания.

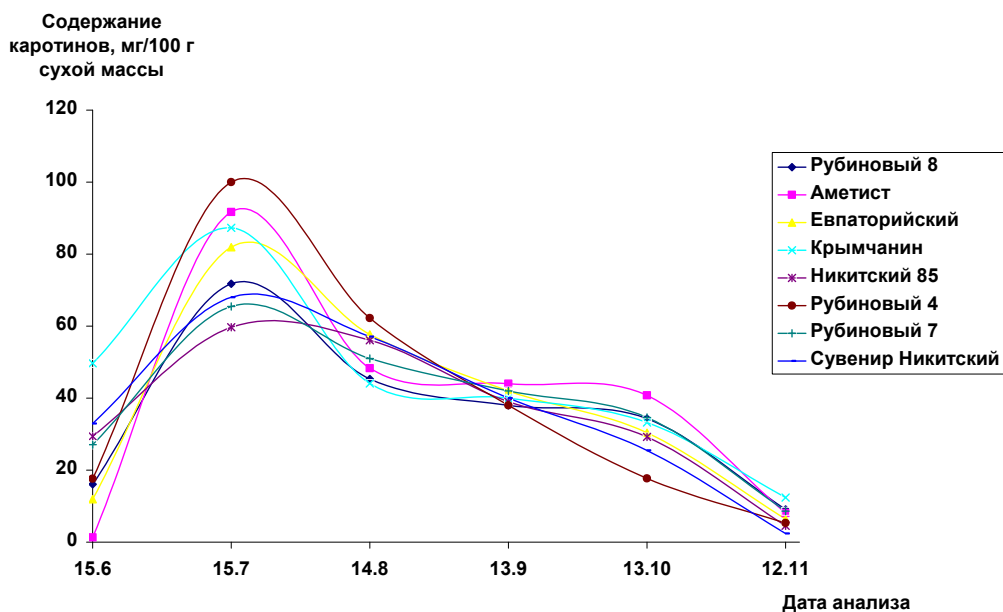


Рис. 4. Динамика накопления каротинов в листьях нектарина в процессе вегетации.

Для большинства исследуемых сортов отмечены максимумы накопления примерно за 2 недели до наступления съемной зрелости, после чего к моменту сбора плодов отмечено резкое снижение показателя (в 1,5 – 3 раза). В плодах исследуемых

сортов значения находились в пределах 4,22 – 10,8 мг на 100 г сухой массы. Четкой связи между содержанием каротинов в плодах нектарина и принадлежностью сортов к определенно группе созревания не выявлено. В листьях изменение содержания каротинов проходит через максимум накопления (15 июля), после которого следует непрерывное уменьшение показателя, продолжающийся до конца исследуемого периода (рис. 4). Выявлено, что во в всех исследуемых точках (кроме ноября) содержание каротинов в листьях нектарина превышает аналогичное в плодах (в 3,5 – 12 раз).

Результаты проведенной работы предполагают дальнейшее изучение плодов и вегетативных органов различных плодовых культур в качестве источников биологически активных веществ для использования в лечебно-профилактических целях.

ВЫВОДЫ

1. Плоды и листья нектарина могут служить источником аскорбиновой кислоты (витамина С) и каротинов (провитамина А).
2. В плодах и листьях установлены максимумы накопления аскорбиновой кислоты (середина июля и середина ноября соответственно) и каротинов (за 2 недели до наступления съемной зрелости и середина июля соответственно).
3. Четкой связи между содержанием аскорбиновой кислоты и каротинов в плодах нектарина и принадлежностью сортов к конкретной группе созревания не выявлено.

Список литературы

1. Рульев В. А. Садова продукція – складова ринку продовольства / В. А. Рульев // Сад, виноград і вино України. – 2006. – № 1-3. – с. 12-13.
2. Рихтер А. А. Совершенствование качества плодов южных культур / А. А. Рихтер. – Симферополь: Таврия, 2001. – 426 с.
3. Давидюк Л. П. Биохимическая характеристика плодов разных сортов персика в процессе созревания: автореф. Дисс на соискание ученой степени канд. биол. наук: спец. 03.00.04 / Л. П. Давидюк. – Киев, 1973. – 19 с.
4. Биологически активные вещества листьев некоторых плодовых культур в связи с перспективой их использования в пищевых продуктах /А. К. Полонская, В. Н. Ежов, Г. В. Корнильев [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2007. – т. 20 (59). – № 3. – с. 122-27.
5. Давидюк Л. П. Сравнительное изучение каротиноидов в листьях бело- и желтомясых сортов персика / Л. П. Давидюк, Г. Ф. Вшивкова // Труды нбс. – 1981. – т. 83. – с. 103-110.
6. Sandhu S. S. Comparison of fruit growth and endogenous metabolites in developing early and late peaches / S. S. Sandhu, B. S. Dhilon //J. Pes. Punjab agric. Univ. – 1982. – V. 19. – n. 4. – P. 307-319.
7. Levels of acc and physical and chemical parameters in peach development / A. Amoros, M. Serrano, F. Riquelme [et al] // J. Hortic. Sci. – 1989. – V. 64. – № 6. – P. 673-677.
8. Рихтер А. А. Использование в селекции взаимосвязей биохимических признаков / А. А. Рихтер // Труды никит. ботан. сада. –1999. – т. 108. – С. 121-129.
9. Мусієнко М. М. Спектрофотометричні методи в практиці фізіології, біохімії та екології рослин / М. М. Мусієнко, Т. В. Паршикова, П. С. Славний. – Київ: фітосоціоцентр, 2001. – 200 с.

Корнильев Г.В., Ежов В.М. Про динаміку накопичення аскорбінової кислоти та каротинів у плодах і листі деяких сортів нектарина в процесі вегетації // Вчені записки Таврійського

О ДИНАМИКЕ НАКОПЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КАРОТИНОВ

національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 164-169.

В статті розглянуто динаміку накопичення аскорбінової кислоти та каротинів у плодах і листі 8 сортів нектарина селекції НБС – ННЦ різних груп дозрівання. Зроблено висновок щодо плодів і листя нектарина як джерел вітаміну С і провітаміну А.

Ключові слова: аскорбінова кислота, каротини, біологічно активні речовини, плоди нектарина, листя нектарина.

Kornilyev G.V., Ezhov V.N. About dynamics of ascorbic acid and carotene accumulation in fruits and leaves of some nectarine varieties during vegetation // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 164-169.

In this paper the dynamics of ascorbic acid and carotene accumulation in fruits and leaves of 8 nectarine varieties belonging to different ripening groups bred NBG – NSC is examined. A conclusion about nectarine fruits and leaves as sources of vitamin C and provitamin A was done.

Keywords: ascorbic acid, carotene, biologically active substances, nectarine fruits, nectarine leaves.

Поступила в редакцію 05.05.2009 г

УДК 543.257:681.142.2

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ: ТИТРОВАНИЕ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ

Кропотов В.А.

Показано, что метод, предложенный автором для прогнозирования случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования, можно использовать в случае не очень слабых кислот и не слишком разбавленных растворов. Установлена зависимость этих погрешностей от силы титруемой кислоты и ее концентрации.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, прогнозирование погрешностей, титрование слабой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] было показано, что предложенный ранее [2] метод прогнозирования стандартных отклонений (неопределенностей) параметров потенциометрического титрования может быть использован в случае сильных кислот. Было установлено, что подобно методу повторных титрований он, в общем случае, позволяет получить более надежные оценки неопределенностей параметров, чем метод, основанный на сумме квадратов отклонений.

Целью данной работы является исследование возможности использования предлагаемого метода для определения прецизионности титрования слабой кислоты сильным основанием. Кроме того, предполагалось установить влияние на неопределенность параметров таких факторов как сила титруемой кислоты и ее концентрация.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Предложенный в работе [2] метод прогнозирования дисперсий $\sigma_{U_i}^2$ параметров U_i ($i=1, 2, \dots, m$; m – число определяемых параметров) базируется на решении системы линейных уравнений

$$\begin{aligned} A_{11}\sigma_{U_1}^2 + A_{12}\sigma_{U_2}^2 + \dots + A_{1m}\sigma_{U_m}^2 &= (\sigma'_{U_1})^2, \\ A_{21}\sigma_{U_1}^2 + A_{22}\sigma_{U_2}^2 + \dots + A_{2m}\sigma_{U_m}^2 &= (\sigma'_{U_2})^2, \\ &\vdots \\ A_{m1}\sigma_{U_1}^2 + A_{m2}\sigma_{U_2}^2 + \dots + A_{mm}\sigma_{U_m}^2 &= (\sigma'_{U_m})^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$A_{ii}=1;$$

$$A_{ih} = - \frac{\left[\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \cdot \frac{\partial E_j}{\partial U_h} \right) \right]^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2} \quad (i \neq h);$$

$$(\sigma'_{U_i})^2 = \frac{\sum_j \left(\phi_j \frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \sigma_{E_j}^2}{\left[\sum_j \phi_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial U_i} \right)^2 \right]^2};$$

E_j – значения потенциала (или рХ) в j -ой точке кривой титрования ($1 \leq j \leq n$, n – число обрабатываемых точек); ϕ_j – статистический вес j -го измерения, который принимают либо равным 1 (единичное взвешивание), либо рассчитывают по формуле

$$\frac{1}{\phi_j} = \sigma_{E_j}^2 \approx \sigma_E^2 + \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)^2 \sigma_V^2$$

(инструментальное взвешивание); $\sigma_{E_j}^2$ – дисперсия E_j ; σ_E^2 и σ_V^2 – дисперсии, характеризующие соответственно неопределенности измерения потенциала и дозирования объема титранта (предполагается, что все измерения независимы и подчиняются нормальному закону распределения).

Кривые потенциометрического титрования слабой кислоты сильным основанием с заранее известными характеристиками получали по методу Монте-Карло. Схема их генерации и расположение точек на кривых титрования описаны в работе [1]. Основные расчеты проводили с кривыми титрования, содержащими 41 точку (20:1:20), причем центральная точка всегда совпадала с точкой эквивалентности. Стандартные отклонения добавленного объема титранта и рН варьировали соответственно в пределах 0.0001 – 0.01 мл и 0.0001 – 0.01 ед. рН. Значения константы диссоциации и концентрации слабой кислоты изменяли в интервалах $10^{-2} - 10^{-12}$ и 5×10^{-4} М ($c_i=0.01$ М) – 5×10^{-3} М ($c_i=0.1$ М) соответственно. Исходный объем титруемого раствора и объем точки эквивалентности всегда были равны 50 мл и 2.5 мл соответственно; значение K_w принимали равным 10^{-14} .

Обработку полученных кривых титрования проводили с помощью логарифмических зависимостей

$$\text{pH} = L_1 = a_1 + b_1 \lg Z_1 + w_1 b_1 \lg Y_1 \quad \text{для } V < V_e \text{ и}$$

$$\text{pH} = L_2 = a_2 + b_2 \lg Z_2 + w_2 b_2 \lg Y_2 \quad \text{для } V \geq V_e,$$

где

$$Z_1 = \frac{c_t(V_e - V)}{V_0 + V} + x_1, \quad Y_1 = \frac{c_t V}{V_0 + V} - x_1,$$

$$Z_2 = \frac{c_t(V - V_e)}{V_0 + V} + x_2, \quad Y_2 = \frac{ctV_e}{V_0 + V} - x_2 - w_1 \frac{K_w}{Z_2};$$

V_0 – начальный объем титруемого раствора; V – добавленный объем титранта; V_e – объем титранта в точке эквивалентности; c_t – концентрация титранта; x_i – поправки на обратимость реакции титрования, рассчитываемые по формулам

$$\lg(x_1 - w_1 K_w \times 10^{-D}) = D,$$

$$D = \frac{a_1 - a_2}{b_2} + \frac{b_1}{b_2} \lg Z_1 + w_1 \frac{b_1}{b_2} \lg Y_1,$$

$$\lg\left(x_2 + w_1 \frac{K_w}{Z_2}\right) = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \lg Z_2 - w_1 \lg Y_2.$$

Для pH-метрического титрования $a_1 = \text{pH}^\circ + \text{p}K_a$; $a_2 = \text{pH}^\circ + \text{p}K_w$; pH° – значение pH при $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$; $K = K_a/K_w$ – константа реакции титрования; K_a – константа диссоциации слабой кислоты; K_w – ионное произведение воды; b_i и w_i – постоянные коэффициенты ($b_1 = -1$, $b_2 = 1$, $w_1 = -1$, $w_2 = 0$).

Оценки параметров a_1 , a_2 и V_e находили минимизацией суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{j=1}^n \phi_j (\text{pH}_j - \text{pH}_j)^2$$

методами Пауэлла и Гаусса-Ньютона [3] как с единичным, так и с инструментальным взвешиванием. Для не очень слабых кислот и не слишком разбавленных растворов ($-\lg(K_a \cdot c_{HA}) \leq 13.6$) оценки параметров не зависели ни от начального приближения, ни от метода минимизации Q и значимо не отличались от исходных теоретических значений. В противном случае результаты вычислений зависели от начальных приближений параметров и метода минимизации q , что связано с высокой корреляцией оценок параметров кривых титрования.

Значение k рассчитывали по формуле

$$\text{Lg}k = |a_2 - a_1|.$$

Более подробные сведения по обработке кривых кислотно-основного титрования с помощью логарифмических зависимостей приведены в статье [4].

Оценки стандартных отклонений рассчитываемых величин находили тремя способами:

1. По повторным титрованиям (не менее 20);
2. Из суммы квадратов отклонений q [5, 6];
3. Решением системы уравнений (1).

Дисперсию $\text{p}K_a$ в двух последних случаях рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{p}K_a}^2 = \sigma_{\text{lg}K}^2 = \sigma_{a_1}^2 + \sigma_{a_2}^2 - 2r_{a_1, a_2} \sigma_{a_1} \sigma_{a_2}$$

где r_{a_1, a_2} – коэффициент корреляции a_1 и a_2 .

Поскольку повторные эксперименты являются самым надежным способом оценивания дисперсий параметров нелинейных зависимостей [7], оценки дисперсий, полученные данным способом, использовались данной работе в качестве эталонных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке данных титрования с единичным взвешиванием оценки параметров и их дисперсии, как и при титровании сильной кислоты (см. [1]), отличались относительно низкой воспроизводимостью при повторных титрованиях. Наиболее стабильные результаты были получены для кислот с pK_a 5–8. При удалении от этой области в любую сторону нестабильность всех рассчитываемых величин возрастала. Кроме того, дисперсии $s^2(v_e)$, рассчитываемые из суммы квадратов отклонений, как правило, были занижены, особенно для титрования кислоты средней силы ($pK_a=2$) (до 100 и более раз). Воспроизводимость рассчитываемых величин улучшалась при удалении из кривых титрования точек, наклон кривой титрования в которых максимален. В целом, закономерности распространения погрешностей измерения, наблюдаемые для слабых кислот при использовании единичного взвешивания, во многом подобны закономерностям, характерным для сильной кислоты [1].

При обработке данных титрований с инструментальным взвешиванием воспроизводимость всех рассчитываемых величин в повторных и отдельных титрованиях, как правило, заметно улучшалась. Наблюдаемые при этом закономерности изображены на рис. 1 и 2.

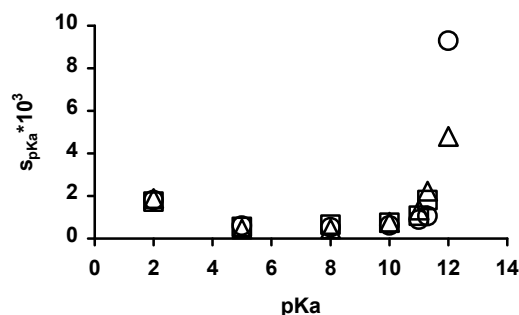


Рис. 1. Зависимость s_{pK_a} от pK_a для титрований 20:1:20 ($c_{H_A}=5 \times 10^{-3}$ М, инструментальное взвешивание, $\sigma_V=0.001$ мл, $\sigma_{pH}=0.001$ ед. pH); ○ – по повторным титрованиям, □ – по сумме квадратов отклонений, Δ – по уравнениям (1).

Согласно рис. 1, в области pK_a 2 – 10 величины s_{pK_a} , найденные рассматриваемыми методами, неплохо согласуются между собой и относительно слабо зависят от pK_a . При $pK_a > 10$ значения s_{pK_a} заметно отличаются друг от друга и тем сильнее, чем слабее кислота и меньше ее концентрация. При этом сумма квадратов обычно давала завышенные результаты, а уравнения (1) – заниженные.

Как указывалось выше, это связано с ростом корреляции значений параметров с уменьшением концентрации кислоты и ее силы.

Изображенная на рис. 1 зависимость несколько отличается от опубликованной ранее в работах [8, 9]. Согласно [8, 9], в интервале pK_a 2 – 12 она симметрична относительно точки $pK_w/2$. В данной же работе для области pK_a 10 – 12 установлен более сильный рост, близкий к экспоненциальному. Это различие в закономерностях объясняется различными способами их получения. Зависимость на рис. 1 получена обработкой полной кривой титрования, имитирующей реальный эксперимент, в то время как в работах [8, 9] она получена по единственной точке со степенью оттитрованности 0.5. Как следствие, она не учитывает такие важные факторы, как число и расположение точек на кривой титрования, погрешность дозирования титранта, корреляцию оценок параметров и т.д.

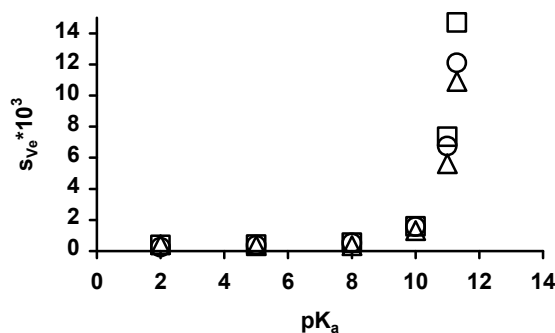


Рис. 2. Зависимость s_{Ve} от pK_a для титрований 20:1:20 ($c_{HA}=5 \times 10^{-3}$ М, инструментальное взвешивание, $\sigma_V=0.001$ мл, $\sigma_{pH}=0.001$ ед. pH); ○ – по повторным титрованиям, □ – по сумме квадратов отклонений, Δ – по уравнениям (1).

Зависимость $s_{Ve}=f(pK_a)$ изображена на рис. 2. Согласно этому рисунку, в интервале pK_a 2 – 8 эта зависимость изменяется очень слабо и только при $pK_a > 9$ она сильно возрастает. При этом ($pK_a > 11$) различия в оценках s_{Ve} , полученных разными методами, также увеличиваются. Как правило, значения, рассчитываемые из суммы квадратов отклонений, завышены, а значения, получаемые решением системы уравнений (1), занижены, что также связано с ростом корреляции рассчитываемых значений параметров для очень слабых кислот и разбавленных растворов.

По форме зависимость на рис. 2 напоминает аналогичную зависимость, полученную другими методами [10], но значения s_{Ve} , при этом значительно меньше, что связано с учетом всех экспериментальных точек при аппроксимации кривых титрования логарифмическими зависимостями, а не только области точки эквивалентности.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что метод для прогнозирования случайных погрешностей параметров кривой потенциметрического титрования, можно использовать в случае не очень слабых кислот и не слишком разбавленных растворов.

- Установлена зависимость этих погрешностей от силы титруемой кислоты и ее концентрации.

Список литературы

- Кропотов В. А. Прогнозирование случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования: титрование сильной кислоты / В. А. Кропотов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2007. – Т. 20 (59). – № 2. – С. 108-120.
- Кропотов В. А. Прогнозирование случайных погрешностей параметров кривой потенциометрического титрования: теоретический аспект / В. А. Кропотов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т. 19 (58). – № 2. – С. 104-110.
- Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1975. – 534 с.
- Кропотов В. А. Аппроксимация кривых кислотно-основного титрования логарифмическими зависимостями / В. А. Кропотов // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53. – № 7. – С. 725-728.
- Бородин В. А. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах / В. А. Бородин, В. П. Васильев, Е. В. Козловский // в кн.: Математические задачи химической термодинамики. – М.: Новосибирск. Наука. 1985. – С. 219-226.
- Computer analysis of equilibrium data in solution. ESAB2M: an improved version of the ESAB program / С. De Stefano, Р. Princi, С. Rigano [et al] // Ann. Chim. Rome. – 1987. – Vol. 77. – P. 643.
- Бард Й. Нелинейное оценивание параметров / Й. Бард. – М.: Мир, 1979. – 349 с.
- Nagyfal I. Az. egyensúlyi allandok pH-metriás meghatározásának lehetőségeiről es pontosságáról / I. Nagyfal, A. Gergely // Magyar Kémiai Folyóíral. - 1972. - Vol. 78. - No 1. - P. 18-25.
- К вопросу о точности определения pK_a потенциометрическим и спектрофотометрическим методами / М. С. Черновьянц, О. И. Аскалепова, И. Н. Щербаков [и др.] // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46. - № 3. - С. 608-610.
- Агасян П. К. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод) / П. К. Агасян, Е. Р. Николаева. - М.: Изд-во МГУ, 1986. - 196 с.

Кропотов В.О. Прогнозування випадкових похібок параметрів кривої потенціометричного титрування: титрування слабкої кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 170-175.

Показано, що метод, запропонований автором для прогнозування випадкових похібок параметрів кривої потенціометричного титрування, можна використовувати у випадку не дуже слабких кислот і не дуже розведених розчинів. Встановлено залежність цих похібок від сили титруємої кислоти та її концентрації.

Ключові слова: потенціометричне титрування, прогнозування похібок, титрування слабкої кислоти.

Kropotov V.A. Prediction of random errors of a potentiometric titration curve parameters: weak acid titration // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 170-175.

The method proposed by author for prediction of parameter random errors of potentiometric titration curve has been shown to be suitable for the occasion of not so weak acids and not too diluted solutions. Dependence of these errors on strength of titrated acids and its concentration has been established.

Keywords: potentiometric titration, error prediction, weak acid titration.

Поступила в редакцию 25.04.2009 г

УДК 535.37:541.49:546.661:546.663

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ β -ДИКЕТОНАТОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ С 1-АЦИЛ-3,5- ДИМЕТИЛПИРАЗОЛАМИ

Мешкова С.Б., Тополова З.М., Шутьгин В.Ф., Абхаирова С.В.

Описаны результаты исследования гетеролигандных комплексов ацетилацетоната тербия (III) и теноилтрифторацетилацетоната европия(III) с 1-ацил-3,5-диметилпиразолами. Обнаружено, что образование комплекса теноилтрифторацетоната европия с диацилпиразолом азелаиновой кислоты приводит к 20-30 кратному увеличению интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: тербий (III), европий(III), β -дикетонаты, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших прикладных задач современной координационной химии является поиск новых материалов, пригодных для конструирования тонкопленочных фото- и электролюминесцентных материалов [1, 2]. Можно выделить два класса комплексов лантанидов (Ln), которые интенсивно изучаются с целью решения данной задачи: координационные соединения оптически неактивных металлов, в которых люминесценция вызвана органическими лигандами, и координационные соединения, в которых активным центром люминесценции является катион металла.

В подходящей паре металл-лиганд должны выполняться следующие условия: энергия резонансного уровня лантанида должна быть ниже, чем энергия триплетного состояния лиганда, чтобы вероятность перехода с его триплетного уровня на резонансный уровень Ln была высокой; вероятность безызлучательной дезактивации резонансного уровня лантанида должна быть мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода.

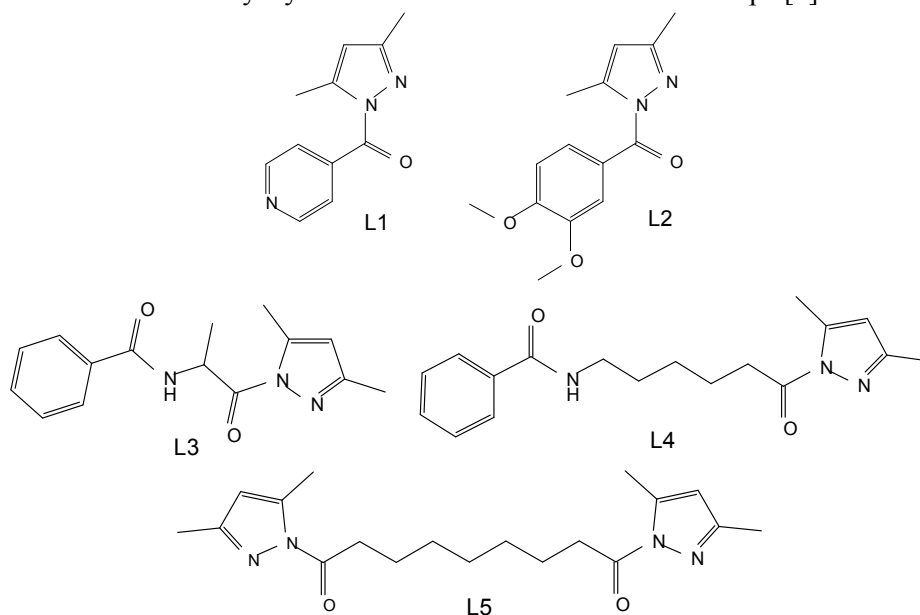
С учетом этого катионы лантанидов можно разделить на три группы:

1. Ионы La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} , которые не имеют электронных переходов в видимой и близкой инфракрасной областях спектра.
2. Ионы Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} , которые получают энергию от триплетных уровней лиганда, но относительно слабо люминесцируют вследствие безызлучательных потерь энергии.
3. Ионы Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} , которые в комплексах проявляют интенсивную ионную люминесценцию со слабой молекулярной флуоресценцией и фосфоресценцией.

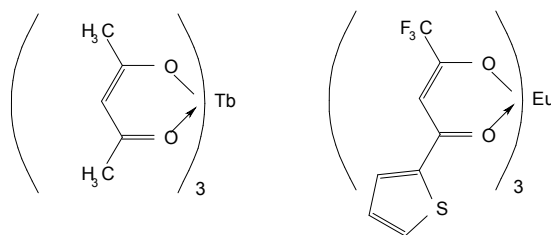
Длительное время основное внимание уделяется координационным соединениям европия(III) и тербия(III), поскольку их люминесценция значительно более интенсивна по сравнению с самарием (III) и диспрозием (III). Задачей настоящей работы является изучение люминесценции β-дикетонатов европия (III) и тербия(III) в условиях образования гетеролигандных комплексов с 1-ацил-3,5-диметилпиразолами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы 1-ацил-3,5-диметилпиразолы изоникотиновой кислоты (L1), вератровой кислоты (L2), α-бензоиламинопропионовой кислоты (L3) и ω-бензоиламинокапроновой кислоты (L4), а также диацил-3,5-диметилпиразол азелаиновой кислоты (L5), полученные конденсацией гидразидов соответствующих карбоновых кислот с ацетилацетоном в среде 96 %-ного этанола с использованием небольшого количества уксусной кислоты в качестве катализатора [5].



В качестве основного лиганда использовали ацетилацетон и теноилтрифторацетон, образующие прочные внутрикомплексные соединения с катионами тербия (III) и европия (III).



Децимолярные этанольные растворы 1-ацил-3,5-диметилпиразолов готовили по точной навеске препарата. Водные и этанольные растворы хлоридов тербия и европия готовили из их оксидов (99,99 %-ной чистоты) растворением в соляной кислоте с последующим упариванием и растворением в бидистилляте или этаноле. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных.

Для выбора оптимального значения pH, при котором наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, использовали ацетатные буферные растворы (pH = 4 – 8). Контроль pH осуществляли с использованием pH-метра ЭВ-74 со стеклянным электродом. Регистрацию спектров люминесценции проводили на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) с фотоумножителем ФЭУ-79. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя излучение нужной длины волны светофильтрами (для европия – Hg-365, для тербия – УФС-2). Регистрацию люминесценции проводили для сверхчувствительных переходов: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ европия в области 600 – 630 нм, $\lambda_{\max} = 614$ нм и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ тербия – в интервале 530 – 550 нм, $\lambda_{\max} = 545$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что максимальная интенсивность люминесценции для всех исследуемых комплексов наблюдается в растворах с величиной pH = 7. При этом люминесценция лантанидов в комплексах с ацилпиразолами значительно меньше, чем в комплексах с β -дикетонами и ее можно наблюдать только при концентрации катиона - комплексобразователя выше $1 \cdot 10^{-5}$ М ($\approx 1,5$ мкг/мл). На рисунке приведены спектры люминесценции катиона европия(III) в различном лигандном окружении.

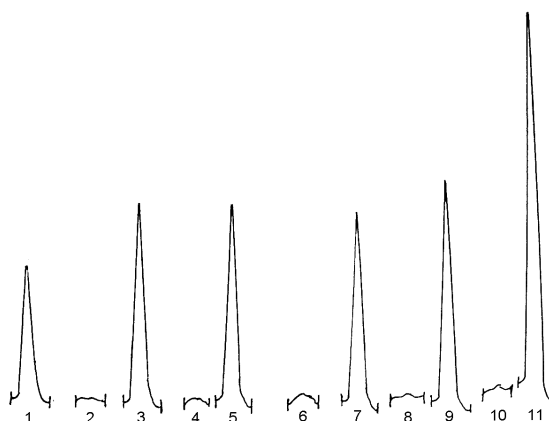


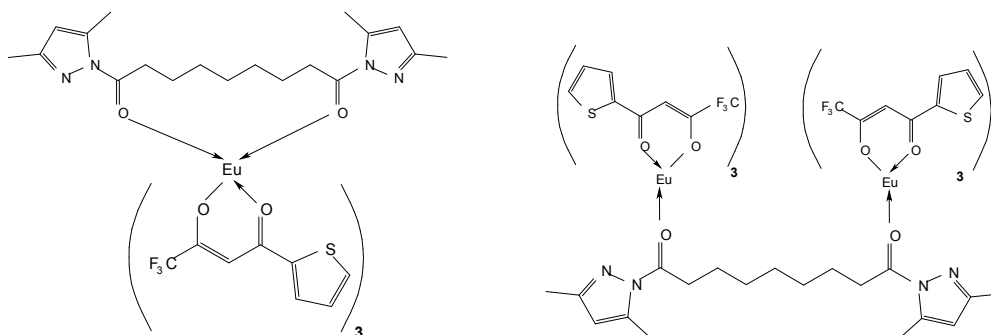
Рис. 1. Спектры люминесценции: 1- теноилтрифторацетоната европия(III), 2,4,6,8,10 – комплексов хлорида европия(III) с L1, L2, L3, L4 и L5 соответственно, 3,5,7,9,11 – гетеролигандных комплексов $\text{Eu}(\text{TТА})_3 \cdot (\text{L1} - \text{L5})$. 1,3,5,7,9,11 – $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-7}$ М, 2,4,6,8,10 – $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

В табл. 1 приведены значения интенсивности люминесценции теноилтрифторацетона европия(III) и гетеролигандных комплексов на его основе.

Таблица 1.
Интенсивность люминесценции (I) теноилтрифторацетоната европия(III) и гетеролигандных комплексов на его основе ($C_{Eu} = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $C_L = 1 \cdot 10^{-4}$ М).

Комплекс	I, отн.ед., в присутствии ацилпиразола					
	-	L1	L2	L3	L4	L5
Eu(TTA) ₃	60	70	76	78	275	1250

Из рисунка и данных табл. 1 видно, что наибольшее усиление интенсивности люминесценции наблюдается при образовании гетеролигандных комплексов европия с ацилпиразолами с длинной алифатической цепочкой (L4 и L5). По-видимому, координируясь катионом металла, эти лиганды препятствуют вхождению в координационную сферу молекул воды, высокочастотные колебания ОН-групп которых (ОН – осцилляторы) эффективно тушат люминесценцию. Наиболее сильно этот эффект проявляется при координации диацилпиразола азелаиновой кислоты, что может быть вызвано наличием в его молекуле двух комплексообразующих группировок. Это позволяет предположить, что данный лиганд занимает два координационных места во внутренней сфере комплекса или же координирует два катиона металла, выполняя мостиковую функцию.



В обоих случаях следует ожидать создания дополнительных стерических препятствий для координации молекул воды и, соответственно, более высокую интенсивность люминесценции за счет снижения безызлучательных потерь энергии.

В табл. 2 приведены значения интенсивности люминесценции тербия и европия в гомо- и гетеролигандных комплексах на основе диацилпиразола азелаиновой кислоты.

Из данных табл. 1 видно, что усиление интенсивности люминесценции Eu(TTA)₃, вызванное присоединением диацилпиразола L5 (21 раз), намного больше по сравнению с ацетилацетонатом тербия (1,2 раза). Возможно, что катион

тербия(III), имеющий меньший радиус по сравнению с ионами европия(III), образует с ацилпиразолами менее прочные комплексы.

Таблица 2.

Интенсивность люминесценции (I) катионов тербия(III) и европия(III) в гомо- и гетеролигандных комплексах с β-дикетонами и диацилпиразолом азелаиновой кислоты ($C_{Tb, Eu} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{L5} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Комплекс	I, отн.ед.	Комплекс	I, отн.ед.
TbCl ₃ ·L5	2	EuCl ₃ ·L5	1
Tb(AA) ₃	36	Eu(TTA) ₃	60
Tb(AA) ₃ ·L5	43	Eu(TTA) ₃ ·L5	1250

При попытке выделить гетеролигандные комплексы европия в чистом виде получены вязкие масла, для которых наблюдается увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с исходным β-дикетонатом от 9,3 раза для L1 до 30 раз для L5.

ВЫВОД

Изучена люминесценция β-дикетонатов тербия(III) и европия(III) в условиях образования гетеролигандных комплексов с 1-ацил-3,5-диметилпиразолами. Для теноилтрифторацетоната европия(III) зафиксировано многократное (до 30 раз) увеличение интенсивности люминесценции при координации диацил-бис-3,5-диметилпиразола азелаиновой кислоты.

Список литературы

1. Каткова М. А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарев // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. - № 12. – С. 1194-1214.
2. Кузьмина Н. П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н. П. Кузьмина, С. В. Елисеева // Журн. неорганической химии. – 2006 – Т. 51. - № 1. – С. 80-96.
3. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов / [под ред. В.И. Спицина и Л.И. Мартыненко]. – М.: Наука, 1985. – 241 с.
4. Crosby G. A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freman // J. Phys. Chem. - 1962. - Vol. 66. - № 12. – P. 2493 – 2499.
5. Синтезы гетероциклических соединений. Выпуск 5. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1960, С. 72-73.

Мешкова С.Б., Топилова З.М., Шульгин В.Ф., Абхаирова С.В. Дослідження люмінесценції гетеролігандних комплексів β-дикетонатів тербію(III) і європію(III) з ацилпіразолами // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 176-181.

Описано результати дослідження гетеролігандних комплексів ацетилацетонату тербію(III) і теноілтрифторацетонату європію(III) з ацилпіразолами. Встановлено, що утворення комплексу теноілтрифторацетонату європію з діацилпіразолом азелаїнової кислоти приводить до 20-30 кратного збільшення інтенсивності випромінювання.

Ключові слова: тербій (III), європій (III), β-дикетонати, люмінесценція.

Meshkova S.B., Topilova Z.M., Shul'gin V.F., Abkshasrova C.V. Investigation of the luminescence of the mixed-ligand complexes of terbium (III) and europium (III) β -diketonates with acylpirazoles // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 176-181.

The investigation results of the mixed-ligand complexes terbium (III) acetylacetonate and europium (III) thenoyltrifluoroacetate with acylpirazoles were shown. There was found that formation of complex of europium (III) thenoyltrifluoroacetate with aselainic acid bisacylpirazoles lead to 20-30 ones increasing of luminescence intensity.

Keywords: terbium (III), europium (III), β -diketonates, luminescence.

Поступила в редакцию 25.04.2009 г.

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ДИАЦИЛГИДРАЗОНОВ 5-МЕРКАПТО-3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4- ФОРМИЛПИРАЗОЛА

Шульгин В.Ф., Обух А.И., Зуб В.Я.

Синтезированы и исследованы биядерные комплексы меди (II) с диацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот и 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола. Обнаружено, что в спейсерированных димерах с алифатическим мостиком, содержащим три или четыре метиленовых звена, реализуются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Наиболее ярким проявлением данного взаимодействия является наблюдение в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 и константой порядка 35 Гс.

Ключевые слова: медь (II), 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразол, диацилгидразоны, спектры ЭПР, СТС.

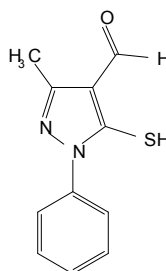
ВВЕДЕНИЕ

В литературе описан ряд биядерных комплексов меди(II), в которых реализуются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, разделенными цепочкой σ -связей. Наиболее ярким проявлением взаимодействий данного типа является наблюдение в спектрах ЭПР семи линий сверхтонкой структуры (СТС) как следствие взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Обычно семь линий СТС наблюдаются в спектрах ЭПР спейсерированных димеров с алифатическим мостиком, содержащим от одного до четырех метиленовых звеньев [1, 2]. Переход к биядерным комплексам с пентаметиленовым спейсером подавляет обменные взаимодействия, и в спектре ЭПР наблюдается сигнал из четырех линий СТС, характерный для моноядерных комплексов меди(II).

Недавно нами был описан новый тип спейсерированных димеров меди(II), синтезированных на основе диацилгидразонов предельных дикарбоновых кислот и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола, а также его *para*-хлорзамещенного аналога [3, 4]. Исследование комплексов данного типа методами спектроскопии ЭПР показало, что в отличие от изученных ранее спейсерированных димеров, в биядерных комплексах 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола подавление слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) наблюдается уже при наличии трех метиленовых групп. При введении атома хлора в бензольное кольцо обменные взаимодействия через цепочку σ -связей алифатического спейсера.

полностью подавляются.

Задачей настоящей работы является исследование спейсерированных биядерных комплексов на основе 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола. Можно было ожидать, что замена гидроксильной группы на тиольную заметным образом скажется на проводимости обменных взаимодействий через полиметиленовый спейсер.



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

5-Меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразол получен по методике, описанной в [5]. Ацилдигидразоны получены следующим методом. К суспензии 10 ммоль дигидразида в 50 мл метанола добавили 22 ммоль 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола и 1 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 4 часов. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли этанолом и высушили на воздухе. Полученные ацилдигидразоны представляют собой светло-желтые кристаллические вещества с температурой плавления выше 260 °С. Строение соединений было подтверждено ИК-спектрами и выборочно ПМР-спектрами. Выход 40-75 % от теоретического в расчете на дигидразид.

Синтез исследуемых координационных соединений осуществлен методом, разработанным ранее для спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот. К раствору соответствующего ацилдигидразона (5 ммоль) в 50 мл метанола добавили 11 ммоль моногидрата ацетата меди(II) и 1 мл пиридина. Реакционную смесь перемешивали до растворения кристаллов соли (3-5 часов). Осадок отфильтровали, промыли водой, затем этанолом и высушили на воздухе. Полученные вещества растворили в 5-10 мл пиридина, отфильтровали и упарили при комнатной температуре. Соединения представляют собой мелкокристаллические вещества серо-зеленого цвета, не растворимые в воде, хорошо растворимые в пиридине. Выход продуктов реакции составляет 70-90 % от теоретического. Несмотря на неоднократные попытки, не удалось получить комплексы на основе ацилдигидразонов малоновой и янтарной кислоты.

По данным элементного и термического анализа состав синтезированных комплексов отвечает формуле $Cu_2L^n \cdot 2Py \cdot mH_2O$ (где H_4L – соответствующий ацилдигидразон, вторая цифра в номере соединения указывает число метиленовых звеньев в алифатическом спейсере).

$\text{Cu}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{Py} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.3). Найдено (%): Cu – 13,30; N – 13,24; C 47,65; H – 4,60. Для $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_7\text{S}_2$ вычислено (%): Cu – 13,64; N – 14,03; C 47,61; H – 4,52. (ν_{\max} , cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ – 1610; $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ – 1500.

$\text{Cu}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{Py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.4). Найдено (%): Cu – 13,74; N – 15,11; C 48,85; H – 5,42. Для $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$ вычислено (%): Cu – 13,70; N – 15,12; C 49,10; H – 4,80. (ν_{\max} , cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ – 1620; $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ – 1500.

$\text{Cu}_2\text{L}^5 \cdot 2\text{Py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.5). Найдено (%): Cu – 13,20; N – 14,60. C 51,06; H – 4,79. Для $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$ вычислено (%): Cu – 13,76; N – 15,12; C 50,70; H – 4,75. (ν_{\max} , cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ – 1620; $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ – 1500.

Термогравиметрические записаны на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 °С/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr, исследованы в диапазоне 4000-400 cm^{-1} на фурье-спектрофотометре "Nicolet Nexus 470". Спектры ЭПР получены на спектрометре CMS 8400 фирмы ADANI (Беларусь) в X-диапазоне при концентрации комплексов $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве растворителя использован пиридин. Теоретическое моделирование спектров выполнено с помощью комплекса программ, описанного в монографии [6]. Параметры спектров ЭПР определены при сравнении экспериментальных спектров с теоретическими, построенными путём суммирования формы линий индивидуальных переходов, центрированных вокруг резонансного поля (H_p). В качестве функции формы линий использовалась сумма функции Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавались выражением

$$\Delta H_p(i) = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2$$

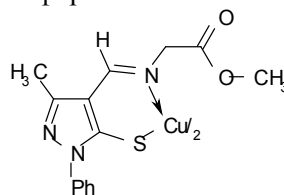
где m_i – проекция ядерного спина; α , β и γ – параметры ширины линии.

При моделировании спектров, содержащих СТС из семи линий, учитывался также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе

$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_{11} - m_{12})^2.$$

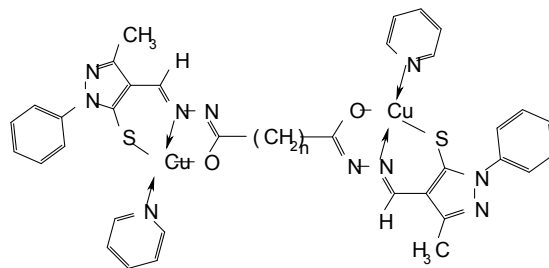
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным 5-гидрокси-3-метил-1-фенил 4-формилпиразол существует в нескольких таутомерных формах [7]. Продукты его взаимодействия с соединениями, содержащими аминогруппу, например, с аминокислотами, существуют в енаминкетонной форме, которая сохраняется при комплексообразовании [8]. В то же время, для серосодержащих аналогов была предложена координация в тиольной форме.



СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ

Результаты проведенных нами исследований позволяют приписать для продуктов реакции ацилдигидразонов 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола с ацетатом меди(II) аналогичный способ координации.



Две молекулы воды слабо координированы и достраивают координационный полиэдр до тетрагональной пирамиды, занимая ее вершину.

По данным термогравиметрического анализа исследуемые соединения устойчивы до температуры 80 – 100 °С, при которой начинается быстрая потеря массы, вызванная удалением молекул воды. Процесс заканчивается при 180-220 °С и сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при температуре 120-150 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит удаление координированных молекул пиридина (130 – 270 °С). Процесс сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при 160 - 200 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к термоокислительной деструкции лиганда, переходящей в процесс выгорания органического остатка, который сопровождается мощным эндоэффектом (максимум на кривой ДТА при 450 - 600 °С) (табл. 1).

Таблица 1.

Данные термогравиметрического анализа комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола

Соединение (№)	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум на кривой ДТА, °С*	Потеря массы, %	Процесс
1.3	100-130	120(-)	8	- 5H ₂ O
	130-240	200(-)	26	- 2Py
	240-790	275(+), 350(+), 550(+), 600(+)	78	Разложение, выгорание
1.4	100-130	120(-)	8	- 4H ₂ O
	130-220	160(-)	26	- 2Py
	290-790	300(+), 450(+), 550(+)	79	Разложение, выгорание
1.5	80-220	105(-), 150(-)	21	-3H ₂ O, - Py
	220-270	230(-)	29	- Py
	270-750	270(+), 550(+)	77	Разложение, выгорание

*) (-) - эндотермический эффект; (+) - экзотермический эффект.

Анализ ИК-спектров соединений **1.3** - **1.5** свидетельствует о переходе лиганда в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах комплексов отсутствует полоса “амид-I”, наблюдаемая в ИК-спектрах свободных ацилдигидразонов при 1640 см^{-1} , и появляются две новые полосы поглощения с максимумами в области $1620\text{-}1610\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания группировки атомов $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$) и 1500 см^{-1} (валентные колебания связи углерод-кислород группы $\text{N}=\text{C}-\text{O}$).

В спектрах ЭПР растворов комплексов **1.3** и **1.4** при $22\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с константой порядка 35 Гс и $g = 2,095 - 2,122$. Увеличение температуры раствора до $70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению разрешения СТС (рис. 1). Параметры эффективного спинового гамильтониана при этом практически не изменяются (табл. 2). Величина g -фактора и константа СТС близки к параметрам спинового гамильтониана аналогичных комплексов меди на основе 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола [3].

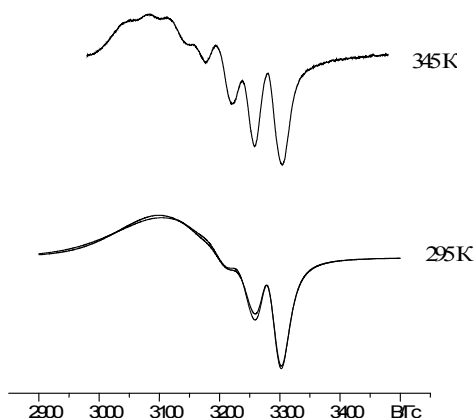


Рис. 1. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.4** при разных температурах (тонкая линия – теоретический спектр).

Появление сверхтонкой структуры от двух эквивалентных ядер меди в виде семи линий с половинным значением константы СТВ в спектрах ЭПР комплексов **1.3** и **1.4** можно объяснить как результат спин-спинового обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Отметим, что подобный сигнал довольно часто наблюдается на линии запрещенного перехода в спектрах ЭПР поликристаллических образцов димерных карбоксилатов меди(II) [9, 10].

Увеличение длины полиметиленовой цепочки приводит к подавлению обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплекса **1.5** наблюдается обычный для мономерных комплексов меди изотропный сигнал из четырех линий СТС с нормальным значением константы (рис. 2). Следует отметить, что в спейсерированных димерах на основе 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола взаимодействия подобного рода подавляются уже при триметиленовом спейсере. Это свидетельствует о том, что введение в координационный полиэдр атома серы способствует увеличению проводимости обменных взаимодействий через алифатический мостик. В пользу данного

предположения свидетельствует также спектр ЭПР раствора комплекса **1.3**, замороженного при 77 К (рис. 3). В области параллельной ориентации слабо просматривается СТС из семи линий от двух эквивалентных ядер меди. Ранее аналогичный сигнал удавалось регистрировать только для спейсерированных димеров с диметиленовым спейсером. Введение еще одной метиленовой группы приводило к появлению слабо разрешенной СТС из четырех линий [1, 2].

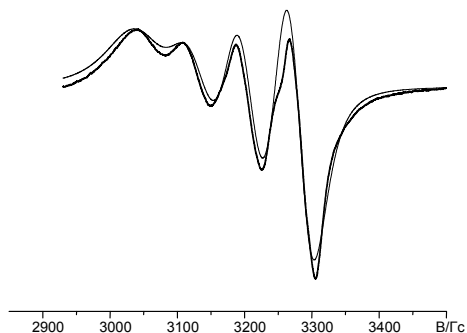


Рис. 2. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.5** при комнатной температуре (тонкая линия – теоретический спектр).

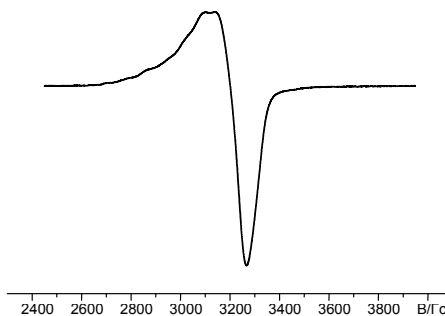


Рис. 3. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.3**, замороженного при 77 К.

Таблица 2.

Параметры спектров ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразола

Соединение (температура)	g	$a_{Cu} \cdot 10^4$, см ⁻¹	Параметры ширины, Гс				σ, %
			α	β	γ	δ	
1.3 (295 К)	2.122	34.8	30.8	14.0	2.7	0.9	3.3
1.3 (345 К)	2.125	36.6	36.0	14.0	2.5	1.0	7.8
1.4 (295 К)	2.095	38.4	44.3	21.7	2.9	3.9	2.2
1.4 (345 К)	2.096	38.9	30.0	10.6	0.6	4.6	5.4
1.5 (295 К)	2.092	68.6	50.4	11.5	3.0	-	4.4

ВЫВОД

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что замена в координационной полиэдре спейсерированных биядерных комплексов меди(II) атома кислорода на атом серы увеличивает проводимость слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами через полиметиленовый спейсер.

Список литературы

- Larin G. M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G. M. Larin, V. F. Shul'gin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2006. - Vol. 51. - Suppl.1. - P. S28-S48.

2. Ларин Г. М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, В. В. Минин, В. Ф. Шульгин // Успехи химии. – 2008. - Т. 77. - № 5. - С. 477–491.
3. Шульгин В. Ф. Спейсерированные димеры меди(II) на основе ацилдигидразонов 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразола / В. Ф. Шульгин, А. И. Обух, В. Я. Зуб // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия “Биология и химия”. – 2006. - Т. 19(58). - № 4. - С. 245-252.
4. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, А. И. Обух // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия “Биология и химия”. – 2006. - Т. 20 (59). - № 4. - С. 172-177.
5. Квитко И. Я. Исследования в области аминотеленовых производных азолов. VIII. Синтез и свойства формильного производного 1-фенил-3-метил-5-тиопиразолона / И. Я. Квитко., Б. А. Порай-Кошиц // ЖОрХ. – 1969. - Т. 5. - № 9. - С. 1685-1692.
6. Ларин Г. М. Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди / Г. М. Ларин, В. В. Минин, Ю. В. Ракитин // Неорган. материалы. - 1994. - Т. 30. - № 11. – С. 1424-1428.
7. Квитко И. Я. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинотелен-5-пиразолона / И. Я. Квитко, Б. А. Порай-Кошиц // ЖОХ. – 1964. - Т. 34. - № 9. - С. 3005-3013.
8. Квитко И. Я. Синтез и строение тридентатных лигандов на основе азотистых производных формилпиразолона и их медных комплексов / И. Я. Квитко, Л. В. Аллам, М. Н. Бобровников [и др.] // ЖОХ. – 1994 – Т.64. – В.4. – С.657-664.
9. Smith T. D. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra / T. D. Smith, J. R. Pilbrow // Coord. Chem. Rev. - 1974. - V. 13. - P.173-278.
10. Яблоков Ю. В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров / Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, Л. В. Мосина. - М.: Наука, 1988. – 181 с.

Шульгин В.Ф., Е.Б. Обух А.И., Зуб В.Я. Спейсеровані біядерні комплекси купрум(II) на основі діацилгідразонів 5-меркапто-3-метил-1-феніл-формілпіразолу // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 182-188.

Синтезовано та досліджено біядерні комплекси купрум(II) з діацилгідразами аліфатичних дикарбонових кислот і 5-меркапто-3-метил-1-феніл-4-формілпіразолу. Знайдено, що в спейсерованих димерах з аліфатичним містком, які мають три або чотири метиленових ланцюга, реалізуються слабкі обмінні взаємодії між парамагнітними центрами. Найбільш яким проявом цієї взаємодії є спостереження у спектрах ЕПР надтонкої структури з сьомі ліній з співвідношенням інтенсивності 1:2:3:4:3:2:1 і константою порядку 35 Гс.

Ключові слова: купрум(II), 5-меркапто-3-метил-1-феніл-4-формілпіразол, діацилгідразони, спектри ЕПР, НТС.

Shul'gin V.F., Obuch A.I., Zub.V.Ya. Spacer-armed binuclear copper(II) complexes with 5-mercapto-3-methyl-1-phenyl-pirazole // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 182-188.

The copper(II) binuclear complexes with aliphatic dicarboxylic acids and 5-mercapto-3-methyl-1-phenyl-pirazole diacylhydrazones has been synthesized and investigated. For spacer-armed dimers with two or three methylene bridge the weak long-range coupling was found. The observing of seven lines hyperfine structure with 1:2:3:4:3:2:1 intensity ratio and constant as 35 G is a most bright show of this phenomena.

Keywords: copper(II), 5-mercapto-3-methyl-1-phenyl-pirazole, diacylhydrazones, EPR spectra, HFS.

Поступила в редакцію 15.05.2009 г

УДК 546.562 + 547.288.3 + 548.737

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ТРИАДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ТРИС(САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНОМ) 1,3,5-БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Гуртовой Р.И., Певзнер Н.С., Конник О.В.

Описан синтез и результаты рентгеноструктурного анализа триадерного комплекса меди(II) с триацилгидразоном тримезиновой кислоты и салицилового альдегида состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pu}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Кристаллы триклинные: $a = 11.7940(4)$, $b = 13.7241(5)$, $c = 15.8993(6)$ Å, $\alpha = 107.4120(10)$, $\beta = 94.2900(10)$, $\gamma = 105.5650(10)$ пространственная группа P-1, $Z = 2$. Число симметрично независимых отражений $s\ 2\sigma(I) > 2\ 7636$, $R = 0.0465$; $R_w = 0.1198$. Установлено, что исследуемое соединение имеет триадерное строение и содержит в элементарной ячейке две молекулы $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pu}]$, связанные в димер за счет феноксильных мостиков. Атомы меди структурно неэквивалентны и пространственно разделены. Расстояния между атомами меди составляют 9,414, 9,371 и 9,667 Å соответственно. В кристаллической структуре реализуются стеклинг-взаимодействия между плоскими квадратными координационными полиэдрами атомов меди.

Ключевые слова: медь(II) комплексы, триацилгидразоны, кристаллическая структура, салицилиденгидразон.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе описана молекулярная и кристаллическая структура ряда биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, особенностью которых является реализация слабых обменных взаимодействий, проводимых через алифатический спейсер [1 – 6]. Значительно менее изучены биядерные комплексы меди с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот [7, 8] и не исследованы триадерные комплексы данного типа. В то же время на примере нитронилнитроксилов было показано, что переход от ароматических бирадикалов к трирадикалам сопровождается изменениями магнитного поведения вещества [9, 10].

Задачей настоящей работы является исследование особенностей молекулярной и кристаллической структуры триадерного комплекса меди(II) с триацилгидразоном 1,3,5-трикарбоновой (тримезиновой) кислоты и салицилового альдегида.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использована 1,3,5-бензолтрикарбоновая (тримезиновая) кислота 99%-ной чистоты (препарат фирмы Merck). Метилловый эфир и тригидразид тримезиновой

кислоты получены по стандартной методике [11]. Исследуемое координационное соединение получено следующим образом. К 1,5 г (6 ммоль) тригидразида тримезиновой кислоты в 30 мл пиридина добавили 2,9 г (24 ммоль) салицилового альдегида и нагревали реакционную смесь при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 часов. Полученный раствор охладили и добавили 100 мл 96%-ного этанола. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. В результате было получено 2,82 г мелкокристаллического вещества белого цвета, которое растворили в 30 мл пиридина, добавили 3,0 г (15 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) и нагревали при перемешивании 3 часа, а затем оставили на сутки. Полученный раствор отфильтровали, а продукт высадили из фильтрата водой. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом и высушили на воздухе до постоянной массы. Полученное вещество растворили в 15 мл пиридина при незначительном нагревании, раствор отфильтровали и упарили в вакуум-эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Получили 3,55 г мелкокристаллического вещества желто-зеленого цвета. Монокристаллы получены при медленной диффузии паров метанола в насыщенный пиридиновый раствор комплекса. Данные элементного и термogrавиметрического анализа соответствуют формуле $Cu_3L \cdot 4Py$, где H_6L – трис(2-гидроксибензоилгидразон) тримезиновой кислоты. Найдено, %: C – 56,50 и 56,77; H 3,91 и 3,93. Для состава $C_{50}H_{38}Cu_3N_{10}O_6$ вычислено, %: C – 56,36; H 3,60.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла с линейными размерами 0,55x0,40x0,12 мм проведено при 173 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, варьирование θ от 2,04 до 28,87°, сегмент сферы $-16 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 21$). Было собрано 26599 отражений, 11829 из которых оказались симметрично независимыми. Кристаллы триклинные: $a = 11,7940(4)$, $b = 13,7241(5)$, $c = 15,8993(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,4120(10)$, $\beta = 94,2900(10)$, $\gamma = 105,5650(10)$ пространственная группа P-1, $Z = 2$. Для состава $C_{51}H_{42}Cu_3N_{10}O_7$ $M = 1097,57 \text{ г/моль}$, $d_{\text{выч}} = 1,563 \text{ г/см}^3$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [12]. В уточнении использовано 7636 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0465$ и $R_w = 0,1198$; $GOF = 0,949$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0,545 и $-0,555 \text{ e/\AA}^3$. Полный набор рентгеноструктурных данных будет депонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа соединение имеет молекулярное строение и содержит моноядерные фрагменты, связанные ароматическим спейсером в триядерный комплекс. Общий вид комплекса и нумерация атомов представлены на рис. 1., наиболее важные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1. Молекула метанола, входящая в состав вещества, не координирована и связана водородной связью с атомом азота одного из хелатных циклов (расстояние O...N

2,89 Å). Слабое связывание молекулы метанола обуславливает легкость ее удаления из кристалла. По этой причине данные элементного анализа лучше соответствуют составу $\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}$, чем $\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Атомы меди структурно неэквивалентны. Расстояния между ними составляют 9,414 Å ($\text{Cu}_2 \dots \text{Cu}_3$), 9,371 Å ($\text{Cu}_3 \dots \text{Cu}_1$) и 9,667 ($\text{Cu}_2 \dots \text{Cu}_1$) Å соответственно. Геометрия координационного полиэдра атома Cu_2 соответствует тетрагональной пирамиде, основание которой образовано донорными атомами ацилгидразона ($\text{O}_4\text{N}_3\text{O}_3$) и атомом азота прочно координированной молекулы пиридина (длина связи $\text{Cu}_2\text{-N}_9$ равна 2.014 Å). Вторая молекула пиридина слабо координирована и ее атом азота образует вершину тетрагональной пирамиды (длина связи $\text{Cu}_2\text{-N}_{10}$ 2.446 Å). Атом меди отклоняется от базальной плоскости в сторону апикального атома азота на 0.127 Å, что типично для комплексов данного типа [1-4]. Пяти- и шестичленные хелатные циклы лежат в практически параллельных плоскостях, диэдральный угол между ними составляет 5.81 °. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и бензольного кольца салицилиденового фрагмента равен 3.44 °. В то же время пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 10,02 °.

Атом меди Cu_3 имеет плоское квадратное окружение и координирует донорные атомы ацилгидразона ($\text{O}_5\text{N}_5\text{O}_6$) и атом азота молекулы пиридина (длина связи $\text{Cu}_3\text{-N}_8$ равна 2.008 Å). Атом меди лежит в плоскости $\text{O}_5\text{N}_5\text{O}_6\text{N}_8$, отклонение от среднеквадратичной плоскости составляет всего 0.006 Å. Пяти- и шестичленные хелатные циклы лежат в параллельных плоскостях, диэдральный угол между ними составляет 4.64 °. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и плоскостью бензольного кольца салицилиденгидразона равен 4.31 °. Пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 6,68 °.

Геометрия атома меди Cu_1 в первом приближении может быть описана как пирамидальная. Координационный полиэдр этого центрального атома образован двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота прочно координированной молекулы пиридина, длина связи $\text{Cu}_1\text{-N}_7$ равна 2,010 Å. Кроме этого атом Cu_1 дополнительно координирует фенольный атом кислорода соседнего комплекса (длина связи $\text{Cu}_1\text{-O}_{1a}$ составляет 2,555 Å). Это взаимодействие приводит к объединению мономерных триядерных комплексов в “димер тримеров” (рис. 2). В centrosимметричном димерном фрагменте Cu_2O_2 атомы меди расположены на расстоянии 3,348 Å, углы CuO_2 и OCuO равны 96,09 и 83,91 ° соответственно. Дополнительная аксиальная координация приводит к более сильному искажению во взаимной ориентации плоскостей хелатных циклов атома меди Cu_1 . Угол между пяти- и шестичленным хелатным циклами составляет 11.18 °. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и бензольного кольца равен 5.50 °. Пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 12,32 °.

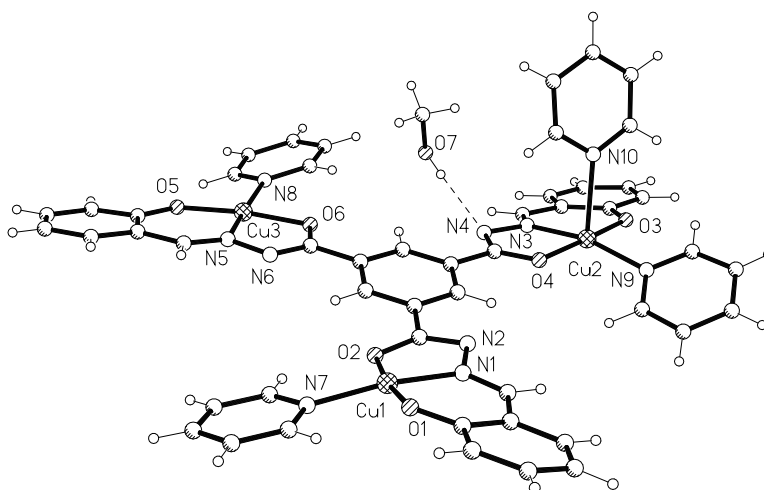


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов комплекса $[\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Длины связей и валентные углы в пределах органических радикалов триацилгидразона и молекул пиридина близки к стандартным [13]. В то же время комплекс характеризуется заметной делокализацией двойных связей в хелатных циклах. Так, длины связей N-N (1,394 – 1,407 Å) и C=N(амид.) (1,289 – 1,300 Å) заметно короче стандартных одинарных связей азот – азот и азот – углерод (1,451 и 1,426 Å соответственно). В то же время связи C=N(гидр.) (1,305 – 1,325 Å) несколько короче связей азот – углерод в молекуле пиридина [14]. Это свидетельствует о высокой степени делокализации связей в пятичленном хелатном цикле и образовании псевдоароматической системы. В комплексах ацилдигидразонов это часто приводит к упаковке хелатных узлов в стопки (стэкинг) за счет сил невалентного π/π -взаимодействия [4,6,8]. В исследуемой структуре молекулы упакованы таким образом, что плоскости хелатных узлов атомов Cu3 двух соседних комплексных молекул, связанных центром симметрии, оказываются сближенными на 3,29 Å с небольшим смещением друг относительно таким образом, что стэкинг-взаимодействие между ними становится возможным. При этом расстояние между атомами меди сокращается до 6,244 Å.

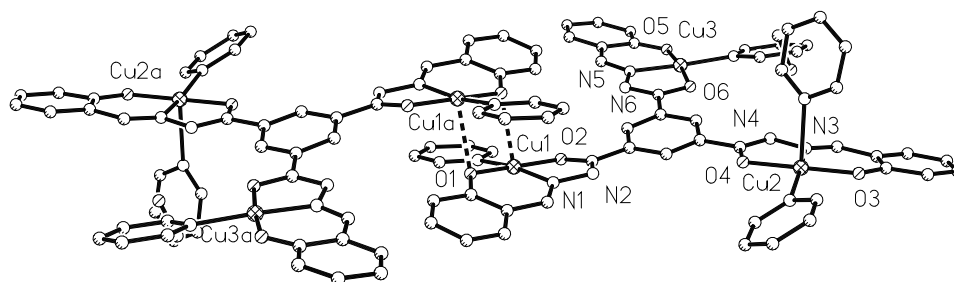


Рис. 2. Димерный фрагмент кристаллической структуры $[\text{Cu}_3\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Таблица 1.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса
[Cu₃L·4Py]·CH₃OH

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Cu1-O1	1.909(2)	O1Cu1O2	172.15(9)
Cu1-O2	1.934(2)	O1Cu1N1	92.39(9)
Cu1-N1	1.935(2)	O2Cu1N1	80.42(9)
Cu1-N7	2.010(2)	O1Cu1N7	92.60(9)
Cu2-O3	1.916(2)	O2Cu1N7	95.03(9)
Cu2-N3	1.918(2)	N1Cu1N7	169.12(10)
Cu2-O4	1.977(2)	O3Cu2N3	93.84(9)
Cu2-N9	2.014(2)	O3Cu2O4	174.19(8)
Cu2-N10	2.446(3)	N3Cu2O4	80.71(9)
Cu3-O5	1.895(2)	O3Cu2N9	91.09(9)
Cu3-N5	1.924(2)	N3Cu2N9	166.70(11)
Cu3-O6	1.936(2)	O3Cu2N10	89.46(10)
Cu3-N8	2.008(3)	O4Cu2N9	93.80(9)
N1-C10	1.284(4)	N3Cu2N10	92.95(10)
N1-N2	1.407(3)	O4Cu2N10	92.82(10)
N2-C7	1.306(4)	N9Cu2N10	99.45(10)
N3-C24	1.283(4)	O5Cu3N5	93.55(10)
N3-N4	1.394(3)	O5Cu3O6	173.21(9)
N4-C9	1.325(4)	N5Cu3O6	81.55(9)

ВЫВОД

Синтезирован триядерный комплекс меди(II) с трис(салицилиденгидразоном) тримезиновой кислоты. Особенности молекулярной и кристаллической структуры комплекса изучены методом прямого рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Larin G. M. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex / G. M. Larin, V. F. Shul'gin, E. A. Samit // *Mendelev Comm.* – 1999. – № 4. – P. 129-130.
2. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной кислоты и трифторацетилацетона / В. Ф. Шульгин, Е. Д. Мельникова, Г. М. Ларин [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия»*. Т. 19 (58). - № 2. - С. 139-143.
3. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2004. - № 5. – С. 740-743.
4. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, А. Н. Чернега [и др.] // *Известия РАН. Серия химическая*. – 2007. - № 2. - С. 229-233.
5. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразоном янтарной и пировиноградной кислоты / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, А. И. Обух // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия»*. – 2006. - Т. 20 (59). - № 2. - С. 136-141.
6. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с

- диацилгидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, А. И. Обух // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2006. – Т. 20 (59). – № 4. – С. 172-177.
7. Шульгин В. Ф. Исследование кристаллической и молекулярной структуры комплекса меди(II) с диацилгидразоном изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, Ю. В. Труш // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2006. – Т. 20 (59). – № 3. – С. 134-141.
 8. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразами бензолдикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, А. Н. Гусев, Ю. В. Труш [и др.] // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. – № 10. – С. 1898-1905.
 9. Пармон В. Н. Стабильные бирадикалы / В. Н. Пармон, А. И. Кокорин, Г. М. Жидомиров. М.: Наука, 1980. – 240 с.
 10. Von Dulong L. Eine stabile Triradikal-Verbindung und ihre ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften / L. Von Dulong, J. S. Kim // Angew. Chem. - 1990. – Bd. 102. -No 4. – S. 403-404.
 11. Беккер Х. Органикум. Практикум по органической химии / Х. Беккер. - М.: Мир, 1992. – Т. 1 – 487 с.
 12. Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
 13. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson [et al] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1987. – Pt. 2. – № 12. – S. 1-19.
 14. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. – 541 с.

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Гуртовой Р.И., Певзнер Н.С., Конник О.В. Синтез і дослідження молекулярної структури триядерного комплексу міді(II) з трис(саліциліденгідразоном) 1,3,5-бензолтрикарбонової кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 189-194.

Описано синтез і результати рентгеноструктурного аналізу триядерного комплексу міді(II) з триацилгидразоном тримезинової кислоти і саліцилового альдегіду складу $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Кристали триклінні: $a = 11.7940(4)$, $b = 13.7241(5)$, $c = 15.8993(6)$ Å, $\alpha = 107.4120(10)$, $\beta = 94.2900(10)$, $\gamma = 105.5650(10)$ просторова група P-1, $Z = 2$. Число симетрично незалежних відбитків з $2\sigma(I) > 2$ 7636, $R = 0.0465$; $R_w = 0.1198$. Встановлено, що досліджувана сполука має триядерну будову і містить у елементарній комірці дві молекули $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$, пов'язані у димер за рахунок фенокисильних містків. Атоми міді є структурно нееквівалентними і просторово розділені. Відстані між атомами міді складають 9,414, 9,371 і 9,667 Å відповідно. У кристалічній структурі реалізуються стекінг-взаємодії між плоскими квадратними координаційними поліедромі атомів міді.

Ключові слова: мідь(II) комплекс, триацилгидразон, кристалічна структура, саліциліденгідразон.

Shul'gin V.F., Rusanov E.B., Gurtovoy R.I., Pevzner N.S., Konnic O.V. Synthesis and molecular structure investigation of the trinuclear copper(II) complex of the tris(salicylidenedehydrazone) of 1,3,5-benzene tricarboxylic acid // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 189-194.

The synthesis and results of X-ray investigation of the trinuclear copper(II) complex of the triacylhydrazone of trimesic acid with the composition of $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ were shown. It was found that crystals are triclinic: $a = 11.7940(4)$, $b = 13.7241(5)$, $c = 15.8993(6)$ Å, $\alpha = 107.4120(10)$, $\beta = 94.2900(10)$, $\gamma = 105.5650(10)$ Space group P-1, $Z = 2$. Number of the symmetrically independent reflections with $2\sigma(I) > 2$ is 7636, $R = 0.0465$; $R_w = 0.1198$. The complexes have a trinuclear structure and consist of two $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$ molecules connected in the dimer by phenoxy bridges. Copper atoms are non-equivalent. Copper ... copper distances are 9,414, 9,371 and 9,667 Å respectively. The staking with square polyhedrons of copper atoms is detected in crystal.

Keywords: copper (II) complexes, diacylhydrazine, crystalline structure, salicylidenedehydrazine.

Поступила в редакцію 11.04.2009 г

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С БИС(САЛИЦИЛИДЕН)ГИДРАЗОНАМИ 1,4- БЕНЗОЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,4-ЦИКЛОГЕКСАН- ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Труш Ю.В.

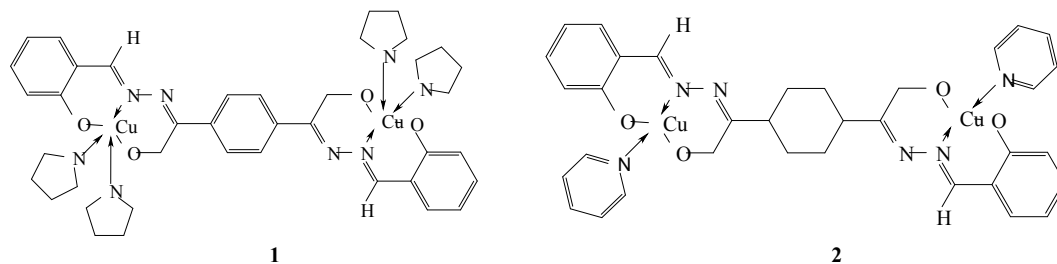
Методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами 1,4-бензолдикарбонической кислоты и 1,4-циклогександикарбонической кислоты. Комплекс на основе бис(салицилиден)гидразона 1,4-бензолдикарбонической кислоты состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pitolidine}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$: кристаллы моноклинные, $a = 15.5142(7)$, $b = 13.8784(6)$, $c = 17.8873(8)$ Å, $\beta = 91.990(2)^\circ$. Пространственная группа C2/c, $Z = 4$. Число симметрично независимых отражений 4269, $R = 0.0303$; $R_w = 0.0827$. Комплекс имеет молекулярное строение и содержит два эквивалентных атома меди, расположенных на расстоянии 11,021 Å друг от друга. Координационный полиэдр атома меди имеет геометрию тетрагональной пирамиды. Комплекс на основе бис(салицилиден)гидразона 1,4-циклогександикарбонической кислоты состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Pu}]$: кристаллы триклинные, $a = 8.1852(4)$, $b = 8.5157(5)$, $c = 11.6553(7)$ Å, $\alpha = 80.678(3)$, $\beta = 70.041(4)$, $\gamma = 74.803(3)^\circ$. Пространственная группа P-1, $Z = 1$. Число симметрично независимых отражений 3053, $R = 0.0395$; $R_w = 0.0917$. Комплекс имеет молекулярное строение и содержит два эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 10,772 Å друг от друга. Координационный полиэдр атома меди имеет квадратную геометрию.

Ключевые слова: медь(II), ацилдигидразоны, 1,4-бензолдикарбоническая кислота, 1,4-циклогександикарбоническая кислота, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе описаны результаты рентгеноструктурного анализа нескольких типов спейсерированных биядерных комплексов меди(II) с полиметиленовым спейсером [1 – 4], в том числе синтезированных на основе ацилдигидразонов предельных дикарбонических кислот [5 – 9]. Значительно менее изучены структурные особенности биядерных комплексов меди на основе ацилдигидразонов ароматических дикарбонических кислот [10], в то время как спейсерированные димеры с ароматическим спейсером изучены довольно подробно, поскольку соединения данного типа широко используются при конструировании молекулярных магнитов [11].

Задачей настоящей работы является исследование особенностей молекулярной и кристаллической структуры внутрикомплексных соединений меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами 1,4-бензолдикарбонической кислоты (соединение 1) и 1,4-циклогександикарбонической кислоты (соединение 2).



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ацилдигидразоны и комплексы на их основе получены по описанной нами ранее методике [10]. Монокристаллы выращены перекристаллизацией из смеси метанол – пирролидин (соединение **1**) или метанол – пиридин (соединение **2**). Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker Smart Apex II ($\text{MoK}\alpha$ – излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [12]. Кристаллографические данные, детали расшифровки и уточнения структур приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что комплекс на основе бис(салицилиден)гидразона 1,4-бензолдикарбоновой кислоты имеет состав $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ и содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 11,021 Å друг от друга. Общий вид молекулы представлен на рис. 1, наиболее важные длины связей и валентные углы сведены в табл. 2.

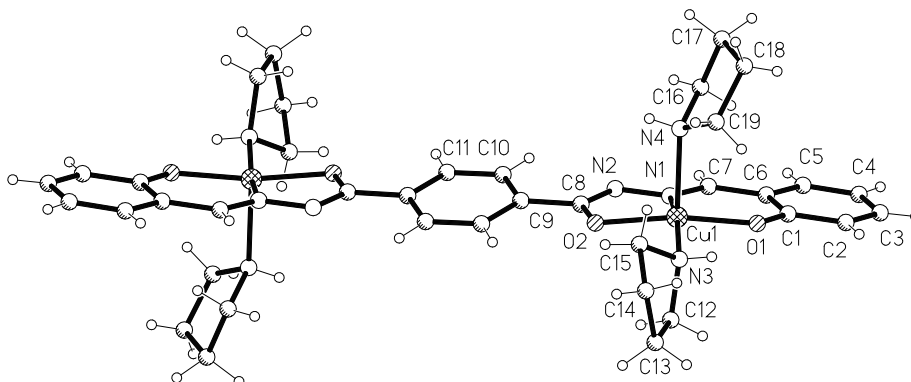


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов комплекса **1**.

Внешнесферная молекула метанола разупорядочена по двум позициям и связана прочной водородной связью с феноксидным атомом кислорода своей или соседней формульной единицы (расстояние $\text{O1}\dots\text{O3}$ составляет 2.663 Å).

Таблица 1.

Кристаллографические данные и детали расшифровки и уточнения структуры комплексов 1 и 2

	1	2
Брутто-формула	C ₃₉ H ₅₄ Cu ₂ N ₈ O ₅	C ₃₂ H ₃₀ Cu ₂ N ₆ O ₄
<i>M_r</i>	841.98	689.70
Размеры кристалла (мм)	0.50x0.25x0.20	0.47x0.20x0.11
Сингония	моноклинная	триклинная
Простр. группа	C2/c	P-1
<i>a</i> (Å)	15.5142(7)	8.1852(4)
<i>b</i> (Å)	13.8784(6)	8.5157(5)
<i>c</i> (Å)	17.8873(8)	11.6553(7)
<i>α</i> (град.)	90.00	80.678(3)
<i>β</i> (град.)	91.990(2)	70.041(4)
<i>γ</i> (град.)	90.00	74.803(3)
<i>Z</i>	4	1
<i>V</i> (Å ³)	3849.0(3)	734.55(7)
Температура (К)	296(2)	296(2)
<i>μ</i> (мм ⁻¹)	1.160	1.497
<i>d</i> (выч.) (г/см ³)	1.453	1.559
<i>λ</i> (Å)	0.71073	0.71073
варьирование <i>θ</i> (град)	1.97 - 27.13	2.49 - 26.92
Измерено рефлексов	17713	7568
Число независимых отражений	4269	3053
<i>R</i>	0.0303	0.0395
<i>R_w</i>	0.0827	0.0917
GOF	1.027	1.047
<i>Δρ</i> , max., min. (e·Å ⁻³)	0.766; -0.306	0.344; -0.324

Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида, основание которой образовано донорными атомами ацилгидразона (2N+O) и атомом азота прочно координированной молекулы пирролидина. Атом азота второй молекулы пирролидина занимает аксиальную позицию, при этом длина связи Cu1N4 (2.324 Å) заметно превышает длину связи Cu1N3 (2.010 Å) и близка к длине связей катиона меди с аксиальным атомом азота молекулы морфолина в комплексах данного типа [6].

Длины связей N1-C7 (1,288 Å) и N2-C8 (1,318 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод-азот (1.277 – 1.280 Å). В то же время связь N1-N2 (1,395 Å) заметно короче стандартной одинарной связи азот-азот (1.451 Å), что типично для комплексов меди(II) с ацилгидразами [5-10] и свидетельствует о частичной делокализации двойных связей в пределах хелатофорной группировки с образованием сопряженной π-системы. Плоскости хелатных циклов заметно отклоняются друг от друга, угол между ними равен 8.1 °. При этом пятичленный металлоцикл заметно перекручен, отклонения атомов O2 и

N2 от плоскости C8N1Cu достигают 0,136 и 0,085 Å соответственно. Бензольное кольцо альдегидного фрагмента лежит в плоскости шестичленного хелатного цикла, угол между их плоскостями составляет 2,2°. В то же время угол между плоскостями пятичленного хелатного цикла и бензольного кольца терефталевой кислоты достигает 10,8°, что свидетельствует о некопланарном их расположении.

Таблица 2.

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω)
в молекуле комплекса 1

Связь	d, Å	Угол	ω, град.
Cu1-N1	1.9302(16)	N1Cu1O1	92.05(6)
Cu1-O1	1.9425(14)	N1Cu1O2	80.98(6)
Cu1-O2	1.9795(13)	O1Cu1O2	166.96(6)
Cu1N3	2.0096(16)	N1Cu1N3	164.55(7)
Cu1N4	2.3239(18)	O1Cu1N3	90.07(6)
N1-C7	1.288(3)	O2Cu1N3	93.80(6)
N1-N2	1.395(2)	N1Cu1N4	97.66(6)
N2-C8	1.313(3)	O1Cu1N4	94.21(6)
O1-C1	1.318(2)	O2Cu1N4	97.63(6)
O2-C8	1.292(2)	N3Cu1N4	97.44(6)
C1-C2	1.411(3)	C7N1Cu1	128.75(14)
		N2N1Cu1	114.61(12)

Атом меди несколько приподнят над основанием тетрагональной пирамиды и отклоняется в сторону аксиального атома азота на 0,230 Å. Длины связей в пределах бензольных колец и координированных молекул пиридина имеют обычные значения [13].

Общий вид молекулы комплекса 2 представлен на рис. 2, наиболее важные длины связей и валентные углы сведены в табл. 3. Комплекс имеет биядерное строение и содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 10,722 Å друг от друга. Координационный полиэдр образован двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина (длина связи Cu1-N3 составляет 2,000 Å).

Длины связей C8-N2 (1.313 Å) C7-N1 (1.291 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод-азот. В то же время связь N1-N2 (1.396 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот. Угол между плоскостями Cu1O1C1C6C7N1 и Cu1N1N2C8O2 равен 5,7°. Шестичленный металлоцикл заметно изогнут, при этом феноксильный атом кислорода выведен из плоскости Cu1N1N2C8 на 0,153 Å. Циклогексановое кольцо имеет конформацию кресла с экваториально расположенными координационными полиэдрами. Плоскость C11C11'C10'C10 практически перпендикулярна плоскости пятичленного хелатного цикла, угол между ними составляет 85,7°

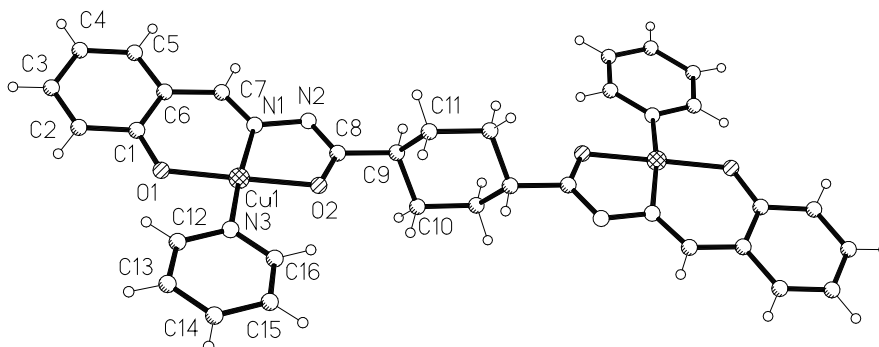


Рис. 2. Общий вид и нумерация атомов комплекса 2.

Таблица 3.

 Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса 2

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Cu1-O1	1.9043(18)	O1Cu1N1	93.10(9)
Cu1-N1	1.915(2)	O1Cu1O2	172.19(8)
Cu1-O2	1.9397(18)	N1Cu1O2	80.98(8)
Cu1-N3	2.000(2)	O1Cu1N3	92.58(9)
N1-C7	1.291(3)	N1Cu1N3	170.34(9)
N1-N2	1.396(3)	O2Cu1N3	94.00(9)
N2-C8	1.313(3)	C7N1Cu1	127.51(19)
N3-C16	1.330(4)	N2N1Cu1	115.26(17)
O1-C1	1.322(3)	C16N3Cu1	121.9(2)
O2-C8	1.289(3)	C12N3Cu1	120.7(2)
C8-C9	1.497(3)	C1O1Cu1	126.08(17)
		C8O2Cu1	110.56(17)

Интересной особенностью кристаллической структуры соединения **2** является упаковка комплексов в полимерные цепи за счет сил гидрофобного невалентного π/π -взаимодействия (стекинг) между координационными полиэдрами. При этом расстояние между плоскостями Cu1O1C1C6C7N1N2C8O2 составляет 3.578 Å, а атомы меди и участвуют в слабом дополнительном взаимодействии с феноксидным атомом кислорода (расстояние Cu1 ... O2' составляет 2.903 Å) (рис. 3). В centrosимметричном димерном фрагменте Cu₂O₂ атомы меди расположены на расстоянии 3,664 Å, которое сильно превосходит обычное расстояние между катионами меди(II) в феноксидных димерах ($\approx 3,0$ Å) [14]. Величины валентных углов CuOCu и OCuO равны 97,13 и 82,87 ° соответственно.

Атом меди выведен из плоскости основания пирамиды в сторону феноксильного атома кислорода на 0,029 Å, что, в общем-то, малохарактерно для координации меди по типу [4+1]. Обычно отклонения центрального атома от плоскости основания пирамиды для комплексов данного лежат в пределах 0,11 – 0,21 Å [3,4].

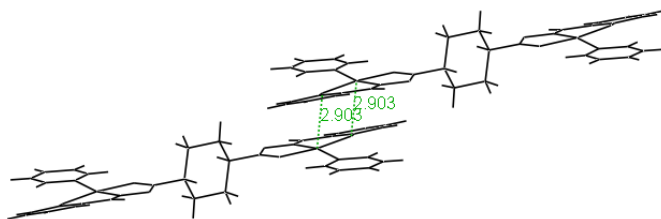


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры комплекса 2.

ВЫВОД

Комплексы меди(II) с бис(салицилиден)гидразами 1,4-бензолдикарбоновой кислоты состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ и 1,4-циклогександикарбоновой кислоты состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$ имеют близкое молекулярное строение, но сильно отличаются организацией кристаллической структуры, что может быть вызвано разной природой растворителя, использованного при выращивании монокристаллов и входящего в состав координационного полиэдра катиона меди(II).

Список литературы

1. Mikuriya M. The Crystal Structures of a Dicopper(II) Complex Containing Two N_4 -Macrocyclic Rings Connected with an Ethylene Chain / M. Mikuriya, K. Hamada, S. Kida // *Bull. Chem. Soc. Japan*. - 1985. - Vol. 58. - № 6. - P. 1839-1840.
2. Foster K. A. EPR Evidence for Magnetic Exchange through a Four-Carbon Aliphatic Bridge in an Binuclear Copper(II) Complex. Single Crystal X-ray Structure of 7,7'-(1,4-butanediyl)-bis{2,12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo-[11.3.1]-heptadeca-1(17),2,11,13,15 pentane}nickel(II)} perchlorate monohydrate / K. A. Foster, D. R. Brown, M. D. Timken [et al] // *J. Coord. Chem.* - 1988. - Vol. 19. - № 1. - P. 123-137.
3. Larin G. M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G. M. Larin, V. F. Shul'gin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. - 2006. - Vol. 51. - Suppl.1. - P. S28-S48.
4. Ларин Г. М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, В. В. Минин, В. Ф. Шульгин // *Успехи химии*. - 2008. - Т. 77 - № 5. - С. 477-491.
5. Ларин Г. М. Структура и спектр ЭПР биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит // *Журн. неорган. химии*. - 2000. - Т. 45. - № 6. - С. 1010-1015.
6. Ларин Г. М. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 2004. - № 5. - С. 740-743.
7. Шульгин В. Ф. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, А. Н. Чернега [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 2007. - № 2. - С. 229-233.

8. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с ацилдигидразоном янтарной кислоты и трифторацетилацетона / В. Ф. Шульгин, Е. Д. Мельникова, Г. М. Ларин [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2006. – Т. 19 (58). – № 2. – С. 139-14.
9. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, А. И. Обух // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2006. – Т. 20 (59). – № 4. – С. 172-177.
10. Ларин Г.М. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, А. Н. Гусев, Ю. В. Труш [и др.] // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. – № 10. – С. 1898-1905.
11. Pardo E. Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective / E. Pardo, R. Ruiz-Garsia, J. Cano [et al] // Dalton Trans. - 2008. - № 21. - P. 2769–2900.
12. Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
13. Allen F. H. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson [et al] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 – 1987. – Pt. 2. - № 12. – S. 1-19.
14. Шульгин В. Ф. Внутрикислотные соединения меди(II) с салицилиденгидразами арилоксикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, К. В. Работягов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39. – № 9. – С. 1486–1492.

Шульгин В.Ф., Русанов Е.Б., Труш Ю.В. Дослідження кристалічної структури биядерних комплексів купрум(II) з біс(саліциліден)гідрозонами 1,4-бензедикарбонової кислоти і 1,4-циклогександикарбонової кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 195-202.

Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено кристалічну структуру комплексу купрум(II) з біс(саліциліден)гідрозонами 1,4-бензедикарбонової кислоти і 1,4-циклогександикарбонової кислоти. Комплекс на основі біс(саліциліден)гідрозону 1,4-бензедикарбонової кислоти складу $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$: кристали моноклінні, $a = 15.5142(7)$, $b = 13.8784(6)$, $c = 17.8873(8)$ Å, $\beta = 91.990(2)^\circ$. Просторова група C2/c, Z = 4. Число симетрично незалежних відбитків 4269, R = 0.0303; $R_w = 0.0827$. Комплекс має молекулярну будову і містить два еквівалентні атоми купрум, розташовані на відстані 11,021 Å один від одного. Координаційний поліедр атому купрум має геометрію тетрагональної піраміди. Комплекс на основі біс(саліциліден)гідрозону 1,4-циклогександикарбонової кислоти складу $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$: кристали трикліні $a = 8.1852(4)$, $b = 8.5157(5)$, $c = 11.6553(7)$ Å, $\alpha = 80.678(3)$, $\beta = 70.041(4)$, $\gamma = 74.803(3)^\circ$. Просторова група P-1, Z = 1. Число симетрично незалежних відбитків 3053, R = 0.0395; $R_w = 0.0917$. Комплекс має молекулярну будову і містить два еквівалентні атоми купрум, розташовані на відстані 10,772 Å один від одного. Координаційний поліедр атому купрум має квадратну геометрію.

Ключові слова: купрум(II), ацилдигідрозони, 1,4-бензедикарбонова кислота, 1,4-циклогександикарбонова кислота, кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз.

Shul'gin V.F., Rusanov E.B. Trush Yu.V. Crystal structures of the binuclear copper(II) complexes with bis(calicyliden)hydrazones of the 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 195-202.

The crystal structures of the binuclear copper(II) complexes with bis(calicyliden)hydrazones of the 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid were investigated by X-Ray method. Complex of the 1,4-benzenedicarboxylic acid bis(calicyliden)hydrazones $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirrolidine}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$: crystals are monoclinic $a = 15.5142(7)$, $b = 13.8784(6)$, $c = 17.8873(8)$ Å, $\beta = 91.990(2)^\circ$. Space group C2/c, Z = 4. Number of unique reflections 4269, R = 0.0303; $R_w = 0.0827$. Complex have a molecular structure and consist of two equivalent copper atoms spaced at 11,021 Å. Copper coordination polyhedron are square pyramidal. Complex of the 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid bis(calicyliden)hydrazones $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}]$: crystals are

triclinic, $a = 8.1852(4)$, $b = 8.5157(5)$, $c = 11.6553(7)$ Å, $\alpha = 80.678(3)$, $\beta = 70.041(4)$, $\gamma = 74.803(3)^\circ$. Space group P-1, $Z = 1$. Number of unique reflections 3053, $R = 0.0395$; $R_w = 0.0917$. Complex have a molecular structure and consist of two equivalent copper atoms spaced at 10,772 Å. Copper coordination polyhedron are square.

Keywords: copper(II), acylhydrazones. 1,4-benzenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, crystal structures, X-Ray analysis.

Поступила в редакцию 28.04.2009 г.

УДК 541:546.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПОЛИСАХАРИДОВ МОРСКИХ ВОДРОСЛЕЙ

Юркова И.Н., Панов Д.А., Рябушко В.И.

Методом оптической спектроскопии исследованы физико-химические свойства наночастиц серебра и показано, что полученные наночастицы обладают узким интервалом распределения по размерам (10 – 20 нм) и сохраняют агрегативную стабильность при длительном хранении и концентрировании.

Ключевые слова: наночастицы серебра, полисахариды, нанобиокомпозицы, спектры поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

Препараты серебра имеют давнюю историю применения в медицине. Однако с появлением антибиотиков интерес к ним заметно снизился. Появление и быстрое распространение антибиотикоустойчивых штаммов, а также влияние антибиотиков на иммунный статус привело к развитию направлений, связанных с разработкой новых препаратов на основе серебра, применяемых для лечения инфицированных ран, противоопухолевых, антибактериальных и фунгицидных препаратов, а также средств для стерилизации и консервирования воды и др. В отличие от антибиотиков, препараты серебра имеют более широкий антибактериальный спектр, не вызывают привыкания, не подавляют иммунную систему, значительно более активны в отношении вирусной и грибковой инфекции [1]. В сравнении с ионным серебром, структурированное серебро, медленно растворяясь в биологических жидкостях, проявляет пролонгированное действие, не вызывая сильного раздражающего и высушивающего эффекта [2].

В настоящее время синтез наноразмерных частиц серебра осуществляется за счет процессов химического восстановления, термолиза, фотолиза, радиационной химии, с использованием различных наностабилизирующих материалов, в основном, синтетического происхождения: твердых матриц, водно-органических эмульсий, растворов макромолекул [3 – 5]. Основными недостатками существующих композиций на основе наносеребра является низкая агрегативная стойкость, полидисперсность и окисление наночастиц серебра при длительном хранении.

Наиболее перспективным в синтезе наночастиц серебра является применение в качестве восстановителей-стабилизаторов доступных природных полимеров – полисахаридов морских водорослей, обладающих широким спектром

биологической активности [6]. Одним из методов исследования физико-химических свойств наночастиц может служить оптическая спектроскопия [7].

В связи с этим цель работы заключалась в исследовании оптических свойств нанобиокмпозитов серебра с полисахаридами морских водорослей методом оптической спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза наночастиц серебра в работе использовали нитрат серебра («х.ч.») и альгинат натрия производства Норвегии, полученный из морских водорослей. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. В условиях эксперимента альгинат являлся восстановителем серебра. Фотовосстановление катионов Ag^+ проводили на воздухе при 20°C в колбах объемом 100 см^3 , изготовленных из пирексового стекла. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250 [6]. Концентрацию наночастиц серебра в исследуемых образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Абсорбционные сигналы регистрировали на атомно-абсорбционном спектрометре AASiN (Perkin Elmer).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-16. Исследование зелей методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе «Hitachi-11» (Япония). Препараты готовили нанесением 1-2 мкл золя на покрытую коллодием медную сетку, которую затем высушивали на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения наночастиц серебра, полученных в водных растворах AgNO_3 и альгината натрия ($\text{pH}=7$) представлены на рис. 1.

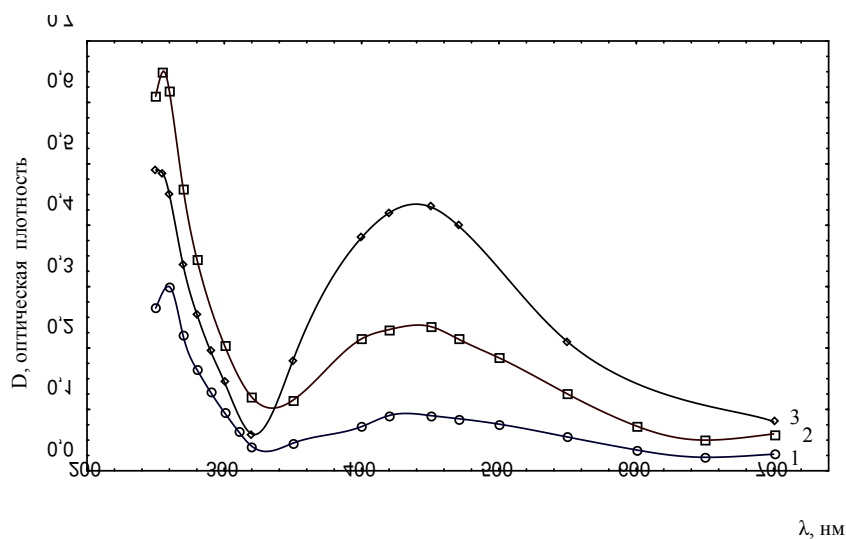


Рис. 1. Влияние концентрации наночастиц серебра в нанобиокмпозитах на спектры оптического поглощения. Концентрация наночастиц серебра: 1 – $1,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $4,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – $9,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Время экспозиции 30 минут.

Для спектров, зарегистрированных через 30 минут после облучения, характерно появление широкой полосы поглощения с двумя максимумами при длине волны 260 нм и 420-460 нм. Увеличение концентрации наночастиц серебра с $1,85 \cdot 10^{-4}$ до $9,25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ не приводило к сдвигам максимумов, однако интенсивность поглощения в области 420-460 нм увеличивалась. Полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=260$ нм может отвечать олигомерным кластерам серебра, а полосы с $\lambda_{\text{макс}} > 450$ нм – агрегатам малых частиц, имеющих диаметр $d=10-20$ нм [8]. Аналогичные спектры были получены при синтезе наночастиц серебра в обратных мицеллах в системе вода – АОТ – алкан [1]. Согласно работе [9] полосу $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм можно отнести к более крупным кластерам состава Ag_{14}^{2+} .

При концентрировании исходного образца наночастиц серебра с концентрацией $1,0$ г/дм³ в 4 раза, а затем его разбавлении наблюдались незначительные изменения в спектрах поглощения без смещения максимумов (рис. 2).

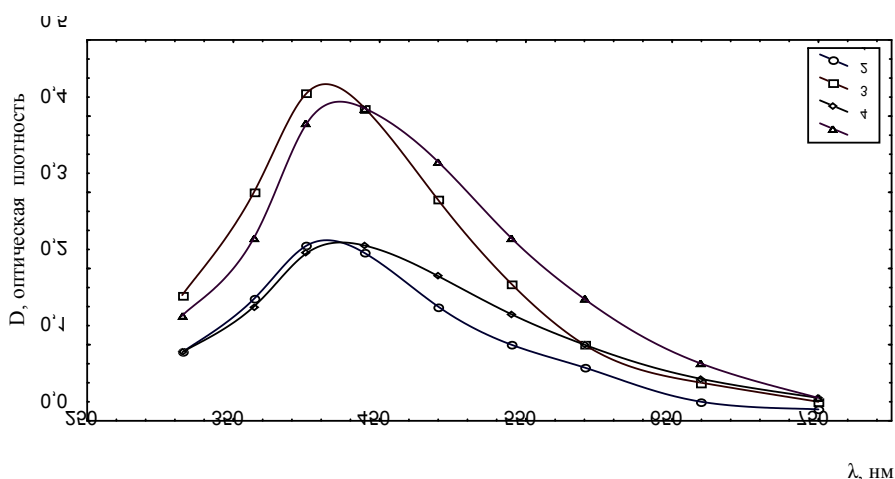


Рис. 2. Спектры оптического поглощения нанобиокомпозигов серебра и альгината натрия в зависимости от степени концентрирования.

Исходный образец – 1, 2; образец после 4-х кратного концентрирования и разбавления – 3, 4. Концентрация наночастиц серебра: 1, 3 - $2,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2, 4 - $4,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Полученные образцы наночастиц серебра были стабильны в течение длительного времени (до 3-х месяцев), о чем свидетельствует отсутствие значительных изменений в их спектрах поглощения (рис. 3). Стабильность наночастиц достигается благодаря тому, что альгинат связывается с частицами и создает вокруг них препятствующую агрегации и росту оболочку

По данным исследованиями просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) размеры сферических наночастиц серебра, образующихся при фотовосстановлении катионов серебра альгинатом натрия, имели узкий интервал распределения по размерам (10 – 20 нм).

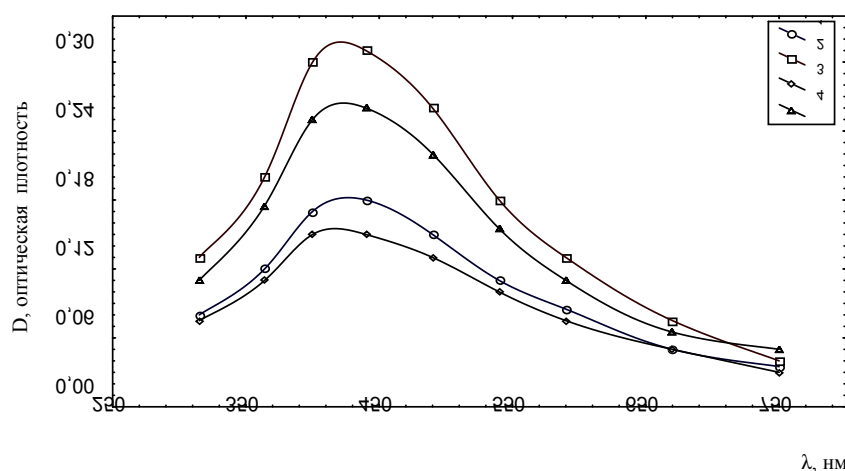


Рис. 3. Спектры оптического поглощения нанобиокомпозитов серебра и альгината натрия: через 1 сутки (1, 2); через 3 месяца (3, 4).
Концентрация наночастиц серебра: 1, 3 - $2,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2, 4 - $4,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

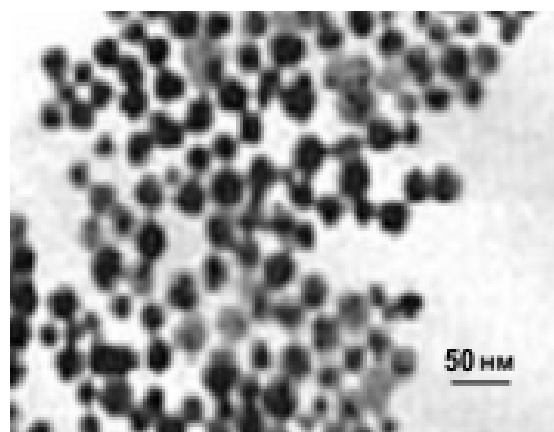


Рис. 4. Микрофотография наночастиц серебра, полученных фотовосстановлением катионов серебра альгинатом натрия.

Таким образом, альгинат натрия может быть использован для получения нанобиокомпозита на основе серебра. Методом оптической спектроскопии исследованы физико-химические свойства наночастиц серебра и показано, что полученные наночастицы обладают узким интервалом распределения по размерам (10–20 нм) и сохраняют агрегативную стабильность при длительном хранении и концентрировании.

ВЫВОД

Методом оптической спектроскопии исследованы физико-химические свойства наночастиц серебра и показано, что полученные наночастицы обладают узким

интервалом распределения по размерам (10 – 20 нм) и сохраняют агрегативную стабильность при длительном хранении и концентрировании

Список литературы

1. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е. М. Егорова, А. А. Ревина, Т. Н. Ростовщикова [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42. - № 5. – С. 332-337.
2. Добродеева Л. К. Лечебные препараты водорослевого происхождения / Л. К. Добродеева. - Архангельск, 1997. – 24 с.
3. Egorova E. M. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin / E. M. Egorova, A. A. Revina // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – Vol. 168. – P. 87-96.
4. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. - 672 с.
5. Копейкин В. В. Водорастворимые наноконпозиты нуль-валентного металлического серебра с повышенной антимикробной активностью / В. В. Копейкин // Доклады АН. – 2001. – Т. 380, № 4. – С. 497-450.
6. Пат. №10539 Україна, МКІ⁷ А61К33/38, А61К31/715. Спосіб отримання водорозчинної бактерицидної композиції, що містить наночастишки срібла / І. М. Юркова, В. Р. Естрела-Льопис, В. І. Рябушко, Л. І. Рябушко. - Пріоритет від 13.05.05. – Надрук. 15.11.05, Бюл. № 11.
7. Ершов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б. Г. Ершов // Рос. хим. ж. – 2001. – Т. XLV. - № 3. – С. 20-38.
8. Ершов Б. Г. Нуклеация серебра при восстановлении водородом в водных растворах, содержащих полифосфат: образование кластеров и наночастиц / Б. Г. Ершов, Е. В. Абхалимов // Колл. журн. – 2007. –Т. 69, № 5. – С. 620-625.
9. Ершов Б. Г. Кластеры серебра: расчеты оптических переходов, образование и свойства / Б. Г. Ершов, Г. В. Ионова, А. А. Киселева // Журн. физической химии. – 1995. – Т. 69, № 2. – С. 260-270.

Юркова І.М., Панов Д.О., Рябушко В.І. Дослідження оптичних властивостей нанобіокомпозитів на основі срібла й полісахаридів морських водоростей // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 203-207.

Методом оптичної спектроскопії досліджено фізико-хімічні властивості наночастинок срібла й показано, що отримані наночастишки мають вузький інтервал розподілу по розмірах (10–20 нм) і зберігають агрегативну стабільність при тривалому зберіганні й концентруванні

Ключові слова: наночастишки срібла, полісахариди, нанобіокомпозити, спектри поглинання.

Yurkova I.I., Panov D.A. and Ryabushko V.I. Studies of nanobiocomposite optical properties on argentums and algae polysaccharides basis // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 203-207.

Physical and chemical properties of argentums nanoparticle by the method of optical spectroscopy was investigated by the method of optical spectroscopy and it is shown that got nanoparticle possess the narrow interval of distributing on sizes (10–20 nm) and save aggregate stability at the protracted storage and concentration.

Keywords: argentums nanoparticle, polysaccharides, nanobiocomposites, absorption spectrums.

Поступила в редакцію 11.05.200 г.

УДК 547.918:543.421/.424:577.112.37

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИТЕРПЕНОВОГО ГЛИКОЗИДА α -ХЕДЕРИНА С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПРОТЕИНОГЕННЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Яковишин Л.А., Гришковец В.И., Рубинсон М.А., Корж Е.Н.

В статье описано получение комплексов тритерпенового гликозида α -хедерина с гидрофильными протеиногенными аминокислотами (аспарагином, аспарагиновой кислотой и гистидином). Комплексообразование подтверждено данными ик-спектроскопии.

Ключевые слова: молекулярный комплекс, тритерпеновые гликозиды, α -хедерин, ик-спектроскопия, аминокислоты.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий широко изучается молекулярное капсулирование различных фармаконов. При этом клатрирование проводят разнообразными веществами, в том числе и сапонинами. Особенно хорошо изучено комплексообразование лекарственных веществ с глицирризиновой кислотой, являющейся для них хорошей транспортной формой [1]. Также получены комплексы стероидных гликозидов с аминокислотами [2 – 4]. Ранее мы сообщали о комплексообразовании тритерпенового гликозида α -хедерина с силденафилом [5], гидрофобными протеиногенными аминокислотами и холестерином [6, 7]. В настоящей статье рассмотрено образование молекулярных комплексов тритерпенового гликозида α -хедерина с аспарагиновой кислотой, аспарагином и гистидином. Ранее комплексы α -хедерина с данными аминокислотами получены не были.

α -Хедерин (сапиндозид А, калопанакс сапонин А), представляющий собой 3-О- α -L-рамнопиранозил-(1→2)-О- α -L-арабинопиранозид хедерагенина, является одним из самых распространенных тритерпеновых гликозидов растений семейства аралиевых (*Araliaceae* Juss.) [8, 9]. Он входит в состав широко известных лекарственных препаратов для лечения кашля геделикса® и проспана®, созданных на основе листьев плюща обыкновенного *Hedera helix* L. [8, 10 – 12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выделение и ТСХ-анализ α -хедерина. Для получения комплексов использовали α -хедерин, выделенный нами из плющей крымского *Hedera taurica* Carr. и канарского *Hedera canariensis* Willd., по методике, приведенной в работах

[13, 14]. Чистоту выделенного гликозида контролировали ТСХ. ТСХ проводили на аналитических пластинках Sorbfil (Российская Федерация) марки ПТСХ-П-А-УФ-254 с размерами частиц силикагеля 5–7 мкм (тип сорбента СТХ-1А). Использовали системы растворителей CHCl_3 – CH_3OH –25 % водный NH_3 (100:20:3 и 100:30:5). Проявитель – 0,2 % раствор *пара*-оксибенальдегида в 2 н. H_2SO_4 [15]. Хроматограммы нагревали до 100 °С. R_f 0.12 и 0.49 (соответственно в указанных выше системах растворителей).

Получение комплексов. Комплексы получали путем смешивания растворов, содержащих по 1 ммоль α -хедерина и аминокислоты (растворитель – смесь 70 % водного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CHCl_3 в соотношении 3:1, по объему). Полученную смесь выдерживали при 50 °С в течение 1,5 часов при постоянном перемешивании. Органические растворители отгоняли в вакууме.

Спектральные данные. ИК-спектры получали на приборе «Specord» IR 75 в таблетках с KBr.

ИК-спектр α -хедерина (KBr, ν , cm^{-1}): 3400 (OH), 2900 (CH), 2840 (CH), 1605 (CO), 1440 (CH_2 , CH_3), 1410 (CO), 1400–1250 (CH_3), 1110 (C–O–C, C–OH), 1040 (C–O–C, C–OH).

ИК-спектр D,L-аспарагиновой кислоты (KBr, ν , cm^{-1}): 3415 (OH), ~3125 (NH_3^+), ~2990 (CH), 2930 (CH), 2845 (CH), 2250 (NH_3^+), 2150 (NH_3^+), 1950 (NH_3^+), 1900 (NH_3^+), 1670 (CO, аминокислотная полоса 1 – NH_3^+), 1600 (COO^-), 1475 (аминокислотная полоса 2, NH_3^+), 1415 (COO^-), 1300 (CO), 1195 (C(CO)O), 1125 (NH_3^+), 1060 (CN), 880 (CN), 840 (CH), 470 (NH_3^+).

ИК-спектр комплекса α -хедерина и D,L-аспарагиновой кислоты (KBr, ν , cm^{-1}): 3420 (OH), 2915 (CH), 2840 (CH), 2235 (NH_3^+), ~1890 (NH_3^+), 1670 (CO, аминокислотная полоса 1 – NH_3^+), 1620–1590 (COO^-), 1505 (аминокислотная полоса 2, NH_3^+), 1440 (COO^-), 1370 (CO), 1400–1250 (CH_3), 1115 (C–O–C, C–OH), 1040 (C–O–C, C–OH).

ИК-спектр L-аспарагина (KBr, ν , cm^{-1}): 3440 (NH), 3350 (NH), ~3080 (NH_3^+), 2930 (CH), ~2630 (NH_3^+), 2500 (NH_3^+), 2215 (NH_3^+), 2120 (NH_3^+), 2000 (NH_3^+), 1650 (Амид I – CO-NH_2 , аминокислотная полоса 1 – NH_3^+), 1600 (COO^-), 1525 (Амид II – CO-NH_2), 1500 (аминокислотная полоса 2, NH_3^+), 1415 (COO^-), 1395 (CH, CN), 1340 (CO), 1285 (CH), 1220 (C(CO)O), 1125 (NH_3^+), 1050 (CN), 870 (CN), 820 (CH), 780 (CH, COO^-), ~650 (NH), 500 (NH_3^+).

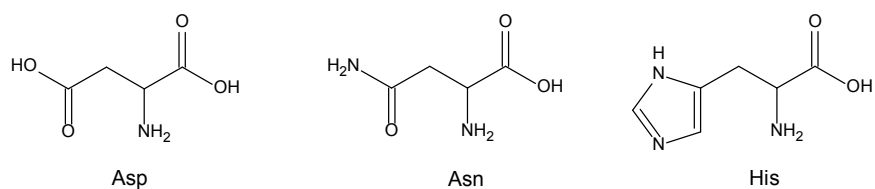
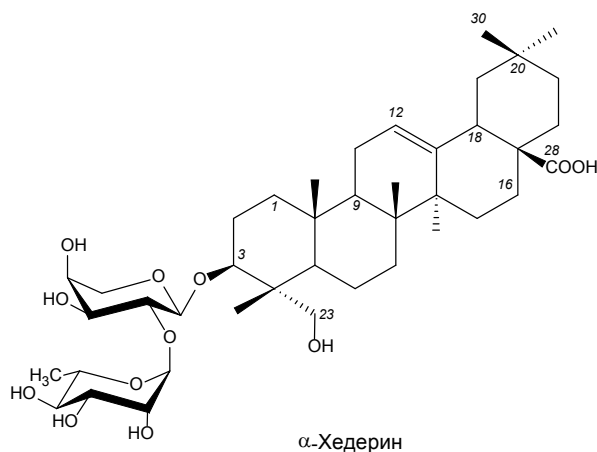
ИК-спектр комплекса α -хедерина и L-аспарагина (KBr, ν , cm^{-1}): ~3380 (связанная NH, OH), 3190 (связанная NH), ~3070 (NH_3^+), 2900 (CH), 2840 (CH), 2665 (NH), 1640 (Амид I – CO-NH_2 , аминокислотная полоса 1 – NH_3^+), 1610 (COO^-), 1565 (Амид II – CO-NH_2), 1495 (аминокислотная полоса 2 – NH_3^+), 1440 (CH_2 , CH_3), 1400 (COO^-), 1220 (C(CO)O), 1110 (C–O–C, C–OH), 1040 (C–O–C, C–OH), 510 (NH_3^+).

ИК-спектр L-гистидина (KBr, ν , cm^{-1}): ~3000 (NH, NH_3^+ , CH), 2555 (NH_3^+), 2285 (NH_3^+), 2140 (NH_3^+), 2080 (NH_3^+), 2000 (NH_3^+), 1675 (аминокислотная полоса 1 – NH_3^+), 1605 (COO^-), 1550 (колебания кольца, аминокислотная полоса 2 – NH_3^+), 1440 (колебания кольца), 1400 (COO^-), 1320 (колебания кольца), 1300 (CH), 1240 (C(CO)O), 1120 (NH_3^+), 1050 (CN), 960 (CH), 830 (CH), 525 (NH_3^+).

ИК-спектр комплекса α -хедерина и L-гистидина (KBr, ν , cm^{-1}): ~ 3400 - 3300 (OH, NH), 2910 (CH), 2845 (CH), 1980 (NH_3^+), 1670 (аминокислотная полоса 1 – NH_3^+), 1615 (COO^-), 1550 (колебания кольца, аминокислотная полоса 2 – NH_3^+), 1440 (колебания кольца), 1390 (COO^-), 1110 (C–O–C, C–OH), 1035 (C–O–C, C–OH), 840 (CH), 520 (NH_3^+).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

α -Хедерин выделяли из плющей крымского *Hedera taurica* Carr. и канарского *Hedera canariensis* Willd. Сухие листья плюща после измельчения обезжиривали смесью хлороформа и бензола. Гликозиды экстрагировали 90 % водным изопропиловым спиртом. Полученную сумму экстрактивных веществ разделяли на SiO_2 при элюировании смесью хлороформ – этанол, насыщенной водой. Дополнительную очистку и хроматографическое разделение тритерпеновых гликозидов выполнили на силикагеле «Silpearl». Комплекс аминокислот и α -хедерина получали путем смешивания эквимольных количеств веществ. Взаимодействие аминокислот с α -хедерином подтверждали данными ИК-спектроскопии.



В ИК-спектре тритерпенового гликозида α -хедерина найдены сигналы ионизированной группы COOH агликона, ассоциированных OH -групп углеводов остатков и колебания CH -связей. Полоса поглощения тризамещенной двойной связи хедерагенина перекрыта интенсивным пиком поглощения CO -группы [16].

Спектры аминокислот содержат сигналы, характерные для цвиттер-ионной формы аминокислот [16 – 19]: множество полос поглощения до 2000 см^{-1} (валентные колебания NH_3^+), комбинационная полоса около 2000 (асимметричные деформационные и крутильные колебания NH_3^+), аминокислотные полосы 1 и 2 (асимметричные и симметричные деформационные колебания NH_3^+), симметричные и асимметричные валентные колебания COO^- .

При образовании комплекса гликозида и гистидина в ИК-спектре наблюдается уменьшение частот поглощения симметричных валентных колебаний групп COO^- . Так, для гликозида смещение составляет -20 см^{-1} , а для аминокислоты – -10 см^{-1} . Также изменяется и положение полос поглощения асимметричных валентных колебаний этих групп. Комбинационная полоса NH_3^+ в спектре комплекса сместилась до 1980 см^{-1} . Такие изменения спектральных данных можно объяснить электростатическими взаимодействиями цвиттер-ионной формы гистидина и карбоксилата гликозида.

В ИК-спектре комплекса аспарагина и гликозида полосы поглощения, характерные для первичного амида, имеют низкие значения (3380 и 3190 см^{-1}), что соответствует связанной аминогруппе в CO-NH_2 [16]. При этом частоты поглощения в спектре индивидуальной аминокислоты соответствуют свободной амидогруппе [16]. Очевидно, это указывает на участие амидогруппы аспарагина в образовании дополнительных водородных связей с OH -группами α -хедерина в комплексе. Кроме того, полоса поглощения OH -групп гликозида в комплексе смещается в сторону меньших частот, и наблюдается смещение полосы Амид I на -10 см^{-1} , что также свидетельствует об образовании межмолекулярных водородных связей с участием амидной NH_2 -группы аспарагина. Наоборот, ассоциация вызывает сдвиг полосы Амид II в сторону больших частот, что согласуется с литературными данными [16]. В комплексе аспарагин–гликозид это смещение составляет 40 см^{-1} . При комплексообразовании также отмечено изменение частот поглощения групп COO^- .

В образовании комплекса аспарагиновой кислоты и гликозида участвуют группы COO^- агликона и NH_3^+ аминокислоты, что подтверждается смещением аминокислотной полосы 2 в комплексе до 1505 см^{-1} и карбоксилата в область 1620 – 1590 см^{-1} . Комбинационная полоса NH_3^+ в спектре сместилась до $\sim 1890\text{ см}^{-1}$. Положение полосы асимметричного валентного колебания β -карбоксильной группы COOH аминокислоты при комплексообразовании не изменяется. Ее поглощение найдено при 1670 см^{-1} .

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены комплексы тритерпенового гликозида α -хедерина с гистидином, аспарагином и аспарагиновой кислотой.
2. Комплексообразование α -хедерина с аминокислотами подтверждено данными спектроскопии ИК.
3. В межмолекулярном взаимодействии аминокислот и гликозида в основном участвуют ионизированная карбоксильная группа агликона хедерагенина и группа NH_3^+ цвиттер-ионной формы аминокислоты.

4. Ассоциация аспарагина и гликозида дополнительно осуществляется за счет водородных связей.

Список литературы

1. Толстикова Т. Г. На пути к низкодозным лекарствам / Т. Г. Толстикова, А. Г. Толстиков, Г. А. Толстиков // Вестник РАН. – 2007. – Т. 77. - № 10. – С. 867-874.
2. Пилипенко В. В. Взаємодія стероїдних глікозидів з амінокислотами: дослідження методом плазменно-десорбційної мас-спектрометрії / В. В. Пилипенко, С. О. Аксьонов, О. М. Калінкевич [и др.] // Биополимеры и клетка. – 2000. – Т. 16/- № 3. – С. 212-219.
3. Pilipenko V. V. Mass spectrometry study of plant steroid glycosides and their interactions with biomolecules / V. V. Pilipenko, L. F. Sukhodub // Биополимеры и клетка. – 2002. – Т. 18. - № 2. – С. 139-141.
4. Pilipenko V. V. Complexation of steroid glycosides with amino acids, nucleosides and adenosine-5-monophosphate / V. V. Pilipenko, L. F. Sukhodub, S. A. Bobeyko [et al] // Book of abstracts international conf. on saponins "Phytochemistry & application of plant saponins". – Puławy (Poland). – 2004. – P. 39.
5. Яковишин Л. А. Молекулярный комплекс тритерпенового гликозида α -хедерина с силденафилом (виагрой) / Л. А. Яковишин, М. А. Рубинсон, А. Л. Кузнецова [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». – 2006. – Т. 19 (58). - № 1. – С. 179–182.
6. Яковишин Л. А. Влияние тритерпеновых гликозидов и их комплексов с холестерином и аминокислотами на рыб *Brachydanio rerio* / Л. А. Яковишин, Е. А. Базюра, В. А. Ертахова [и др.] // Природничий альманах. Сер. «Біологічні науки». – 2006. – Вип. 8. – С. 329–335.
7. Яковишин Л. О. Вплив тритерпенових глікозидів та їх комплексів на молюсків / Л. О. Яковишин, В. А. Єртахова, К. А. Базюра // Ukrainica Bioorganica Acta. – 2006. – Т. 4. - № 2. – С. 22–26.
8. Hostettmann K. Saponins / K. Hostettmann, A. Marston. – Cambridge: Cambridge University Press. - 1995. – 548 p.
9. Деканосидзе Г. Е. Биологическая роль, распространение и химическое строение тритерпеновых гликозидов / Г. Е. Деканосидзе, В. Я. Чирва, Т. В. Сергиенко. – Тбилиси: Мецниереба, 1984. – 349 с.
10. Зузук Б. М. Плющ вьющийся *Hedera helix* L. / Б. М. Зузук, Р. В. Куцик, Л. И. Зузук // Провизор. – 2003. – № 12. – С. 13-14.
11. Яковишин Л. А. Комплекс тритерпеновых гликозидов лекарственного препарата Hedelix® / Л. А. Яковишин, В. И. Гришковец // Химия природ. соед. – 2003. – № 5. – С. 417-418.
12. Яковишин Л. А. Исследование тритерпеновых гликозидов лекарственного препарата проспан® / Л. А. Яковишин, М. А. Вожжова, А. Л. Кузнецова [и др.] // Журнал орг. и фарм. химии. – 2005. – Т. 3, вып. 1 (9). – С. 57-59.
13. Шашков А. С. Тритерпеновые гликозиды *Hedera taurica* I. Строение таурозида E из листьев *Hedera taurica* / А. С. Шашков, В. И. Гришковец, А. А. Лолойко [и др.] // Химия природ. соед. – 1987. – № 3. – С. 363-366.
14. Гришковец В. И. Тритерпеновые гликозиды *Hedera canariensis* I. Строение гликозидов L-A, L-B₁, L-B₂, L-C, L-D, L-E₁, L-G₁, L-G₂, L-G₃, L-G₄, L-H₁, L-H₂ и L-I₁ из листьев *Hedera canariensis* / В. И. Гришковец, Д. Ю. Сидоров, Л. А. Яковишин // Химия природ. соед. – 1996. – № 3. – С. 377-383.
15. Яковишин Л. А. Детектирующие реагенты для тсх тритерпеновых гликозидов / Л. А. Яковишин // Химия природ. Соедин. – 2003. – № 5. – С. 419-420.
16. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 240 с.
17. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
18. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
19. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии / [Паперно Т. Я., Поздняков В. П., Смирнова А. А., Елагин Л.М.]. – М.: Просвещение, 1977. – 176 с.

Яковішин Л.О., Гришковець В.І., Рубінсон М.А., Корж О.М. **Комплексоутворення тритерпенового глікозиду α -хедерину з гідрофільними протеїногенними амінокислотами** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 208-213.

В статті описано одержання комплексів тритерпенового глікозиду α -хедерину з гідрофільними протеїногенними амінокислотами (аспарагіном, аспарагіною кислотою та гістидином). Комплексоутворення підтверджено даними іч-спектроскопії.

Ключові слова: молекулярний комплекс, тритерпенові глікозиди, α -хедерин, іч-спектроскопія, амінокислоти.

Yakovishin L.A., Grishkovets V.I., Rubinson M.A., Korzh E.N. **The complex's formation of triterpene glycoside α -hederine with hydrophilic proteinogenous amino acids** // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 208-213.

In this paper the obtaining complexes of triterpene glycoside α -hederine with hydrophilic proteinogenous amino acids (asparagine, aspartic acids and histidine) is described. The complex's formation is confirmed by IR-spectroscopy.

Keywords: molecular complex, triterpene glycosides, α -hederine, IR-spectroscopy, amino acids.

Поступила в редакцію 18.04.2009 з.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Абхаирова Сусана Велишаевна	РВУЗ Крымский инженерно-педагогический университет, аспирант кафедры трудового обучения. Симферополь, пер. учебный, 8. тел. (093)7491246.
Алексахкин Игорь Владимирович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, ассистент кафедры геоэкологии, e-mail: aligor@rambler.ru.
Ананченко Марина Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 608605.
Аристова Надежда Ивановна	НИВиВ «Магарач», кандидат технических наук, научный сотрудник испытательно-аналитической лаборатории, тел. (0654) 261097.
Белова Ольга Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студентка 5 курса кафедры физиологии растений и биотехнологии, тел. (0652) 608468.
Бирюкова Елена Александровна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, ассистент Центра коррекции функционального состояния человека, тел. (0652) 602103.
Ботнарь Ольга Сергевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физической и аналитической химии, e-mail: epersh@crimea.edu.
Бугаец Евгений Валерьевич	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студент кафедры экспериментальной физики.
Бугара Александр Михайлович	Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой физиологии растений и биотехнологии, e-mail: btc@tnu.crimea.ua, тел. (0652) 608468.
Вишневский Виктор Георгиевич	Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экспериментальной физики, тел. (0652) 255198, e-mail: domain@home.cris.net.
Вяткина Оксана Валерьевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: oksana_vyatkina@list.ru.
Гамма Татьяна Викторовна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, старший преподаватель кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 630690, e-mail: tgamma@ukr.net.

Гержикова Виктория Григорьевна	НИВиВ «Магарач», доктор технических наук, профессор, заведующая отделом химии и биохимии вина НИВиВ «Магарач», тел.: (0654) 230595, e-mail: magarach@rambler.ru.
Гришковец Владимир Иванович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии, тел. (0652) 608497, e-mail: vladgri@ukr.net.
Гуртовой Роман Игоревич	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студент химического факультета.
Гусев Алексей Николаевич	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии, тел. (0652) 608316, e-mail: galex0330@rambler.ru.
Демцун Наталья Александровна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 608-605.
Дрогомирецька Іванна Зиновіївна	Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, аспірантка кафедри біохімії, e-mail: luchka@i.ua.
Ежов Валерий Никитович	Никитский ботанический сад – Национальный научный центр, академик УААН, доктор технических наук, директор НБС – ННЦ, зав. отделом биотехнологии и биохимии растений; 98648, НБС – ННЦ, пгт. Никита, г. Ялта, АР Крым, тел. (0654) 335548.
Еременко Игорь Леонидович	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Российская Федерация г. Москва, академик РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, Лауреат государственной премии РФ, e-mail: ilerem@igic.ras.ru.
Жалдак Светлана Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники, e-mail: galdak@ukr.net.
Жилякова Татьяна Александровна	НИВиВ «Магарач», кандидат биологических наук, заведующая испытательно-аналитической лабораторией, тел. (0654) 230608, e-mail: magarach@rambler.ru.
Задорожна Галина Олександрівна	Дніпропетровський національний університет, зав. лабораторії, пошукач кафедри фізіології людини і тварин, тел. (0562) 680373.
Зима Игорь Григорьевич	Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, заведующий лабораторией, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории возбудительных систем биологического факультета, e-mail: igor_zyma@psylab.kiev.ua.

- Зуб Вера Яковлевна** Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, тел. (044) 2393214, e-mail: zubvera@univ.kiev.ua.
- Иванов Сергей Петрович** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор биологических наук, профессор кафедры экологии и рационального природопользования, e-mail: spi2006@list.ru, тел. (0652)637886.
- Катюшина Оксана Валериевна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, стедциализантка кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 630690, e-mail: katsea87@mail.ru.
- Кацева Галина Николаевна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, старший преподаватель кафедры физической и аналитической химии, тел.: (0652) 608497.
- Кискин Михаил Александрович** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Российская Федерация г. Москва, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: mkiskin@igic.ras.ru.
- Коваленко Анна Алексеевна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: aurea86@mail.ru.
- Конник Олег Владимирович** Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, директор, кандидат химических наук, доцент. 99008, Севастополь, ул. 6-я Бастионная, 32, e-mail: stmet@sebastopol.ua.
- Коренюк Иван Иванович** Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, доктор биологических наук, профессор кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 630690, e-mail: tgamma@ukr.net.
- Корж Елена Николаевна** Севастопольский национальный технический университет, к.х.н., доцент, доцент кафедры физики (цикл химии), г. Севастополь, ул. Университетская, 33, тел. (0692) 235106, e-mail: korzhen-sev@mail.ru.
- Корнильев Гурий Викторович** Никитский ботанический сад – Национальный научный центр, отдел биотехнологии и биохимии растений, младший научный сотрудник; 98648, НБС – ННЦ, пгт. Никита, г. Ялта, АР Крым, тел. (0654) 335548.
- Корякин Виталий Андреевич** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студент кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: korianni@mail.ru.

- Костюк Александра Сергеевна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: tortik31@yandex.ru.
- Котов Сергей Федорович** Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой ботаники, декан биологического факультета, тел (0652) 608505, e-mail: sftkv@ukr.net.
- Крижановский Сергей Анатолієвич** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физиологической кибернетики и психофизиологии биологического факультета, e-mail: krisa@univ.kiev.ua.
- Кропотов Валерий Алексеевич** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: vkropotov@crimea.edu.
- Лукашов Сергій Миколайович** Дніпропетровський національний університет ім. Олесья Гончара, завідувач кафедри теорії та практики лікувально-діагностичного процесу.
- Ляшенко Валентина Петрівна** Дніпропетровський національний університет, доктор біологічних наук, професор; завідувач кафедри фізіології людини і тварин, тел. (056) 7254259.
- Мазепа Марія Андріївна** Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, доктор медичних наук, професор кафедри біохімії, e-mail: mrmazepa@rambler.ru.
- Мельникова Оксана Зиновівна** Запорізький державний медичний інститут, кандидат біологічних наук, доцент кафедри медичної фізики, біофізики та вищої математики, тел. (0612) 629425.
- Макаренко Игорь Александрович** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студент кафедры радиофизики и электроники.
- Мешкова Светлана Борисовна** Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, профессор. Одесса, Люсдорфская дорога, 86, e-mail: s_meshkova@ukr.net.
- Найдич Сергей Иванович** Крымский инженерно-педагогический университет, кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедре физического воспитания, e-mail: tournesi@rambler.ru.
- Никифоров Иван Ростиславович** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 608-605.

Николенко Вера Владимировна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры ботаники, e-mail: niki-vera@mail.ru.
Обух Андрей Иванович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры общей химии.
Панов Денис Александрович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и аналитической химии, e-mail: mendes@inbox.ru
Павленко Владимир Борисович	Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, доктор биологических наук, профессор кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: pavlenkovb@crimea.edu.
Панова Элеонора Павловна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: mendes@inbox.ru.
Певзнер Наталья Соломоновна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии, тел. (0652) 608160.
Першина Екатерина Дмитриевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: epersh@crimea.edu.
Раваева Марина Юрьевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук; доцент кафедры физиологии человека и животных и биофизики, ассистент Центра коррекции общего функционального состояния человека, e-mail: mravaeva@ukr.net, тел. (0652) 602-107.
Ржевская Виктория Степановна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, соискатель кафедры физиологии растений и биотехнологии, e-mail: Viktoriyar45@mail.ru.
Рубинсон Мария Анатольевна	Севастопольский национальный технический университет, аспирант кафедры физики, г. Севастополь, ул. Университетская, 33, тел. (0692) 235106.
Руденко Анатолій Іванович	Дніпропетровський інститут гастроентерології, завідувач науковою лабораторією, тел.: (0562) 221816.
Русанов Эдуард Борисович	Институт органической химии НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований, e-mail: xray@bpci.kiev.ua.

Рябушко Виталий Иванович	Институт биологии южных морей НАН Украины, доктор биологических наук, заведующий отделом, e-mail: rabushko2006@yandex.ru, тел. (0692) 550833.
Сидякин Андрей Иванович	Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, аспирант кафедры физиологии растений и биотехнологии, тел (0652) 608465, e-mail: acid2302@rambler.ru.
Темурьянц Наталья Арменаковна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор биологических наук, профессор кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 608605, e-mail: timur@crimea.edu.
Теплица Людмила Михайловна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии растений и биотехнологии, тел. (0652) 230392.
Топилова Зоя Макаровна	Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, ведущий инженер.
Трибрат Наталья Сергеевна	Таврический Национальный Университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: zbrat@rambler.ru.
Труш Юлия Васильевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры общей химии.
Тукаев Сергей Викторович	Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, кандидат биологических наук, научный сотрудник, научно-исследовательская лаборатория физиологической кибернетики и психофизиологии биологического факультета, e-mail: tsv@psylab.kiev.ua.
Туманянц Каринэ Николаевна	Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского, младший научный сотрудник по ПНИЛ, тел. (0652) 608603, e-mail: timur@crimea.edu.
Фатерыга Александр Владимирович	Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского, аспирант кафедры экологии и рационального природопользования, e-mail: fater_84@list.ru.
Фокина Юлия Олеговна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 637556, e-mail: fokina1985@mail.ru.
Холодов Владимир Валентинович	Институт биологии южных морей, младший научный сотрудник, тел. (0692)578020.

- Хусаинов
Денис Рашидович** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доцент кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 630690, e-mail: gangliu@yandex.ru.
- Хусаинова
Катерина Рашидовна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студентка кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 630690, e-mail: katerinka@mail.ru.
- Чернинский
Андрей
Александрович** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, канд. биол. наук, науч. сотр., научно-исследовательская лаборатория физиологической кибернетики и психофизиологии биологического факультета, e-mail: blacknick@psylab.kiev.ua.
- Чёрный
Сергей Васильевич** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, м.н.с. кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: neurolab@mail.ru.
- Чуян
Елена Николаевна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 608605, e-mail: timur@crimea.edu.
- Шульгин
Виктор Федорович** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии, Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники тел. (0652) 608-316, e-mail: vshul@crimea.edu.
- Юркова
Ирина Николаевна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Биотехнологического центра, e-mail: btc@tnu.crimea.ua, тел. (0652) 608465.
- Яковишин
Леонид
Александрович** Севастопольский национальный технический университет, к.х.н., доцент, доцент кафедры физики (цикл химии), г.Севастополь, ул. Университетская, 33, тел. (0692) 235106, e-mail: chemsevntu@rambler.ru.
- Яковчук
Татьяна
Валентиновна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, соискатель кафедры физиологии человека и животных и биофизики, тел. (0652) 630690, e-mail: gangliu@yandex.ru.
- Янцев
Александр
Викторович** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кафедра физиологии человека и животных и биофизики, кандидат биологических наук.

СОДЕРЖАНИЕ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Вишневский В.Г., Костюк А.С., Темурьянц Н.А., Бугаец Е.В., Макаренко И.А. УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БОЛЕВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НАЗЕМНЫХ МОЛЛЮСКОВ <i>HELIX ALBESCENS</i>	3
Дрогомирецька І.З., Мазепа М.А. ОСОБЛИВОСТІ ЛЕЙКОЦИТАРНОЇ ФОРМУЛИ КРОВІ ТА КРОВОТВОРНИХ ОРГАНІВ <i>CYPRINUS CARPIO</i> L. ЗА ДІЇ ТОКСИЧНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ІОНІВ НІКЕЛЮ	9
Задорожна Г.О., Мельникова О.З, Ляшенко В.П., Лукашов С.М., Руденко А.І. ВПЛИВ ВИХРОВОГО ІМПУЛЬСНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА БІОЕЛЕКТРИЧНУ АКТИВНІСТЬ ГІПОТАЛАМУСА ЩУРІВ ЗА УМОВ ЗООКОНФЛІКТНОЇ СИТУАЦІЇ.....	16
Иванов С.П., Холодов В.В., Фатерыга А.В. ОРХИДЕИ КРЫМА: СОСТАВ ОПЫЛИТЕЛЕЙ, РАЗНООБРАЗИЕ СИСТЕМ И СПОСОБОВ ОПЫЛЕНИЯ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ	24
Коваленко А.А., Черный С.В., Корякин В.А., Павленко В.Б. АНАЛИЗ ВЫЗВАННЫХ ЭЭГ-ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ЭМОЦИОНАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ У ЧЕЛОВЕКА: ВРЕМЕННЫЕ И ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	35
Котов С.Ф. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЦЕНОПОПУЛЯЦИЯХ <i>SALICORNIA PERENNANS</i> WILLD.: СООТНОШЕНИЕ КОНКУРЕНЦИИ И БЛАГОПРИЯТСТВОВАНИЯ	43
Крижановский С. А., Зима И. Г., Тукаев С. В., Чернинский А. А. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА С ЭЭГ-ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ЕГО ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ПОКОЯ.....	50
Найдич С.И. ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФУНКЦИЙ ВНЕШНЕГО ДЫХАНИЯ	59
Николенко В.В., Жалдак С.Н. МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕКОРАТИВНЫХ СОРТОВ И ГИБРИДОВ РОДА <i>FRAGARIA</i> L. В УСЛОВИЯХ КРЫМА.....	64
Сидякин А.И., Бугара А.М., Белова О.Н. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕД ДЛЯ ИНДУКЦИИ КАЛЛУСООБРАЗОВАНИЯ В КУЛЬТУРЕ <i>IN VITRO</i> ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ЛОМОНОСА ВИНОГРАДОЛИСТНОГО	71

Темурьянц Н.А., Демцун Н.А., Ярмолук Н.С., Туманянц К.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ.....	78
Теплицкая Л.М., Янцев А.В., Ржевская В.С. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОРФОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕПРОДУКТИВНЫХ СТРУКТУР ДИКОРАСТУЩИХ ОРХИДНЫХ КРЫМА.....	87
Фокина Ю.О. МОДИФИКАЦИИ СПЕКТРАЛЬНОЙ МОЩНОСТИ РИТМОВ ЭЭГ ЖИВОТНОГО ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ СЕАНСОВ АЛЬФА/ТЕТА ТРЕНИНГА.....	94
Чуян Е.Н., Ананченко М.Н., Трибрат Н.С. СОВРЕМЕННЫЕ БИОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МИКРОЦИРКУЛЯЦИИ	99
Чуян Е.Н., Бирюкова Е.А., Раваева М.Ю., Никифоров И.Р. ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ ВЕГЕТАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СЕРДЦЕМ У ИСПЫТУЕМЫХ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ВЕГЕТАТИВНОЙ РЕГУЛЯЦИИ.....	113
Яковчук Т.В., Катюшина О.В., Хусаинова К.Р., Коренюк И.И., Хусаинов Д.Р., Гамма Т.В. ПСИХОТРОПНАЯ АКТИВНОСТЬ СОЛЕЙ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ПОВЕДЕНЧЕСКИХ ТЕСТОВ У КРЫС.....	134

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Аристова Н.И., Гержилова В.Г., Жилиякова Т.А., Панова Э.П. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В СУХИХ СТОЛОВЫХ ВИНМАТЕРИАЛАХ.....	139
Вяткина О.В., Першина Е.Д., Алексахин И.В., Ботнарь О.С. АДСОРЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ.....	145
Гусев А.Н., Еременко И.Л., Кискин М.А., Шульгин В.Ф. СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА И 3-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-5-(2-САЛИЦИЛИДЕНИМИНОФЕНИЛ)- 1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА	154
Кацева Г.Н., Аристова Н.И., Панов Д.А. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВИНОДЕЛИИ.....	160
Корнильев Г.В., Ежов В.Н. О ДИНАМИКЕ НАКОПЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И КАРОТИНОВ В ПЛОДАХ И ЛИСТЬЯХ НЕКОТОРЫХ СОРТОВ НЕКТАРИНА В ПРОЦЕССЕ ВЕГЕТАЦИИ	164

Кропотов В.А. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ КРИВОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ: ТИТРОВАНИЕ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ	170
Мешкова С.Б., Топилова З.М., Шульгин В.Ф., Абхаирова С.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ β -ДИКЕТОНАТОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ С 1-АЦИЛ-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛАМИ	176
Шульгин В.Ф., Обух А.И., Зуб В.Я. СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ДИАЦИЛГИДРАЗОНОВ 5-МЕРКАПТО-3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4- ФОРМИЛПИРАЗОЛА	182
Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Гуртовой Р.И., Певзнер Н.С., Конник О.В. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ТРИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ТРИС(САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНОМ) 1,3,5- БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	189
Шульгин В.Ф., Русанов Э.Б., Труш Ю.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С БИС(САЛИЦИЛИДЕН)ГИДРАЗОНАМИ 1,4- БЕНЗОЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,4-ЦИКЛОГЕКСАН- ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	195
Юркова И.Н., Панов Д.А., Рябушко В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОБИОКОМПЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПОЛИСАХАРИДОВ МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЕЙ	203
Яковшин Л.А., Гришконец В.И., Рубинсон М.А., Корж Е.Н. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИТЕРПЕНОВОГО ГЛИКОЗИДА α -ХЕДЕРИНА С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПРОТЕИНОГЕННЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ	208
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	214
СОДЕРЖАНИЕ	221